



**UNIVERSITÀ POLITECNICA DELLE MARCHE**

**FACOLTÀ DI INGEGNERIA**

Dipartimento di Ingegneria Industriale

Corso di Laurea in Ingegneria Meccanica

---

**TESI DI LAUREA**

**Analisi di End of Life delle batterie delle auto elettriche**

**End of Life analysis of electric car batteries**

Relatore:

Prof. Ciarapica Filippo Emanuele

Candidato:

Giuseppe Giacomodonato

---

**ANNO ACCADEMICO 2021-2022**

<b><i>Introduzione</i></b> .....	<b>4</b>
<b><i>1. Tipologie di batterie</i></b> .....	<b>5</b>
1.1 Piombo-acido .....	5
1.2 nichel-metallo idruro .....	6
1.3 Sodio-nichel cloruro.....	6
1.4 Ioni di litio .....	6
1.5 Batterie delle auto elettriche.....	7
<b><i>2. Idoneità al pensionamento delle batterie EV</i></b> .....	<b>14</b>
2.1 Varie opzioni di fine vita.....	14
2.2 il ciclo di vita delle batterie agli ioni di litio ev.....	15
2.3 Progetti di riciclaggio delle batterie in tutto il mondo .....	16
2.4 Considerazioni economiche per le batterie di seconda vita .....	19
2.5 Competere con le nuove batterie agli ioni di litio .....	19
2.6 Competere con altri tipi di batterie .....	20
<b><i>3. Tecniche per il riciclaggio delle batterie</i></b> .....	<b>21</b>
3.1 Procedura tecnica delle applicazioni di riciclaggio.....	21
3.2 Valutazione in entrata del sistema di batterie ritirato sulla base di informazioni storiche .....	23
3.3 Smontaggio di pacchi batteria o moduli ritirati alle celle .....	23
3.4 Valutazione delle prestazioni meccaniche, elettrochimiche e di sicurezza.....	24
3.5 Valutazione dell'integrità meccanica .....	25
3.6 Valutazione delle prestazioni elettrochimiche .....	26
3.7 Valutazione della sicurezza.....	28
3.8 Ordinamento e raggruppamento .....	29
3.9 Strategie di controllo e gestione per applicazioni di seconda vita.....	29
<b><i>4. Tecnologie chiave</i></b> .....	<b>31</b>
4.1 Smontaggio e ispezione automatici della batteria.....	31
4.2 Screening e smistamento rapidi.....	31
4.3 Test non distruttivi di batterie con onde acustiche .....	32
4.4 Recenti progressi nelle tecniche basate su EIS e IC-DV .....	33
4.5 Prognostica basata sui dati .....	34
<b><i>5. Tecnica di riciclaggio ad ultrasuoni</i></b> .....	<b>35</b>
<b><i>6. Riepilogo e prospettive</i></b> .....	<b>38</b>
<b><i>7. Esperimenti</i></b> .....	<b>41</b>

<b>7.1 Materiali e reagenti.....</b>	<b>41</b>
<b>7.2 Processo di lisciviazione acida .....</b>	<b>41</b>
<b>7.3 Ri-sintesi dei materiali catodici.....</b>	<b>41</b>
<b>7.4 Caratterizzazione del campione.....</b>	<b>42</b>
<b>8. Analisi del processo .....</b>	<b>43</b>
<b>9. Conclusioni .....</b>	<b>43</b>
<b>10. Bibliografia e sitografia .....</b>	<b>44</b>
<b>11. Ringraziamenti.....</b>	<b>44</b>

## Introduzione

Negli ultimi anni si stanno diffondendo sempre più auto alimentate ad energia elettrica, questo perché a causa dell'emergenza climatica si cerca di limitare il più possibile l'impatto di CO<sub>2</sub>. Ad alimentare questa nuova tipologia di veicoli ci sono delle apposite batterie che andremo ad analizzare, sia la costruzione che la fine vita e lo smaltimento.

Una batteria per veicoli elettrici (EV) o batteria da trazione è una batteria utilizzata per alimentare la propulsione dei veicoli elettrici a batteria (BEV). Le batterie dei veicoli sono generalmente batterie ricaricabili. Le batterie da trazione sono utilizzate in carri elevatori, golf kart elettrici, lavapavimenti, motocicli elettrici, auto elettriche, camion, furgoni e altri veicoli elettrici.

Le batterie dei veicoli elettrici differiscono dalle batterie di avviamento, illuminazione e accensione (SLI) perché sono progettate per fornire energia per periodi di tempo prolungati. Le batterie a ciclo profondo vengono utilizzate al posto delle batterie SLI per queste applicazioni. Le batterie di trazione devono essere progettate con una capacità di ampere-ora elevata. Le batterie per veicoli elettrici sono caratterizzate da un rapporto potenza-peso relativamente elevato, energia specifica e densità energetica: batterie più piccole e leggere riducono il peso del veicolo e ne migliorano le prestazioni. Rispetto ai carburanti liquidi, la maggior parte delle tecnologie di batteria attuali hanno un'energia specifica molto più bassa, e ciò influisce spesso sull'autonomia massima completamente elettrica dei veicoli. Tuttavia, le batterie metallo-aria hanno un'energia specifica elevata perché il catodo è fornito dall'ossigeno presente nell'aria. Le batterie ricaricabili utilizzate nei veicoli elettrici includono piombo-acido ("allagato", ciclo profondo e VRLA), NiCd, idruro di nichel-metallo, ioni di litio, polimero di ioni di litio e, meno comunemente, zinco-aria e ai sali fusi. Il tipo di batteria più comune nelle moderne auto elettriche è la batteria agli ioni di litio e ai polimeri di litio, per via della loro elevata densità energetica rispetto al loro peso. La quantità di elettricità (cioè la carica elettrica) immagazzinata nelle batterie viene misurata in ampere-ora o in coulomb, con l'energia totale spesso misurata in wattora. In termini di costi operativi, il prezzo dell'elettricità per far funzionare un veicolo elettrico è una piccola frazione del costo del carburante per motori a combustione interna equivalenti, ne consegue una maggiore efficienza energetica.

# 1.TIPOLOGIE DI BATTERIE

## 1.1 PIOMBO-ACIDO

Le batterie al piombo-acido sono le batterie da trazione più economiche e in passato più comunemente disponibili. Esistono due tipi principali di batterie al piombo-acido: batterie di avviamento per motori di automobili e batterie a ciclo profondo. Gli alternatori per automobili sono progettati per fornire alle batterie di avviamento alti valori di carica per poter effettuare ricariche veloci, mentre le batterie a ciclo profondo utilizzate per veicoli elettrici come carrelli elevatori o golf kart e come batterie ausiliarie nei camper, richiedono una ricarica multi-stadio. Nessuna batteria al piombo acido deve essere scaricata al di sotto del 50% della sua capacità, poiché ciò ridurrebbe la durata della batteria. Le batterie ad acido libero richiedono l'ispezione del livello dell'elettrolita e la sostituzione occasionale dell'acqua che evapora durante il normale ciclo di ricarica.

Tradizionalmente, la maggior parte dei veicoli elettrici utilizzava batterie al piombo acido per via della loro tecnologia consolidata, dell'elevata disponibilità e del basso costo. Come tutte le batterie, hanno un impatto ambientale considerevole durante i processi di costruzione, uso e smaltimento o riciclaggio. Guardando il lato positivo, le percentuali di riciclaggio delle batterie dei veicoli sono superiori al 95% negli Stati Uniti. Le batterie al piombo a ciclo profondo sono costose e hanno una durata inferiore rispetto al veicolo stesso, che in genere necessita di una sostituzione ogni 3 anni.

Le batterie al piombo acido nelle applicazioni EV finiscono per essere una porzione significativa (25-50%) della massa finale del veicolo. Come tutte le batterie, hanno un'energia specifica significativamente inferiore rispetto ai carburanti a base di petrolio, in questo caso 30–40 Wh/kg. Nonostante la differenza di massa non sia così estrema come può sembrare grazie alla trasmissione più leggera in un veicolo elettrico, anche le batterie migliori tendono a portare a masse più elevate se applicate a veicoli comuni. L'efficienza (70–75%) e la capacità di stoccaggio dell'attuale generazione di batterie al piombo a ciclo profondo diminuiscono con temperature più basse e una deviazione dell'energia per far funzionare un sistema di riscaldamento ridurrebbe l'efficienza e l'autonomia fino al 40%. I recenti progressi in termini di efficienza della batteria, capacità, materiali, sicurezza, tossicità e durata possono consentire l'applicazione di questi sistemi nelle automobili elettriche.

La carica e il funzionamento delle batterie si traduce in genere nell'emissione di idrogeno, ossigeno e zolfo, che sono presenti in natura e sono normalmente innocui, se adeguatamente ventilati.

## 1.2 NICHEL-METALLO IDRURO

Le batterie al nichel-metallo idruro sono ora considerate una tecnologia relativamente matura. Sebbene siano meno efficienti (60–70%) nella carica e nella scarica rispetto a quelle al piombo-acido, hanno un'energia specifica di 30–80 Wh/kg, molto più elevata di quella degli accumulatori al piombo. Se utilizzate correttamente, le batterie al nichel-metallo idruro possono avere una durata eccezionalmente lunga, come è stato dimostrato dal loro utilizzo in auto ibride che funzionano ancora bene dopo 160000 km e oltre un decennio di servizio. Gli aspetti negativi comprendono la scarsa efficienza, l'elevata autoscarica, i cicli di carica molto delicati e le scarse prestazioni nella stagione fredda.

## 1.3 SODIO-NICHEL CLORURO

La batteria al sodio-nichel cloruro detta anche ZEBRA (acronimo di Zero Emission Battery Research Activities) utilizza il sodio cloro alluminato fuso ( $\text{NaAlCl}_4$ ) come elettrolita. Questa reazione chimica viene anche occasionalmente definita "sali fusi". Tecnologia relativamente matura, la batteria ZEBRA ha un'energia specifica di 120 Wh/kg e una ragionevole resistenza in serie. Poiché la batteria deve essere riscaldata per l'uso, la stagione fredda non influisce fortemente sul suo funzionamento se non per l'aumento dei costi di riscaldamento. Sono state utilizzate in diversi veicoli elettrici. Le ZEBRA possono durare per alcune migliaia di cicli di carica e non sono tossiche. Gli svantaggi della batteria ZEBRA includono una scarsa potenza in rapporto al peso ( $<300 \text{ W/kg}$ ) e il requisito di dover riscaldare l'elettrolita a circa  $270 \text{ }^\circ\text{C}$ , che spreca un po' di energia e presenta difficoltà a lungo termine di conservazione della carica.

## 1.4 IONI DI LITIO

Le batterie agli ioni di litio (e ai polimeri simili ad esso), ampiamente conosciute per il loro uso nei computer portatili e nell'elettronica di consumo, sono le più utilizzate per i veicoli elettrici di ultima generazione. La reazione chimica tradizionale agli ioni di litio prevede un catodo di ossido di litio, cobalto e un anodo di grafite. Ciò produce cellule con una notevole energia specifica di oltre 200 Wh/kg ed un'elevata potenza specifica con un'efficienza di carica/scarica dall'80 al 90%. Il rovescio della medaglia delle batterie agli ioni di litio tradizionali comprende la breve durata del ciclo di vita (da centinaia a qualche migliaio di cicli di carica) e un significativo degrado con l'età. Anche il materiale catodico è alquanto tossico. Le tradizionali

batterie agli ioni di litio sono esposte al rischio di incendio se forate o caricate in modo improprio. Queste celle non accettano né forniscono carica quando sono estremamente fredde, e quindi un sistema di riscaldamento può essere necessario in presenza di climi particolarmente rigidi. La Tesla Roadster (2008) utilizzava gruppi di tradizionali "batterie per computer portatili" agli ioni di litio che possono essere sostituite individualmente secondo necessità.

I veicoli elettrici recenti utilizzano nuove varianti di accumulatori degli ioni di litio che sacrificano energia specifica e potenza specifica per fornire resistenza alle fiamme, rispetto dell'ambiente, ricarica rapida (in pochi minuti) e durata della vita più lunga. Queste varianti (fosfati, titanati, spinelli, ecc.) hanno dimostrato di avere una durata molto più lunga, con i tipi A123 che utilizzano litio ferro fosfato della durata di almeno 10 anni e più di 7000 cicli di carica/scarica, in LG Chem si aspettano che le loro batterie agli spinelli al litio-manganese durino fino a 40 anni.

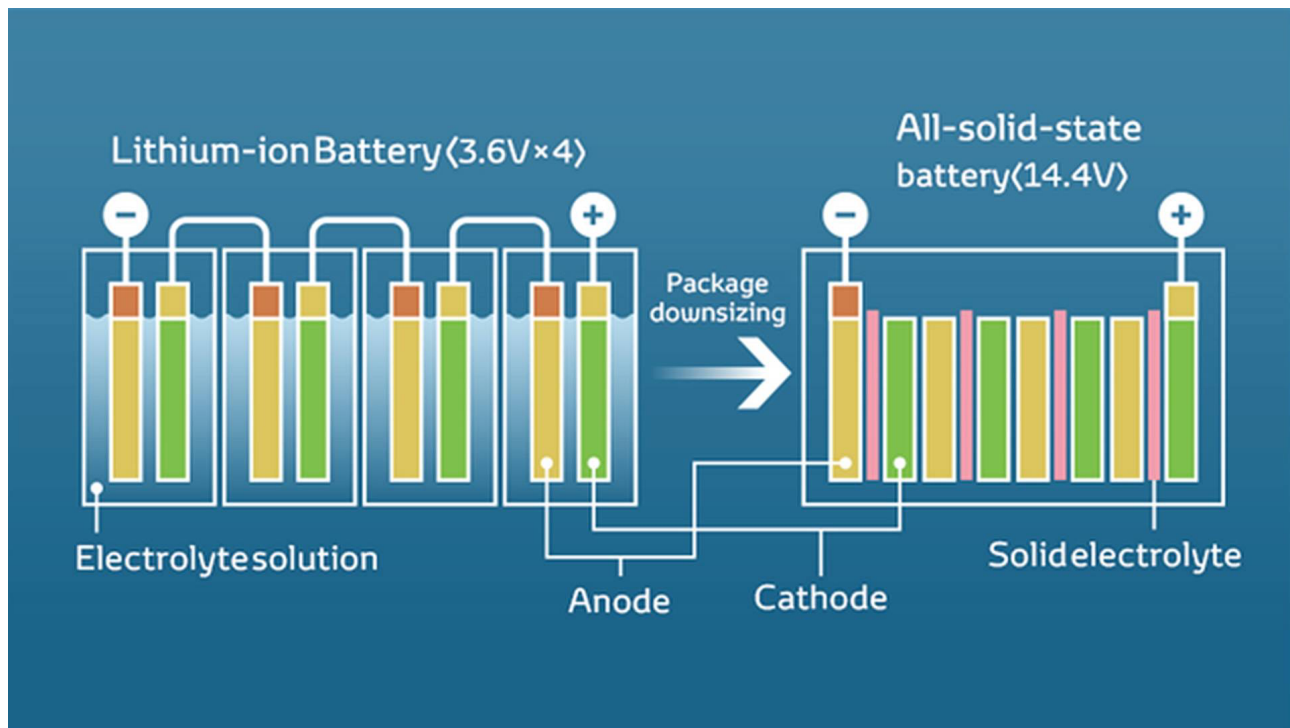
Dopo aver fatto un quadro generale sulle tipologie di batterie, adesso andremo a focalizzarci su quelle agli ioni di litio, che sono le batterie che vengono utilizzate nelle auto elettriche. Esamineremo la batteria in funzione della macchina.

## 1.5 BATTERIE DELLE AUTO ELETTRICHE

La batteria è vista come una sorta di serbatoio in cui immagazzinare l'energia necessaria a far muovere l'auto, ma in realtà è molto più di questo. Anche se la spinta arriva dal motore, le prestazioni di quest'ultimo sono influenzate direttamente dalla batteria e dalla sua capacità di erogare l'energia. Quindi, si può dire che in realtà il vero "motore" dell'auto elettrica sia proprio la batteria.

Alla base del funzionamento della batteria c'è un processo chimico. La corrente elettrica, infatti, si ottiene generando un flusso di elettroni tra due poli, uno che li cede per ossidazione chiamato anodo, e uno che li riceve per riduzione chiamato catodo. Il flusso si muove tra i due poli in un ambiente chiamata elettrolita, tradizionalmente liquido anche se oggi sono allo sviluppo elettroliti in materiale solido.

