



Antonella Cornelio, Alberto Mannu,
Alessandra Zanoletti, Elza Bontempi
INSTM e Laboratorio di Chimica per le Tecnologie
Dipartimento di Ingegneria Meccanica e Industriale
Università degli Studi di Brescia
elza.bontempi@unibs.it

<http://dx.medra.org/10.17374/CI.2025.107.5.20>

IL RICICLO DELLE BATTERIE AGLI IONI DI LITIO

Il trattamento a microonde di black mass da batterie agli ioni di litio esauste permette il recupero di metalli critici in condizioni più sostenibili rispetto all'attuale stato dell'arte. Sfruttando la presenza della grafite anodica nel materiale è possibile innescare la riduzione carbotermica degli ossidi metallici in condizioni controllate, riducendo i consumi e la produzione di gas tossici.

L'elettrificazione dei trasporti sta accelerando su scala globale: nel 2022 sono state vendute 10,5 milioni di auto elettriche, di cui 2,6 milioni in Europa, con un conseguente aumento della domanda di litio (Fig. 1). Questo rappresenta un traguardo importante per il clima, ma comporta nuove sfide legate allo smaltimento delle batterie al litio (LIBs) esauste e all'approvvigionamento di materie prime critiche per la loro produzione.

Si stima che per limitare il riscaldamento globale sarà necessario quadruplicare l'approvvigionamento di minerali per tecnologie energetiche pulite entro il 2040. In questo scenario, il riciclo delle LIBs offre un'alternativa sostenibile all'estrazione primaria, riducendo rifiuti tossici, consumo di acqua ed energia ed emissioni di CO₂. È però cruciale sviluppare tecnologie per un riciclo quasi totale delle LIBs, avviando nuove filiere che favoriscano l'innovazione, l'occupazione e una gestione più sostenibile dei rifiuti. Per comprendere meglio come riciclare le LIBs, è utile conoscere la loro composizione chimica e

strutturale. Le LIBs utilizzano come catodo ossidi di metalli di transizione (come Co, Ni, Mn e Li) depositati su sottili lamine di alluminio. I principali tipi di catodi includono LiCoO₂ (LCO), LiNiO₂ (LNO), LiMnO₂ (LMO) e LiNi_xMn_yCo₂O₂ (NMC), ampiamente utilizzate per la loro capacità di bilanciare prestazioni, sicurezza e durata. L'anodo, invece, è generalmente composto da grafite depositata su uno strato di rame, mentre un elettrolita a base di sali di litio disciolti in solventi organici permette la conduzione ionica [1].

Attualmente, solo circa il 5% del litio viene riciclato, poiché le tecnologie e le infrastrutture necessarie non sono ancora sufficientemente sviluppate. Per affrontare questa sfida, alla fine del 2022, l'Unione Europea ha approvato la "Battery Law" [3], stabilendo requisiti per i produttori di batterie destinati al mercato comunitario. I nuovi obiettivi impongono di recuperare entro il 2027 il 50% del litio e il 90% del nichel e del cobalto dalle LIBs commercializzate, percentuali che dovranno salire rispettivamente all'80% e al 95% entro il 2031.

Il processo di riciclo delle LIBs, dopo la raccolta, si divide in due fasi principali: pre-trattamento e recupero dei metalli [1]. Una volta scaricate e disassemblate, le LIBs esauste subiscono un pre-trattamento meccanico (principalmente macinazione), chimico o termico per separare componenti come plastiche, collettori di corrente in

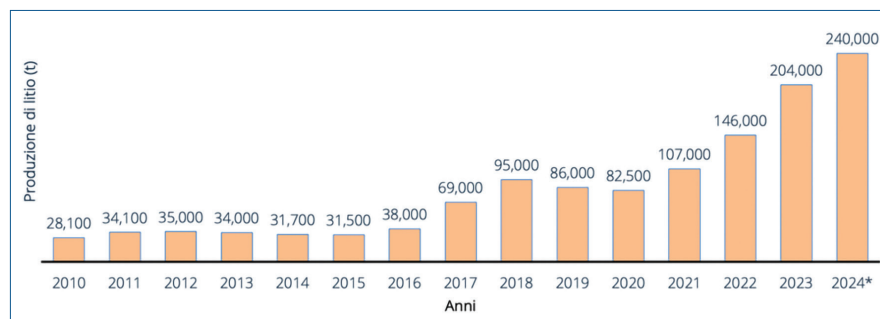


Fig. 1 - Produzione mondiale di litio da miniere dal 2010 al 2024 [2]

