

Recuperación del material activo anódico de baterías de Li-ion agotadas

Recovery of anode active material from exhausted Li-ion batteries

Pablo N. Mendoza ^{1*}

Micaela S. Álvarez ¹

Agustín Vergalito ¹

Mariela G. Ortiz ^{1,2}

¹ Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencia y Tecnología de los Materiales (CITEMA), Facultad Regional La Plata, Universidad Tecnológica Nacional (FRLP-UTN) y Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CICPBA), Berisso, 1923, Argentina.

² Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata (UNLP) y CCT La Plata CONICET, La Plata, 1900, Argentina.

* E-mail: mendozanicolas7@outlook.com

Arias-Valle, M. B.. (2024). Desempeño de universidades argentinas en rankings de sostenibilidad internacional. *Revista Estudios Ambientales*, 12 (2), 242-251.

Recibido: 01/08/2024 - **Aceptado:** 23/10/2024 – **Publicado:** 28/12/2024

RESUMEN

Los avanzados e importantes desarrollos tecnológicos alcanzados en las últimas décadas tienen asociados el uso de materiales muy diversos y a la vez específicos que generan, una vez culminada la vida útil de esta tecnología, un número relevante de residuos asociados directamente a los materiales de estos sistemas. En este contexto tecnológico y añadido a la transición energética, se identifican las baterías de ion-Li que se introducen en el mercado y que, tras agotar su tiempo de utilidad, se mantienen en el sistema sin darle disposición final o recuperar sus materiales. En Latinoamérica hay pocas acciones que se refieren a la disposición de esta tecnología, por lo que se identifica como una necesidad trabajar en avances que permitan reacondicionar o reusar los materiales de las baterías de ion-Li (mayoritariamente polímeros y metales). En este trabajo se presenta el desmantelamiento, reacondicionamiento y reuso del material

anódico, obteniéndose con ellos una vez acondicionados nuevos materiales anódicos con capacidades de alrededor de 350 mAh g⁻¹ durante 20 ciclos de carga- descarga.

PALABRAS CLAVE: economía circular, baterías Ion-Li, reutilización, ciencia e ingeniería.

ABSTRACT

The significant technological advancements of recent decades have led to the use of diverse, specialized materials that generate significant waste once they reach the end of their life. In the context of technological development and energy transition, lithium-ion (Li-ion) batteries are introduced into the market but often remain in the system without proper disposal or material recovery once they are exhausted. In Latin America, few actions refer to the availability of this technology, so there is a need to recondition or reuse the materials of Li-ion batteries, mostly polymers and metals. In Latin America, there are few initiatives addressing the disposal of this technology, highlighting the need for efforts focused on developing methods to recondition or reuse materials from Li-ion batteries, primarily polymers and metals. This study presents a process for dismantling, reconditioning, and reuse of anode materials, resulting in new anode materials with capacities of $\approx 350 \text{ mAh g}^{-1}$ during 20 charge-discharge cycles.

KEY WORDS: economy circular; li-ion batteries, reuse, science and engineering

INTRODUCCIÓN

El uso y consumo de bienes electrónicos en la sociedad actual aumenta cada día, junto a la necesidad de suplir los requerimientos de la sociedad moderna, por lo que es clave integrar la idea troncal de sistemas sustentables, sostenibles y no perjudicial para el medio ambiente (Ely, eta la 2019). Esta idea radica en pensar diseños de productos y bienes de forma inteligente y capaz de cumplir con una cadena de suministros reutilizable en todas sus etapas, las mismas se potencian considerando el deterioro del medio ambiente y la limitación de los recursos naturales. Siendo estos últimos, en muchos casos, una fuente finita que debe ser administrada razonablemente para evitar una sobreexplotación y desabastecimiento de los recursos en los

