

Il ruolo della spettroscopia UV-Vis e ICP-OES nei metodi di riciclo delle batterie agli ioni di litio

Supportare un metodo di riciclo idrometallurgico in un solo passaggio per la percolazione dei metalli dai materiali catodici



Autori

Huifan Li e Prof. Wei Tang, Centro per l'Energia e i Sistemi ad Alta Entropia, Istituto di Nanoenergia e Nanosistemi di Pechino, Accademia Cinese delle Scienze

Jianhua Song e Wesam Alwan
Agilent Technologies, Inc.

Abstract

La crescente domanda di batterie agli ioni di litio (LIB) evidenzia la necessità di soluzioni di riciclo sostenibili. Questo studio analizza un processo idrometallurgico in un solo passaggio basato sulla tecnologia di contatto elettrocatalitico (CEC), che integra pretrattamento e percolazione per recuperare metalli critici come Li, Co, Ni e Mn. Questo approccio ecologico impiega l'estrazione assistita a ultrasuoni con SiO_2 come catalizzatore riciclabile, migliorando la dissoluzione metallica tramite trasferimento di elettroni.

La spettroscopia UV-Vis e lo spettrometro a emissione ottica con sorgente al plasma accoppiato induttivamente (ICP-OES) svolgono un ruolo fondamentale nell'ottimizzazione e nel monitoraggio del processo. La UV-Vis consente il monitoraggio in tempo reale dell'attività radicalica e della dissoluzione metallica, mentre l'ICP-OES garantisce una quantificazione precisa del recupero dei metalli e dei livelli di impurezza. I risultati confermano che il riciclo assistito da CEC consente un elevato recupero di metalli dai materiali catodici esauriti, offrendo un'alternativa sostenibile ed economicamente vantaggiosa ai metodi convenzionali.

Introduzione

Le LIB alimentano l'elettronica portatile da decenni. Tuttavia, la crescente domanda proveniente dai settori dei veicoli elettrici e dei sistemi di accumulo di energia ha sollevato preoccupazioni sulla gestione dei volumi crescenti di batterie a fine vita utile. Sebbene lo smaltimento delle LIB rappresenti importanti sfide ambientali, offre anche l'opportunità di recuperare materiali di valore, aprendo la strada a pratiche più sostenibili.

I produttori di LIB fanno affidamento su un approvvigionamento costante di elementi critici come litio (Li), cobalto (Co), nickel (Ni) e manganese (Mn) per l'uso nei componenti chiave delle batterie, come il catodo. Il riciclo delle LIB esauste e il recupero dei metalli contribuisce a soddisfare la crescente domanda di queste risorse.

I metodi tradizionali per il riciclo delle LIB esauste si basano su processi idrometallurgici o pirometallurgici in più fasi, che sono costosi, ad alta intensità energetica e dannosi per l'ambiente.^{1,2} È stato sviluppato un metodo di riciclo idrometallurgico più sostenibile ed economicamente vantaggioso, che semplifica i complessi processi convenzionali suddivisi in più fasi, integrando il pretrattamento e la percolazione in un unico passaggio. Questo metodo impiega la tecnologia elettrocatalitica a contatto (CEC), un processo catalitico ecocompatibile che utilizza l'estrazione dei metalli assistita da ultrasuoni con diossido di silicio (SiO_2) come catalizzatore riciclabile.^{3,4} I processi CEC utilizzano il trasferimento di elettroni durante l'elettrofizzazione da contatto solido-liquido per generare radicali liberi che catalizzano le reazioni chimiche.

Le tecniche analitiche come spettroscopia UV-Vis e ICP-OES forniscono dati preziosi che è possibile utilizzare per ottimizzare e monitorare l'efficienza del processo CEC. Queste tecniche sono fondamentali per misurare la generazione di radicali, monitorare la dissoluzione dei metalli, valutare le prestazioni del processo e verificare la purezza dei materiali recuperati.

