



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

LUCAS EVANGELISTA SITA

**RESSÍNTESE E RECICLAGEM DIRETA DE CATODOS DE  
BATERIAS DESCARTADAS DE ÍONS DE LÍTIO E  
CARACTERIZAÇÕES ELETROQUÍMICAS**

LUCAS EVANGELISTA SITA

**RESSÍNTESE E RECICLAGEM DIRETA DE CATODOS DE  
BATERIAS DESCARTADAS DE ÍONS DE LÍTIO E  
CARACTERIZAÇÕES ELETROQUÍMICAS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Estadual de Londrina como requisito à obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Jair Scarminio

Londrina  
2024

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

Evangelista Sita, Lucas.

RESSÍNTESE E RECICLAGEM DIRETA DE CATODOS DE BATERIAS DESCARTADAS DE ÍONS DE LÍTIO E CARACTERIZAÇÕES ELETROQUÍMICAS / Lucas Evangelista Sita. - Londrina, 2024.  
126 f.

Orientador: Jair Scarminio.

Tese (Doutorado em Física) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, 2024.  
Inclui bibliografia.

1. Baterias de íons de lítio - Tese. 2. Ressíntese - Tese. 3. Reciclagem direta - Tese. 4. NMC - Tese. I. Scarminio, Jair. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

LUCAS EVANGELISTA SITA

**RESSÍNTESE E RECICLAGEM DIRETA DE CATODOS DE  
BATERIAS DESCARTADAS DE ÍONS DE LÍTIO E  
CARACTERIZAÇÕES ELETROQUÍMICAS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Estadual de Londrina como requisito à obtenção do título de Doutor em Física.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Orientador: Prof. Dr. Jair Scarminio  
Universidade Estadual de Londrina – UEL

---

Prof. Dr. João Carlos Alves  
Universidade Estadual de Londrina - UEL

---

Prof. Dra. Stephany Pires da Silva  
Universidade Estadual de Londrina – UEL

---

Prof. Dr. Edson Laureto  
Universidade Estadual de Londrina - UEL

---

Prof. Dr. Rogério Valentim Gelamo  
Universidade Federal do Triângulo Mineiro - UFTM

Londrina, 25 de Outubro de 2024

Dedico este trabalho aos meus pais, Luiz Carlos e Solange, por todo o amor, apoio e ensinamentos que me proporcionaram ao longo da vida. À minha irmã, Daniele, por sua amizade e incentivo constante. E à minha companheira, Stephany, por seu amor, compreensão e parceria. Sem vocês, nada disso seria possível.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela vida e por todas as conquistas até aqui alcançadas.

Agradeço a minha família por estarem sempre ao meu lado nos momentos bons e ruins. Agradeço em especial meus pais por todo amor, carinho, compreensão, confiança e por estarem sempre me apoiando, incentivando e acreditando em mim, até mesmo nos momentos em que nem eu mesmo acreditava.

Expresso minha profunda gratidão ao Prof. Dr. Jair Scarminio por sua orientação desde meus primeiros passos na universidade e pela oportunidade de realizar este trabalho. Sua disposição em me ajudar, mesmo nos momentos mais desafiadores, foi inestimável. Ao longo de quase 12 anos, desenvolvemos inúmeros projetos e publicamos diversos artigos juntos. A experiência de trabalhar com o senhor foi verdadeiramente inspiradora, e sinto-me privilegiado por ter aprendido tanto sob sua supervisão. Espero que nossa colaboração continue a render frutos por muito tempo.

Agradeço também a todos os colegas do Laboratório de Filmes Finos e Materiais, pelo apoio e conversas que não me deixaram desanimar ao longo deste trabalho.

Agradeço a minha companheira e melhor amiga Stephany Pires por todo amor e carinho ao longo desses anos. Agradeço também toda confiança depositada em mim e em meu trabalho, por toda sabedoria e conselhos transmitidos, que me foram essenciais e não me deixaram desistir nos momentos de fraqueza. Sou eternamente grato por ter você em minha vida.

Agradeço à Escola de Metalurgia e Materiais da Universidade de Birmingham, Reino Unido, em especial à Professora Emma Kendrick, por me receber de braços abertos durante meu período de doutorado sanduíche. Sua acolhida e apoio foram fundamentais para que eu pudesse realizar uma parte significativa da minha pesquisa de doutorado.

Agradeço também a CAPES pela bolsa de apoio cedida durante a realização deste trabalho.

*“If I have seen further, it is by standing on the shoulders of giants.”*

*- Isaac Newton*

SITA, Lucas. E. **Ressíntese e reciclagem direta de catodos de baterias descartadas de íons de lítio e caracterizações eletroquímicas**. 2024. 129 folhas. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2024.