mercados y ecosistemas. Dada las limitaciones físicas y las nuevas vías de desarrollo en el actual sistema, es importante notar que, en las últimas instancias, cuando la vida útil de los elementos que conforman los bienes electrónicos llega a su fin es necesario idear estrategias para el reaprovechamiento de los materiales y elementos empleados en estos bienes. En cuanto a la tecnología de ion-Li, este sistema lo forman materiales de electrodo; uno de los materiales activos que conforma el cátodo es el LiCoO₂ (óxido de cobalto y de litio), el ánodo es un compuesto de carbono en fase de grafito, además contiene un electrolito que es una mezcla de LiPF₆, EC/DMC (hexafluor fósforo litio, etilen carbonato y dimetilcarbonato) y materiales poliméricos que constituyen la carcasa y el separador.

En el mercado actual la vida útil de las baterías se mide en función de sus ciclos de carga y descarga, ya para el mercado actual aquellos dispositivos considerados de alta eficiencia duran hasta 3500 ciclos. Y luego de agotar su vida útil en nuestra región se desconoce qué hacer con ella, en el mejor de los casos se mantiene en manos de los consumidores, distribuido socialmente, pero en regiones más avanzadas (Estados Unidos, Europa) estas tecnologías se recuperan, se desmontan, se separan sus componentes y se estudia fuertemente en cómo recuperar los precursores químicos, considerándolos fuentes de materia prima con potencialidad de ser utilizados nuevamente para las mismas aplicaciones. La importancia de la recuperación del material permite por un lado el reaprovechamiento de residuos evitando grandes cantidades de desperdicio y, por otro lado, obtener una rentabilidad económica de materiales en desperdicios, conformando un eslabón de una economía circular y contribuyendo a la generación de procesos sustentables.

Si bien todos los materiales que conforman la batería son focos de estudio, el objetivo de este trabajo consiste en el reaprovechamiento del material anódico que conforma una batería de litio de los teléfonos celulares. Las actividades que se vinculan a este trabajo abarcan diversas operaciones de reaprovechamiento del material y su caracterización. Estas operaciones se basan en la separación física de los materiales que conforman la batería de ion-Li comercial, su posterior síntesis en una atmósfera inerte a 450°C y el acondicionamiento del material obtenido. Finalmente, la caracterización está basada en un análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM) y electroquímica a través de técnicas como: voltamperometría cíclica (CV), carga/descarga galvanostática (CDG) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).

MATERIALES Y MÉTODOS

El material seleccionado a recuperar es el que conforma a los ánodos de baterías de ion-Litio agotadas, destinadas exclusivamente a celulares. En el trabajo realizado se empleó como materia prima la batería llamada *Batería A* (Fig.1) y desde acá referida con ese nombre; haciendo referencia con el término de *batería A* a la batería marca Nokia (BP-4L) y características principales de fabricación: 3,7 V, 5,6Wh, i = 1500mAh - Lote: 2008/11/04. Se trabajó con esta tecnología ya que previamente se realizó una recolección dentro de la UTN-FRLP de tecnologías a desechar, en lo que a baterías de ion-Li se refiere y se contaba con más cantidad de este tipo; de las cuales se seleccionaron 4 de ellas para proceder a los pasos siguientes.

Se procedió al desarmado de la celda manualmente; pero previamente, por la posibilidad de cargas residuales en las celdas de batería, se aplica un método de descarga. Este mismo consistió en depositarlas en un baño de salmuera 24 h, ya que se conoce que la solución salina permite una adecuada descarga del material, para garantizarnos que este proceso se había realizado al sacarlas de allí se procedió a secarlas y medir su voltaje. Posterior a esto se avanzó en el desmantelado, que es el proceso mecánico donde se separan las partes que componen a la batería. Es manual y mecánico para lo cual se emplean herramientas de corte y de separación. Permitiendo abrir la batería cortando la carcasa y retirando el cátodo y la membrana de polímero. El ánodo, al ser un material carbonoso y poroso, se debe retirar con una espátula removiéndolo de la superficie que lo contiene y obteniendo un material sólido particulado negro.