Il processo di riciclo CEC

Il processo di riciclo CEC prevede innanzitutto la separazione dei componenti principali dalle LIB esauste. I metalli possono quindi essere estratti dai materiali catodici come ossido di litio e cobalto (III) (LCO) o ossidi di litio, nickel, manganese cobalto (NCM). Come illustrato nella Figura 1, il materiale catodico viene miscelato con acidi organici come l'acido malico ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$) o l'acido citrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$); viene aggiunto un catalizzatore a base di SiO_2 e si applicano ultrasuoni per circa 6 ore di reazione.^{3,4} La spettroscopia UV-Vis è ideale per monitorare i radicali generati dal processo CEC e ottimizzare le condizioni di percolazione. I metalli estratti vengono poi lavorati in polveri catodiche come LiCoO_2 , NCM622 e NCM712 mediante metodi di precipitazione o sintesi sol-gel e calcinazione ad alta temperatura (850–900 °C). L'ICP-OES è ampiamente utilizzato per determinare i metalli e altri elementi nelle batterie LIB, inclusi i materiali attivi di catodo rigenerati.⁵ Infine, il catalizzatore SiO_2 può essere recuperato tramite filtrazione.

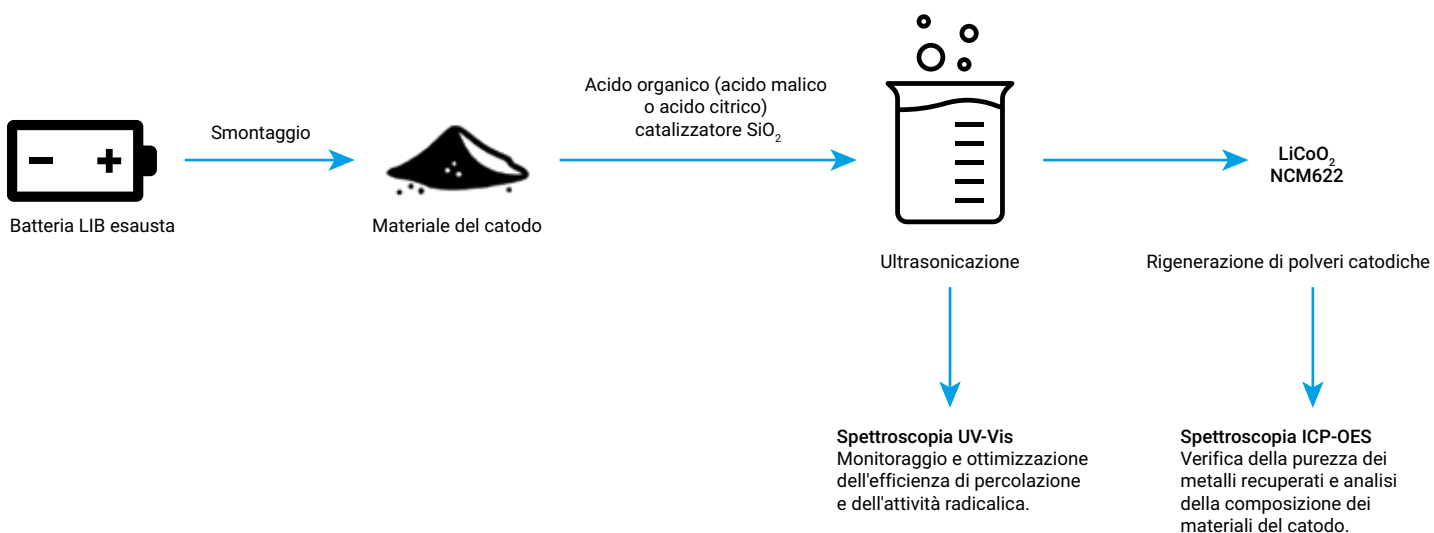


Figura 1. Diagramma di flusso del processo: illustra i ruoli di UV-Vis e ICP-OES nel flusso di lavoro del riciclo CEC.