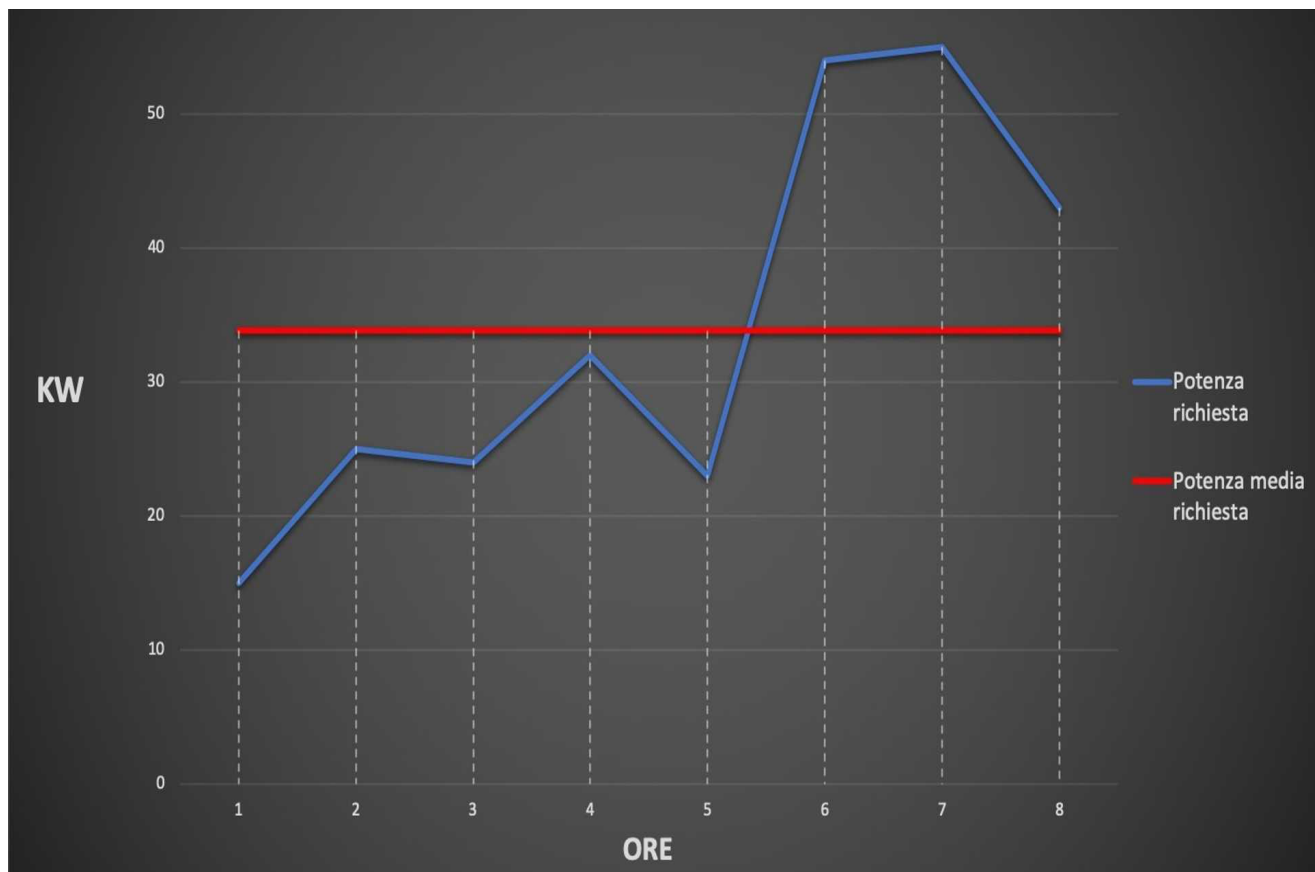
In ricarica accade il contrario: il flusso energetico in ingresso nella batteria si muove dal catodo verso l'anodo "restituendogli" gli elettroni. Questo processo avviene in ogni singola cella. Le celle sono i componenti di base della batteria: un certo numero di celle forma un modulo, e dall'unione di più moduli hanno origine le diverse batterie, la cui capacità totale è il risultato della somma di quelle individuali delle celle.



Il primo dato che si prede in esame per valutare le prestazioni di una batteria è la sua capacità, ossia la quantità di energia che può immagazzinare espressa in kWh (chilowattora), ma contano anche il modo e la rapidità con cui la immagazzina e soprattutto la eroga al motore. Queste caratteristiche sono espresse da voltaggio e amperaggio.

- Capacità: viene espressa in kWh, che corrispondono alla quantità di kW (l'unità di misura della potenza, non solo elettrica) che la batteria è in grado di trasmettere oppure immagazzinare in un'ora. Per fare un esempio, una batteria da 50 kWh può far funzionare un motore da 50 kW alla massima potenza per un'ora, o uno da 100 kW per mezz'ora. Allo stesso modo, con un impianto di carica da 50 kW servirà un'ora per una ricarica mentre con uno da 100 kW basterà soltanto mezz'ora. Il kWh è usato anche come base per calcolare il consumo, e quindi l'efficienza, di un veicolo elettrico, espresso in km/kWh oppure in kWh/100 km.
- Amperaggio: espresso in Ampere, è la quantità di energia che può essere trasmessa in un secondo.
- Voltaggio: espresso in Volt, corrisponde alla forza, dunque alla rapidità, con cui una quantità di energia apri a 1 Ampere viene trasmessa.

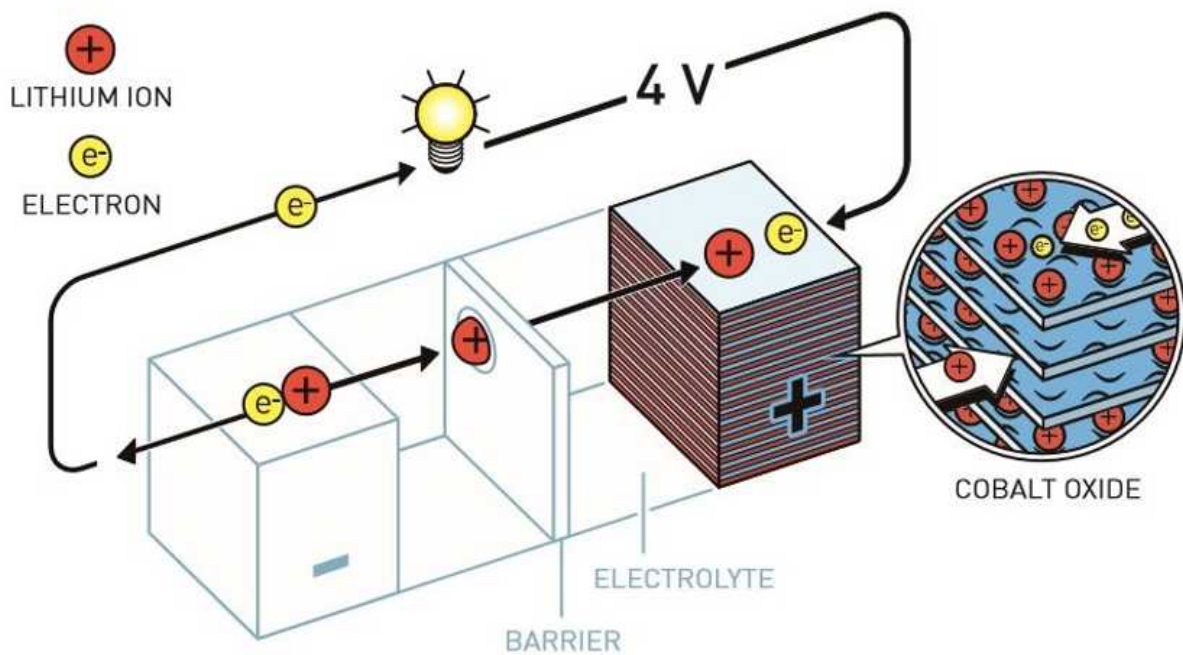
Dunque, è facile comprendere come all'aumentare di voltaggio e amperaggio la batteria risulti più potente (anche in ricarica) perché il flusso di corrente che entra o esce sarà maggiore per volume e intensità.



Siccome la carica, specie quella ad alta potenza o “fast”, e la scarica sono processi che a lungo andare logorano i componenti e fanno decadere le prestazioni della batteria, la capacità effettivamente sfruttata non è mai quella massima che sarebbe raggiungibile, ma è limitata elettronicamente a un valore un po' più basso.

Normalmente, si tende a lasciare un margine che può andare dal 5% al 12-15% circa di capacità non utilizzata ed è un dato che molti costruttori dichiarano in partenza. Ad esempio, su una Audi e-tron, la batteria ha una capacità nominale di 95 kWh mentre quella effettiva è stata inizialmente limitata 83,5 kWh e poi portata a 86,5 kWh con l'ultimo aggiornamento del software di gestione.

I tipi di batterie si distinguono per la loro composizione chimica, ossia dai materiali, principalmente metalli per anodo e catodo ma anche i fluidi dell'elettrolita, che le compongono. Inutile dire che sono in continua evoluzione. Le batterie più tradizionali erano a base di piombo, poi sostituite da quelle a Nichel idruro metallo (NiMh) e poi da quelle agli ioni di Litio, ma ci sono diverse varianti anche di queste. Inoltre, sono allo studio altri materiali per eliminare le cosiddette terre rare, costose e inquinanti da estrarre e smaltire, come il cobalto e lo stesso litio, e sostituirli con vari polimeri sintetici e persino la ceramica per gli elettroliti solidi.



Il decadimento delle batterie dipende dall'usura del rivestimento di anodo e catodo (soprattutto del primo) che con il tempo riducono la capacità di accumulo. Questo non compromette le prestazioni come la potenza erogata, che rimangono costanti nel tempo, ma soltanto la capacità.



L'usura della batteria è correlata al numero di cicli di carica e scarica che questa deve affrontare. I produttori ne danno una stima indicativa che si basa sulla percorrenza media che una batteria può assicurare con una carica completa, in questo modo calcolano che la batteria possa assicurare una certa percorrenza prima che le sue prestazioni di riducano in modo rilevante.

Questa soglia di solito è fissata, a seconda del produttore, tra il 70% e l'80% della capacità effettiva iniziale. Sotto questo livello la batteria non è più considerata utilizzabile per alimentare un veicolo, anche se può essere riutilizzata come accumulatore statico per gruppi di continuità e impianti simili.

La maggior parte delle batterie in commercio sono oggi garantite per 8 anni o 160.000 km, anche se qualche costruttore dà copertura di chilometraggi maggiori, fino a 200.000 o 240.000 km sempre negli 8 anni, mentre qualcuno (come Fisker) annuncia una garanzia di 10 anni o 160.000 km.

In sintesi, ciascun costruttore garantisce che nell'arco di quel periodo o di quel chilometraggio la capacità della batteria non scenderà sotto la soglia limite indicata.

Come già detto, la ricarica non fa altro che "ricaricare di elettroni" l'anodo di ogni cella della cella batteria. La batteria funziona sempre in corrente continua, sia quando si carica sia quando cede energia, anche se alcuni motori così come le fonti energetiche, a bassa potenza, tra cui gli impianti domestici, utilizzano corrente alternata.

Per questo occorrono i cosiddetti "trasformatori" che convertono la corrente da continua ad alternata per alimentare dispositivi e motori, e al contrario da alternata a continua per caricare la batteria quando la fonte è a bassa potenza.

I caricatori di bordo sulle auto, ma che fanno parte del sistema di ricarica, servono a questo. Se però la fonte è ad alta potenza in corrente continua, come le colonnine "fast" da 50 kW in poi, la ricarica è "diretta" e non passa per il caricatore/trasformatore.



Il primo sistema di sicurezza della batteria, per quanto sembri strano, è il suo sistema di raffreddamento, o per meglio dire di gestione termica. Essendo attraversati da corrente elettrica, infatti, i componenti della batteria tenderebbero a scaldarsi, e in condizioni di particolare stress come uso intenso, elevata potenza (come con le ricariche fast) si potrebbe rischiare un surriscaldamento.

Per questo, le batterie sono raffreddate in vari modi, ad aria per i sistemi più semplici e a liquido per quelle più grandi e sofisticate. Il sistema di gestione termica però non provvede soltanto a raffreddare le batterie, ma anche a scaldarle se occorre. Questo non avviene soltanto in presenza di basse temperature esterne, ma anche in preparazione alla ricarica. La temperatura d'esercizio, infatti, è uno degli elementi che rendono le batterie più efficienti.

Per questo, alcuni modelli (Tesla, ma non soltanto) dotati di connessione con la rete di ricarica e prenotazione della stessa, dialogano con il navigatore e provvedono a pre-riscaldare la batteria in modo che al momento della carica sia alla temperatura ideale. Questo rende la carica più efficiente e contribuisce a far durare di più la batteria.

Passando agli altri dispositivi di sicurezza, la batteria è solitamente avvolta da un guscio protettivo in metallo o altro materiale che protegge le celle in caso di urto, evitando che la loro rottura e il versamento degli acidi dell'elettrolita possa innescare incendi o rilasciare sostanze tossiche.

A questo si aggiungono dispositivi che interrompono immediatamente l'attività elettrica e i flussi di corrente in caso di urto. Di recente, sono stati studiati delle sorte di piccoli staccabatteria che funzionano con microcariche esplosive per distruggere e isolare i contatti elettrici.

Sostanzialmente sì: il problema dello smaltimento delle batterie è stato una delle preoccupazioni maggiori legate all'avvento dell'elettrificazione, perché molti componenti, dagli elettroliti ai metalli, erano considerati non recuperabili e altamente inquinanti. Tuttavia, come sempre accade, con lo sviluppo di una specifica industria le soluzioni si trovano.

Esistono infatti già diverse procedure per recuperare oltre il 90% dei materiali delle batterie, processi inizialmente costosi ma che si stanno progressivamente ridimensionando man mano che viene sviluppato il processo su larga scala.



Ci sono inoltre anche altre soluzioni, come la costruzione modulare a elementi separati che consente di sostituire, appunto moduli o singole celle in caso di guasto, evitando di doverle sostituire in blocco (operazione tradizionalmente costosa).

Ulteriore possibilità è quella della rigenerazione delle celle stesse, attraverso un processo che permette di dare agli anodi un nuovo rivestimento e riportarlo alla capacità iniziale di generare corrente.

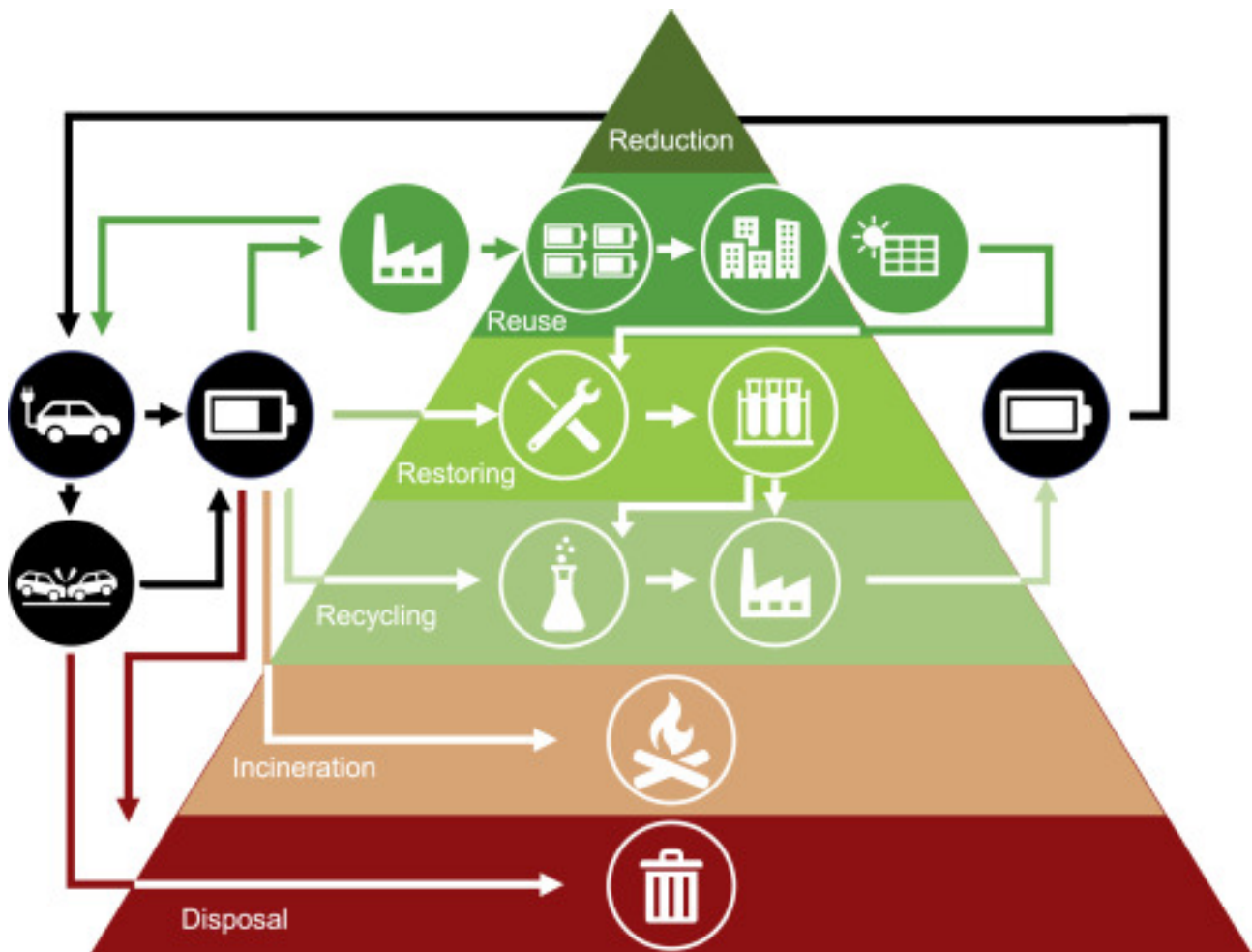
Infine, non dimentichiamo che, come accennato in precedenza, le batterie non più utilizzabili sulle auto possono trovare altri impieghi, e rendersi utili ancora per diverso tempo, prima di esaurire del tutto la loro funzione ed essere avviate al riciclaggio.

