

DESARROLLO DE PIGMENTOS A PARTIR DE CÁTODOS DE BATERÍAS ION-LITIO AL FINAL DE SU VIDA ÚTIL

María Fernanda Gazulla, Marta Rodrigo, Eulalia Zumaquero, María José Vicente

**Instituto de Tecnología Cerámica (ITC). Asociación de Investigación de las
Industrias Cerámicas (AICE)
Universitat Jaume I. Castellón. España**

1. RESUMEN

En la actualidad existe un problema de escasez de ciertas materias primas, que son consideradas críticas para la Unión Europea, y que son utilizadas en la síntesis de pigmentos cerámicos, tales como óxidos de Co, Ni, Mn, etc.

Por otra parte, se está produciendo un aumento en la generación de residuos electrónicos, entre los que cabe destacar los residuos procedentes de baterías ion-litio desechadas, que, además de litio, presentan en su composición elementos tales como Co, Mn o Ni. Por tanto, la recuperación de estos metales para su reutilización en la fabricación de pigmentos cerámicos genera un doble beneficio: por una parte, la no dependencia de terceros países para disponer de estas materias primas y, por otra, un beneficio medioambiental.

En este trabajo se ha diseñado un método para separar los diferentes componentes que presenta una batería ion-litio y, posteriormente, cátodos de diferente química separados mediante dicho proceso se han utilizado en la síntesis de pigmentos cerámicos, concretamente en la síntesis de un pigmento azul, uno verde y uno negro.

2. INTRODUCCIÓN

El uso de sistemas de almacenaje de energía ha aumentado exponencialmente en los últimos años debido principalmente a la necesidad de alcanzar una economía baja en carbono con el fin de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero y mejorar la calidad del aire. Para ello, es necesaria una transición energética que supone el uso de energías renovables que deben ser almacenadas, siendo las baterías ion-litio uno de sistemas de almacenaje más utilizados.

Una batería ion-litio es un sistema complejo. Está formada principalmente por un cátodo, un ánodo, un electrolito y un separador. El cátodo es una lámina de aluminio recubierta con una mezcla del material activo, un conductor eléctrico, un pegamento y un disolvente. El material activo presente en el cátodo es el material más valioso de una batería ya que supone más del 50% de su coste y determina la eficiencia de carga, así como el coste de las baterías. El compuesto que se utiliza suele ser un óxido doble de litio y uno o varios elementos de transición, entre los que cabe destacar el LiCoO_2 (LCO) y el $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (NMC) ($x+y+z=1$), compuestos que presentan elementos con un alto valor añadido y, además, escasos, y que son utilizados en la industria de fabricación de pigmentos cerámicos [1,2].

El elevado consumo de dispositivos electrónicos ha dado lugar a la aparición de dos problemas. Por una parte, el aumento en la generación de residuos electrónicos y, por otra parte, la escasez de determinadas materias primas que son necesarias para su fabricación, tales como litio, cobalto, níquel y/o manganeso.

En el año 2011, la Unión Europea publicó un listado de Materias Primas Críticas (MPC), donde se enumeraban una serie de materias primas que se consideraban críticas por dos motivos: su importancia económica y el riesgo de suministro, y donde el cobalto aparecía como una de ellas. El principal suministrador de cobalto se encuentra en la República Democrática del Congo, país con una elevada inestabilidad geopolítica, lo cual pone en riesgo la cadena de suministro. Esta lista se actualiza cada tres años. En 2020 se añadió el litio a esta lista y en 2023 se incluyó el manganeso. Por otra parte, el níquel también se ha incluido en esta lista porque, aunque no cumple los requisitos para ser considerado crítico, es considerado como una materia prima estratégica para la Unión Europea [3].