Condizioni sperimentali

Materiali e preparazione del campione

Fogli catodici esausti di NCM sono stati raccolti separatamente da impianti di riciclo di batterie in Cina. I fogli catodici NCM sono stati tagliati in pezzi da 4×4 cm. Un pezzo è stato inserito in un flacone di vetro insieme a SiO_2 al 99,99% (Macklin, Cina) e 40 mL di una soluzione al 99,5% di acido malico (Macklin). Il flacone è stato posto in un bagno a ultrasuoni (40 kHz, 300 W) per 6 ore a 80 ± 2 °C, per facilitare contemporaneamente la percolazione del metallo e la degradazione del legante organico.

Analisi mediante spettroscopia UV-Vis

È stato utilizzato uno **spettrofotometro UV-Vis Agilent Cary 3500 Multicell Peltier** (Figura 2) con il software Agilent Cary UV Workstation per monitorare il rilascio di ioni metallici e la generazione di radicali. L'analisi spettrale si è concentrata sulla rilevazione degli ioni metallici e dei radicali liberi che facilitano la dissoluzione dei metalli. Sono stati monitorati i seguenti picchi di assorbimento specifici per confermare la percolazione: 390 nm per Ni^{2+} , 508 nm per Co^{2+} e 660 nm per Mn^{2+} .

I test con scavenger di radicali (utilizzando *p*-benzochinone, nitrato d'argento (AgNO_3) e *terz*-butanolo ($(\text{CH}_3)_3\text{COH}$)) hanno confermato la presenza di superossido e di radicali elettronici e idrossilici, fondamentali per l'ossidazione del legante e la riduzione del metallo. La spettroscopia UV-Vis consente il monitoraggio in tempo reale dei radicali che favoriscono l'efficienza della percolazione, e la sua natura non distruttiva la rende ideale per il controllo continuo del processo.

Analisi ICP-OES

È stato utilizzato uno spettrometro ICP-OES Agilent 730, che è stato successivamente sostituito dal modello ICP-OES Agilent 5800 dual view con torcia verticale (VDV), per valutare l'efficienza del recupero dei metalli. L'ICP-OES consente di rilevare più elementi con elevata sensibilità, fornendo una quantificazione precisa delle concentrazioni metalliche. Un alto livello di accuratezza è necessario per garantire che i materiali recuperati soddisfino gli standard richiesti dall'industria. Lo strumento ICP-OES è stato calibrato utilizzando standard certificati per garantire una quantificazione accurata. Le concentrazioni di Li, Ni, Co e Mn nelle soluzioni post-estrazione sono state misurate per valutare l'efficienza della percolazione e i livelli di impurezze.



Figura 2. Un sistema UV-Vis Agilent Cary 3500 Multicell Peltier con il componente aggiuntivo software Multizone: è possibile configurare fino a quattro zone di temperatura indipendenti, consentendo esperimenti simultanei a temperature diverse all'interno di ciascuna coppia di cuvette.

Risultati e discussione

Spettroscopia UV-Vis: monitoraggio dell'efficienza di percolazione e dell'attività radicalica

Per riciclare le LIB esauste e separare i metalli dagli altri componenti, come i leganti organici quali il difluoruro di polivinilidene (PVDF), è necessario generare specie reattive come superossido ($\text{O}_2^{\cdot-}$) e radicali idrossilici ($\text{OH}^{\cdot}$). Queste specie reattive svolgono un ruolo chiave nella degradazione organica e nella riduzione dei metalli. I radicali idrossilici possono ricombinarsi per formare perossido di idrogeno (H_2O_2), facilitando ulteriormente la percolazione dei metalli e l'ossidazione del PVDF.

Specie reattive come il superossido possono essere rilevate mediante nitro blu tetrazolio (NBT), che cambia colore da giallo a blu/viola dopo la reazione, formando formazano. L'intensità di questo cambiamento cromatico è correlata alla quantità di superossido presente, rendendo la spettroscopia UV-Vis una tecnica ideale per monitorare queste reazioni e ottimizzare le condizioni di percolazione.