Figura 1. Imagen de la Batería A a ensayar

Una vez separado el material de ánodo se procedió a llevar a cabo un tratamiento térmico a 450°C en atmósfera inerte por 4 h (Moradi, et al 2016, Moradi, B., & Botte, 2015). Luego de enfriados estos materiales se procede a realizar una secuencia de dos lixiviaciones para obtener el sólido de interés (Guo, et al 2015). Las secuencias de lixiviaciones (establecidas en las mismas condiciones según Guo et al) se realizan, para ambas, con una disolución de HCl [3M] (37 % w/w, Panreac), manteniendo a la solución en agitación a 50 rpm y 80°C por 1 h. Entre ambas etapas se realiza una centrifugación debido a la falta de sobrenadante y precipitación. Finalmente, el material fue filtrado, lavado y secado a 70°C durante 12 h.

El material fue caracterizado mediante las siguientes técnicas: microscopía electrónica de barrido SEM (microscopio electrónico de barrido ambiental marca FEI, modelo Quanta 200), Voltamperometría Cíclica (VC), curvas de carga y descarga (CDG), y Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE) (potenciostato Gamry Reference 3000, VC a una velocidad de 0.1 mVs⁻¹ en un rango de potencial de 0,01 a 3,5 V, y la EIE se realizó en un rango de frecuencias de 10 kHz a 1 mHz, con una ventana de

potencial de 3 mV. Para la preparación de la nueva pintura de electrodo se trabajó con una composición de la pintura formadora de la película de un 80% material activo (formado 100% por el carbono recuperado a partir del ánodo de la celda comercial), 10% PVDF (polivinil fluor) y 10% NMP (n-metil 2-pirrolidona) (Barbosa et al 2020, Yang, et al 2021, Ma et al, 2019). La celda fue ensamblada en atmósfera controlada de bajo contenido de oxígeno y agua (menor a 0,5 ppm), utilizando Li metálico como contraelectrodo y electrodo de referencia, como separador fibra de vidrio y como electrolito una solución 1M de LiPF₆ en EC/DMC (1:1). Todos los estudios electroquímicos fueron ensayados por triplicado encontrándose resultados similares y comparativos, normalizados en función de la masa activa.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A través de imágenes de SEM (Figura 2) se observa que el material resultante es un sólido particulado fino negro, de tamaño homogéneo, cuyo valor se ve en la imagen Figura 2 (a). Cada partícula está formada por hojas del material, aglomeradas como se puede ver en la Figura 2 (b).

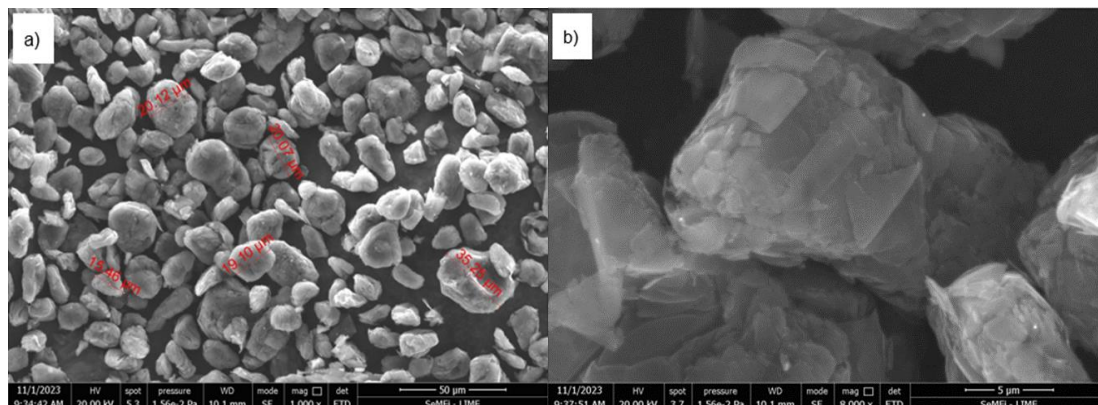


Figura 2. Imagen SEM del material obtenido a (a) 50 µm, (b) 5 µm.