## 2. IDONEITÀ AL PENSIONAMENTO DELLE BATTERIE EV

Servire su un veicolo elettrico è un ambiente difficile per le batterie: in genere subiscono più di 1.000 cicli incompleti di carica / scarica in 5-10 anni e sono soggetti a un ampio intervallo di temperature tra -20 ° C e 70 ° C, alta profondità di scarica (DOD) e carica e scarica ad alta velocità (alta potenza). Quando un pacco batterie EV diventa incapace di soddisfare lo standard di utilizzo dei veicoli elettrici, di solito viene rimosso dall'auto, segnando la fine della sua vita automobilistica. Un criterio di pensionamento ampiamente utilizzato è stato introdotto per la prima volta dall'Advanced Battery Consortium (USABC) degli Stati Uniti nel 1996, che afferma che il pacco batteria dovrebbe essere sostituito quando perde il 20% della sua capacità originale. In altre parole, un pacco batteria deve ritirarsi quando il suo stato di salute metrico (SOH) scende all'80%. Sebbene tale soglia sia ancora indicata come valore probabile, la sua validità per l'attuale tecnologia delle batterie è sempre più discutibile. Da un lato, la capacità massima delle batterie EV è aumentata in modo significativo e così anche l'autonomia massima. Attualmente, Tesla ha appena annunciato la sua Model S Long Range Plus, che sarà la prima auto elettrica con un' L'Environmental Protection Agency (EPA) ha valutato l'autonomia di 402 miglia, che più che quadruplica il livello più alto di 20 anni fa. Di conseguenza, i conducenti al giorno d'oggi possono accettare una maggiore perdita di capacità della batteria e le batterie ritirate a questa soglia risultano essere ancora in grado di soddisfare le esigenze dei clienti. Inoltre, il valore di soglia dovrebbe variare anche con la chimica della batteria. Per contro, la determinazione del valore soglia dovrebbe tener conto della fattibilità economica e delle condizioni del resto del veicolo, ad esempio, delle esigenze del mercato in termini di prestazioni della batteria di seconda vita (ad esempio, la modulazione di frequenza è molto meno impegnativa della rasatura di picco) e della potenziale redditività del ritiro prematuro delle batterie. Per riassumere, il punto in cui le batterie dovrebbero ritirarsi da un veicolo elettrico dovrebbe essere riconsiderato analizzando i compromessi tra domanda e offerta nel nuovo sistema di economia rotativa.

### 2.1 VARIE OPZIONI DI FINE VITA

Come nella vita umana, la pianificazione per il pensionamento dei pacchi batteria EV inizia con il pensare ai loro obiettivi di pensionamento e a quanto tempo devono raggiungerli. Uno schizzo concettuale dell'intera durata dei pacchi batteria è mostrato nella figura con illustrazioni di varie opzioni di pensionamento. In piedi al punto finale della vita utile EV delle batterie (l'icona di colore scuro con dissolvenza di capacità chiara), gli utenti si trovano di fronte a una scelta importante per le confezioni: EOL o una seconda vita? Le attuali industrie di veicoli elettrici e batterie offrono cinque possibili opzioni di pensionamento ("riduzione" è prevista e non un'opzione di pensionamento), come illustrato nella figura con il concetto di "gerarchia di gestione dei rifiuti".



## 2.2 IL CICLO DI VITA DELLE BATTERIE AGLI IONI DI LITIO EV

Varie opzioni di fine vita sono illustrate nella "gerarchia di gestione dei rifiuti". Riduzione o prevenzione: riduzione dei materiali critici (elevata importanza economica ma a rischio di scarsità) modificando la produzione industriale; riutilizzo: applicazioni di seconda vita come pacchi ricondizionati per un altro veicolo meno esigente o riutilizzati per applicazioni come lo stoccaggio stazionario; ripristino: le batterie vengono smontate e i materiali catodici sono restaurati in modo parzialmente riutilizzati; <sup>3</sup> riciclaggio: estrazione e lavorazione di materie prime pregiate; \_incenerimento: utilizzo di alcuni materiali per batterie come combustibile per altri processi (combustione); e smaltimento: discarica di batterie.

Per quattro delle cinque opzioni - ripristino, riciclaggio, \_incenerimento e smaltimento - la fine della vita utile automobilistica significa anche la fine dell'intera durata della batteria. Lo smaltimento è l'opzione meno efficiente dal punto di vista energetico, ma è spesso necessario considerando che le altre opzioni possono

esporre i lavoratori al rilascio di elettroliti e alla lisciviazione pericolosa di sostanze chimiche. L'incenerimento, che qui si riferisce solo all'utilizzo di materiali per batterie come combustibile per altri processi, ha un potenziale rischio di rilascio di gas tossici che contaminano l'aria. Il riciclaggio è forse l'opzione attualmente più studiata. Stimolati e sostenuti da varie politiche di diversi paesi e regioni, sono state sviluppate tecnologie sofisticate per estrarre preziose materie prime dalle celle della batteria esaurite, tra cui il recupero pirometallurgico, la separazione fisica dei materiali, il recupero idrometallurgico dei metalli e il riciclaggio diretto. Il ripristino è un'opzione tra riciclaggio e riutilizzo. Si riferisce alle situazioni in cui le batterie esauste vengono smontate e i materiali catodici vengono ripristinati per la produzione di batterie direttamente senza ulteriori elaborazioni.

A differenza delle quattro opzioni di cui sopra, il riutilizzo dà ai pacchi batteria ritirati una seconda vita. A rigor di termini, il riutilizzo ha significati diversi e può riferirsi a percorsi diversi, in termini di se le batterie esauste vengono ricondizionate o riutilizzate direttamente e se vengono riutilizzate su un altro veicolo o per applicazioni diverse (indicato come riutilizzo o riutilizzo a cascata). Qui ci stiamo concentrando sul riutilizzo, in particolare nei sistemi di accumulo di energia stazionari (ESS). Vale la pena notare che le tecnologie chiave sono simili per vari percorsi, sebbene le richieste e i requisiti specifici per le batterie di seconda vita siano diversi. Pertanto, la terminologia "riutilizzo" sarà comunque adottata di seguito. Va anche notato che tutte le batterie di seconda vita arriveranno finalmente alla fine del loro intero ciclo di vita; a quel punto, molto probabilmente saranno riciclati estraendo materie prime per produrre nuove batterie. Tuttavia, rispetto all'opzione di riciclaggio, il riutilizzo è preferibile per i costi e i benefici ambientali perché il ciclo di vita dei materiali è effettivamente esteso. Come già sottolineato in precedenza, la scelta industriale pratica dipende fortemente dalla sua fattibilità economica e dalla sua fattibilità tecnica.

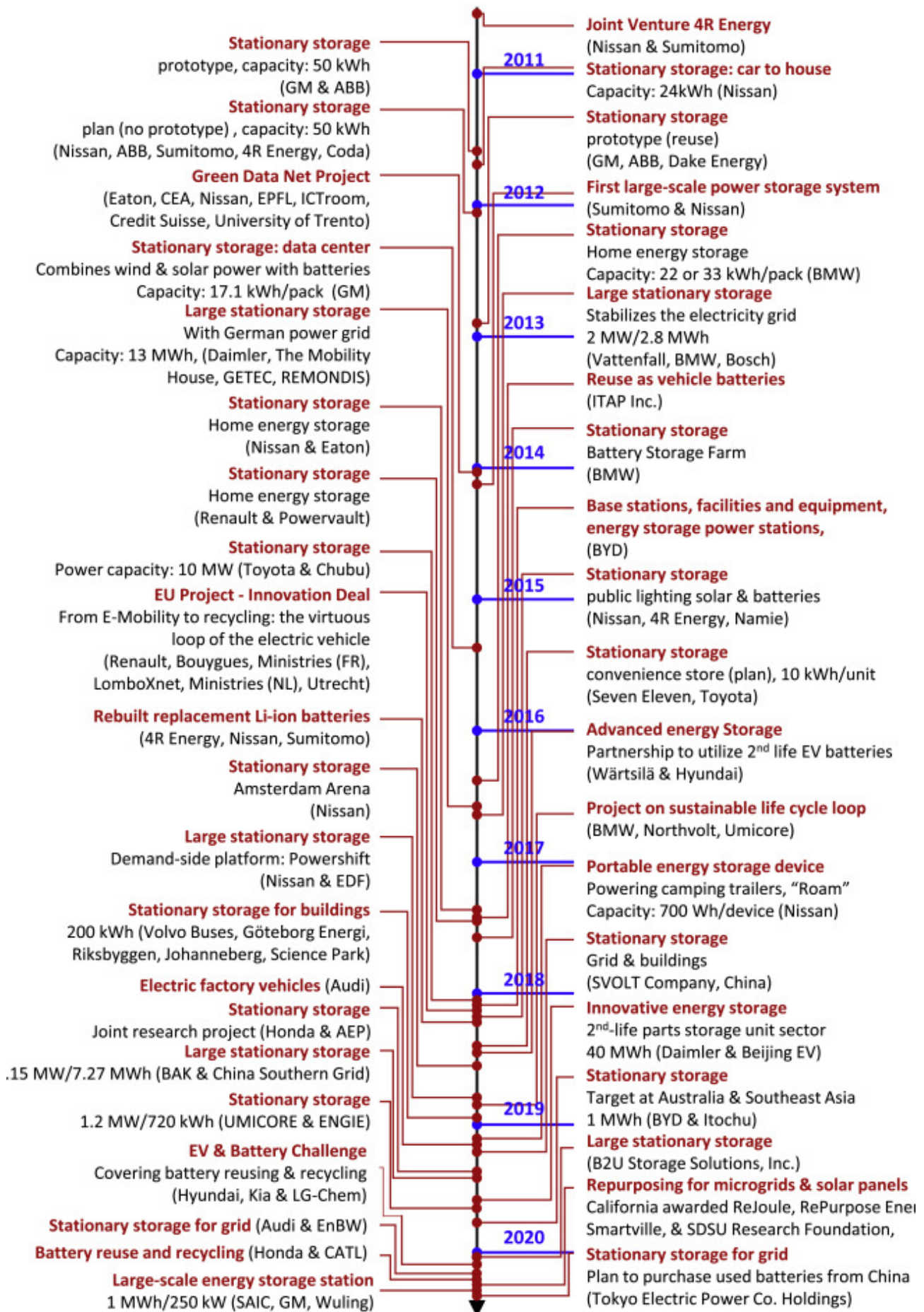
## 2.3 PROGETTI DI RICICLAGGIO DELLE BATTERIE IN TUTTO IL MONDO

L'idea di applicazioni di seconda vita per le batterie EV risale a più di 2 decenni fa (dal 1990) ad alcuni primi studi e rapporti di organizzazioni di ricerca e laboratori nazionali. L'industrializzazione su larga scala non ha avuto luogo fino ai primi anni 2010, quando una serie di progetti sono stati lanciati da case automobilistiche e produttori di batterie. In primo luogo, il numero di progetti sta aumentando drasticamente negli ultimi 3 anni. In secondo luogo, quasi tutti i principali OEM automobilistici hanno lanciato o pianificato di lanciare progetti applicativi di seconda vita, lavorando con il loro fornitore di batterie o impiegando una società di terze parti. In terzo luogo, le applicazioni ESS stazionarie su larga scala, in particolare per le reti, stanno diventando sempre più popolari. In quarto luogo, i tipi di applicazioni di seconda vita si stanno diversificando.

Segue un'immagine sulla panoramica storica dei progetti industriali di applicazioni di batterie di seconda vita.

Le informazioni sono state raccolte da siti Web ufficiali, newsletter e social media al momento della scrittura.

C'è una chiara tendenza che il numero di progetti sta aumentando rapidamente.



Ciò che non può essere facilmente visto da quella panoramica storica e grafica è che, nonostante la rapida crescita della quantità, l'industrializzazione su larga scala delle applicazioni di batterie di seconda vita è ancora ostacolata da diversi fattori. Tracciare questa prospettiva richiede un'analisi approfondita degli aspetti economici e tecnici. Le questioni del mondo reale sono più complesse perché coinvolgono anche aspetti sociali e ambientali.

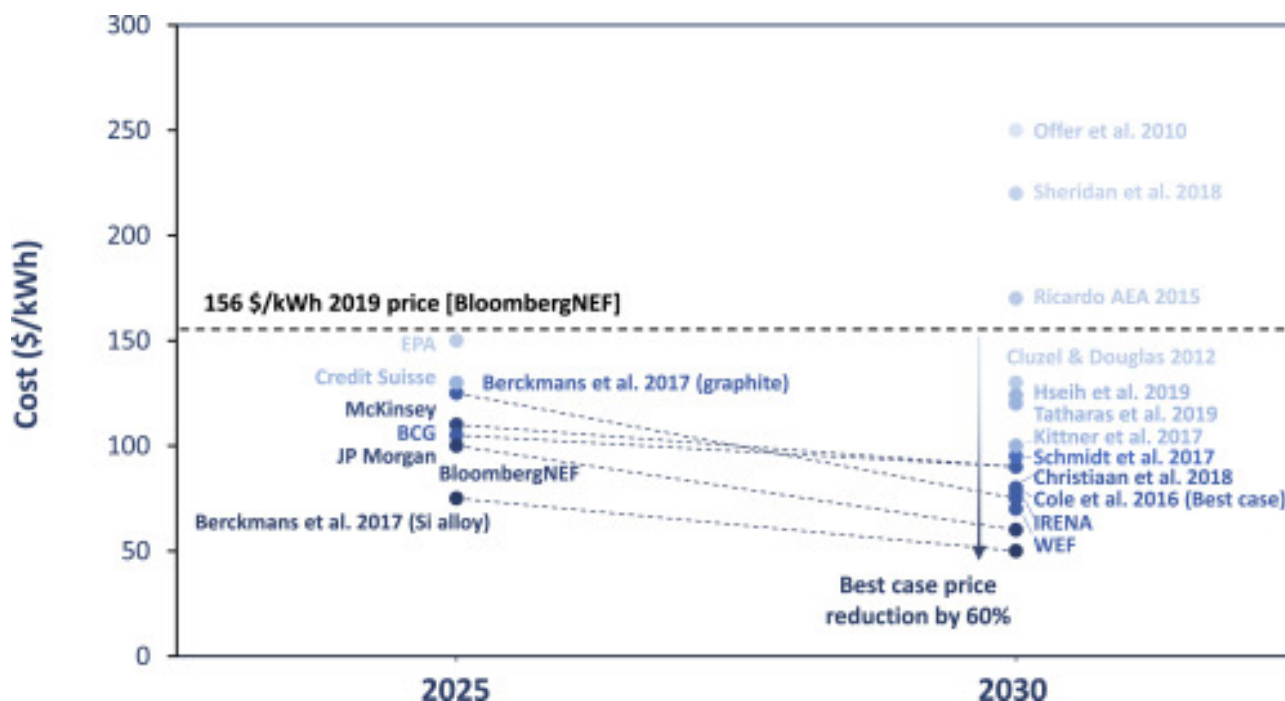
#### 2.4 CONSIDERAZIONI ECONOMICHE PER LE BATTERIE DI SECONDA VITA

Sebbene ampiamente discusso da molti articoli di revisione esistenti, la fattibilità economica delle applicazioni di seconda vita delle batterie EV ritirate rimane una questione aperta e richiede una comprensione dell'effetto di una serie di parametri chiave, spesso noti solo agli OEM di batterie e EV. La sezione seguente delinea quali parametri hanno il maggior effetto sulla probabile redditività economica delle batterie di seconda vita ed è ordinata identificando le cinque domande più essenziali a cui è necessario rispondere per comprendere in modo completo l'economia di un'industria del riutilizzo delle batterie.