## RESUMO

A reciclagem das baterias de íons de lítio (BILs) tem se mostrado uma das alternativas mais eficazes para evitar danos ambientais por seu descarte, e na reinserção de compostos químicos de valor na cadeia produtiva de novas baterias. Neste trabalho, são mostrados os resultados e análises de dois métodos de reciclagem do material do catodo de BILs descartadas. O primeiro envolve a ressíntese dos catodos  $\text{Li}_1\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$  (NMC532) e  $\text{Li}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  (NMC111) pela técnica sol-gel, utilizando como matéria-prima uma mistura dos materiais dos catodos extraído de oito baterias em fim de vida, de composição  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$  ( $x < 1$ ). Análises de difração de raios-X confirmaram a formação das fases únicas de NMC532 e NMC111, com alta cristalinidade, elevado ordenamento cristalográfico e baixa troca catiônica, conforme verificado pelo refinamento de Rietveld. Eletrodos confeccionados com os catodos ressintetizados mostraram uma boa ciclabilidade em vinte ciclos, mas capacidades de carga específica um pouco inferior aos valores da literatura (140 mAh/g). O segundo processo, se baseia na reciclagem direta (RD) de catodos de BILs descartadas, visto que a perda de lítio ao longo dos ciclos de carga e descarga em conjunto com desordenamento estrutural, são responsáveis pelo esgotamento das BILs. Usou-se catodos NMC532 extraídos de baterias de carro elétrico em final de vida útil (EoL) e descartadas pelo fabricante durante o controle de qualidade (QCR). Testes de carga e descarga em eletrodos manufaturados com os dois tipos de catodos mostraram uma capacidade de carga inicial em torno de 155,0 mAh g<sup>-1</sup>. No entanto, ao final de cem ciclos perdas de capacidade de 2,82 e 9,55 mAh g<sup>-1</sup> foram observadas para os catodos relitiados QCR e EoL, respectivamente, refletindo uma menor estabilidade eletroquímica para o catodo EoL. Os dois métodos de reciclagem testados resultaram em novos catodos do tipo NMC estequiométricos, altamente ordenados e de complexidade operacional de fabricação relativamente baixas, podendo ser, em princípio escalonados industrialmente. No entanto, estudos mais elaborados são exigidos visando aumentar da capacidade de carga específica e estabilidade de ciclagem dos eletrodos.

**Palavras chaves:** Baterias de íons de lítio; Ressíntese, Reciclagem direta, NMC532, NMC111.

SITA, Lucas. E. **Resynthesis and direct recycling of cathodes from discarded lithium-ion batteries and electrochemical characterizations.** 2024. 129 pages. Thesis (Doctorate in Physics) – State University of Londrina, Londrina, 2024.

## ABSTRACT

The recycling of lithium-ion batteries (LIBs) has proven to be one of the most effective alternatives to prevent environmental damage caused by their disposal and to reintroduce valuable chemical compounds into the production chain of new batteries. This work presents the results and analyses of two methods for recycling the cathode material from discarded LIBs. The first method involves the resynthesis of  $\text{Li}_1\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  (NMC532) and  $\text{Li}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  (NMC111) cathodes through the sol-gel technique, using a mixture of cathode materials extracted from eight end-of-life batteries, with a composition of  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  ( $x < 1$ ). X-ray diffraction analyses confirmed the formation of single phases of NMC532 and NMC111 with high crystallinity, well-ordered crystal structure, and low cation exchange, as verified by Rietveld refinement. Electrodes manufactured with the resynthesized cathodes showed good cyclability over twenty cycles but with specific charge capacities slightly lower than the values reported in the literature (140 mAh/g). The second process is based on the direct recycling (DR) of cathodes from discarded LIBs, as lithium loss during charge-discharge cycles, along with structural disorder, are responsible for the depletion of LIBs. NMC532 cathodes were extracted from electric vehicle batteries at the end of life (EoL) and rejected by the manufacturer during quality control (QCR). Charge-discharge tests on electrodes made with both types of cathodes showed an initial charge capacity of around 155.0 mAh g<sup>-1</sup>. However, after one hundred cycles, capacity losses of 2.82 and 9.55 mAh g<sup>-1</sup> were observed for the relithiated QCR and EoL cathodes, respectively, indicating lower electrochemical stability for the EoL cathode. Both recycling methods resulted in new stoichiometric NMC-type cathodes, highly ordered and with relatively low operational complexity, which could, in principle, be scaled up industrially. Nevertheless, more elaborate studies are required to increase the specific charge capacity and cycling stability of the electrodes.