Se observa que el material sólido particulado tiene un tamaño relativamente homogéneo, adquiriendo dimensiones entre los 12 y 35,5 µm. La forma o estructura geométrica es ovalada irregular.

Una imagen magnificada del sólido se observa en la Figura 2 (b) con aglomeración de material sólido, desde un punto de vista estructural, formando capas hexagonales de carbono con estructura

gráfica. Se describe esta estructura como capas lo más finas y pequeñas posibles superpuestas. Y desde un punto de vista de la estructura superficial macro se debe formar un sólido poroso que permitirá el alojamiento de los iones Li^+ migrantes (Guo, et al, 2015).

Para avanzar con la caracterización electroquímica se avanzó con los ensayos por CV (Figura 3)

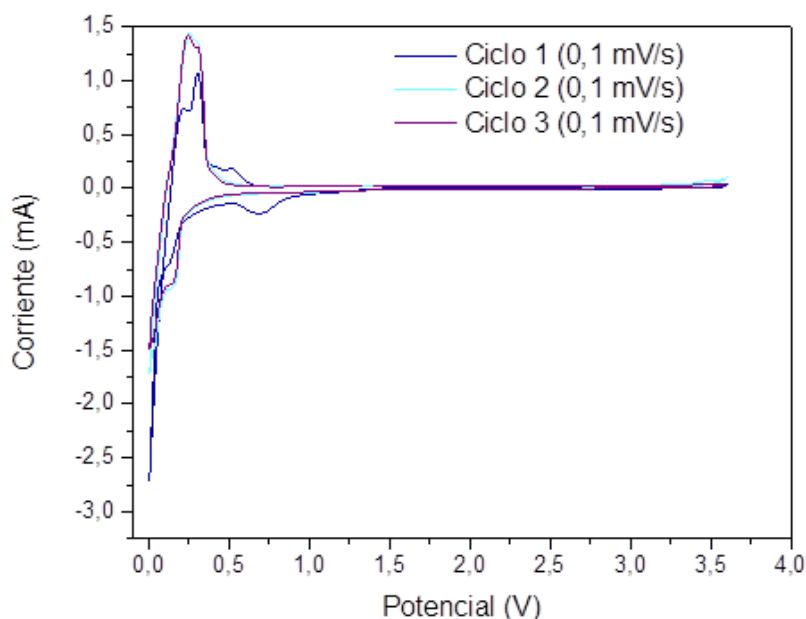


Figura 3. Voltamperograma cíclico para el electrodo de trabajo.

Los resultados muestran una inestabilidad durante este ensayo resultado de la formación de lo que se conoce como SEI (interfase sólido-electrolito, SEI por sus siglas en inglés), formada por reacciones irreversibles que generan la descomposición del electrolito en las inmediaciones del electrodo y que, según se conoce le da estabilidad al material en su desempeño electroquímico. Además, se identifican los picos característicos de los procesos de litación y deslitación a los potenciales de 0,25 - 0,4V y 0,75 - 0,6V (Asenbauer, et al 2020) ($\pm 0.01V$).

Los resultados del ciclado en carga/descarga se traducen en un análisis de la capacidad de carga y descarga que se pueden ver graficados en la Figura 4.