#### 2.5 COMPETERE CON LE NUOVE BATTERIE AGLI IONI DI LITIO

Per iniziare, presentiamo una revisione del costo previsto dei nuovi pacchi batteria fino al 2030 per fornire una linea di base per il confronto. Secondo il rapporto di mercato BloombergNEF 2019, i pacchi batteria agli ioni di litio attualmente costano \$ 156 / kWh. Poiché c'è molto dibattito sul costo futuro delle batterie agli ioni di litio, piuttosto che aggiungere le nostre stime alla letteratura, riassumiamo le proiezioni fornite da altri. Le stime dei costi sono estratte da una varietà di fonti, tra cui articoli scientifici pubblicati, rapporti aziendali e riepiloghi tecnici. C'è una chiara tendenza in queste previsioni che i costi tenderanno a scendere al di sotto di \$ 100 / kWh entro il prossimo decennio. In figura vengono rappresentati i dati di previsione dei costi delle batterie agli ioni di litio per gli anni 2025 e 2030 da più fonti. Lo scenario migliore prevede una diminuzione del 60% dei costi delle batterie agli ioni di litio entro il 2030, raggiungendo un minimo di \$ 50 / kWh. I fattori chiave per la prevista riduzione dei costi sono i miglioramenti nei processi di fabbricazione e l'uso di materiali che costano meno o forniscono una maggiore densità di energia a parità di costo, ad esempio utilizzando leghe di silicio con una maggiore densità di energia teorica nell'anodo. Diversi documenti e rapporti (N = 10) suggeriscono che una barriera di \$ 100 / kWh potrebbe essere infranta durante il periodo di tempo 2025-2030. Gran parte delle aspettative di riduzione dei costi nei prossimi 10 anni è guidata dalla crescita del mercato dei veicoli elettrici, che guiderà le economie di scala nella produzione di batterie, e l'aumento dell'attività brevettuale intorno allo sviluppo di nuovi materiali a basso costo e ad alta densità energetica. Tali prezzi, e il

loro probabile tasso di diminuzione, devono essere presi in considerazione al momento di pianificare il ricondizionamento delle batterie dei veicoli elettrici, in quanto il costo di tale ristrutturazione deve rimanere inferiore al costo delle batterie nuove, un obiettivo in costante movimento.



## 2.6 COMPETERE CON ALTRI TIPI DI BATTERIE

A seconda dell'applicazione di destinazione, vengono continuamente sviluppate nuove tecnologie che possono offrire vantaggi sufficienti in termini di costi o prestazioni rispetto alle batterie agli ioni di litio utilizzate per ridurre la domanda di seconda vita di queste ultime. Per l'accumulo di energia stazionario su larga scala, un'ampia varietà di tecnologie di batterie a flusso sono opzioni potenzialmente più interessanti, anche se in diverse fasi di sviluppo. In generale, le batterie a flusso hanno il vantaggio di scalare la densità di energia (impostata dai liquidi sfusi nei serbatoi esterni) e la densità di potenza (impostata dallo stack), che sono proprietà combinate del sandwich di elettrodi porosi nelle batterie agli ioni di litio, governate dai compromessi energia-potenza del diagramma Ragone. Le batterie a flusso possono anche utilizzare materiali attivi meno tossici, più economici, come il bromo acquoso, lo zinco, il ferro, e i chinoni che possono portare a costi energetici e di un ordine di grandezza inferiori anche alle migliori batterie agli ioni di litio. Anche varie tecnologie di batterie a flusso non acquoso stanno avanzando e diminuendo i costi.

Un'altra considerazione è il valore del riciclaggio delle batterie EOL, poiché l'industria manifatturiera delle celle cerca di ridurre i costi incorporando materie prime meno costose o utilizzandone meno, il valore dei materiali disponibili dopo il riciclaggio è ridotto, sostenendo una maggiore enfasi sul riutilizzo rispetto al riciclaggio. Ad esempio, molte innovazioni sono in fase di sviluppo per ridurre la quantità di cobalto utilizzato, attualmente l'elemento più costoso utilizzato. Sebbene il riciclaggio creerà indubbiamente valore attraverso la rivendita dei materiali estratti, l'economia di questo è ancora da svolgere, così come le dinamiche tra riutilizzo e riciclaggio.

Quante batterie usate potrebbero diventare riutilizzabili?

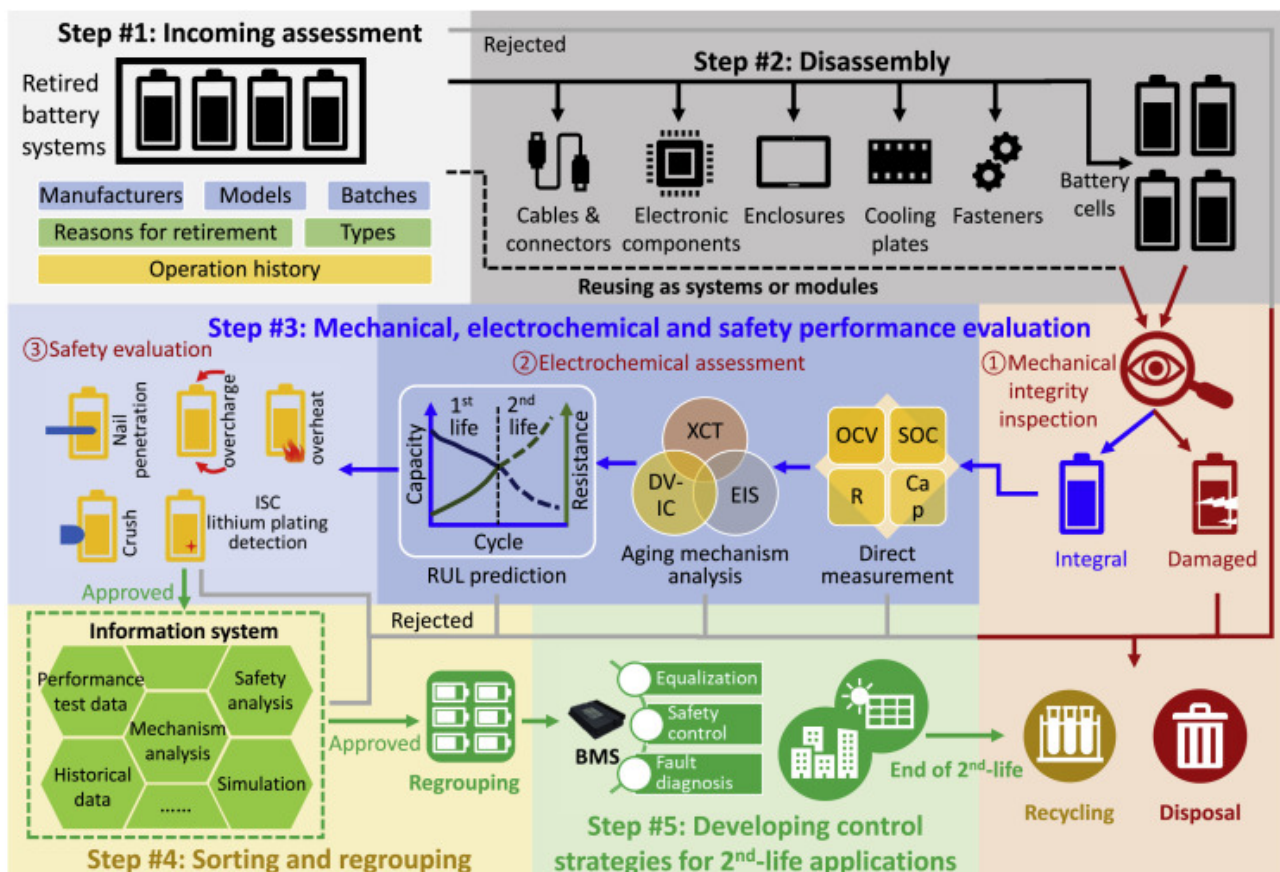
Il lavoro leader in questo settore, di McKinsey & Co., mette la fornitura globale prevista di batterie riutilizzabili a 1 GWh nel 2020, salendo a 15 GWh entro il 2025 e, a seconda di determinate condizioni, 112-227 GWh entro il 2030. Questi sono ovviamente grandi numeri e delineano perché c'è un tale slancio per capire come riutilizzare queste batterie in modo economicamente vantaggioso, perché, il rovescio della medaglia, questo presenta un enorme spreco di risorse se smaltito o non ampiamente riciclato. Nello stesso periodo, la domanda di stoccaggio di energia agli ioni di litio su scala di rete dovrebbe crescere da 7 GWh (2020) a 92 GWh (2025) a 183 GWh (2030). Quindi, in uno scenario realistico, le batterie EV di seconda vita potrebbero avere una capacità sufficiente per fornire ovunque dal 60% al 100% della domanda di batterie agli ioni di litio su scala di rete nel 2030. L'opportunità è enorme perché i mercati primari per i veicoli elettrici in Cina, negli Stati Uniti e nell'Unione Europea coincidono con i luoghi in cui si prevede che la domanda di stoccaggio su scala di rete sarà maggiore.

### **3. TECNICHE PER IL RICICLAGGIO DELLE BATTERIE**

#### **3.1 PROCEDURA TECNICA DELLE APPLICAZIONI DI RICICLAGGIO**

Ancora una tecnologia emergente, gli standard per le applicazioni di riciclaggio delle batterie EV ritirate sono limitati. Uno dei pochi standard è stato pubblicato da Underwriters Laboratories (UL). Il breve documento di 35 pagine fornisce una procedura generale delle operazioni di sicurezza e dei test delle prestazioni su pacchi batteria, moduli e celle ritirati, ma non è in grado di dettagliare i passaggi e le specifiche. Nelle applicazioni del mondo reale, il fattore di forma, il design e la chimica dei moduli e delle celle esistenti spesso variano notevolmente l'uno dall'altro, rendendo impossibile lo sviluppo di una procedura tecnica unificata. Inoltre, le informazioni sulle procedure tecniche dettagliate utilizzate di solito non sono disponibili nella letteratura aperta, ad eccezione di Schneider et al., che hanno riportato la procedura per rinnovare piccole batterie cilindriche NiMH per telefoni cellulari; Zhao, che ha condiviso le esperienze di successo di alcune applicazioni orientate alla rete di batterie agli ioni di litio EV in Cina in una procedura tecnica molto completa; e Chung,

che ha eseguito la procedura descritta in UL 1974 su una batteria di riutilizzo LiFePO 4 (LFP). Sulla base delle informazioni raccolte da tali studi, una procedura esemplare per le applicazioni di seconda vita è riassunta nella figura seguente. Vengono illustrati cinque passaggi principali: (1) valutazione del sistema di batterie ritirato sulla base di informazioni storiche, (2) smontaggio di pacchi batteria o moduli ritirati, (3) valutazione delle prestazioni della batteria (meccanica, elettrochimica e di sicurezza), (4) smistamento e raggruppamento e (5) sviluppo di strategie di controllo e gestione per applicazioni di seconda vita. Vale la pena notare che più cicli di ispezioni e valutazioni vengono solitamente eseguiti nella realtà, alcuni a livello di modulo e alcuni a livello di cella. Nel complesso, la fattibilità tecnica delle applicazioni di seconda vita delle batterie EV ritirate dipende in gran parte dal fatto che questi passaggi possano essere eseguiti in modo efficace ed efficiente. Nelle seguenti sottosezioni, introdurremo i dettagli di ogni passaggio e identificheremo gli attuali problemi. Le tecnologie chiave che hanno il potenziale per eliminare i problemi saranno identificate nella sezione “tecnologie chiave”.



### 3.2 VALUTAZIONE IN ENTRATA DEL SISTEMA DI BATTERIE RITIRATO SULLA BASE DI INFORMAZIONI STORICHE

La valutazione in entrata del sistema di batterie ritirato è di solito il primo passo per il secondo utilizzo delle batterie EV. Quando vengono spediti alla società di riutilizzo, devono essere registrate le informazioni storiche dei sistemi di batterie ritirati, inclusi produttori, modelli, lotti e date di produzione, tipi di batterie (capacità nominali, tensione nominale, chimica, ecc.), cronologia operativa e motivi del pensionamento (raggiungimento dell'EOL, danni, problemi di sicurezza, ecc.). Le società di riutilizzo valutano il valore di recupero del sistema di batterie ritirato dalle informazioni di cui sopra e decidono se riutilizzare le batterie a livello di confezione, modulo o cella; riciclare le materie prime o lo smaltimento. Le sfide nella valutazione del sistema di batterie ritirato variano a seconda del ruolo dell'azienda responsabile dell'applicazione di seconda vita. Se i costruttori di veicoli elettrici agiscono in qualità di società di riutilizzo, possono disporre di una grande quantità di informazioni sulla storia di funzionamento della batteria (come il numero di cicli equivalenti completi e il record di manutenzione) e sullo stato attuale effettivo della batteria (capacità, resistenza interna, consistenza, ecc.) e possono quindi effettuare una valutazione appropriata dei sistemi di batterie. I produttori di batterie possono avere maggiori informazioni sulle modalità di degrado delle batterie ritirate e, quindi, avere i vantaggi nel prevedere le prestazioni future delle batterie di seconda vita in base ai loro enormi database sui test sulle batterie. Tuttavia, quando una terza parte (come un rivenditore) agisce come società di riutilizzo, esistono difficoltà nel valutare con precisione i valori di recupero dei sistemi di batterie che provengono da diversi produttori e vanno in pensione con diverse capacità effettive, resistenze interne e storie di degrado. Gli approcci basati sui dati, ovvero la stima e la diagnosi degli stati basati sui dati delle batterie ritirate in base alla durata del primo ciclo hanno il potenziale per aiutare a determinare con precisione il valore di recupero delle batterie usate, bypassando i costosi test fisici aggiuntivi. Tuttavia, a causa della scarsità di dati affidabili, lo smontaggio dei pacchi batteria e i test di serie sulle batterie ritirate sono ancora necessari per un'azienda terza per valutare i valori di recupero dei sistemi di batterie e prendere una decisione appropriata di conseguenza.

### 3.3 SMONTAGGIO DI PACCHI BATTERIA O MODULI RITIRATI ALLE CELLE

L'inevitabile fase di smontaggio dipende dal livello al quale le batterie verranno riutilizzate. Nel caso esemplare mostrato nella figura precedente, l'intero modulo batteria viene demolito e si ottengono singole celle della batteria. A tale scopo, è necessario eseguire più passaggi in una sequenza adeguata per rimuovere i componenti e gli elementi di fissaggio. Tuttavia, in più situazioni, il modulo batteria non è progettato per

essere staccabile o la saldatura viene utilizzata per assemblare le celle della batteria. Di conseguenza, i giunti (ad esempio, colla e saldatura) del guscio esterno del pacco e del modulo devono essere forzati ad aprirsi nei punti più fragili, quindi il circuito di controllo e il circuito di accoppiamento devono essere rimossi. Smontare completamente i moduli batteria alle celle è, quindi, costoso e difficile, e abbattere il livello del modulo batteria e riutilizzare direttamente i moduli (o i pacchetti) ritirati è attualmente preferibile. A questo livello, la riparazione, la rigenerazione, la ristrutturazione e il riutilizzo sono le tecnologie chiave per costruire una "microgrid".