En cuanto al aumento en la generación de residuos electrónicos, La Unión Europea aprobó en 2006 la Directiva 2006/66/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 6 de septiembre de 2006 relativa a las pilas y acumuladores y a los residuos de pilas y acumuladores y por la que se deroga la Directiva 91/157/CEE con el objetivo de reducir el impacto negativo que estos residuos van a generar sobre el medioambiente [4]. De la evaluación del impacto de esta Directiva se concluyó que se había promovido el reciclado de baterías, pero no al nivel deseado. En 2023 se ha aprobado la Regulación 2023/1542, que deroga la Directiva anterior, por la que se establece que las baterías fabricadas a partir de 2031 deberán contener unos porcentajes mínimos de material reciclado, concretamente: 16% de cobalto, 6% de níquel y 6% de litio [5].

El reciclado de baterías está, por tanto, en auge no solo desde un punto de vista medioambiental sino también desde un punto de vista económico, ya que las baterías ion-litio desechadas pueden convertirse en una fuente secundaria de materias primas tales como cobalto, níquel, manganeso o litio.

La industria cerámica, aunque no es el consumidor principal de este tipo de materias primas, también contribuye al aumento del consumo de cobalto, níquel y/o manganeso en la síntesis de pigmentos cerámicos tales como: azul de Co-Al (espinela $\text{Co}_2\text{Al}_2\text{O}_4$), azul verdoso de Co-Zn-Al-Cr (espinela $(\text{Co,Zn})(\text{Al,Cr})_2\text{O}_4$), turquesa oscuro de Co-Zn-Al-Cr-Fe (espinelas tipo ZnCr_2O_4 y CoAl_2O_4), verde brillante de Zn-Ni-Co-Ti (Espinela $(\text{Zn,Ni,Co})_2(\text{Co,Ni,Ti})\text{O}_4$), verde de Co-Cr (Espinela CoCr_2O_4), negro de Fe-Co-Cr-Mn-Ni (espinela $(\text{Co, Fe, Ni, Mn})(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4$), etc [6].

El cobalto, níquel y manganeso recuperados a partir de baterías ion-litio pueden introducirse como materia prima en la fabricación de pigmentos cerámicos bien en forma de óxidos, tras someter el material activo del cátodo de las baterías desechadas a un proceso hidrometalúrgico, o a partir del uso directamente del cátodo recuperado.

La recuperación de estos metales en forma de óxidos precisa de una serie de reactivos químicos y procesos térmicos que consumen una cantidad de energía considerable que, por una parte, produce un aumento en el coste de la materia prima secundaria y, por otra, genera a su vez un problema medioambiental debido al uso de estos reactivos químicos, que suelen ser tóxicos [7].

Por ello, se consideró interesante estudiar la viabilidad del uso directo del material activo del cátodo recuperado de baterías ion-litio al final de su vida útil en la formulación de pigmentos cerámicos, cuyo uso va a estar condicionado al nivel de contaminación que el material activo del cátodo presente en su composición.

El objetivo de esta investigación consistió en el diseño de un proceso de separación del material activo del cátodo con la mínima contaminación posible procedente del resto de componentes que forman parte de una batería. Además, el sistema diseñado debía ser fácilmente escalable a nivel industrial para que el proceso resultara económicamente viable. Este estudio se llevó a cabo con baterías procedentes de ordenadores portátiles.

Además, puesto que las baterías pueden presentar cátodos con diferentes químicas, fue necesario realizar la caracterización química del material activo del cátodo de un número de baterías lo suficientemente elevado para disponer de una base de datos y poder clasificarlas antes de ser sometidas al proceso propio de separación de los componentes.

El material activo del cátodo obtenido tras el proceso de separación se utilizó posteriormente para la síntesis de tres pigmentos cerámicos: un azul, un verde y un negro, sustituyendo total o parcialmente las materias primas primarias por esta materia prima secundaria recuperada a partir de baterías ion-litio desechadas, fomentando de este modo la circularidad en la economía.

3. PARTE EXPERIMENTAL

El desarrollo de este trabajo presenta diferentes etapas. La primera de ellas es la separación de los diferentes componentes que presenta la batería después de la clasificación en función del tipo de cátodo. La segunda etapa sería el control de la composición del material separado y, finalmente, el desarrollo de los diferentes pigmentos seleccionados.