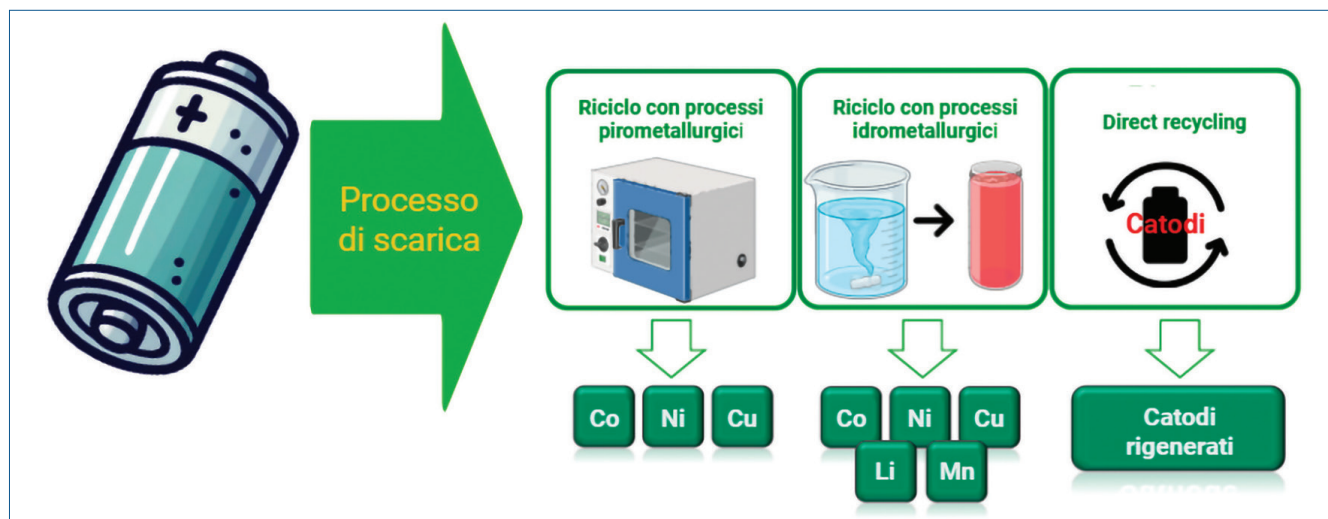


Fig. 2 - Tecnologie di riciclo delle batterie agli ioni di litio. Il processo inizia con la scarica delle batterie. Per ogni tipologia di tecnologia riportata sono inoltre indicati i materiali recuperati nella parte inferiore della figura. Figura realizzata in <https://BioRender.com>

alluminio e rame, ed elettroliti, tutti riciclabili. Lo scopo è concentrare i materiali attivi del catodo (come nichel, cobalto, manganese e litio) e dell'anodo (grafite) sotto forma di polvere, detta *black mass* (BM). Questa fase è cruciale, poiché eventuali perdite di materiali preziosi o contaminazioni possono compromettere la purezza del prodotto finale recuperato. Il recupero dei metalli dalla BM può avvenire attraverso due metodi principali (Fig. 2):

- pirometallurgia: un processo ad alte temperature che recupera metalli come cobalto, nichel e rame sotto forma di leghe. Tuttavia, è un processo molto energivoro, che emette gas tossici e non adatto in genere per il recupero di litio e manganese, che rimangono nelle scorie [4];
- idrometallurgia: un processo chimico a bassa temperatura che utilizza soluzioni acquose di acidi forti (come acido cloridrico, solforico o nitrico) e agenti riducenti (ad esempio perossido di idrogeno) per dissolvere i metalli. I metalli vengono poi purificati e precipitati sotto forma di sali, pronti per essere riutilizzati in nuove batterie. Tuttavia, questa tecnica produce grandi quantità di reflui acidi che necessitano di gestione [1].

Un'alternativa emergente è il *direct recycling*, che consente la rigenerazione del materiale anodico e catodico senza passare per precursori chimici. Questo processo, non sempre attuabile, prevede il ripristino della struttura e della composizione originale del materiale tramite trattamenti termici e

rilitizzazione, rendendolo riutilizzabile direttamente in nuove LIBs.

La ricerca scientifica si concentra su miglioramenti nell'idrometallurgia, sostituendo agenti chimici tossici con alternative più sostenibili, come acidi organici. Questa strategia potrebbe incrementare il recupero di materiali e migliorare la funzionalità delle batterie rigenerate. Un pre-trattamento efficace diventa però essenziale per garantire una BM priva di contaminanti come alluminio e rame, che potrebbero ridurre l'efficienza del recupero.

Lo sviluppo di una filiera per il riciclo dei materiali critici richiede tecnologie avanzate e sufficienti volumi di rifiuti, con benefici economici e ambientali; in Europa, però, è ancora da avviare.