Come già sottolineato, i moduli batteria al termine dell'applicazione di seconda vita dovrebbero finalmente essere riciclati per recuperare le costose materie prime. A quel tempo, i moduli devono essere abbattuti a livello di cella, quindi la fattibilità tecnologica di questo passaggio è di grande importanza, indipendentemente dal livello a cui vengono considerate le applicazioni di seconda vita. Di seguito ci concentreremo sullo smontaggio a livello di cella.

La più grande sfida della fase di smontaggio risiede nel gran numero di progetti di pacchi batteria sul mercato che variano in termini di dimensioni, chimica degli elettrodi e fattori di forma (sacchetto, prismatico e cilindrico). Si prevede che entro il 2025 esisteranno fino a 250 nuovi modelli EV dotati di varie batterie di oltre 15 produttori. I ricercatori suggeriscono che l'industria attualmente immatura del riciclaggio e del riutilizzo delle batterie EV potrebbe imparare dai successi del riciclaggio di altri prodotti dipendenti dalle batterie (e delle loro batterie), come i telefoni cellulari, il cui mercato ha visto una variabilità ancora maggiore nei progetti. A differenza di un pacchetto di telefoni cellulari, un pacchetto EV è un sistema più complesso con un numero maggiore di componenti e strutture e la procedura di smontaggio richiede inevitabilmente più manodopera. La standardizzazione dei progetti dei pacchi batteria EV è, quindi, molto importante, in modo tale che i produttori possano pianificare in anticipo le applicazioni di seconda vita all'inizio della fase di progettazione.

La seconda sfida della fase di smontaggio è che la tecnologia attuale è altamente assistita dall'uomo ed è, di conseguenza, molto costosa. Il costo della sola fase di smontaggio, quindi, è già più della metà del prezzo di una nuova confezione. Considerando che un costo aggiuntivo significativo deriva dall'hardware delle batterie di seconda vita, come i BMS, la tecnologia di smontaggio deve essere migliorata per le applicazioni di seconda vita per competere con le nuove batterie.

### 3.4 VALUTAZIONE DELLE PRESTAZIONI MECCANICHE, ELETTROCHIMICHE E DI SICUREZZA

Tutti i passaggi dopo lo smontaggio sono solitamente indicati come "screening, ordinamento e classificazione". Lo scopo generale di questi passaggi è quello di escludere le celle che non possono soddisfare i requisiti delle applicazioni di seconda vita e raggruppare le batterie con un livello vicino di degradazione e

prestazioni elettrochimiche simili . Da un punto di vista scientifico, non esiste un confine chiaro tra questi passaggi perché di solito condividono lo stesso database, come la capacità e la resistenza interna. Tuttavia, una procedura pratica e industriale divide sempre chiaramente i passaggi, quindi separatamente i passaggi principali. Si noti che questi passaggi sono solo per il riutilizzo a livello di cella. Se l'applicazione di riutilizzo è a livello di modulo o di confezione, la riparazione, la rigenerazione, il ricondizionamento e il riutilizzo sono i passaggi chiave.

### 3.5 VALUTAZIONE DELL'INTEGRITÀ MECCANICA

Il primo screening è solitamente la valutazione dell'integrità meccanica di ogni singola cellula. Il compito principale è identificare qualsiasi rischio derivante dall'aspetto della cella, ad esempio perdite o danni. Questi problemi di integrità meccanica possono portare a gravi problemi di sicurezza, come cortocircuiti interni (ISC), fuga termica e persino incendi ed esplosioni. Perché la sicurezza è sempre la prima priorità sia nelle applicazioni di seconda vita che prima, durante la procedura di valutazione, screening e ristrutturazione, attualmente, è comune smaltire celle con evidente deformazione meccanica. Con questo standard di tolleranza zero arriva una bassa efficienza e un enorme spreco di energia e materie prime. Il modo migliore per vincere la paura del danno meccanico è capire i meccanismi dietro di esso. Uno dei principali effetti di una grande deformazione che può portare a un ISC è la frattura del separatore e il successivo contatto tra gli elettrodi o i collettori di corrente. Una piccola deformazione che non è sufficiente a fratturare il separatore può causare cambiamenti significativi nelle prestazioni della batteria, come capacità e impedenza. La procedura di calandratura durante la produzione è un esempio tipico. Tuttavia, per quanto ne sappiamo, se e come le batterie ritirate, in particolare con piccole deformazioni durante la scarica di carica, siano soggette a incendio ed esplosione non sono ancora chiare e necessitano di ulteriori indagini sistematiche.

Un'altra sfida di questa valutazione dell'integrità meccanica è la mancanza di tecniche di esame efficienti e affidabili. Attualmente, i lavoratori umani sono impiegati per fare un'ispezione visiva delle cellule, che non è solo costosa e inaffidabile, ma anche potenzialmente dannosa per i lavoratori. La chiave per superare questo problema è fare pieno uso delle tecniche sperimentali avanzate senza contatto come gli approcci digitali basati su immagini, le tecniche basate sui raggi X, e gli strumenti acustici. Tali tecniche saranno approfondite nelle sottosezioni che seguono.

### 3.6 VALUTAZIONE DELLE PRESTAZIONI ELETTROCHIMICHE

Le celle della batteria che hanno superato la valutazione dell'integrità meccanica vengono quindi ispezionate sulla base di diverse misurazioni dirette che possono essere eseguite in breve tempo. Le quantità tipiche che vengono spesso ispezionate includono tensione a circuito aperto (OCV), resistenza interna, capacità e temperatura. Le batterie vengono quindi schermate in base a determinati criteri preimpostati dall'ispettore. Questi criteri dipendono fortemente dal tipo e dalla chimica dei materiali della cella della batteria, nonché dalle esigenze delle applicazioni di seconda vita. Tra queste quantità, l'OCV è forse la più comoda da misurare ma trasmette informazioni piuttosto importanti. Pertanto, l'ispezione della tensione viene solitamente eseguita più volte durante una procedura pratica di smontaggio e valutazione, sia a livello di cella che a livello di modulo. Le ispezioni della resistenza interna e della capacità delle celle richiedono ulteriori test e i test di capacità sono di solito più lunghi di tutti gli altri test. Altre misurazioni, includono il controllo dei controlli BMS e dei componenti di protezione; il monitoraggio della tensione di temperatura e della corrente durante un test del ciclo di scarica / carica, nonché i test di autoscarica, come suggerito dallo standard UL 1974.

Oltre all'ispezione basata sulla misurazione diretta, è necessaria anche una caratterizzazione completa del degrado della batteria per stimare la vita utile residua (RUL) e il SOH delle batterie ritirate. La stima della batteria RUL e SOH si basa fortemente su una comprensione globale dei meccanismi di degradazione (DM). La degradazione della batteria può essere indotta sia da reazioni collaterali chimiche (formazione di interfase elettrolitica solida [SEI], decomposizione elettrolitica, placcatura al litio e formazione di dendrite, ecc.) sia da cambiamenti strutturali fisici (fessurazione delle particelle, frammentazione e delaminazione, ecc.). Questi meccanismi chimici e fisici comporteranno tre principali modalità di degradazione: la perdita di scorte di litio (LLI), la perdita di materiale attivo (LAM) e l'aumento dell'impedenza; tutti fattori che alla fine portano alla perdita di capacità e potenza. Per le batterie EV in servizio che funzionano in varie condizioni di lavoro, alcuni fattori chiave, tra cui la temperatura di lavoro, la velocità di scarica, la profondità di carica e la pressione di assemblaggio, influenzeranno in gran parte il comportamento di degradazione. Inoltre, i meccanismi di solito interagiscono tra loro e contemporaneamente contribuiscono al degrado globale. È ancora difficile identificare i meccanismi più importanti e quantificare i loro contributi.

Sono stati proposti vari metodi prognostici per caratterizzare il meccanismo di degradazione della batteria e possono generalmente essere classificati in tre categorie: post-mortem basato sull'esame, basato sulla curva di carica-scarica e spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS) e modello di circuito equivalente (ECM) basato. Nella prima categoria, le tecniche convenzionali basate sullo smontaggio non sono chiaramente adatte per la valutazione della batteria di seconda vita, quindi l'utilizzo della tomografia computerizzata a raggi X non distruttiva (XCT) e delle tecniche di diffusione dei neutroni è diventato più popolare per identificare e quantificare i cambiamenti fisici e chimici. In due recenti studi, il neutrone correlativo e XCT con una tecnica

di srotolamento virtuale è stato sviluppato da Ziesche et al. per tenere traccia dei processi di intercalazione del litio e di degradazione degli elettrodi e la tecnica di tomografia a contrasto di fase a raggi X che è in grado di sondare migliaia di particelle attive contemporaneamente, per analizzare statisticamente l'uso e lo sbiadimento di particelle di materiale attivo. Un tipico esempio della seconda categoria è l'analisi della tensione differenziale e della capacità incrementale (DV-IC), una tecnica che viene ampiamente applicata per quantificare il degrado della batteria. La terza categoria, autoesplicativa, si basa sui risultati dei test EIS. Non esiste un confine chiaro tra queste due categorie e spesso vengono utilizzate insieme in applicazioni reali e ci si aspetta che si convalidino a vicenda. Per entrambe queste due categorie, il processo chiave è quello di correlare la risposta elettrica misurata con i cambiamenti chimici e fisici interni. Vari approcci per l'interpretazione dei dati di test possono essere classificati in tre gruppi: interpretazioni basate su modelli, basate sui dati e ibride, in termini di algoritmi. Gli approcci basati su modelli richiedono un modello accurato, basato sulla fisica (PB), elettrochimico, ECM o empirico della procedura di degradazione della batteria; gli approcci basati sui dati impiegano teorie di scienza dei dati per la previsione e un approccio ibrido è una combinazione degli altri due. Per l'eventuale applicazione nelle batterie di seconda vita, un requisito supplementare è che il calcolo sia efficiente in termini di tempo e facilmente automatizzato. Un trattamento promettente è l'implementazione degli algoritmi in una tabella pre-programmata in cui la previsione è una funzione unica di tutte le variabili in modo tale che, durante l'applicazione pratica, è necessaria solo una procedura di ricerca rapida. Gli approcci data-driven mostrano particolari vantaggi in questo aspetto perché il tempo di funzionamento del modello può essere ridotto in modo significativo anche se è necessario un lungo tempo di addestramento. Vale anche la pena notare che oltre alla valutazione SOH e alla prognostica RUL, vengono spesso esaminati alcuni altri indicatori, tra cui lo stato di funzione (SOF), lo stato di carica (SOC) e lo stato di potenza (SOP).

Oltre alla fonte di dati per i test delle prestazioni, stimare con precisione la RUL delle batterie ritirate richiede un'ulteriore comprensione delle tendenze di degrado delle batterie. Ci sono diverse pubblicazioni che dimostrano che le batterie EV subirebbero un cambiamento nel meccanismo di invecchiamento dominante. I dati storici della durata della batteria sui veicoli elettrici possono essere estremamente utili nella valutazione delle prestazioni della batteria. Zhao ha elaborato alcuni criteri di screening rapido basati sul numero di volte in cui la cella della batteria subisce sovraccarico, funzionamento a temperature estreme, durata di servizio e numero totale di cicli di carica-scarica. Tali criteri possono aiutare a schermare rapidamente le celle della batteria inutilizzabili, se affidabili e i valori di cutoff sono noti e non troppo conservativi. Inoltre, i dati storici sulla durata di servizio possono essere utilizzati anche per stimare il RUL delle batterie in base ad alcuni modelli e algoritmi menzionati nel paragrafo precedente. Le correlazioni tra i dati del primo ciclo di vita e il modello di degradazione della batteria di seconda durata richiedono ulteriori indagini.

### 3.7 VALUTAZIONE DELLA SICUREZZA

La sicurezza è un'altra preoccupazione cruciale per il secondo utilizzo delle batterie ritirate, specialmente se applicate in ESA stazionari. Negli ultimi anni, grande attenzione pubblica è stata attirata sulla sicurezza antincendio delle batterie ESS a causa di 23 incendi in Corea del Sud, un'esplosione avvenuta in Arizona negli Stati Uniti, un incendio di una centrale elettrica che ha ucciso due vigili del fuoco a Pechino, così come più recentemente un incendio di Tesla Megapack presso il sito vittoriano di Big Battery in Australia. Gli organismi di regolamentazione, come la National Fire Protection Association (NFPA) degli Stati Uniti, hanno ora un ruolo di primo piano e hanno emesso una serie di codici e standard che si rivolgono all'ESS. Tali incidenti non solo sono dannosi per gli utenti degli ERS, ma sono già diventati un ostacolo fondamentale per impedire ai potenziali costruttori OEM di sviluppare programmi di batterie di seconda vita a causa del rischio di responsabilità aggiuntiva. Come la maggior parte dei prodotti commercializzati, le celle della batteria hanno una serie di condizioni in cui è garantito il loro funzionamento sicuro, noto come il concetto di "involucro di sicurezza". L'industria automobilistica ha cercato e calibrato tale involucro e ha sviluppato, tra gli altri, diversi standard di sicurezza come SAE J2464 e UL 2580.114. Rispetto alle batterie agli ioni di litio fresche che hanno superato tutti gli standard di sicurezza, le batterie ritirate potrebbero soffrire di rischi per la sicurezza più gravi dopo operazioni a lungo termine a causa di potenziali abusi minori all'interno delle batterie, come ISC locali, generazione di gas, placcatura al litio, ecc. Secondo gli studi fatti, i cambiamenti nelle prestazioni di sicurezza della batteria durante il processo di invecchiamento dipendono fortemente dalla storia e dai meccanismi di degradazione. Le batterie degradate in caso di stoccaggio/ciclo ad alta temperatura mostrerebbero una migliore stabilità termica a causa dell'ispessimento del film SEI, mentre quelle degradate a bassa temperatura soffrono di drammaticità deterioramento della stabilità termica. Ren et al. hanno confrontato i cambiamenti nei comportamenti di runaway termico della batteria in diverse condizioni di invecchiamento e hanno scoperto che la placcatura al litio era la ragione principale del deterioramento delle prestazioni termiche della batteria dopo l'invecchiamento. Tuttavia, poiché le batterie ritirate di solito sperimentano processi e meccanismi di degradazione complessi, una valutazione accurata delle prestazioni di sicurezza delle batterie ritirate è ancora impegnativa. I test di sicurezza convenzionali, come i test di abuso termico, elettrico e meccanico, sono ancora utili nella valutazione della sicurezza per le batterie ritirate. Dovrebbero essere sviluppati test o algoritmi specializzati per rilevare difetti minori all'interno delle batterie ritirate (come ISC e placcatura al litio). Il campionamento è un'altra sfida quando si eseguono test di sicurezza su batterie ritirate. Poiché i sistemi di batterie ritirati di solito presentano evidenti incoerenze, i test di sicurezza dovrebbero essere eseguiti su quelle batterie con stabilità inferiore, piuttosto che in modo casuale. Algoritmi di campionamento appropriati basati su dati storici e risultati dei test elettrochimici possono aiutare a selezionare batterie adeguate per i test di sicurezza e risparmiare tempo e risorse per i test.

### 3.8 ORDINAMENTO E RAGGRUPPAMENTO

Con i dati dei test di valutazione, è ora possibile ordinare e raggruppare le batterie in base alle loro prestazioni. Il compito principale è quello di ridurre le variazioni da cella a cella (e da modulo a modulo, se riutilizzate a livello di modulo), che sono dannose per la durata della batteria. Nell'attuale industria manifatturiera delle batterie, lo smistamento è un passo necessario per le nuove batterie. Dopo una lunga e dura durata nel settore automobilistico in luoghi diversi con diverse condizioni di raffreddamento, le batterie ritirate hanno variazioni significativamente maggiori sia negli aspetti termodinamici che cinetici e, pertanto, lo smistamento diventa più importante prima delle loro applicazioni di seconda vita. La prima sfida in questa procedura è la scelta di descrittori o indicatori appropriati, che dipende fortemente dal fattore di forma e dalla chimica delle batterie e dalle esigenze di applicazione di seconda vita. Gli indicatori ampiamente utilizzati includono SOH; SOC; la tensione della scarica dell'impulso; caratteristiche della curva IC, come i suoi picchi; Parametri di montaggio ECM, come la resistenza al trasferimento di carica e il coefficiente di diffusione agli ioni di litio; e il comportamento termico. La seconda sfida è trovare un algoritmo di smistamento efficace ed efficiente. Come accennato, il degrado della batteria è una combinazione complessa di vari meccanismi ed è, quindi, una funzione matematica degli indicatori corrispondenti che hanno una dimensione così elevata che è impossibile dare un'espressione esplicita di tale funzione. Esistono due tipi di algoritmi esistenti utilizzati: o perseguendo la semplicità e l'alta efficienza, o tentando di risolvere il problema ad alta dimensione con strumenti statistici potenti, ma computazionalmente costosi. Un esempio del primo è un semplice criterio suggerito da An et al. sulla base del tasso di caduta dell'OCV definito al calo OCV entro 48 ore, secondo lo studio di confronto degli autori basato su modelli ECM. Quest'ultimo si sta rapidamente sviluppando con l'area in forte espansione dell'apprendimento automatico (ML). Questo sarà discusso nella sezione "Tecnologie chiave", come tecnologia chiave che potrebbe potenzialmente stimolare l'industria delle batterie di seconda vita.