**Key-Words:** Lithium-ion batteries, Resynthesis, Direct recycling, NMC532, NMC111

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Esquema de uma bateria de íons de lítio e seus componentes .....	22
<b>Figura 2</b> – Representação dos componentes de uma bateria de íons de lítio do tipo cilíndrica (a) e do tipo “pouch” (b) .....	23
<b>Figura 3</b> – Estrutura lamelar hexagonal do $\text{LiNi}_y\text{Mn}_z\text{Co}_{1-y-z}\text{O}_2$ .....	26
<b>Figura 4</b> - Processos de reciclagem de baterias descartadas de íons de lítio ...	34
<b>Figura 5</b> - Esquema de agregação de partículas coloidais durante o processo sol-gel.....	37
<b>Figura 6</b> - Sistema para extração do eletrólito à vácuo: (a) balão contendo o “rocambole” de eletrodos, (b) armadilha de nitrogênio, (c) medidor de vácuo e (d) bomba de vácuo mecânica.....	43
<b>Figura 7</b> - Componentes extraídos do rocambole de eletrodos/separador de uma típica bateria cilíndrica de íons de lítio: (a) catodo, (b) anodo, (c) separador e (d) eletrólito .....	43
<b>Figura 8</b> - (a) Sistema de filtração a vácuo, (b) resíduo da solução lixiviada sobre o filtro e (c) solução aquosa do resíduo lixiviado contendo complexos metálicos de Ni, Mn e Co .....	46
<b>Figura 9</b> - (a) gel de coloração rosa proveniente da evaporação da solução aquosa, (b) gel calcinado a 450 °C por 6 horas e (c) pó calcinado a 850 °C por 16 horas .....	47
<b>Figura 10</b> - Difratômetro de raios-X do Lab. DRX com: (a) fonte de raios-X, (b) porta amostra, (c) detector de raios-X, (d) trocador automatizado de amostra e (e) suporte de amostras auxiliar .....	48

<b>Figura 11 -</b> Homogeneização em moinho de bolas do pó ressintetizado + Carbon black + PVDF (a), pasta escura (slurry) utilizada na confecção dos eletrodos (b), folha de alumínio (c), doctor blade (d), folha de alumínio recoberta com o slurry e seca em estufa por 24 h (e) e eletrodos com diâmetro de 11 mm (f) .....	50
<b>Figura 12 -</b> Fluxograma do processo desenvolvido para a ressíntese do composto Li <sub>1</sub> Ni <sub>y</sub> Mn <sub>z</sub> Co <sub>1-y-z</sub> O <sub>2</sub> a partir de catodos de baterias descartadas de íons de lítio .....	52
<b>Figura 13.</b> Pó do catodo (a), o composto de coloração branca recuperado após a dissolução seletiva do Al com NaOH (b), o pó do anodo (c) e coletor metálico de Cobre (d) .....	53
<b>Figura 14 -</b> Difratogramas de raios-X dos pós extraídos dos catodos da Tabela 1 .....	55
<b>Figura 15 -</b> Microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos materiais eletroativos extraídos dos catodos 1 (a-b), 4 (c-d) e 8 (e-f). ....	57
<b>Figura 16 -</b> Difratogramas de raios-X dos pós extraídos dos anodos das baterias utilizadas neste estudo .....	58
<b>Figura 17 -</b> Energia livre de Gibbs dos óxidos metálicos em função da temperatura .....	61
<b>Figura 18 -</b> Difratogramas de raios-X dos produtos das reduções carbotérmicas do NMC/C-grafite das baterias 1, 4 e 8 realizados a 650 °C por 30 minutos sob fluxo de 0,4 L min <sup>-1</sup> de argônio. ....	62
<b>Figura 19 -</b> Difratogramas de raios-X dos produtos das reduções carbotérmicas das amostras MG 1, 2 e 3 realizadas a 650 °C por 30 minutos sob fluxo de 0,4 L min <sup>-1</sup> de argônio .....	64

<b>Figura 20</b> - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da mistura do produto das reduções carbotérmicas das amostras MG 1, MG 2 e MG 3, denominada amostra MG 4 com magnitudes de (a) 2500x e (b) 10000x.....	66
<b>Figura 21</b> - Difratograma de raios-X e refinamento pelo método de Rietveld do composto $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , e inserto dos picos de difração relacionados ao composto $\text{LiH}$ .....	67
<b>Figura 22</b> - Microscopia eletrônica de varredura do $\text{Li}_2\text{CO}_3$ extraído dos produtos da reação carbotérmica da mistura MG 4 após dissolução em água, filtração e evaporação .....	68
<b>Figura 23</b> - Difratograma de raios-X do resíduo recuperado por filtração após a solubilização da amostra MG 4 em ácido cítrico e peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) .....	69
<b>Figura 24</b> - Solução lixiviada e filtrada após o ajuste estequiométrico em processo de evaporação (a) e (b), início da formação do gel (c), gel de coloração rosa (d), material proveniente da primeira calcinação a 450 °C por 6 horas (e), NMC ressintetizado após a calcinação a 850 °C por 10 horas. ....	71
<b>Figura 25</b> - Difratogramas de raios-X do produto da pré calcinação a 450 °C por 6 horas e após a calcinação de ressíntese a 850 °C por 10 horas do composto NMC333.....	72
<b>Figura 26</b> - Microscopia Eletrônica de Varredura dos grãos do pó de $\text{Li}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ ressintetizado a 850 °C por 10 horas nos aumentos 2500x (a) e 10000 (b). .....	73
<b>Figura 27</b> - Difratogramas de raios-X do produto da pré calcinação a 450 °C por 6 horas e após a calcinação de ressíntese a 850 °C por 10 horas do composto NMC532.....	74