Per analizzare l'efficienza di percolazione dei metalli nel processo CEC con NCM, la spettroscopia UV-Vis è stata utilizzata per esaminare i seguenti parametri chiave:

- **Catalizzatore_{SiO₂} 2:** come mostrato nella Figura 3A, il SiO₂ migliora significativamente l'efficienza di percolazione facilitando il trasferimento elettronico sotto ultrasuoni, portando alla formazione di specie attive come H₂O₂, che favoriscono la riduzione dei metalli. La quantità ottimale di SiO₂ era di 80 mg, poiché un eccesso di catalizzatore portava a dispersione ultrasonica e ridotta efficienza (Figura 3B).
- **Concentrazione dell'acido:** l'aumento della concentrazione di acido malico da 0,2 a 1 M ha migliorato l'efficienza potenziando il gradiente di reazione (Figura 3C). Concentrazioni acide più elevate hanno ridotto l'efficienza a causa dell'effetto schermante degli ioni.
- **Temperatura:** poiché la reazione è endotermica, temperature più elevate favoriscono la percolazione. Come mostrato nella Figura 3D, 80 °C è stata identificata come la temperatura ottimale.
- **Tempo di reazione:** le intensità di picco per Mn²⁺ e Co²⁺ si sono stabilizzate dopo 5 ore, mentre Ni²⁺ ha raggiunto il picco dopo 6 ore (Figura 3E), rendendolo il tempo di reazione ideale.
- **Monitoraggio UV-Vis:** i picchi a 390, 508 e 660 nm corrispondono rispettivamente a Ni²⁺, Co²⁺ e Mn²⁺, consentendo il monitoraggio in tempo reale della percolazione dei metalli.

In condizioni ottimizzate (80 mg di SiO₂, 1 M di acido malico, rapporto solido-liquido di 10 g/L, 80 °C per 6 ore), l'efficienza di percolazione ottenuta per l'NCM è stata del 99,6% (Li), 98,3% (Ni), 99,4% (Co) e 97,4% (Mn). Questi risultati dimostrano l'efficacia del metodo CEC in un unico passaggio per il riciclo delle LIB.

I risultati dimostrano anche la versatilità dello spettrofotometro UV-Vis Cary 3500 Multicell Peltier per uno studio approfondito delle cinetiche di reazione in diverse condizioni. I vantaggi dell'utilizzo di questa strumentazione includono:

- Una funzionalità "multizona" che ha semplificato la raccolta dati, accelerando e rendendo più efficiente l'analisi rispetto agli strumenti a singola cuvetta. Il sistema Cary 3500 Multizona ha consentito l'analisi rapida di sette campioni in circa 15 secondi, accelerando in modo significativo la valutazione dell'efficacia della percolazione su più campioni.
- Un design sperimentale semplificato che ha permesso di identificare le condizioni ottimali e i tempi di formazione delle specie complesse.
- Controllo accurato della temperatura da -5 a 110 °C senza acqua, rumore o cavi disordinati, grazie al sistema Peltier integrato e raffreddato ad aria. Questo sistema mantiene una temperatura stabile tra le otto posizioni delle celle in quattro zone, garantendo prestazioni coerenti e affidabili.