### 3.9 STRATEGIE DI CONTROLLO E GESTIONE PER APPLICAZIONI DI SECONDA VITA

Sono necessarie strategie specifiche di controllo e gestione dell'energia per affrontare le capacità di bassa energia e potenza, le grandi incoerenze e i potenziali problemi di sicurezza quando si integrano batterie ritirate da diversi veicoli elettrici in un unico ESS stazionario. Prima di tutto, poiché le batterie ritirate differiscono dalle batterie nuove in termini di energia e capacità di potenza, sono necessarie un dimensionamento ottimale della batteria e strategie di controllo appropriate per attenuare la potenza erogata, evitare sovraccarichi e prolungare la durata del ciclo dei sistemi di batterie ritirati. La seconda sfida per le batterie di seconda vita sono le grandi incongruenze cella-cella e modulo-modulo. Gli algoritmi di ordinamento e raggruppamento si basano solitamente sulle stime dello stato attuale, quindi possono aiutare a ridurre l'incoerenza all'inizio delle

applicazioni di seconda vita, mentre le incongruenze di ingrandimento durante le operazioni future devono essere risolte da adeguate strategie di equalizzazione. Le strategie di equalizzazione attiva in grado di ridurre rapidamente le incoerenze da cella a cella saranno utili nei sistemi di batterie di seconda vita. La gestione della sicurezza è la terza sfida. Oltre alle ispezioni di tensione, corrente, temperatura e controllo in BMS, per le batterie ritirate sono necessari anche algoritmi avanzati di diagnosi dei guasti per il rilevamento rapido di ISC, placcatura al litio, generazione di gas, ecc. Sono stati sviluppati diversi metodi di diagnosi dei guasti per i sistemi di batterie EV, ma la loro efficacia nei sistemi di batterie ritirati richiede un'ulteriore convalida, soprattutto considerando le incongruenze. I sensori di gas, come i composti organici volatili (COV) e i sensori H<sub>2</sub>, sono stati applicati anche per gli avvisi di sicurezza nei sistemi di batterie stazionarie e hanno mostrato buone prestazioni. Per ottenere una migliore gestione della sicurezza per i sistemi di batterie ritirati, gli algoritmi basati su più sensori che combinano le informazioni provenienti da sensori di tensione, corrente, temperatura e gas saranno soluzioni promettenti.

In questa sezione, abbiamo dettagliato l'intera procedura di smontaggio-ispezione-screening-selezione per batterie di seconda vita con particolare attenzione ai processi di screening e smistamento. Le sfide sono state identificate per ogni singola fase di questa procedura, che sono brevemente riassunte qui per la comodità dei lettori interessati:

(1) **Costose operazioni assistite dall'uomo.** Questo problema esiste in quasi tutte le fasi, dallo smontaggio alle ispezioni, allo screening e allo smistamento. Secondo i nostri calcoli di cui sopra, l'automazione deve essere realizzata prima dell'industrializzazione su larga scala.

(2) **Mancanza di indicatori e modelli standardizzati.** Ciò ostacola in particolare la fase di ispezione dell'integrità meccanica e la fase di smistamento. La standardizzazione si basa fortemente su una comprensione fondamentale dei meccanismi elettrochimici e meccanici del degrado della batteria e delle questioni relative alla sicurezza. È anche influenzato dalle specifiche delle batterie, come il fattore di forma, la chimica del catodo, la scelta dell'anodo, ecc.

(3) **Assenza di algoritmi ad alta efficienza.** La batteria è un tipico sistema complesso e ingegnerizzato che coinvolge materiali in più fasi e più scale e le sue prestazioni sono regolate da più leggi fisiche. Gli strumenti computazionali tradizionali hanno comunemente capacità limitate di gestire tali sistemi che hanno un numero scoraggiante di variabili e libertà. Gli algoritmi avanzati ad alta efficienza basati sulla scienza dei dati sono promettenti e saranno esaminati brevemente nella sezione “Tecnologie chiave” seguito.

## 4. TECNOLOGIE CHIAVE

### 4.1 SMONTAGGIO E ISPEZIONE AUTOMATICI DELLA BATTERIA

L'automazione delle fasi di smontaggio e ispezione ha il consenso dell'industria sia per il riciclaggio che per il riutilizzo delle batterie EV ritirate, mentre il riutilizzo, in una certa misura, richiede una procedura più sofisticata perché la procedura deve essere non distruttiva. Alcuni prototipi per lo smontaggio robotizzato di sistemi di batterie EV sono stati sviluppati negli ultimi 5 anni, ma la maggior parte di essi non sono stati incorporati con ispezioni (meccaniche ed elettrochimiche), che richiedono un livello più elevato di cognizione del robot e una procedura di ispezione completamente standardizzata, che attualmente non è disponibile. I progressi sugli algoritmi di rilevamento degli oggetti basati su immagini e sull'intelligenza robotica possono potenzialmente far luce su questa automazione. In una recente pubblicazione che ha suscitato un interesse diffuso da parte del pubblico, un "chimico robotico mobile", guidato da un algoritmo di ricerca bayesiano in batch, ha operato autonomamente per più di 8 giorni, eseguendo 688 esperimenti all'interno di uno spazio sperimentale a 10 variabili per selezionare con successo componenti benefici e deselezionare quelli negativi. Per quanto promettente ed eccitante, una tale tecnica ha ancora molta strada da fare prima della sua potenziale applicazione nell'ispezione, nello screening e nello smistamento delle batterie, perché le sfide del mondo reale coinvolgono un numero significativamente maggiore di variabili e obiettivi multipli. Inoltre, controllare i costi di una tale linea di smontaggio automatico della batteria è un'altra sfida. Una stima del costo effettuata da Kampker nel 2016 si è rivelata essere di € 19,44 / kWh (~ \$ 23), che è molto alto rispetto al beneficio stimato di € 40 / kWh (~ \$ 47). Un'efficace pianificazione dello smontaggio può essere utile per ridurre i costi.

### 4.2 SCREENING E SMISTAMENTO RAPIDI

Come sistematicamente introdotto nelle sezioni precedenti, esiste un chiaro compromesso tra l'accuratezza e l'efficienza degli approcci di screening e smistamento. Gli algoritmi veloci esistenti si basano solitamente su un piccolo numero di indicatori che possono essere misurati o ispezionati direttamente e l'accuratezza dipende, quindi, dalla scelta degli indicatori. La tendenza attuale è quella di utilizzare algoritmi statistici avanzati per analizzare in modo completo i grandi dati di valutazione delle prestazioni della batteria che coprono l'adattamento del modello di dati EIS, dati IC e dati storici sulla durata di servizio. Lai et al. hanno costruito una rete neurale per lo screening di 5.000 celle con profili di tensione e capacità e i risultati hanno mostrato un'efficienza più di cinque volte maggiore rispetto a un approccio tradizionale basato sulla scarica completa della carica. Zhou et al. hanno addestrato un algoritmo vettoriale-macchina di supporto e hanno esaminato 240 celle con una precisione del 96,8% secondo le curve IC. Tuttavia, va sottolineato che gli algoritmi ML non

sono necessariamente più efficienti degli algoritmi tradizionali quando si tiene conto del tempo di preparazione dei dati e di addestramento del modello. Il successo degli studi di cui sopra dovrebbe essere in gran parte attribuito a un miglioramento dei criteri di ordinamento, come l'analisi dei picchi delle curve IC in Zhou et al. Per mettere anche questi progressi in prospettiva, Nissan, Sumitomo e 4R hanno la capacità di analizzare tutti i 48 moduli contenuti in ogni pacco batterie Leaf in 4 ore, elaborando 2.250 pacchi / anno.

#### 4.3 TEST NON DISTRUTTIVI DI BATTERIE CON ONDE ACUSTICHE

La determinazione del SOH delle batterie viene in genere effettuata analizzando i cambiamenti nelle relazioni corrente-tensione e la dissolvenza della capacità su molti cicli, il che rappresenta una sfida perché queste sono proprietà medie dell'intera cella e non forniscono molte informazioni su specifici meccanismi di degradazione al lavoro. Le misurazioni non distruttive con raggi X o neutroni tridimensionali (3D) e quadridimensionali (4D) sono utili ma non sono pratiche per un uso industriale diffuso, a meno che non si possano apportare miglioramenti rivoluzionari per aumentare l'efficienza temporale e ridurre i costi. In alternativa, i test acustici non distruttivi sono una tecnologia che è stata utilizzata per decenni per monitorare la corrosione, la fessurazione e la fatica in strutture in calcestruzzo e acciaio, come edifici e ponti, e per ascoltare i difetti nei metalli e nelle saldature. I test acustici non distruttivi sono stati applicati solo di recente per studiare i processi elettrochimici che si verificano nelle batterie e hanno il potenziale per generare un flusso di dati economico e scalabile per integrare le curve di tensione.

Le emissioni acustiche (AE) sono una tecnica di misurazione passiva che prevede l'utilizzo di un sensore piezoelettrico per misurare piccoli rilasci di energia che provengono dalla batteria. Tali emissioni sono della scala degli attojoule e sono generate da processi elettrochimici, come corrosione, gassificazione e formazione di SEI così come le fratture nel materiale attivo. Le forme d'onda acustiche raccolte con la tecnica sono caratterizzate in termini di proprietà come ampiezza, durata, tempo di salita e frequenza, e possono essere correlate con i dati di corrente / tensione e utilizzate per confrontare le impronte acustiche di diversi materiali attivi, elettroliti e progetti di celle e possono anche essere utilizzate per identificare i meccanismi di degradazione. Recenti progressi sono stati fatti utilizzando gli eventi avversi per prevedere la vita utile rimanente durante i test di invecchiamento accelerato.

Il tempo di volo acustico (TOF) è una tecnica di misurazione attiva in cui un'onda acustica generata da un trasduttore interagisce con una batteria e i segnali trasmessi / riflessi vengono misurati da un ricevitore. La variazione di ampiezza e l'ora di arrivo al ricevitore vengono utilizzate per misurare la velocità del suono nella batteria, che è principalmente una funzione dello spessore, della densità, dei moduli elastici e della temperatura dei materiali della batteria. Quando una batteria viene riciclata, TOF rileva la densità e i cambiamenti dei moduli elastici all'anodo e al catodo derivanti dall'inserimento di ioni. A causa della complessa struttura

stratificata delle batterie, i dati TOF grezzi sono unici per ogni cella. Tuttavia, i cambiamenti nel TOF di una cella durante il ciclo e su più cicli sono stati utilizzati per stimare lo stato di carica, monitorare le batterie durante il ciclo, studiare i primi cicli di rodaggio, risolvere l'eterogeneità spaziale e identificare l'insorgenza della placcatura al litio.

Sembra difficile che AE o TOF possano essere incorporati a bordo dei veicoli elettrici a causa del peso, dei costi e della loro sensibilità al rumore ambientale, ma ci sono già alcuni tentativi industriali di realizzarli (ad esempio, Titan Advanced Energy Solutions, Feasible, ecc.). Sono tecnologie particolarmente promettenti per il monitoraggio dei cicli di formazione iniziali, per valutare il SOH delle batterie usate per applicazioni di seconda vita e, forse, per studiare i danni indotti meccanicamente delle batterie. La sfida per l'adozione diffusa del monitoraggio acustico è la dimostrazione di test rapidi che valutano in modo affidabile il SOH di una batteria con una storia sconosciuta. Attualmente, la maggior parte della letteratura ha considerato singole batterie cicliche attraverso alcuni cicli in un ambiente di laboratorio, che non ha ancora affrontato le domande sulla ripetibilità. Ad esempio, sebbene AE possa identificare i processi elettrochimici che si verificano durante la formazione della batteria, deve ancora essere determinato se le batterie continuano a generare emissioni per tutta la loro vita. TOF ha il vantaggio di generare continuamente dati, sebbene possa richiedere misurazioni di riferimento per ogni cella per l'interpretazione. TOF potrebbe anche non essere in grado di rilevare importanti cambiamenti chimici perché è sensibile solo ai cambiamenti di densità e moduli negli elettrodi. Tuttavia, AE e TOF utilizzano entrambi hardware di sensori simile, quindi sembra fattibile che le due tecniche possano potenzialmente essere combinate per realizzare i vantaggi di entrambi.

#### 4.4 RECENTI PROGRESSI NELLE TECNICHE BASATE SU EIS E IC-DV

In un caso ideale, le batterie di seconda vita sarebbero ordinate non solo in base agli stati dei vari indicatori, ma anche più scientificamente seguendo il loro meccanismo di degradazione. Quest'ultimo richiede una ricerca completa basata su tecniche come EIS e IC-DV. Entrambe le tecniche sono attualmente metodi di laboratorio ad alta intensità di tempo ed è quasi impossibile applicarli in situazioni industriali fino a quando non si verificano scoperte. Decifrare i risultati EIS e IC-DV e correlare i parametri ECM e le curve IC di picco ai parametri fisici effettivi è un'altra potenziale strategia. Koleti et al. ha scoperto che la placcatura al litio cambia il profilo di impedenza alla frequenza di transizione a un intervallo di C-rate, fungendo da buon indicatore per la placcatura al litio senza un notevole sforzo computazionale. Harting et al. ha identificato la placcatura al litio in una batteria EV imponendo una perturbazione sinusoidale di piccola ampiezza per estendere la modellazione tradizionale EIS in modo che non fosse lineare. Infine, anche la prognostica basata sul primo principio è una strategia promettente. I lettori interessati sono indirizzati a Hu et al. per un esame completo.

L'EIS è stato uno strumento importante per la valutazione delle prestazioni della batteria. Questa tecnica è particolarmente vantaggiosa per valutare le prestazioni delle batterie EV ritirate a causa del suo esame non distruttivo, del basso costo e della convenienza da programmare e della diagnostica rapida e online del controllo qualità. Sebbene non si tratti di una nuova tecnologia, alcuni recenti progressi dovrebbero essere menzionati qui per potenziali applicazioni su batterie di seconda vita. La funzione principale di EIS è la modellazione del degrado della batteria monitorando il cambiamento di impedenza con numeri di ciclo crescenti in diverse condizioni operative. Di solito, gli ECM sono dotati dei dati misurati e lo stato di degradazione è, quindi, parametrizzato. Considerando l'elevata dimensionalità del problema di degradazione, l'attività di montaggio ECM richiederà molto tempo in una procedura pratica di smistamento; pertanto, due chiare tendenze possono essere osservate nella letteratura aperta. Uno è che gli approcci basati sui dati vengono utilizzati più ampiamente, inclusi vari algoritmi di ottimizzazione e ML. Una limitazione comune di tali approcci è che il modello sviluppato non può essere facilmente trasmesso tra sistemi di batterie con diverse sostanze chimiche, fattori di forma e progetti, e la generalizzazione dei modelli proposti deve essere attentamente valutata. Recenti sforzi compiuti da Effendy et al. e Zhang et al. sono, rispettivamente, mirati a superare questo problema teoricamente o statisticamente. L'altra tendenza delle tecniche basate su EIS è che viene sviluppato un numero crescente di software automatizzati di fitting e analisi ECM. Ad esempio, per far fronte alle batterie esauste su larga scala, Buteau e Dahn hanno sviluppato un regime di raccordo altamente automatizzato per l'elaborazione in batch di dati empirici per modelli EC utilizzando un modello inverso tramite una rete neurale artificiale per sostituire l'ipotesi iniziale ad alta intensità di lavoro.