A partir de los resultados obtenidos en este ciclado, se puede estudiar podemos

estudiar en cada ciclo, hasta el número 20, el comportamiento de la capacidad de carga y descarga de la celda. En el primer ciclo se ve un claro desplazamiento entre los valores de carga y descarga debido a lo anteriormente mencionado (procesos irreversibles generados en el primer ciclo por formación de la SEI), a medida que avanza el ensayo se obtienen resultados más cercanos entre la capacidad de carga y descarga aumentando la eficiencia coulombica. También se puede observar que existe un decaimiento de la carga y descarga de la celda a partir del ciclo 13 en adelante

Para poder percibir la caída de la eficiencia entre la carga y descarga de la celda se elabora una gráfica de eficiencia coulombica (Figura 5), observándose una variación entre 60 y 80%.

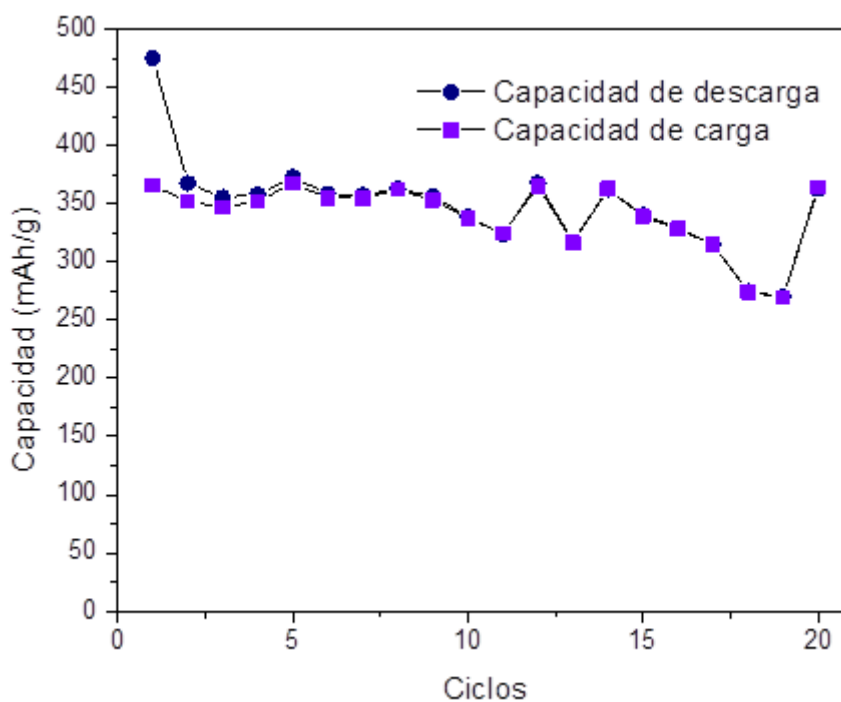


Figura 4. Capacidad de carga y descarga de la celda.

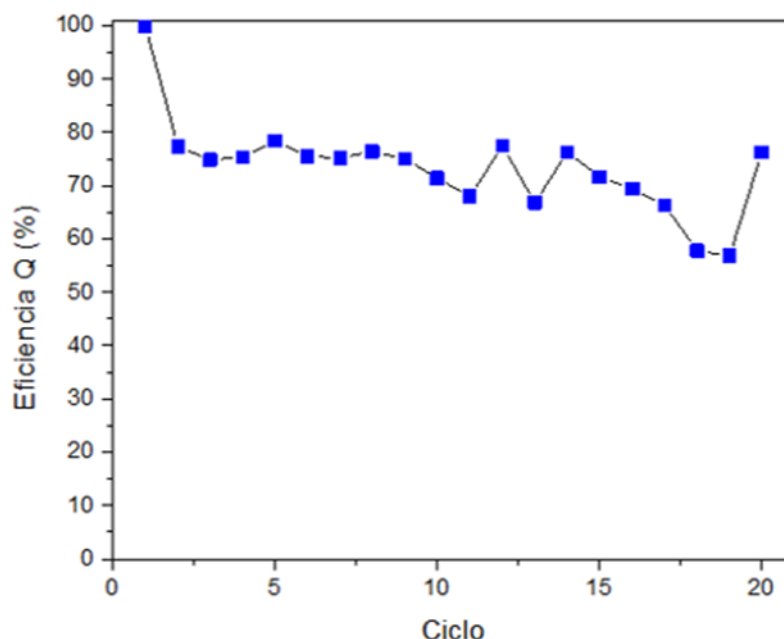


Figura 5. Eficiencia coulombica para el electrodo de trabajo.