<b>Figura 28</b> - Microscopia Eletrônica de Varredura dos grãos do pó de $\text{Li}_{1}\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ ressintetizado a 850 °C por 10 horas nos aumentos 2500x (a) e 10000 (b) .....	75
<b>Figura 29</b> - Distribuição dos tamanhos de partícula após as ressínteses dos compostos $\text{Li}_{1}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (a) e $\text{Li}_{1}\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ (b).....	76
<b>Figura 30</b> - Primeiro ciclo de carga-descarga dos pós NMC333 e NMC532 ressintetizados (a) e a capacidade específica de carga dos eletrodos ao longo de 20 ciclos (b) .....	77
<b>Figura 31</b> - Voltamogramas cílicos sob diferentes velocidades de varredura para as amostras ressintetizadas NMC333 (a) e NMC532 (c), e Intensidade dos picos das correntes catódica e anódica versus a raiz quadrada da velocidade de varredura dos voltamogramas correspondentes (b) e (d).....	80
<b>Figura 32</b> - Fluxograma de reciclagem direta empregado no processo de relithiação de estado sólido .....	86
<b>Figura 33</b> - X-ray diffractograms of as-received, delaminated, and relithiated QCR (a) and EoL cathode materials (b) .....	89
<b>Figura 34</b> - Parâmetros de rede c e a=b e (a) a razão c/a, e a razão de intensidade $I_{001}/I_{104}$ para os compostos nas condições de recebimento, delaminação e relitiação das amostras QCR e EoL (b) .....	93
<b>Figura 35</b> - Distâncias interatômicas entre os átomos de Li-O e Me-O (a), ângulos entre as ligações O-Me-O e O-Li-O na estrutura do NMC para os compostos como-recebidos, delaminados e após a relitiação via estado sólido dos catodos QCR e EoL (b), e representação das medidas da distância interatômica (c) e ângulos (d) nos octaedros de $\text{MnO}_6$ e $\text{LiO}_6$ também da estrutura do composto NMC. ....	94

<b>Figura 36</b> - Espectros de transmitância no infravermelho para os materiais de catodo QCR e EoL, nas condições: como recebidos, delaminados e relitiados .....	95
<b>Figura 37</b> - Análise de MEV e EDX dos materiais do catodo QCR como-recebido (a) e (b), delaminado (c) e (d) e após a relitiação (e) e (f) .....	98
<b>Figura 38</b> - Análise de MEV e EDX dos materiais do catodo EoL como-recebido (a) e (b), delaminado (c) e (d) e após a relitiação (e) e (f) .....	98
<b>Figura 39</b> - Distribuições de tamanho de partículas das amostras EoL e QCR como-recebidas, delaminadas e relitiadas .....	102
<b>Figura 40</b> - Varredura TG em atmosfera de N <sub>2</sub> das amostras de materiais de catodo EoL e QCR "como recebidas" e relitiadas, com identificação simultânea da massa liberada por MS (a) a (d) e seus padrões de DRX ao final da TG (e) e (f) .....	104
<b>Figura 41</b> - Ciclos de carga-descarga de formação para os catodos originais QCR e EoL em (a) e (b), respectivamente, e para seus catodos relitiados em (c) e (d). Os ciclos de carga-descarga do 10 <sup>º</sup> , 50 <sup>º</sup> e 100 <sup>º</sup> para os catodos QCR e EoL relitiados são apresentados em (e) e (f) .....	107
<b>Figura 42</b> - Capacidade de carga específica em função do número de ciclos de carga-descarga .....	109