In questo contesto, la ricerca scientifica sta esplorando soluzioni innovative per superare i limiti delle tecnologie esistenti. Recentemente presso l'Università degli Studi di Brescia, in collaborazione con INSTM, è stata proposta e brevettata una nuova tecnologia che ha l'ambizione di sostituire i classici metodi pirometallurgici [5-7]. Essa si basa sull'utilizzo di radiazioni a microonde per facilitare il processo di riduzione carbotermica, rendendo il recupero di materiali strategici, come litio e cobalto, più efficiente ed ecologicamente sostenibile rispetto ai metodi tradizionali.

Questa tecnologia si applica direttamente alla BM, in grado di assorbire le microonde e riscaldarsi in modo diretto e generalmente uniforme. Le micro-

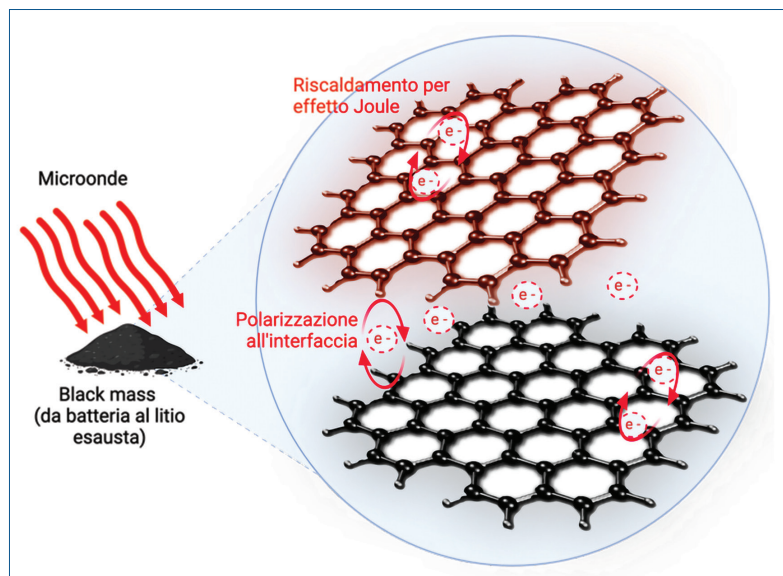


Fig. 3 - Meccanismo di riscaldamento della *black mass* da parte delle microonde [6]. Figura realizzata in <https://BioRender.com>

onde agiscono riscaldando selettivamente i componenti della BM contenenti carbonio, in particolare la grafite. Questo riscaldamento è più rapido ed efficiente rispetto ai metodi di riscaldamento tradizionali, poiché avviene direttamente all'interno del materiale senza bisogno di un trasferimento del calore dall'esterno verso l'interno (Fig. 3).

La grafite contenuta nella BM facilita la decomposizione degli ossidi metallici, come quelli di cobalto e litio, attraverso la riduzione carbotermica, con conseguente rimozione dell'ossigeno in forma di CO e CO₂. Come miglioramento di questo processo, si ha la conversione dei metalli in forme più facilmente estraibili e recuperabili.

Il grande vantaggio della tecnologia a microonde è che il processo avviene a temperature relativamente basse (circa 600 °C), significativamente inferiori rispetto a quelle richieste dalla pirometallurgia tradizionale (>1000 °C) con un conseguente abbattimento dei consumi energetici e delle emissioni nocive.

L'uso delle microonde consente di operare in aria, eliminando la necessità di atmosfere inerti come l'argon, spesso utilizzato per prevenire l'ossidazione indesiderata durante i processi ad alta temperatura, semplificando il processo e riducendo ul-

teriormente i costi operativi. Dopo il trattamento a microonde, il litio può essere recuperato attraverso la lisciviazione in acqua, un processo relativamente sicuro ed ecologico. Invece gli altri metalli possono essere recuperati attraverso lisciviazione successiva in acidi deboli (alcuni dei quali potrebbero essere ottenuti da scarti di frutta). La lisciviazione acquosa offre un'alternativa più sostenibile rispetto all'uso di solventi chimici aggressivi che si trovano nei processi idrometallurgici. Grazie a questa metodologia, è possibile ottenere metalli come il litio sotto forma di sali, che possono essere successivamente raffinati e riutilizzati per la produzione di nuove LIBs. Questo sistema abbassa notevolmente la produzione di rifiuti tossici e la necessità di smaltimento, riducendone

l'impatto ambientale. Lo schema semplificato del processo è riportato in Fig. 4.