3.1 SEPARACIÓN MANUAL DEL MATERIAL DEL CÁTODO

Esta etapa del proceso es necesaria para poder clasificar las baterías en función de la composición química del cátodo, ya que pueden presentar distintas químicas, tales como: LiCoO_2 (LCO), $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ (NMC111), $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ (NMC 523), $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (NMC 622) o $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (NMC 811); y una clasificación previa de las baterías garantiza una composición química constante del subproducto obtenido tras el proceso de separación.

Para ello, se analizaron 240 baterías desechadas de distinta marca y modelo procedentes de ordenadores portátiles.

3.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS CÁTODOS SEPARADOS

La caracterización química se llevó a cabo mediante espectrometría de fluorescencia de Rayos X por dispersión de longitudes de onda (WD-FRX), espectrometría óptica de emisión de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) y analizadores de carbono, oxígeno, nitrógeno y azufre.

Además, se realizó una caracterización mineralógica mediante difracción de Rayos X (DRX) y una caracterización morfológica mediante microscopía electrónica de barrido (MEB)

La información obtenida en esta etapa permitió clasificar las baterías en función de la química del cátodo, disponer de una base de datos y, además, nos proporcionó información para desarrollar el proceso de separación de los componentes de forma automática.

3.3 DESARROLLO DEL MÉTODO DE SEPARACIÓN AUTOMÁTICA DE LOS COMPONENTES DE UNA BATERÍA

Teniendo en cuenta la composición química de cada uno de los componentes que forman la batería, así como su microestructura, se diseñó un proceso de separación, que posteriormente se escaló a planta piloto y que se encuentra protegido bajo patente [8], para la separación de los componentes de una batería de forma automática mediante el uso de procesos mecánicos y térmicos.

Mediante este proceso se obtienen tres subproductos, además del material activo del cátodo que, en este trabajo, va a ser utilizado para la síntesis de pigmentos. Uno de los subproductos, procedente de la electrónica de la batería, presenta concentraciones considerables de Au y Ag; el segundo subproducto está formado mayoritariamente por Ni metal, procedente de las carcasas de las celdas, y el tercero, por Cu metal, procedente de las láminas de los colectores.

3.4 SÍNTESIS DE PIGMENTOS CERÁMICOS A PARTIR DE CÁTODOS RECUPERADOS DE BATERÍAS ION-LITIO DESECHADAS

Tras la caracterización química del cátodo de las baterías analizadas, éstas se clasificaron en dos tipos: baterías que presentaban un cátodo tipo LCO que, además de Li y O, presenta un único elemento de transición (Co en este caso); y baterías que presentaban un cátodo tipo NMC, incluyendo en este grupo las distintas químicas NMC mencionadas anteriormente y que, además de Li y O, presentan Co, Ni y Mn en su composición.

El cátodo recuperado tipo LCO se utilizó en el desarrollo de un pigmento azul (espinela CoAl_2O_4) y un pigmento verde (espinela $(\text{Co,Zn})(\text{Al,Cr})_2\text{O}_4$). Con el cátodo recuperado tipo NMC se desarrolló un pigmento negro $(\text{Co,Fe,Ni,Mn})(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4$.

Estos pigmentos se sintetizaron sustituyendo total o parcialmente el óxido comercial por el cátodo recuperado y, además se realizaron síntesis de estos pigmentos de forma paralela utilizando óxidos comerciales de Co, Ni y Mn. Por otra parte, se optimizó el ciclo de calcinación en un horno mufla de laboratorio, realizando diferentes tratamientos térmicos con temperaturas máximas desde 900°C hasta 1300°C y tiempos de permanencia a la temperatura máxima de 60 min y 240 min.

Por otra parte, la formación de la fase cristalina característica de cada pigmento sintetizado se determinó mediante difracción de rayos X (DRX) para verificar que el proceso de síntesis de cada uno de los pigmentos era adecuado [9].

Finalmente, estos pigmentos sintetizados con cátodos recuperados de baterías ion-litio se introdujeron en la formulación de un esmalte coloreado para gres porcelánico y se estudió el desarrollo del color.