#### 4.5 PROGNOSTICA BASATA SUI DATI

Come potente strumento che ha goduto di un'enorme quantità di ricerca e di esposizione ai social media, i metodi basati sui dati, in particolare il ML, sono già stati menzionati in quasi tutte le sezioni precedenti in questa prospettiva. A causa dei big data e delle caratteristiche di dimensioni elevate del problema prognostico RUL della batteria, un approccio basato sui dati è una scelta naturale. Con i metodi basati sui dati, ci si aspetta che i programmi ignorino le complesse teorie PB e prevedano il RUL direttamente dai dati. Oltre ai comuni metodi di elaborazione del segnale e di analisi statistica, i metodi ML hanno anche dimostrato di essere un potente strumento basato sui dati per prevedere la RUL. L'output dei modelli ML può essere la durata della batteria o gli indicatori di durata della vita (ad esempio, capacità, impedenza e SOH). Il compito impegnativo è trovare le funzionalità di input corrette. Severson et al. hanno previsto la durata della batteria con i primi 100 dati del ciclo di carica-scarica. Gli autori hanno preso nove diverse caratteristiche come input; il più importante dei quali si è rivelato essere la dissolvenza della capacità tra il 10 ° e il 100 ° ciclo. Invece di estrarre manualmente le funzionalità, un altro approccio consiste nell'alimentare direttamente i dati della cronologia

negli algoritmi ML. Ad esempio, Shen et al. ha sviluppato una rete neurale convoluzionale profonda che prende la sequenza temporale di dati di tensione e corrente come input e prevede la capacità. I metodi ML tradizionali richiedono una grande quantità di dati per addestrare il modello per garantire una buona precisione. Per superare questo, Zhang et al. hanno recentemente proposto reti neurali convoluzionali profonde con apprendimento d'insieme e apprendimento di trasferimento per stimare la capacità della batteria. Per prima cosa hanno pre-addestrato i modelli con un set di dati di grandi dimensioni noto, quindi hanno trasferito i modelli pre-appresi all'attività di destinazione con un set di dati relativamente piccolo. Un altro approccio promettente per superare la sfida delle dimensioni dei dati sono gli algoritmi ML informati dalla fisica che incorporano le equazioni differenziali alle derivate parziali PB negli algoritmi computazionali in modo che sia necessario un set di dati di piccole dimensioni per addestrare il modello, e la previsione può evitare errori non fisici. Ci sono ancora alcune applicazioni consolidate di algoritmi ML informati sulla fisica ancora nel campo della prognostica RUL. In due recenti articoli prospettici pubblicati dai team degli autori, vari modi di integrare algoritmi ML e teorie PB sono stati riassunti da diverse angolazioni. Finegan et al. ha dimostrato che le leggi fisiche potrebbero essere implementate nel set di dati, nei vincoli di addestramento e nella struttura degli algoritmi. Aykol et al. ha illustrato una mappa di cinque diverse strategie di integrazione per i modelli PB e ML per la previsione dello stato della batteria. Le tre strategie sequenziali includono (1) il modello ML apprende il residuo tra la previsione PB e il target sperimentale, (2) il modello PB genera dati analoghi agli esperimenti per ML da apprendere e (3) il modello ML apprende i parametri di input di un modello PB. Le due strategie ibride includono (1) la progettazione di una funzione di perdita guidata dalla fisica e/o un'architettura del modello e (2) la risoluzione dei PDE non lineari sottostanti per i modelli di batterie dinamiche. Esempi dettagliati di ciascuna strategia possono essere trovati nei due articoli sopra elencati.

## 5. TECNICA DI RICICLAGGIO AD ULTRASUONI

Le batterie agli ioni di litio (LIB) sono state ampiamente utilizzate nei dispositivi elettrici ed elettronici poiché le loro eccellenti caratteristiche, che portano a grandi quantità di LIB esaurite (Eftekhari, 2019; Ordoñez et al., 2016; Swain, 2017). Tuttavia, le batterie all'ossido di litio cobalto ( $\text{LiCoO}_2$ ) hanno presentato situazioni di carenza di risorse e inquinamento da metalli pesanti (Flexer et al., 2018; Sun et al., 2018), che sono stati ben studiati e discussi.

Dall'arricchimento dei metalli preziosi, i materiali catodici delle LIB esaurite sono stati per lo più studiati. In generale, la separazione dei materiali degli elettrodi era il passo inevitabile durante il processo di riciclaggio delle LIB esaurite. Considerando la composizione strutturale dei materiali catodici, la separazione dei fogli di alluminio e dei materiali attivi  $\text{LiCoO}_2$  è un passaggio critico durante il processo di riciclaggio. Ad esempio,

il trattamento meccanico (Tran et al., 2019; Wang et al., 2019b) hanno applicato la forza meccanica per schiacciare i materiali dell'elettrodo in polvere, che rappresentava bassa efficienza e consumo energetico. Il trattamento termico (Zhang et al., 2019a; Zhang et al., 2018a) generalmente rimuovono il legante organico che aderisce ai materiali dell'elettrodo mediante calcinazione ad alta temperatura. Tuttavia, il consumo di energia e l'inquinamento atmosferico sono stati innescati dal trattamento termico. Inoltre, metodi di dissoluzione e flottazione del solvente organico (He et al., 2017; Huang et al., 2016; Yu et al., 2018) presentano alcune limitazioni dell'inquinamento secondario e dei rifiuti di reagenti chimici (Chen et al., 2015).

Dopo essere stata separata, la polvere catodica esaurita dei LIB doveva essere raffinata ai fini della circolazione del materiale. A causa del valore del cobalto e del litio, le tecnologie di raffinazione per  $\text{LiCoO}_2$  hanno ricevuto un'ampia attenzione. Pirometallurgia (Liu et al., 2018; Wang et al., 2018a; Zhang et al., 2018a) hanno estratto metalli da LIB esauriti a seconda della calcinazione ad alta temperatura. L'elevato consumo di energia e l'inquinamento atmosferico erano inevitabili durante il processo di reazione. Biometallurgia (Bahaloo-Horeh et al., 2018; Naseri et al., 2019; Wang et al., 2018b) mirava a una produzione più pulita. Tuttavia, presentava gli svantaggi di lunghi tempi di reazione e bassa efficienza che portano difficoltà alla produzione industriale. Il metodo elettrochimico (Kim et al., 2019) e il metodo di attivazione meccanico-chimica (Meng et al., 2019b; Wang et al., 2018c; Xu et al., 2019) raggiunto ad alta efficienza di recupero mentre l'inquinamento chimico e il consumo di energia possono presentarsi. Idrometallurgia (Cheng et al., 2019; Meng et al., 2019; Yu et al., 2019) è stato completamente esplorato tra questi metodi. I metalli in  $\text{LiCoO}_2$  esaurito sono stati lisciviati in sali metallici (come  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  e  $\text{CoC}_2\text{O}_4$ ) mediante lisciviazione acida. Tuttavia, per la riproduzione della nuova batteria  $\text{LiCoO}_2$ , sono stati richiesti diversi tipi di reagenti chimici per l'estrazione. Il metallo Li e il Co sono stati ulteriormente estratti dai sali metallici da tali reagenti chimici (Li et al., 2019; Peng et al., 2019; Zhang et al., 2019). Pertanto, l'uso di reagenti chimici e soluzioni acide è stato aumentato, il che ha posto alcuni problemi ambientali di scarico delle acque reflue e inquinamento secondario.

Nell'ottica della circolazione interna dei materiali delle LIB esaurite e dello sviluppo sostenibile dell'industria delle batterie, è stato presentato il riciclaggio diretto del  $\text{LiCoO}_2$  esaurito. La ragione del guasto di  $\text{LiCoO}_2$  è principalmente attribuita al sovraccarico della batteria (Wu e Zhang, 2015) e al blocco dei pori (Simonelli et al., 2017). Il sovraccarico della batteria ha causato il collasso della struttura cristallina di  $\text{LiCoO}_2$ , che ha impedito a  $\text{Li}^+$  di entrare e ha provocato una carenza di Li. Le sostanze organiche sono entrate nei pori attraverso la carica e lo scarico di battute che hanno portato al blocco dei pori e alla fine hanno causato il fallimento di  $\text{LiCoO}_2$ . Uno studio precedente ha verificato che l'ambiente ricco di litio è favorevole al rinnovamento della struttura cristallina di  $\text{LiCoO}_2$ . Kim et al. (2004) hanno rinnovato il  $\text{LiCoO}_2$  speso con soluzione  $\text{LiOH}$  in condizioni idrotermali della temperatura di reazione di  $200\text{ }^\circ\text{C}$  e del tempo di reazione di 20 h, che ha presentato una buona prestazione reversibile di accumulo di energia. Ancora più importante, questo metodo richiedeva un'elevata temperatura di reazione, un lungo tempo di reazione e può causare corrosione alle apparecchiature sperimentali. Allo stesso tempo, l'aggiunta di una fonte esterna di Li durante

la reazione di ristrutturazione porta alcuni problemi con la catena di approvvigionamento del litio e la gestione dell'inventario (Gharaei et al.; Rabbani et al.).

Per capire il problema di cui sopra del processo idrotermale, è stato applicato il metodo ad ultrasuoni. L'ultrasonico è una tecnica pulita e promettente che può generare "cavitazione ultrasonica" con alta densità di energia. La cavitazione ultrasonica è un processo di formazione di bolle e implosione in un mezzo liquido. Questo processo può aumentare l'efficienza del riciclaggio e stimolare il progresso di alcune reazioni chimiche difficili in condizioni sperimentali lievi (Jordens et al., 2015; Zhang et al., 2016). Sotto l'effetto di cavitazione, la parte locale di alta temperatura e alta pressione è stata generata dalla forza di taglio che ha facilitato la forza ad alto impatto che ha agito sul  $\text{LiCoO}_2$  esaurito. Pertanto, la cavitazione ultrasonica ha portato a una condizione sperimentale relativamente lieve e risultati migliori. La tecnologia ad ultrasuoni è stata applicata al nostro studio precedente (Zhang et al., 2015). Alla condizione della temperatura di reazione di  $120\text{ }^\circ\text{C}$  e  $2\text{ M}$  di soluzione  $\text{LiOH}$ , la prima capacità di carica e scarica della batteria rinnovata era rispettivamente di  $132,6$  e  $131,5\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ .

Secondo la nostra ulteriore esplorazione (Guo et al., 2016), le fonti di litio erano inclini ad arricchirsi nei materiali anodici dei LIB esauriti attraverso la carica e la scarica della batteria. Quasi il  $99,4\%$  in peso di  $\text{Li}$  può essere raccolto da materiali anodici. La polvere anodica è stata direttamente riutilizzata per la preparazione della soluzione di lisciviazione al litio. La soluzione di lisciviazione al litio è stata ulteriormente applicata per il rinnovo del  $\text{LiCoO}_2$  esaurito dal catodo. Questa scoperta ha fornito i privilegi per la circolazione interna materiale e lo sviluppo sostenibile.

Inoltre, per rafforzare l'effetto di cavitazione, è stato introdotto il gas  $\text{Ar}$  che può dissolversi nella soluzione. Durante la ristrutturazione ad ultrasuoni, la temperatura e la pressione locali sono state aumentate con il flusso di gas di cavitazione. Pertanto, sono stati promossi la produzione di radicali liberi e la rimozione dei prodotti organici. Nel frattempo, l'atmosfera  $\text{Ar}$  ha contribuito al rinnovamento della struttura dello strato di  $\text{LiCoO}_2$  che ha fornito le condizioni per  $\text{Li}^+$  dalla soluzione di lisciviazione al litio alla struttura dello strato e ha partecipato alla crescita cristallina di  $\text{LiCoO}_2$ . Di conseguenza, l'atmosfera  $\text{Ar}$  è stata introdotta in questo studio per migliorare l'efficienza della ristrutturazione. Inoltre, la modifica del rivestimento con nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  mirava a migliorare le proprietà di isolamento della batteria e la resistenza alle alte temperature, evitando il cortocircuito e migliorando la sicurezza della batteria. Lo strato di rivestimento nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  ha ridotto notevolmente l'impedenza dell'interfaccia, ha fornito un tunnel in eccesso per il trasporto di elettroni, che ha impedito in modo significativo all'elettrolita di erodere la struttura degli elettrodi durante la deintercalizzazione agli ioni di litio. Dopo la modifica del rivestimento nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , è possibile evitare il contatto diretto tra  $\text{LiCoO}_2$  ed elettrolita, riducendo la perdita di capacità elettrochimica e migliorando le prestazioni del ciclo della batteria.

In questo studio, è stato proposto un processo di riciclaggio conciso e sostenibile per rinnovare direttamente il  $\text{LiCoO}_2$  esaurito. La separazione e la ristrutturazione ad ultrasuoni sono state operate in condizioni sperimentali lievi. Il litio nei materiali anodici è stato direttamente riutilizzato come fonte di litio per la ristrutturazione di  $\text{LiCoO}_2$  che ha realizzato la circolazione del materiale. Non è stato introdotto alcun inquinamento secondario, l'inquinamento chimico e il consumo di energia sono stati calcolati. Inoltre, è stato discusso l'effetto sulla separazione ad ultrasuoni, è stato esplorato il pH ottimale della soluzione di lisciviazione del litio, una batteria ben eseguita è stata rivestita con nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$ . È stato proposto un sistema di riciclaggio sostenibile per le LIB esaurite per realizzare uno sviluppo ecologico e rispettoso dell'ambiente. Pertanto, questo studio ha svolto un ruolo importante nel risparmio di risorse per l'intera industria del riciclaggio e della rigenerazione delle LIB.

## 6. RIEPILOGO E PROSPETTIVE

In questa prospettiva, abbiamo mostrato come le domande e le sfide coesistano con opportunità e profitti per l'industria delle batterie di seconda vita e, agendo come una revisione tecnica, abbiamo identificato diverse tecnologie chiave a livello di cella che possono potenzialmente accelerare l'industrializzazione su larga scala delle batterie di seconda vita. Queste tecnologie includono lo smontaggio e l'ispezione automatici delle batterie, lo screening e lo smistamento rapidi, i test non distruttivi delle batterie con onde acustiche, la valutazione basata su EIS e IC-DV e la prognosi basata sui dati.

Una sfida comune che vediamo sia dagli aspetti economici che da quelli tecnici è la richiesta di un database completo sulla durata della batteria per la valutazione delle prestazioni della batteria. Attualmente, l'idea di creare un "passaporto della batteria" che registri l'intera durata di servizio per ogni cella della batteria è in discussione nell'Unione europea. L'archiviazione dei dati nel cloud viene promossa in molti paesi in tutto il mondo, in particolare in Cina. Negli Stati Uniti, c'è un movimento nel settore per sviluppare un sistema economico circolare. Inoltre, le aziende di veicoli elettrici, come Tesla, hanno mostrato i primi successi nella raccolta di dati sul degrado della batteria. Tutti questi sforzi sono buoni segnali per il futuro dell'industria delle batterie di seconda vita. Tuttavia, questo è solo il primo passo. La strada da percorrere consiste nel rispondere alla domanda su come elaborare in modo efficiente ed efficace i big data per estrarre informazioni utili. Attraverso le discussioni nel nostro articolo, l'importanza delle tecniche di analisi dei big data nelle procedure di valutazione, screening e smistamento delle batterie può essere vista chiaramente. I recenti sviluppi nell'intelligenza artificiale (AI) mostrano promesse per applicazioni di batterie di seconda vita. È nostra prospettiva che il successo delle tecniche di intelligenza artificiale si basi fortemente su una comprensione fondamentale della fisica del degrado della batteria. È quindi compito dell'industria, degli organismi di regolamentazione e del mondo accademico lavorare insieme ed eliminare congiuntamente i problemi esistenti.

Qui viene riportato un nuovo processo di lisciviazione assistita da ultrasuoni per il recupero di Ni, Li, Co e Mn dalle batterie agli ioni di litio esauste (LIB). La coprecipitazione del carbonato è stata utilizzata per rigenerare  $\text{LiNi}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_2$  dal percolato. I materiali catodici esausti sono stati lisciviati in acido DL-malico e perossido di idrogeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). L'efficienza della lisciviazione è stata studiata determinando il contenuto di elementi metallici come Li, Ni, Co e Mn nel percolato utilizzando la spettrometria di assorbimento atomico (AAS). Il residuo del filtro e i materiali del catodo esaurito sono stati esaminati utilizzando l'infrarosso a trasformata di Fourier (FTIR) e la microscopia elettronica a scansione. Le efficienze di lisciviazione sono state del 97,8% per il Ni, del 97,6% per il Co, del 97,3% per il Mn e del 98% per il Li nelle condizioni ottimizzate (90 W di potenza degli ultrasuoni, 1,0 mol/L di acido DL-malico, 5 g/L di densità della pasta, 80 C, 4 vol% di  $\text{H}_2\text{O}_2$  e 30 min). La cinetica di lisciviazione del catodo in acido DL-malico è conforme al modello log rate law. L'analisi elettrochimica indica che il  $\text{LiNi}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_2$  rigenerato a pH 8,5 ha buone prestazioni elettrochimiche. La capacità specifica della prima scarica a 0,1 C è di 168,32 mA h g<sup>-1</sup> a 1 C dopo 50 cicli con un mantenimento della capacità dell'85,0%. È stato sviluppato un nuovo processo a ciclo chiuso per riciclare i materiali catodici esausti, che ha un valore potenziale per l'applicazione pratica e per contribuire al riciclaggio delle risorse e alla protezione dell'ambiente.