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Óxidos comumente utilizados em catodos de baterias de íons de lítio .....	25
<b>Tabela 2</b> – Concentração dos elementos químicos identificado por FRX nos pós dos catodos e o SOH <sub>r</sub> da bateria correspondente .....	54
<b>Tabela 3</b> - Fases cristalinas, parâmetros de rede, razões I <sub>003</sub> /I <sub>104</sub> e c/a obtidas dos refinamentos pelo método de Rietveld nos pós dos catodos .....	56
<b>Tabela 4</b> - Fases cristalinas, parâmetros de rede, razões I <sub>003</sub> /I <sub>104</sub> e c/a obtidas dos refinamentos pelo método de Rietveld nos pós dos anodos e separadores .....	59
<b>Tabela 5</b> - Fases cristalinas dos produtos das reduções carbotérmicas do NMC/C-grafite extraídos das baterias 1, 4 e 8 realizados a 650 °C por 30 minutos sob fluxo de 0,4 L min <sup>-1</sup> de argônio.....	63
<b>Tabela 6</b> - Concentrações em massa relativa das fases cristalinas dos produtos das reações de reduções carbotérmicas das amostras MG 1, MG 2 e MG 3 realizadas a 650 °C por 30 minutos sob fluxo de 0,4 L min <sup>-1</sup> de argônio. ....	65
<b>Tabela 7</b> - Concentrações em massa relativa e os parâmetros de rede das fases de lítio recuperadas, bem como do resíduo filtrado, da amostra MG 4 .....	68
<b>Tabela 8</b> - Elementos químicos e suas concentrações relativas, presente no resíduo da solubilização da amostra MG 4, medidos pela técnica de TXRF .....	70
<b>Tabela 9</b> - Elementos químicos identificados pela técnica de FRX no do pó de NMC333 resintetizado a 850 °C por 10 horas. ....	72

<b>Tabela 10</b> - Elementos químicos identificados pela técnica de FRX no do pó de NMC532 ressintetizado a 850 °C por 10 horas. ....	74
<b>Tabela 11</b> - Fases cristalinas, parâmetros de rede e razões $I_{003}/I_{104}$ e c/a obtidas dos refinamentos pelo método de Rietveld dos difratogramas das Figura 20 e 22. ....	75
<b>Tabela 12</b> - Análise elementar por ICP-OES nos materiais de catodo NMC das células QCR e EoL.....	88
<b>Tabela 13</b> - Fases cristalinas, parâmetros de rede, razão c/a, razão $I_{003}/I_{104}$ e o parâmetro de qualidade de ajuste (GOF) para os compostos nas amostras QCR e EoL nas condições de recebimento, delaminação e relitiação. ....	91
<b>Tabela 14</b> - Análise elementar CHNS nos materiais dos catodos QCR e EoL como-recebidos, delaminados e relitiados .....	100

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGRAS

$\theta$	Ângulo entre a radiação incidente e os planos $hkl$
$\lambda$	Comprimento de onda da radiação incidente
$\chi^2$	<i>Goodnes of fit</i> (Qualidade de ajuste)
Al	Alumínio
BILs	Baterias de íons de lítio
C <sub>6</sub>	Carbono
Co <sup>3+</sup>	Íon Cobalto (III)
C <sub>5</sub>	Capacidade de carga medida na bateria
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	Ácido cítrico
CC	<i>Constant Current</i> (Corrente Costante)
CE	Como extraído(a)
C <sub>N</sub>	Capacidade nominal da bateria
Co	Cobalto
Co <sup>2+</sup>	Íon cobalto (II)
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Óxido de cobalto
Cu	Cobre
CV	<i>Constant Voltage</i> (Potencial Constante)
DEC	Carbonato de dietileno
DMC	Dimetil Carbonato
DRX	Difração de raios-X
EC	Carbonato de etileno
EDS	<i>Energy Dispersive X-ray Spectroscopy</i>
eV	Elétron Volt
FRX	Fluorescência de raios-X
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Peróxido de hidrogênio
I <sub>003</sub>	Intensidade do pico correspondente ao plano de difração (003)
I <sub>006</sub>	Intensidade do pico correspondente ao plano de difração (006)
I <sub>102</sub>	Intensidade do pico correspondente ao plano de difração (102)
I <sub>104</sub>	Intensidade do pico correspondente ao plano de difração (104)
LARX	Laboratório de Análises por Técnicas de raios-X
Li	Lítio
Li <sup>+</sup>	Íon de lítio

$\text{Li}_2\text{CO}_3$	Carbonato de lítio
$\text{Li}_2\text{FePO}_4$	Fosfato de ferro litiado ( $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ )
$\text{LiClO}_4$	Perclorato de lítio
$\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$	Óxido de níquel-cobalto-manganês litiado
$\text{LiCoO}_2$	Óxido de cobalto litiado
$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	Óxido de manganês litiado
$\text{LiNiO}_2$	Óxido de níquel litiado
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MIP-OES	Espectroscopia óptica de emissão com plasma induzido por micro-ondas
Mn	Manganês
n	Número inteiro
Ni	Níquel
$\text{Ni}_6\text{MnO}_8$	Óxido de níquel-manganês
$\text{NiO}$	Óxido de níquel
$\text{O}_2$	Gás oxigênio
$\text{O}^{2-}$	Íon de oxigênio
OCV	<i>Open Circuit Voltage</i> (Potencial de Circuito Aberto)
PC	Carbonato de propileno
PDF	<i>Powder Diffraction File</i> (Ficha de difração do pó)
PSA	<i>Particle Size Analysis</i> (Análise do tamanho de partícula)
PVC	Policloreto de Vinila
PVDF	Poli(fluoreto de vinilideno)
SEI	<i>Solid Electrolyte Interphase</i> (Interfase de Eletrólito Sólido)
SOH	<i>State of Health</i> (Estado de Saúde)