3.5 MATERIALES

- Muestras objeto de estudio: baterías ion-litio desechadas de diferentes marcas y modelos procedentes de ordenadores portátiles.
- Reactivos y patrones utilizados en la caracterización química: LiCoO_2 de Tob New Energy, Co_3O_4 de Alfa-Aesar, NiO de Alfa-Aesar, CuO de Merck, SRM 25d Manganese Ore de NIST, CERAM AN-27 alumina de LGC Standards, SRM 120c Florida phosphate rock de NIST, BCS-CRM No. 392 Fluorspar de Bureau of analyzed Samples (BAS).
- Reactivos utilizados en la síntesis de pigmentos: Co_3O_4 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, Al_2O_3 , ZnO , Cr_2O_3 y Fe_2O_3

4 RESULTADOS

4.1 CLASIFICACIÓN DE LAS BATERÍAS ION-LITIO SEGÚN SU QUÍMICA

Se determinó la composición química del material activo del cátodo de un total de 240 baterías, de manera que se obtuvo una base de datos con las baterías analizadas clasificadas según marca y modelo y tipo de química utilizada en su cátodo. En la figura 1 se muestran los resultados obtenidos.

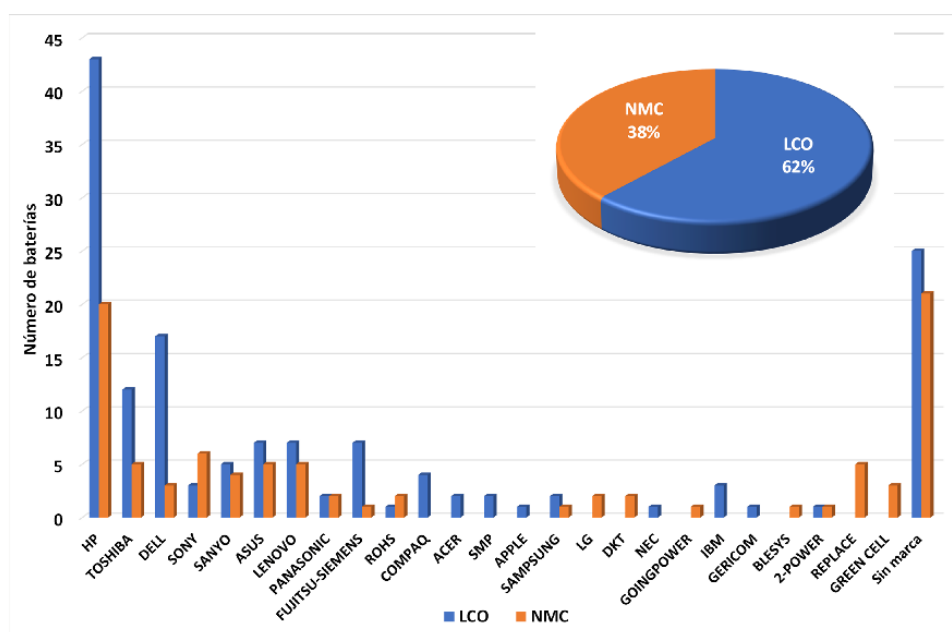


Figura 1. Clasificación de las baterías desechadas procedentes de ordenador según la química de su material activo del cátodo

Cabe señalar que, por ejemplo, marcas como Hewlett-Packard (HP) cuentan con un número de modelos muy elevado. Concretamente, en este trabajo se han analizado 63 modelos diferentes, de los cuales, 43 de ellos presentaban una química LCO y 20 de ellos, sin embargo, habían sido fabricados con un cátodo tipo NMC. Con esto se pretende destacar que no es suficiente con tener una base de datos por marcas de baterías, sino que es necesario que esta base de datos contenga la información de cada uno de los modelos comercializados por cada una de las marcas.

En cuanto a la composición de los cátodos analizados, se observa que actualmente el porcentaje de baterías desechadas con química LCO es superior al porcentaje de baterías desechadas con química NMC, aunque este porcentaje podría cambiar con el tiempo.