Apreciando con detalle la gráfica de eficiencia coulombica se observa que la eficiencia de descarga de la celda se mantiene estable hasta el ciclo 7, luego se puede observar una periodicidad de la eficiencia que decae abruptamente hasta el ciclo 13. El mayor decaimiento registrado ocurre en el ciclo 19. En el ciclo 20 se observa una irregularidad de esta eficiencia que debería analizarse con ensayos de más ciclos de CDG.

Para analizar los resultados del ciclado, se analiza el comportamiento del potencial en función del tiempo, y así conocer cómo varían los potenciales de carga y descarga resultantes (Figura 6). Para esto se seleccionaron 3 ciclos: el primero debido a que es un ciclo clave donde ocurren procesos irreversibles; el último obtenido ya que es el comportamiento del último ensayo; y el ciclo 10, que es la mitad del número de ciclos ensayados. Para el ciclo 1 se observa que en el periodo de carga no se aprecian irregularidades notables, su duración llega a 40000 s (± 100 s) y la descarga de la celda llega a superar este

límite del tiempo. En el caso de la descarga se aprecian notablemente las cuplas, estas cuplas gráficamente se pueden ver como irregularidades en la gráfica donde la pendiente de la curva se altera formando un máximo local.

Esta desviación también se observó en el ensayo de CV, cuando la celda alcanza los 0,25 V y 0,75 V hay procesos irreversibles que impiden un comportamiento adecuado de la celda. El ciclo 10 y 20 no posee cuplas apreciables por lo que se asume un comportamiento de mayor estabilidad en la celda, asumiendo que los procesos reversibles son las de mayor contribución en los primeros ciclos (hasta alcanzar la estabilidad química del sistema). En términos de potencia, la capacidad de carga consume una mayor potencia, que la capacidad de descarga. Los valores más altos de potencias observables son para los ciclos 1 y 20. Siendo estas últimas mencionadas los ciclos con mejor eficiencia en todo el ensayo de CDG (Figura 7).

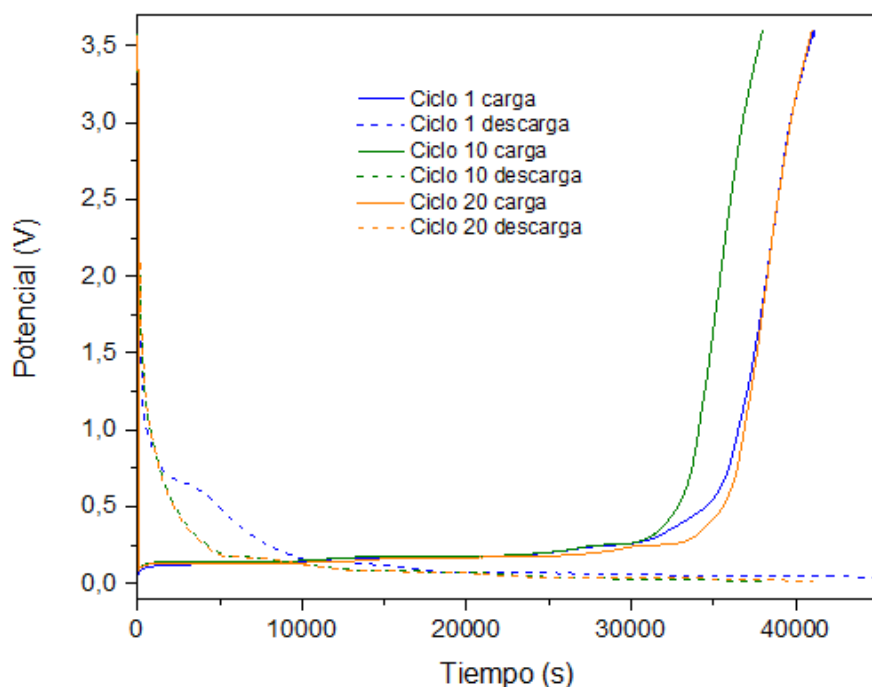


Figura 6. Potencial vs Tiempo para el electrodo de trabajo.