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>21</b>
1.1	FUNCIONAMENTO DE UMA BATERIA DE ÍONS DE LÍTIO .....	21
1.2	COMPONENTES DE UMA BATERIA DE ÍONS DE LÍTIO .....	23
1.3	MATERIAIS CATÓDICOS.....	24
1.4	MATERIAIS ANÓDICOS .....	27
1.5	ELETRÓLITO .....	28
1.6	DESCARTE E RECICLAGEM DE BATERIAS DE ÍONS DE LÍTIO .....	29
1.7	PROCESSOS DE RECICLAGEM .....	32
1.8	RECICLAGEM DIRETA E RELITIAÇÃO VIA ESTADO SÓLIDO .....	35
1.9	RESSÍNTESE VIA MÉTODO SOL-GEL.....	36
<b>2</b>	<b>MOTIVAÇÃO DO TRABALHO .....</b>	<b>38</b>
2.1	OBJETIVOS GERAIS DO TRABALHO .....	40
<b>3</b>	<b>PROCESSO 1. RESSÍNTESE PELAS TÉCNICAS PIRO E HIDROMETALÚRGICAS DE CATODOS <math>Li_xNi_yMn_zCo_{1-y-z}O_2</math> EXTRAÍDOS DE BATERIAS DE ÍONS DE LÍTIO EM FIM DE VIDA</b>	<b>41</b>
3.1	MATERIAIS E MÉTODOS .....	41
3.1.1	Determinação Do Estado De Saúde (SOH) Das Baterias .....	41
3.1.2	Desmonte Individualizado Das Baterias E Extração Do Material Do Catodo .....	42
3.1.3	Redução Carbotérmica Dos Pós E Recuperação do $Li_2CO_3$ .....	44
3.1.4	Solubilização Ácida .....	45
3.1.5	Ressíntese Pelo Método Sol-Gel.....	46
3.1.6	Caracterização Do Material Do Catodo .....	47
3.2	RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	52
3.2.1	Desmonte Das Baterias E Extração Dos Materiais Dos Catodos E Anodos .....	52
3.2.2	Análise Por DRX e MEV dos Pós Dos Catodos E Anodos .....	54
3.2.3	Redução Carbotérmica.....	60

3.2.4	Recuperação Do Lítio .....	66
3.2.5	Solubilização Ácida E Seus Produtos.....	68
3.2.6	Ressíntese Via Sol-Gel E Suas Caracterizações .....	70
3.3	CONCLUSÕES.....	80
<b>4</b>	<b>PROCESSO 2. RECICLAGEM DIRETA POR RELITIAÇÃO DO CATODO <math>Li_xNi_{0,5}Mn_{0,3}Co_{0,2}O_2</math> VINDO DE BATERIAS SUCATA DE PRODUÇÃO E EM FIM DE VIDA .....</b>	<b>82</b>
4.1	MATERIAIS E MÉTODOS .....	82
4.1.1	Baterias Descartadas (QCR E EOL) .....	82
4.1.2	Extração Do Material Do Catodo (Delaminação) E Processo De Relitiação.....	82
4.1.3	Caracterização Do Material Do Catodo .....	83
4.1.4	Confecção E Caracterização De Eletrodos De NMC Relitiado.....	84
4.2	RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	85
4.2.1	Análise Elementar Dos Catodos.....	87
4.2.2	Caracterização Dos Materiais Do Catodo.....	88
4.2.3	Caracterização Eletroquímica.....	105
4.3	CONCLUSÕES.....	109
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>111</b>

## 1 INTRODUÇÃO

As baterias são dispositivos eletroquímicos que convertem energia química em energia elétrica por meio de reações de oxidação e redução nos seus eletrodos. Esses processos envolvem a transferência de cargas iônicas no eletrólito e cargas eletrônicas através dos elétrons livres dos eletrodos, via um circuito externo. As baterias recarregáveis de íons de lítio, foram lançadas pela *Sony Corporation* em 1991 e são um exemplo notável do avanço nessa tecnologia [1].