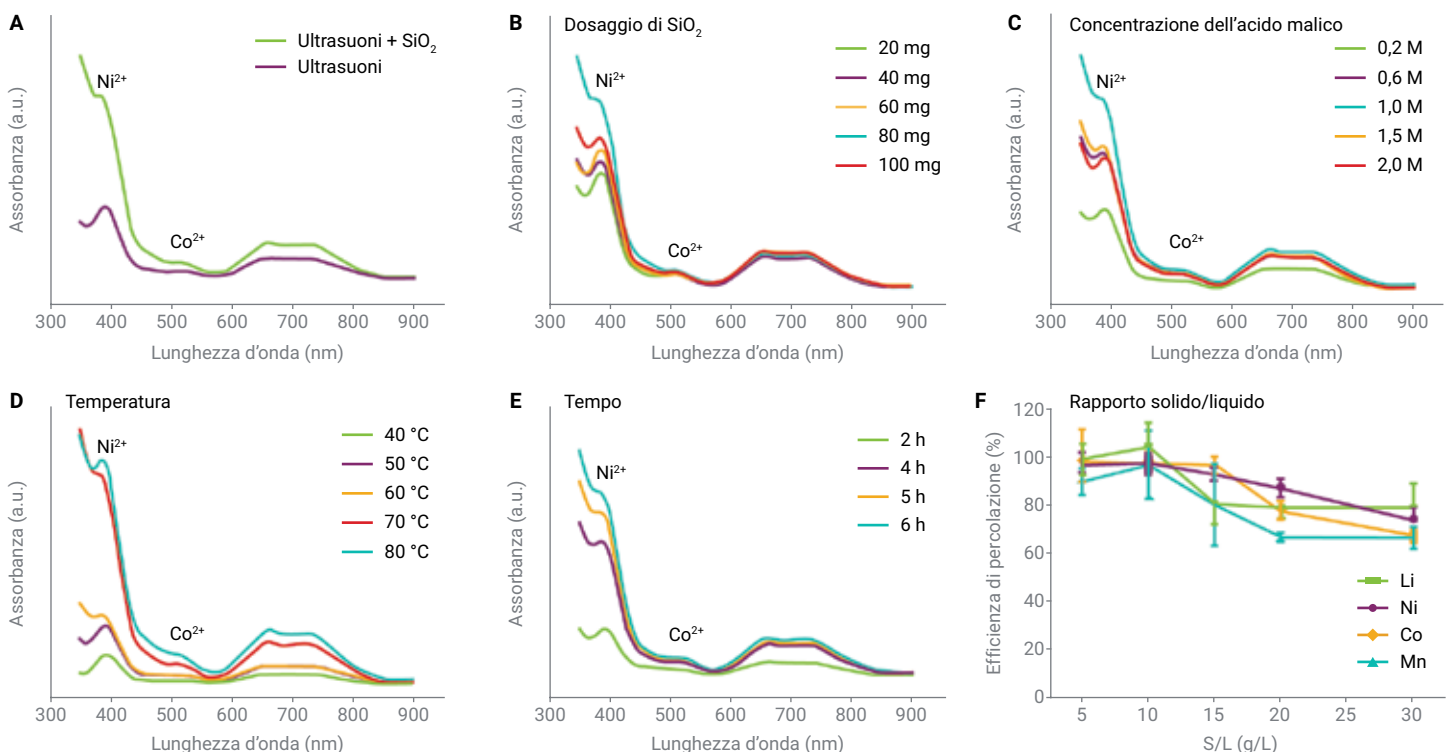


Figura 3. Spettri UV-Vis che illustrano i picchi di assorbimento degli ioni metallici in diverse condizioni per ottimizzare l'efficienza di percolazione CEC, incluse: (A) aggiunta del catalizzatore SiO₂, (B) dosaggio di SiO₂, (C) concentrazione dell'acido malico, (D) temperatura ed (E) tempo. (F) Il rapporto solido-liquido, ottimizzato tramite ICP-OES.³

ICP-OES: elevati tassi di recupero e valutazione della purezza

L'analisi ICP-OES ha evidenziato elevate efficienze di recupero dei metalli in condizioni ottimizzate, come segue: 99,6% (Li), 98,3% (Ni), 99,4% (Co) e 97,4% (Mn). Inoltre, per confermare che la polvere di elettrodo sintetizzata corrisponda a NCM622, è stato analizzato il rapporto elementare tra litio, nickel, manganese e cobalto nella polvere sintetizzata. Come mostrato nella Tabella 1, il rapporto molare tra Li:Co:Ni:Mn era di 10,1:2,1:6:2, in linea con i requisiti compositivi per NCM622.

Tabella 1. Dati ICP-OES. Analisi delle concentrazioni dell'NCM rigenerato.