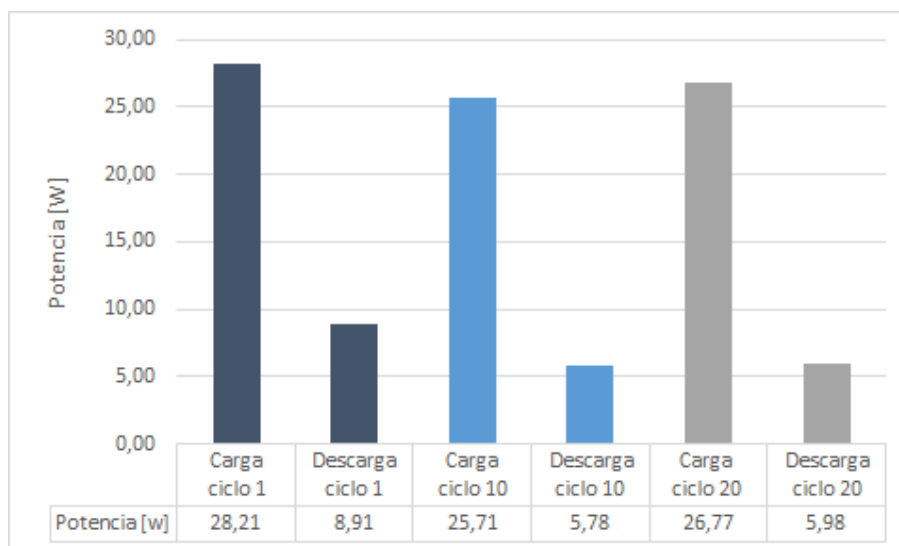


Figura 7. Potencia de carga y descarga del electrodo de trabajo. (Valores reportados de potencia $\pm 0,15W$)

Por último, en la caracterización electroquímica se procedió al ensayo por EIS (Figura 8). Se puede observar en dicha figura una relación inversamente proporcional entre la impedancia real y la

imaginaria. A altas frecuencias se evidencia un semicírculo asociado a los procesos capacitivos que ocurren en el material fuertemente relacionados con la interfase entre el electrodo y el electrolito

y los procesos de transferencia de carga. A bajas frecuencias se puede observar una línea recta, que típicamente se relaciona con los procesos difusionales que ocurren en el sistema. Para un análisis más profundo se requiere proponer modelos a través de circuitos equivalentes o de modelos fisicoquímicos, los que podrían permitir estimar valores asociados a parámetros característicos del sistema como coeficiente de difusión y resistencias

recuperación de ánodos de baterías comerciales de ion-Li, el cual consiste en mayor proporción o exclusivamente en un material carbonoso. Actualmente, comercialmente estos materiales poseen bajo valor de adquisición cualquiera fuera su origen y requieren de procesos de acondicionamiento previo antes de poder constituirse en un material anódico, este trabajo evidencia la potencialidad de recuperar y reusar el material carbonoso nuevamente en la tecnología.