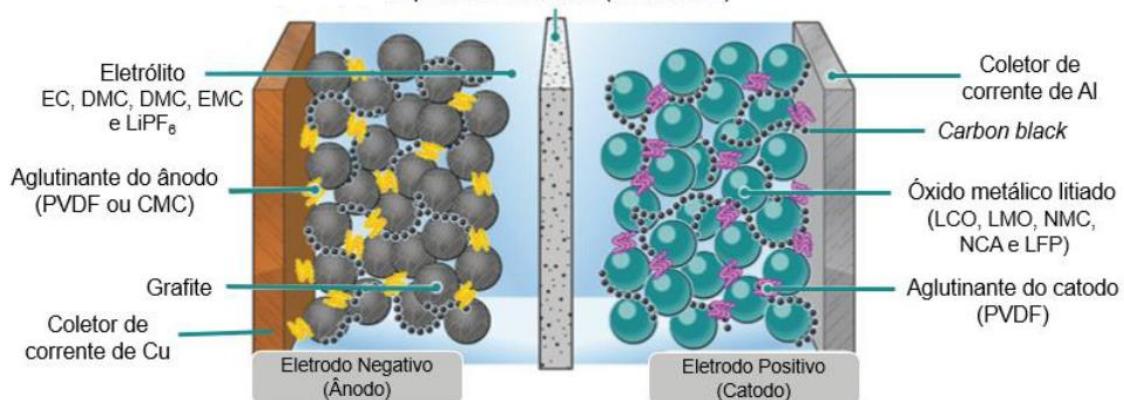
### 1.1 FUNCIONAMENTO DE UMA BATERIA DE ÍONS DE LÍTIO

Baterias podem ser classificadas como: i) primárias: não recarregáveis, conhecida popularmente como pilhas, com reações eletroquímicas irreversíveis, e ii) secundárias: recarregáveis, onde as reações de oxidação e redução podem ser revertidas com a aplicação de um potencial elétrico externo. Desta forma, nas baterias secundárias ocorrem dois processos: o de carregamento, com consumo e armazenamento de energia e o descarregamento, com fornecimento da energia armazenada.

As baterias de íons de lítio são compostas por uma cela eletroquímica padrão, com dois eletrodos revestidos por um material eletroquimicamente ativo em ambos os lados. Os eletrodos são separados por um separador polimérico embebido em eletrólito, contendo sais de lítio dissolvidos em solventes orgânicos. Circuitos eletrônicos externos controlam a temperatura, limitam e interrompem as correntes durante o carregamento e descarregamento, além de outras funções de segurança.

Durante a descarga espontânea, íons de lítio no anodo (geralmente carbono-grafite) são extraídos e movem-se para o eletrólito. Simultaneamente, elétrons são liberados dos átomos de carbono (oxidação) e fluem pelo circuito externo até o catodo, onde ocorre uma reação de redução. Os íons de  $\text{Li}^+$  do eletrólito intercalam no material do catodo (como  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ ). A corrente iônica no eletrólito é equilibrada por um fluxo de elétrons através do circuito externo. Essas reações redox ocorrem na estrutura interna dos eletrodos, caracterizando-os como eletrodos de intercalação. A Figura 1 ilustra o funcionamento de uma bateria de íons de lítio.

**Figura 1 – Representação de uma bateria de íons de lítio e seus componentes**  
Separador Polimérico (PE e/ou PP)



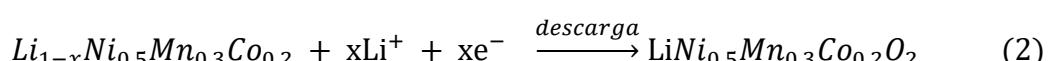
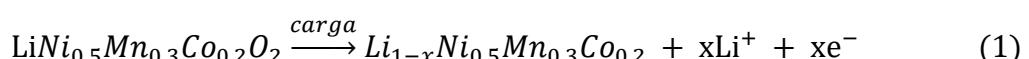
**Fonte:** retirado de [2]

Quando os dois eletrodos são conectados por um circuito eletrônico externo, a diferença de potencial entre eles gera uma corrente elétrica. Assim, a bateria funciona como um gerador de energia elétrica para o dispositivo eletrônico [3].

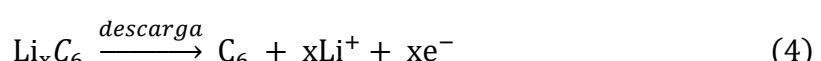
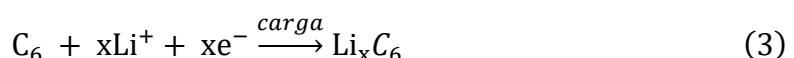
O carregamento da bateria, que é um processo não espontâneo, só acontece quando um potencial externo é aplicado entre os eletrodos. Isso faz com que as reações químicas ocorram no sentido oposto àquele observado durante a descarga, restaurando a energia química na bateria [3].

As reações químicas em cada eletrodo são descritas pelas Equações 1, 2, 3, 4 e 5 a seguir.