4.2 SEPARACIÓN AUTOMÁTICA DEL MATERIAL ACTIVO DEL CÁTODO Y RESTO DE SUBPRODUCTOS

Una vez clasificadas y separadas las baterías por su química (LCO y NMC), éstas se sometieron al proceso de separación de los diferentes componentes en la planta piloto y se obtuvieron, además del cátodo propiamente dicho, otros tres subproductos con concentraciones considerables de otros metales con alto valor añadido, tal y como se muestra en la figura 2.

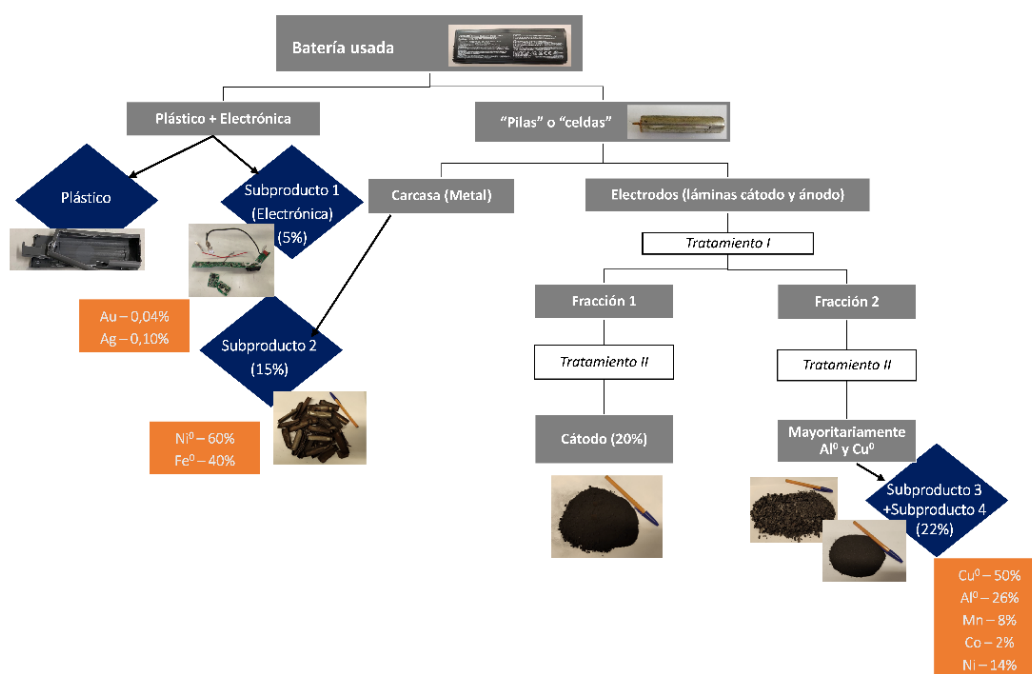


Figura 2. Esquema de los distintos productos que se obtienen en la separación de los componentes de una batería ion-litio

El cátodo recuperado representa el 20% del peso de la batería, el subproducto rico en Au y Ag representa el 5%, el subproducto rico en Ni el 15% y el subproducto rico en Cu el 22%.

En la tabla 1 se muestra la composición química de los cátodos LCO y NMC y en la figura 3 se muestran los difractogramas y las micrografías de ambos tipos de cátodos.

	Cátodo tipo LCO	Cátodo tipo NMC
Co₂O₃ (%)	74,4	54,0
NiO (%)	1,20	13,3
MnO (%)	0,50	11,1
SiO₂ (%)	0,04	0,1
Al₂O₃ (%)	1,46	1,48
Fe₂O₃ (%)	2,29	2,04
CaO (%)	0,06	0,11
MgO (%)	<0,01	<0,01
Na₂O (%)	<0,01	0,04
K₂O (%)	<0,01	<0,01
Li₂O (%)	11,2	11,4
P₂O₅ (%)	1,11	1,03
CuO (%)	4,20	3,03