CONCLUSIÓN

Finalmente, se destaca que durante todos los procesos experimentales se ensayó la

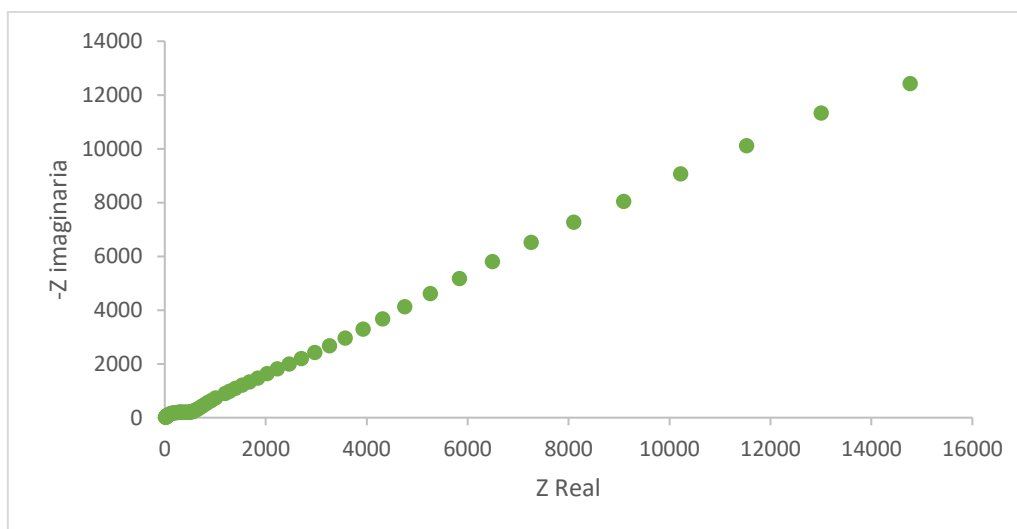


Figura 8. Ensayo de EIS del electrodo de trabajo.

Desde el punto de vista de reutilización, este trabajo no hace más que evidenciar la viabilidad que poseen los ánodos de baterías agotadas o con una vida útil cumplida. La capacidad de poder reutilizar materiales de un desecho es adoptar el concepto de una economía circular. Además, el trabajo realizado invita a que otros especialistas corroboren la

capacidad de recuperar celdas y es una base de inicio para poder propiciar economías circulares de desechos electrónicos. Los desechos electrónicos son un problema poco reconocido, y que a día podría generar consecuencias irreversibles

BIBLIOGRAFIA

- Asenbauer, J., Eisenmann, T., Kuenzel, M., Kazzazi, A., Chen, Z., & Bresser, D. (2020). The success story of graphite as a lithium-ion anode material—fundamentals, remaining challenges, and recent developments including silicon (oxide) composites. *Sustainable Energy & Fuels*, 4(11), 5387-5416.
- Barbosa, L., Luna-Lama, F., González Peña, Y., & Caballero, A. (2020). Simple and Eco-Friendly Fabrication of Electrode Materials and Their Performance in High-Voltage Lithium-Ion Batteries. *ChemSusChem*, 13(4), 838-849.
- Guo, Y., Li, F., Zhu, H., Li, G., Huang, J., & He, W. (2016). Leaching lithium from the anode electrode materials of spent lithium-ion batteries by hydrochloric acid (HCl). *Waste management*, 51, 227-233.
- Ma, X., Chen, M., Chen, B., Meng, Z., & Wang, Y. (2019). High-performance graphite recovered from spent lithium-ion batteries. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7(24), 19732-19738.
- Moradi, B., & Botte, G. G. (2016). Recycling of graphite anodes for the next generation of lithium ion batteries. *Journal of Applied Electrochemistry*, 46, 123-148.
- Ould Ely, T., Kamzabek, D., & Chakraborty, D. (2019). Batteries safety: recent progress and current challenges. *Frontiers in Energy Research*, 7, 71.
- Yang, J., Fan, E., Lin, J., Arshad, F., Zhang, X., Wang, H., ... & Li, L. (2021). Recovery and reuse of anode graphite from spent lithium-ion batteries via citric acid leaching. *ACS Applied Energy Materials*, 4(6), 6261-6268.