Metallo	Li	Co	Ni	Mn
Concentrazione (mmol)	5036,8	1067,3	2992,3	997,4

Un'analisi a livello di tracce è stata effettuata mediante ICP-OES per misurare le concentrazioni di Al, Ca, Mg, Na, Li, Co, Ni e Mn nelle soluzioni post-estrazione, come mostrato nella Tabella 2. I risultati indicano che le concentrazioni delle impurezze metalliche come Al, Ca, Mg e Na erano inferiori ai valori standard (0,03%). Questi risultati mettono in evidenza l'efficienza e la natura ecocompatibile del processo di riciclo CEC, nonché la sua capacità di recuperare materiali ad elevata purezza, idonei per il riutilizzo nella produzione di nuovi materiali per LIB.

Tabella 2. Analisi qualitativa dell'NCM622 rigenerato tramite ICP-OES.

Metallo	Frazione in massa (% in peso)
Al	0,009700
Ca	0,002267
Mg	0,003405
Na	0,000533
Li	0,062680
Co	0,102300
Ni	0,293200
Mn	0,090700

La capacità dell'ICP-OES di misurare simultaneamente più elementi consente di semplificare notevolmente i test di controllo qualità, garantendo che i materiali recuperati soddisfino le specifiche richieste per le batterie.

www.agilent.com/chem/cary3500uv-vis

DE-004535

Le informazioni fornite possono essere soggette a modifica senza preavviso.

© Agilent Technologies, Inc. 2025
Stampato negli Stati Uniti, 6 maggio 2025
5994-8195ITE

Conclusione

Questo studio evidenzia il ruolo cruciale della spettroscopia UV-Vis e dell'ICP-OES nell'ottimizzazione e nel monitoraggio dei processi di riciclo idrometallurgico assistito da contatto-elettrocatalisi (CEC) in un'unica fase, a supporto dell'economia circolare per le batterie agli ioni di litio. L'UV-Vis ha consentito il monitoraggio in tempo reale della dissoluzione dei metalli e dell'attività radicalica, mentre l'ICP-OES ha garantito una quantificazione precisa dell'efficienza di recupero dei metalli e dei livelli di impurezze dei metalli. I risultati confermano che i metodi di riciclo CEC ecocompatibili e a basso costo possono raggiungere elevati tassi di recupero dei metalli da materiali attivi di catodo esausti (CAM), come LiCoO₂ e NCM, assicurando la purezza del materiale dei CAM rigenerati.

Bibliografia

- Zhu, A.; Bian, X.; Han, W.; Cao, D.; Wen, Y.; Zhu, K.; Wang, S. The Application of Deep Eutectic Solvents in Lithium-Ion Battery Recycling: A Comprehensive Review. *Resources, Conservation and Recycling Advances* **2023**, 188, 106690. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2022.106690>
- Jin, S.; Mu, D.; Lu, Z.; Li, R.; Liu, Z.; Wang, Y.; Tian, S.; Dai, C. A Comprehensive Review on the Recycling of Spent Lithium-Ion Batteries: Urgent Status and Technology Advances. *J. Clean. Prod.* **2022**, 340, 130535. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.130535>
- Li, H.; et al. One-Step Green Hydrometallurgical Recycling of Spent Lithium-Ion Batteries' Cathode. *J. Haz. Mat.* **2025**, 484, 136769. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2024.136769>
- Li, H.; Berbille, A.; Zhao, X.; et al. A Contact-Electro-Catalytic Cathode Recycling Method for Spent Lithium-Ion Batteries. *Nat Energy* **2023**, 8, 1137–1144. <https://doi.org/10.1038/s41560-023-01348-y>
- Guida pratica all'analisi elementare mediante ICP-OES dei materiali per batterie a ioni di litio, *Guida Agilent Technologies*, numero di pubblicazione **5994-5489ITE**, **2023**.

Ulteriori informazioni

- Spettrofotometro UV-Vis multicella Cary 3500
- Software Cary UV Workstation
- Domande frequenti sugli spettrofotometri e sulla spettroscopia UV-Vis