Le batterie agli ioni di litio (LIB) sono attualmente dispositivi di accumulo di energia affidabili ed efficienti grazie alla loro elevata densità energetica, alla lunga durata del ciclo, alla bassa autoscarica, ecc. e sono ampiamente utilizzate nei veicoli elettrici (EV) e nei veicoli elettrici ibridi (HEV), nei dispositivi elettronici e portatili e nell'accumulo di energia (Chen et al., 2018; Gao et al., 2018b). Con la crescente adozione dei veicoli elettrici, che è direttamente proporzionale alla crescente domanda di batterie per veicoli elettrici, si prevede che il mercato delle LIB passi da 5 milioni di vendite nel 2015 a circa 180 milioni di vendite nel 2025 (Yong et al., 2017). Tuttavia, negli ultimi anni è stata generata una grande quantità di LIB esaurite a causa della loro durata limitata (Chen et al., 2019). La quantità e il peso delle LIB esauste era di circa 200 milioni di tonnellate nel 2017 e raggiungerà i 400 milioni di tonnellate entro il 2020 (Gao et al., 2018a). Lo scarto casuale delle LIB esauste avrebbe un impatto sostanziale sull'ambiente a causa della presenza di diversi componenti tossici come metalli pesanti ed elettroliti (Meng et al., 2018a). Inoltre, se questi metalli preziosi possono essere riciclati, il riciclo non solo gioverebbe all'ambiente ma creerebbe anche sostanziali vantaggi economici.

Attualmente, il recupero dei metalli dalle LIB esauste può essere suddiviso in processi pirometallurgici (Zhou et al., 2018) e idrometallurgici (Meng et al., 2018c; Zhang et al., 2018). Rispetto ai processi idrometallurgici, i processi pirometallurgici sono spesso più veloci, ma presentano svantaggi come la bassa purezza dei materiali riciclati, l'elevato consumo energetico e i grandi investimenti. I processi idrometallurgici sono considerati metodi utili per il recupero delle LIB esauste grazie a evidenti vantaggi quali l'elevata efficienza di recupero,

il basso costo, il basso consumo energetico e l'elevata purezza dei prodotti (Meng et al., 2018b). Il processo idrometallurgico atipico comprende le seguenti fasi: lisciviazione e separazione degli ioni metallici. La lisciviazione è la parte più importante e può essere suddivisa in lisciviazione acida, lisciviazione alcalina (Lv et al., 2018; Zheng et al., 2017) e lisciviazione microbica (Biswal et al., 2018), ecc. Gli acidi comprendono acidi inorganici e organici. Gli acidi inorganici sono solitamente  $H_2SO_4$  (Bertuol et al., 2016),  $HCl$  (Li et al., 2012),  $H_3PO_4$  (Chen et al., 2017),  $HNO_3$ , ecc. Questi acidi inorganici hanno un'elevata efficienza di lisciviazione. Tuttavia, la lisciviazione rilascia nell'ambiente sottoprodotti pericolosi, come  $SO_3$ ,  $NO_x$ ,  $Cl_2$ , ecc. Rispetto agli acidi inorganici, gli acidi organici sono più rispettosi dell'ambiente. L'acido tartarico (He et al., 2016), l'acido ossalico (Zeng et al., 2015), l'acido ascorbico (Li et al., 2012), l'acido succinico, ecc. sono utilizzati come acidi organici per estrarre i metalli dalle LIB esauste. Per aumentare il tasso di lisciviazione vengono utilizzati alcuni agenti riducenti, come il perossido di idrogeno (Sattar et al., 2019), il solfito di sodio (Zheng et al., 2017), il glucosio (Pagnanelli et al., 2017), la vitamina C, ecc. Le relazioni precedenti sono riportate nella Tabella 1.

Purtroppo, per la lisciviazione degli acidi organici, il tempo di lisciviazione è relativamente lungo e potrebbe aumentare il costo del recupero. L'estrazione assistita da microonde (Garrido et al., 2019; Wang et al., 2018) e l'estrazione assistita da ultrasuoni (Jiang et al., 2018; Prawang et al., 2019) sono diventate nuove tecnologie di estrazione. Questi due metodi di estrazione assistita da campo esterno possono migliorare il processo di trasferimento di massa, abbreviare i tempi di estrazione e ridurre il consumo energetico. Attualmente, la lisciviazione a ultrasuoni è applicata alla lisciviazione del  $LiCoO_2$  (Jiang et al., 2018; Li et al., 2014), ma è raramente riportata per la lisciviazione del  $LiNi_xCo_yMn_{1-x-y}O_2$ .

È stato sviluppato un nuovo processo per migliorare la lisciviazione dei materiali catodici  $LiNi_xCo_yMn_{1-x-y}O_2$  esausti mediante il potenziamento degli ultrasuoni, migliorando la velocità di reazione della lisciviazione e riducendo il tempo di lisciviazione. L'acido DL-malico viene preparato per sintesi chimica ed è relativamente più economico dell'acido L-malico. Sono stati studiati gli effetti di diversi fattori sull'efficienza di lisciviazione di nichel, cobalto, manganese e litio. Sono stati analizzati la cinetica di lisciviazione e il meccanismo di lisciviazione. È stato discusso l'effetto della cavitazione a ultrasuoni (Li et al., 2019; Zhang et al., 2019) sulla morfologia del residuo del filtro. Un nuovo materiale catodico è stato sintetizzato con successo utilizzando il percolato ottenuto nelle condizioni ottimali di lisciviazione. È stato sviluppato un processo a ciclo chiuso per riciclare i materiali catodici esausti, che ha un potenziale valore per l'applicazione pratica.

## 7. ESPERIMENTI

### 7.1 MATERIALI E REAGENTI

Le 18650 celle LIB esaurite sono state raccolte dalla Shenzhen Optimum Nano Battery Co., Ltd, in Cina. Tutti i reagenti utilizzati erano di grado analitico e per preparare le soluzioni è stata utilizzata acqua deionizzata. In primo luogo, le polveri di LIBs esauste sono state raccolte dalle batterie esauste scaricandole, smontandole, separandole e staccandole come segue. La batteria è stata immersa in una frazione di massa di soluzione al 5% di Na<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub> per 24 ore. Poi, l'involucro e il nucleo della batteria sono stati smontati e separati manualmente, e il foglio dell'elettrodo positivo è stato immerso in una soluzione di NaOH 3 mol/L (che può impedire al LiPF<sub>6</sub> di idrolizzarsi producendo gas tossici), mentre il foglio di alluminio può reagire con NaOH per formare H<sub>2</sub> e NaAlO<sub>2</sub>. Infine, il foglio di alluminio e il materiale dell'elettrodo positivo possono essere staccati, lavati con immersione in alcali caldi per 3 volte per rimuovere l'alluminio residuo, ecc. e quindi sottoposti a filtrazione per aspirazione per ottenere un materiale elettrodico positivo; infine, il materiale elettrodico positivo è stato sottoposto a essiccazione e macinazione per ottenere una polvere di 0,075 mm. Lo schema di flusso del processo di riciclo e rigenerazione del materiale catodico è illustrato nella Fig. 1.

### 7.2 PROCESSO DI LISCIVIAZIONE ACIDA

Gli esperimenti di lisciviazione sono stati eseguiti in un pallone a 3 colli da 200 mL. Tutti gli esperimenti sono stati condotti in una vasca a ultrasuoni. Per ogni esperimento, sono stati aggiunti nel pallone 100 mL di soluzione acida con 0,5-1,5 M di lisciviante (acido DL-malico) e 0-6 vol% di riduttori (30 wt% di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>); il materiale catodico esaurito (0,5-3 g) è stato riscaldato alla temperatura predeterminata nell'intervallo 40-80 C. La precisione del controllo della temperatura era di ±0,5 C.

### 7.3 RI-SINTESI DEI MATERIALI CATODICI

Il percolato è stato raccolto e i contenuti di Ni, Co, Mn e Li sono stati misurati mediante ICP-OES. Il rapporto molare di Ni, Co e Mn è stato regolato a 3:1:1 aggiungendo CH<sub>3</sub>COONi<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>COOMn<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O e CH<sub>3</sub>COOC<sub>o</sub><sub>4</sub>H<sub>2</sub>O. Il percolato (0,6 M) e il Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> acquoso (0,6 M) sono stati pompati contemporaneamente in un reattore ad agitazione continua. Il pH della soluzione di reazione è stato accuratamente mantenuto a 8-9 per 10 ore e la temperatura di 60 C è stata mantenuta durante il processo di co-precipitazione del carbonato. Il

precipitato è stato essiccato a 120 C per 12 h sotto vuoto per ottenere  $\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{CO}_3$ . Infine, il precursore è stato accuratamente miscelato con  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  a un rapporto molare Li/M (M = somma di Ni, Co e Mn) di 1,05. La miscela è stata infine preriscaldata a 120 C sotto vuoto. La miscela è stata infine preriscaldata a 450 C per 5 h e poi sinterizzata in aria a 800 C per 15 h per ottenere il  $\text{LiNi}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_2$  rigenerato, indicato come RNCM.

#### 7.4 CARATTERIZZAZIONE DEL CAMPIONE

Le strutture dei campioni sono state caratterizzate mediante diffrattometro a raggi X (XRD, Rigaku Japan) con una sorgente di radiazioni Cu-K $\alpha$ , e i dati sono stati acquisiti tra intervalli di 2 $\theta$  di 10-90 a una velocità di 5/min. Per confermare il contenuto di metalli sono stati utilizzati uno spettrometro a emissione ottica al plasma accoppiato induttivamente (ICP-OES, Perkin Elmer Optima 8000) e la spettroscopia di assorbimento atomico (AAS, Thermo iCE 3000, USA). Le morfologie e i componenti degli elementi dei campioni sono stati analizzati con un microscopio elettronico a scansione (SEM, TESCAN VEGA3, CZE). Gli spettri dell'infrarosso a trasformata di Fourier (FT-IR) sono stati analizzati con il BRUKER TENSOR 27. L'RNCM è stato miscelato con nero di acetilene e fluoruro di polivinilidene (PVDF) in un rapporto di massa di 8:1:1 per formare N-metil-2-pirrolidone (NMP) come solvente. Un impasto catodico è stato rivestito su un foglio di alluminio, lo spessore del rivestimento era di 150 nm, quindi il foglio è stato essiccato sotto vuoto a 120 C per 24 ore per ottenere una lastra elettrodica positiva. La lastra catodica essiccata è stata punzonata in pezzi di 16 mm di diametro e trasferita in una scatola a guanti. La lastra catodica, l'anodo in lamina di litio e il separatore in polipropilene microporoso Celgard 2300 sono stati quindi assemblati in una cella a moneta di tipo CR2025 in una scatola a guanti riempita di argon di elevata purezza. Come elettrolita è stata utilizzata una soluzione di  $\text{LiPF}_6$  1 mol/L in EC e DMC (1:1 v/v). I test di carica e scarica e il test di capacità di velocità sono stati condotti nell'intervallo di tensione di 2,8-4,3 V su un sistema di test per batterie (LAND-CT2001A, Cina) a varie densità di corrente (1 C = 180 mAh/g) a 25 C. Gli spettri di impedenza elettrochimica (EIS) sono stati registrati in Metrohm Autolab nell'intervallo di frequenza di 0,01-100 kHz.

## 8. ANALISI DEL PROCESSO

In sintesi, tutti i risultati sperimentali e teorici possono confermare l'esistenza di un processo efficiente per il recupero del materiale catodico dalle LIB esauste. Inoltre, questo processo può servire non solo a risolvere il problema del riciclo di preziose risorse metalliche, ma anche a evitare l'inquinamento dell'ambiente da parte degli ioni metallici, il che favorisce la tutela dell'ambiente. Questo processo realizza anche la trasformazione da rifiuti a prodotti utili. Ciò può essere in linea con l'intenzione originaria della gestione dei rifiuti di riutilizzare e recuperare i rifiuti.

## 9. CONCLUSIONI

È stato sviluppato un processo idrometallurgico per promuovere l'efficienza della lisciviazione per il recupero del materiale catodico attivo  $\text{LiNi}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_2$  nelle LIB esauste. I risultati hanno mostrato che la concentrazione di acido malico, S/L, la temperatura, il dosaggio di  $\text{H}_2\text{O}_2$  e il tempo di lisciviazione hanno un effetto importante sull'efficienza di lisciviazione dei quattro metalli. A 80 C, S/L: 5 g/L, 30 min, 4 vol%  $\text{H}_2\text{O}_2$  e acido malico 1,0 M, il tasso di lisciviazione di Ni, Co, Mn e Li è stato: 97,8%, 97,6%, 97,3% e 98%, rispettivamente. La cinetica di lisciviazione può essere spiegata dal modello log rate law.

I materiali catodici rigenerati hanno un'elevata capacità specifica, buone prestazioni di velocità ed eccellenti prestazioni di ciclo rispetto ai materiali catodici esausti. L'uso dell'acido malico assistito da ultrasuoni per la lisciviazione dei materiali catodici esausti può ridurre il tempo di lisciviazione e ciò ha un importante significato per la ricerca. Questo processo di riciclaggio a ciclo chiuso per la rigenerazione dei materiali catodici esausti delle LIBs consentirà la protezione e il riciclaggio delle risorse.

## 10. BIBLIOGRAFIA E SITOGRAFIA

- <https://www.tomshw.it/automotive/batterie-auto-elettriche-in-arrivo-nuovi-metodi-per-riciclarle/>
- <https://www.ecologiaoggi.it/smaltimento-delle-batterie-auto-elettriche-come-gestirlo/>
- <https://insideevs.it/features/580047/batterie-auto-elettriche-i-segreti/>
- <https://www.wired.it/article/batterie-auto-elettrica-riciclo/>
- <https://energit.it/come-smaltire-le-batterie-delle-auto-elettriche/>
- [https://it.wikipedia.org/wiki/Batteria\\_per\\_veicoli\\_elettrici](https://it.wikipedia.org/wiki/Batteria_per_veicoli_elettrici)
- <https://it.motor1.com/features/262506/come-fatta-e-quantitipi-batteria-esistono-auto-elettrica/>
- [https://www.inforicambi.it/green/batterie-auto-elettriche\\_22403.html](https://www.inforicambi.it/green/batterie-auto-elettriche_22403.html)
- <https://www.hielscher.com/it/ultrasonics-for-the-recycling-of-lithium-ion-batteries.htm>
- <https://insideevs.it/news/517655/riciclo-batterie-auto-elettriche-ultrasuoni/>
- <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2021/gc/d1gc02693c>
- <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2666386421002484>

## 11. RINGRAZIAMENTI

Vorrei dedicare questo spazio alle persone che mi hanno aiutato in questo meraviglioso percorso.

Ringrazio il mio relatore, il professor Ciarapica, sempre pronto a darmi le giuste indicazioni in ogni fase dello sviluppo della tesi.

Un ringraziamento speciale va alla mia famiglia: in primis ai miei genitori e a mio fratello, che mi hanno sempre sostenuto in questo percorso nonostante io non sia stato uno studente modello. Ai miei nonni, ai miei zii, ai miei compari e ai miei cugini Antonio, Beatrice e Leonardo.

Ringrazio la mia fidanzata Francesca per tutto quello che fa per me ogni giorno e per avermi sostenuto nell'ultima parte di questo percorso, credendo sempre in me e dandomi la forza necessaria per affrontare lo sprint finale. Grazie per essere insieme a me oggi.

Ringrazio tutti i miei amici di una vita perché sono i migliori che si possano avere.

Un grazie anche agli amici conosciuti all'università con i quali ho condiviso mille avventure e che mi hanno aiutato nei momenti di difficoltà. Tra questi un ringraziamento particolare va ai miei coinquilini: Michele, Mario, Antonio e Alessio, sono sicuro che senza di voi la vita universitaria non sarebbe stata la stessa.