Tabla 1. Composición química de los cátodos separados

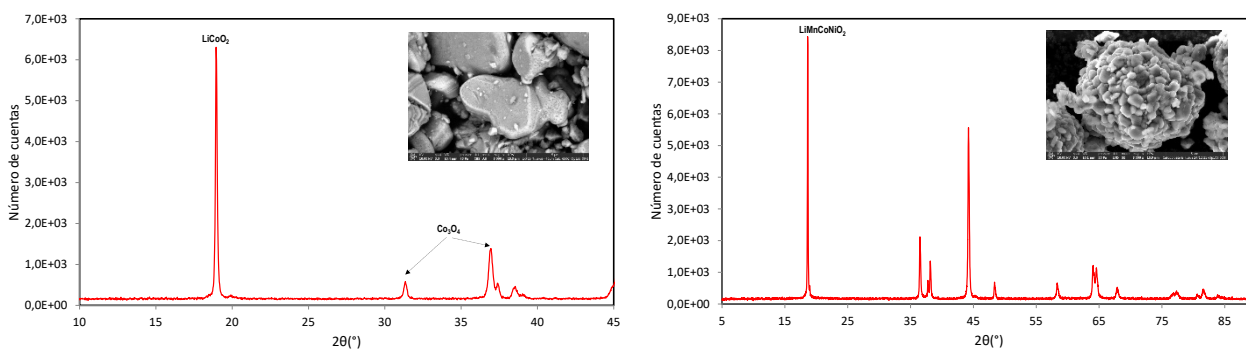


Figura 3. Caracterización mineralógica y morfológica de los cátodos tipo LCO y NMC

En la composición química se observa que, además de los elementos propios del cátodo, se hallan elementos procedentes de los colectores, así como del material de corte, lo cual se debe tener en cuenta en la formulación de los pigmentos. La microestructura de los cátodos da una idea del tamaño de partícula, lo cual es crucial en el proceso de separación diseñado y la caracterización de fases indica que no existen fases diferentes a las propias del material activo.

4.3 PIGMENTOS DESARROLLADOS

Se han desarrollado dos pigmentos a partir de la sustitución de la materia prima Co_3O_4 por la materia prima tipo LCO: un pigmento azul espinela de Co/Al y un pigmento verde tipo espinela $(\text{Co,Zn})(\text{Al,Cr})_2\text{O}_4$. Por otra parte, se ha desarrollado un pigmento negro con estructura tipo espinela $(\text{Co,Fe,Ni,Mn})(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4$, donde se ha utilizado un cátodo tipo NMC como fuente de Ni, Co y Mn. En la tabla 2 se muestran las materias primas utilizadas en la síntesis de los tres pigmentos seleccionados, junto con una imagen del pigmento obtenido tras el proceso de síntesis.




	Materias primas	Pigmento obtenido
Azul de Co/Al	Cátodo tipo LCO $\text{Al}(\text{OH})_3$	
Verde $(\text{Co,Zn})(\text{Al,Cr})_2\text{O}_4$	Cátodo tipo LCO Cr_2O_3 Al_2O_3 ZnO	
Negro $(\text{Co,Fe,Ni,Mn})(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4$	Cátodo tipo NMC Cr_2O_3 Al_2O_3 Fe_2O_3	

Tabla 2 Materias primas utilizadas en la formulación de los pigmentos seleccionados

Una vez sintetizados los pigmentos, se realizó la caracterización mineralógica con el fin de confirmar el desarrollo de la estructura cristalina característica de cada pigmento. En la figura 4 se muestran los difractogramas de los tres pigmentos sintetizados.