In termini di prestazioni, il processo a microonde è altamente efficiente, con un recupero di oltre l'80% del litio in tempi brevi (circa 5-10 minuti), diminuendo drasticamente i tempi di trattamento rispetto ai metodi tradizionali e facilitando un approccio di economia circolare. Uno dei vantaggi principali di questa tecnologia è la capacità di trattare tutte le

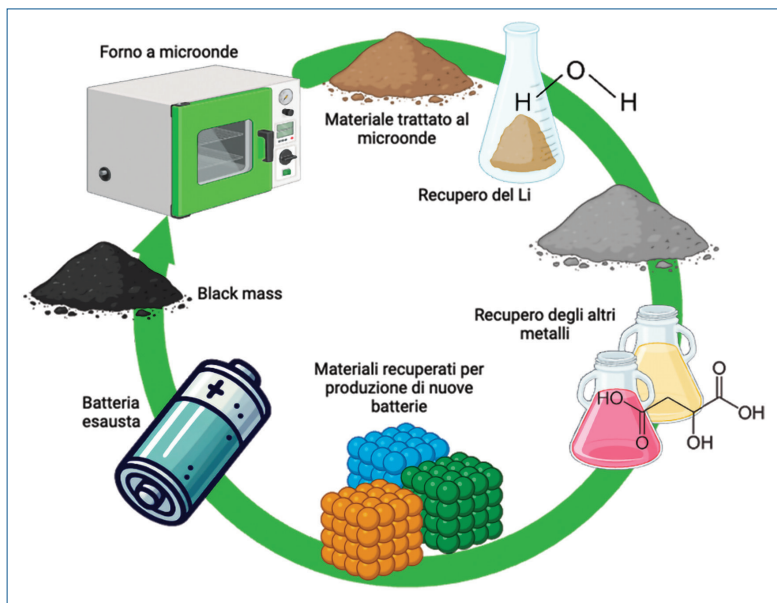


Fig. 4 - Schema semplificato del processo proposto [7]. Figura realizzata in <https://BioRender.com>



tipologie di catodo, anche in forma mista, senza separare l'anodo prima del trattamento, in quanto la grafite è utile per la reazione. Questo rende più semplice anche le fasi di raccolta, cernita e pretrattamento delle LIBs.

Un altro beneficio significativo di questa tecnologia è la sua modularità, in quanto può essere facilmente integrata in impianti industriali di dimensioni diverse, adattandosi a diverse necessità produttive. Ciò la rende estremamente versatile e potenzialmente applicabile a livello globale, in contesti dove i metodi tradizionali potrebbero risultare troppo costosi o complessi.

Rispetto ai metodi tradizionali, il trattamento a microonde offre un'alternativa promettente, coniugando efficienza energetica e minore impatto ambientale. La capacità di recuperare una grande quantità di materiali preziosi da LIBs esauste po-

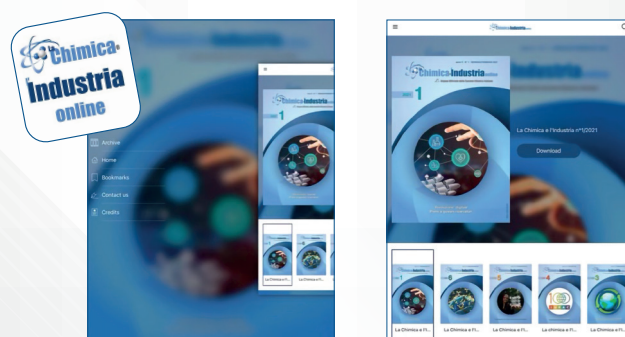
trebbe rendere questo processo economicamente vantaggioso, riducendo la dipendenza dalle miniere tradizionali e contribuendo a creare un'economia più circolare e sostenibile.

BIBLIOGRAFIA

- [1] A. Zanoletti *et al.*, *Batteries* 2024, **10**(1), 38.
- [2] US Geological Survey, <https://www.usgs.gov/>
- [3] EU Battery Regulation 2023/1542
<https://eur-lex.europa.eu/eli/reg/2023/1542/oj>
- [4] A. Cornelio *et al.*, *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 2024, **46**, 100881.
- [5] A. Fahimi *et al.*, *Resources, Conservation and Recycling*, 2023, **194**, 106989.
- [6] A. Cornelio *et al.*, *RSC Sustainability*, 2024, **2**, 2505.
- [7] A. Cornelio *et al.*, *Energy Storage Materials*, 2024, **72**, 103703.

Recycling of Lithium-Ion Batteries

Microwave treatment of black mass from spent lithium-ion batteries enables the recovery of critical metals under more sustainable conditions compared to the current state of the art. By leveraging the presence of anodic graphite in the material, it is possible to trigger the carbothermic reduction of metal oxides under mild conditions, reducing energy consumption and toxic gas emissions.



SCARICA L'APP!!

Leggi la rivista sul telefonino e sui tuoi dispositivi.
È gratuita! Disponibile per sistemi Android e iOS.