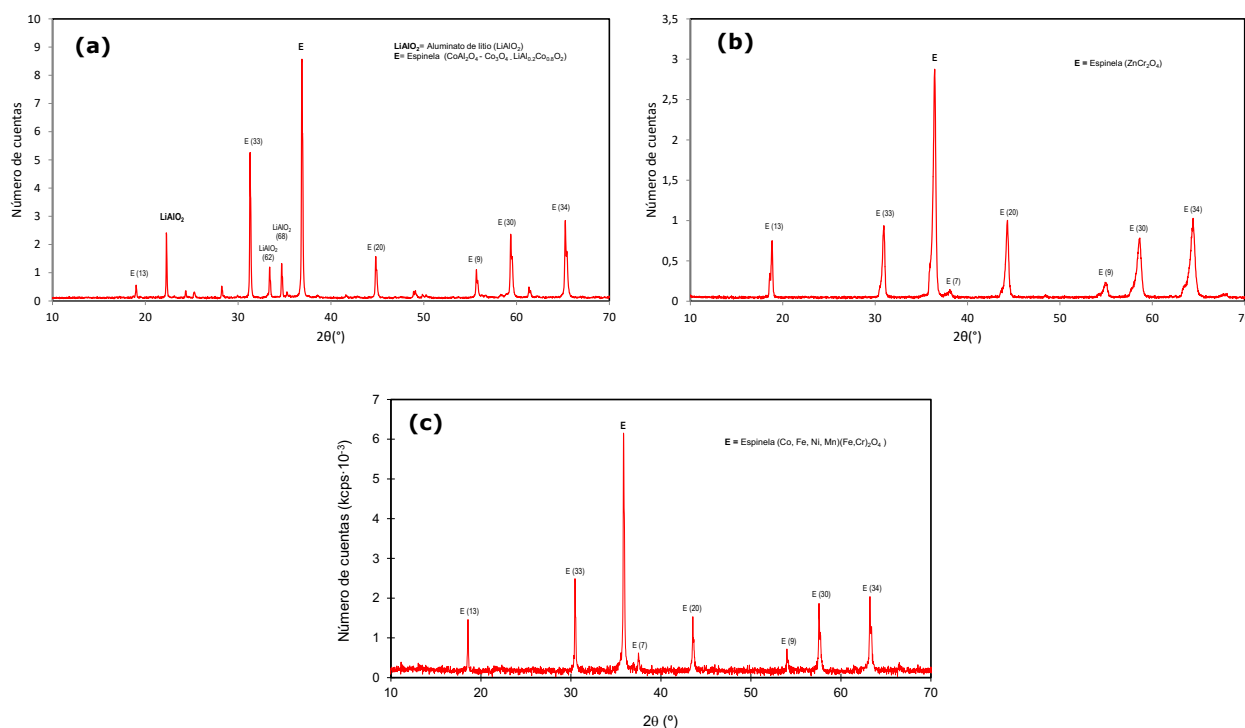


Figura 4. Identificación de fases de los pigmentos sintetizados: (a) azul, (b) verde, (c) negro

Posteriormente, los pigmentos desarrollados se introdujeron en la formulación de un esmalte coloreado para gres porcelánico y se midieron las coordenadas cromáticas. Los vidriados obtenidos presentaban luminosidad y no presentaban pinchados ni heterogeneidades en su superficie. En la figura 5 se muestra una fotografía de los vidriados obtenidos.

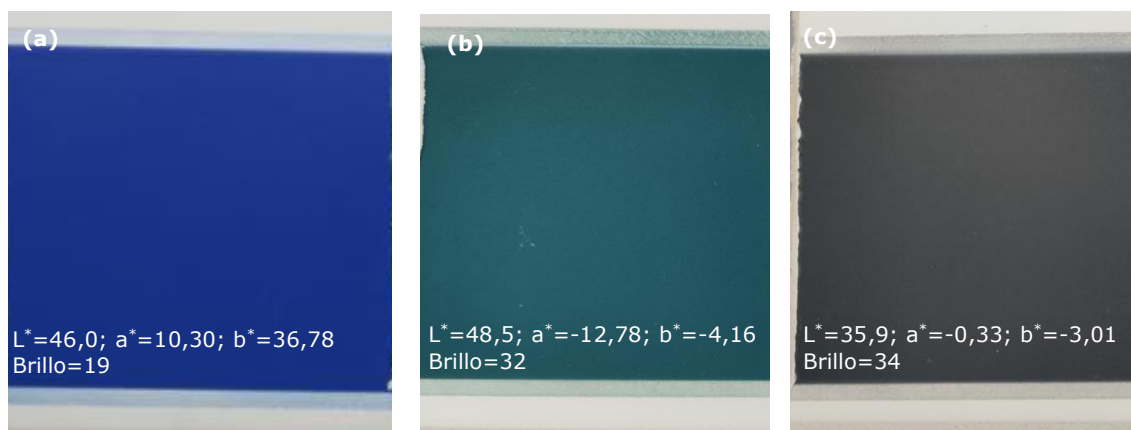


Figura 5. Desarrollo del color de los pigmentos sintetizados: (a) azul, (b) verde, (c) negro

Estos pigmentos se han sintetizado sustituyendo totalmente las materias primas de Co, Ni y Mn por las materias primas tipo LCO y NMC. Sin embargo, esta sustitución puede no ser total y sustituir sólo parcialmente las materias primas primarias con el objeto de desarrollar un pigmento con unas características determinadas.

5. CONCLUSIONES

1. Se han analizado un número elevado de baterías usadas de ordenadores portátiles y se ha preparado una base de datos que permite realizar una clasificación de las baterías en función del tipo de cátodo.
2. Se ha desarrollado un proceso automático de separación de los componentes de una batería y se ha diseñado una planta piloto para dicho proceso.
3. EL material activo del cátodo representa el 20% del peso de la batería y es la parte de ésta con un mayor valor añadido. Además, durante el proceso de separación se pueden recuperar tres subproductos. Siendo cada uno de ellos rico en un elemento susceptible de ser recuperado. Así, la electrónica contiene Au y Ag en su composición, las carcasas que recubren las celdas presentan un elevado contenido de Ni metal y, por último, el subproducto que está formado por las láminas de los colectores presenta una concentración elevada de Cu metal.
4. Con el material activo del cátodo se ha desarrollado una serie de pigmentos cerámicos donde las materias primas primarias de Co, Ni y Mn se han sustituido en su totalidad. Sin embargo, esta sustitución puede ser parcial con el fin de obtener una determinada tonalidad.
5. El desarrollo de pigmentos cerámicos a partir de subproductos obtenidos de residuos tales como baterías ion-litio usadas tiene dos ventajas importantes, una desde el punto de vista económico y de dependencia de terceros países y otra desde el punto de vista medioambiental, ya que contribuye a la disminución en la generación de residuos tóxicos.

6. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por la Generalitat Valencia, a través del Instituto Valenciano de Competitividad Empresarial (IVACE) (expediente IMAMCA/2023/1).

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Xie, J.; Lu, YC. A retrospective on lithium-ion batteries. *Nat Commun*, **11**, 2499 (2020)
- [2] Battery University, BU-205: Types of Lithium-ion [on line]
https://batteryuniversity.com/index.php/learn/article/types_of_lithium_ion (Accessed 23 June 2023).
- [3] Comisión Europea, 2023. Study on the Critical Raw Materials for the EU 2023 Final Report. https://single-market-economy.ec.europa.eu/publications/study-critical-raw-materials-eu-2023-final-report_en
- [4] Comisión Europea, 2006. Directiva 2006/66/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 6 de septiembre de 2006, relativa a las pilas y acumuladores y a los residuos de pilas y acumuladores y por la que se deroga la Directiva 91/157/CEE. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/es/ALL/?uri=CELEX%3A32006L0066>
- [5] Regulation (EU) 2023/1542 of the European Parliament and of the Council of 12 July 2023 concerning batteries and waste batteries, amending Directive 2008/98/EC and Regulation (EU) 2019/1020 and repealing Directive 2006/66/EC. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A32023R1542>
- [6] Color Pigments Manufacturers Association, Inc, (2013) CPMA classification and chemical description of the complex inorganic color pigments, 4 ed., Alexandria.
- [7] Gazulla, M.F; Ventura, M. J.; Rodrigo, M.; Orduña, M.; Andreu, C.; Zumaquero, E. From the spent lithium-ion battery to the ceramic pigment. *Int. J. of Environ. Waste Manage.*, (in press) doi: <https://doi.org/10.1504/IJEW.2021.10041786>
- [8] Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas AICE (2023). *Método para la recuperación de material activo del cátodo a partir de baterías recargables de ion-litio gastadas* (España Nº de patente: ES2924113B1)
- [9] Gazulla, M.F.; Gómez, M.P.; Barba, A. Orduña, M. Chemical characterisation of ceramic pigments. *X-ray Spectrom.*, **36**, 82 (2007)