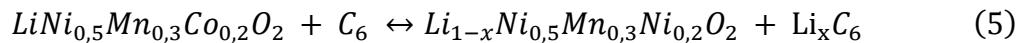
- Reação no eletrodo positivo de NMC532 (catodo):



- Reação no eletrodo negativo de C-grafite (anodo):



- Reação global da bateria (carregamento no sentido da direita e descarregamento no sentido da esquerda):

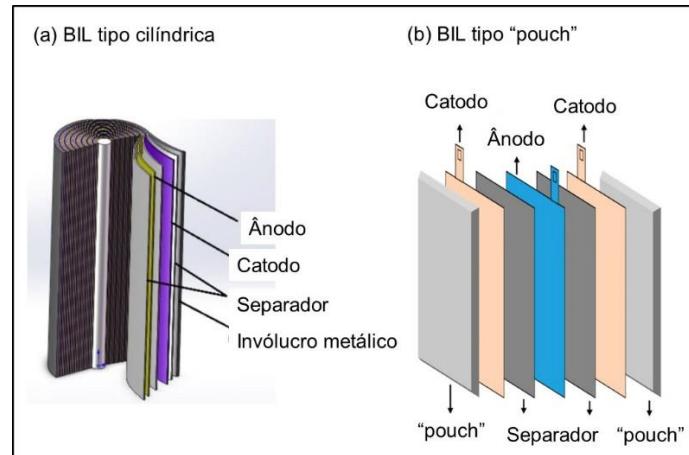


Durante o carregamento e o descarregamento da bateria, o composto NMC532 do catodo altera a estequiometria do Li para valores entre 0,5 e 1,0 [3].

## 1.2 COMPONENTES DE UMA BATERIA DE ÍONS DE LÍTIO

As baterias de íons de lítio são compostas por dois eletrodos (anodo e catodo), separador, eletrólito, circuitos e componentes eletrônicos de controle, além de um invólucro metálico, que pode ser feito de alumínio ou aço inoxidável. Em baterias de telefones celulares e *notebooks*, os eletrodos e o separador são geralmente dispostos em tiras e enrolados entre si na forma de um "rocambole"[3]. Em uma bateria moderna do tipo "pouch", os eletrodos são dispostos em camadas alternadas, com um separador colocado entre cada camada para evitar curtos-circuitos [4]. Todo o conjunto de camadas é encapsulado em um invólucro flexível, geralmente feito de alumínio ou de um material composto, que confere à bateria uma estrutura compacta, fina e flexível. A Figura 2 ilustra a disposição dos componentes em uma bateria de íons de lítio, comparando os modelos cilíndrico e "pouch".

**Figura 2** – Representação dos componentes de uma bateria de íons de lítio do tipo cilíndrica (a) e do tipo "pouch" (b)



**Fonte:** (a) retirado de [5] e (b) retirado de [4]

### 1.3 MATERIAIS CATÓDICOS

O catodo é um dos componentes centrais de uma bateria de íon de lítio. Como ele absorve íons de lítio durante o período de descarga, os materiais e características do catodo têm um grande impacto no desempenho geral da bateria. Devido à instabilidade do lítio em sua forma elementar, é utilizado um material ativo que contém lítio em uma forma mais estável. Comumente, um óxido de lítio, como o por exemplo o  $\text{LiCoO}_2$ , é utilizado como material ativo de catodo, onde os íons de lítio estão presentes na estrutura cristalina do óxido. Este arranjo permite a intercalação e deintercalação eficiente dos íons de lítio durante os ciclos de carga e descarga, proporcionando alta capacidade de carga, boa estabilidade de ciclagem e segurança operacional. A escolha do material do catodo é crucial não apenas para a eficiência da bateria, mas também para sua durabilidade e segurança [6,7].

Os materiais do eletrodo positivo das baterias de íons de lítio (catodo) são compostos metálicos lamelares ou com estruturas cristalinas abertas que são eletroquimicamente ativos na intercalação e deintercalação de íons de Li. Exemplos comuns incluem o óxido litiado e cobalto ( $\text{LiCoO}_2$ ), o fosfato de ferro-lítio ( $\text{LiFePO}_4$ ) e o óxido de lítio, níquel, manganês e cobalto ( $\text{LiNi}_y\text{Mn}_z\text{Co}_{1-y-z}\text{O}_2$ ) [3,8].

As pesquisas em materiais que possam ser utilizados como catodos de baterias de íons de lítio têm se intensificado substancialmente nos últimos anos, explorando novos materiais, como compostos à base de enxofre e silício, que podem oferecer vantagens adicionais em termos de capacidade de armazenamento e sustentabilidade [6,9]. A performance desses materiais como catodos depende de características específicas baseadas em suas propriedades físicas e químicas. Por exemplo, o coeficiente de difusão dos íons  $\text{Li}^+$  nos processos de intercalação e deintercalação é crucial, pois depende da disponibilidade de sítios na estrutura cristalina para a difusão iônica. Outros fatores importantes incluem a voltagem em circuito aberto entre os dois eletrodos, a estabilidade estrutural do material sob centenas ou milhares de ciclos de carregamento e descarregamento, e a condutividade elétrica e térmica do material. Além dessas características, deve-se levar em conta o custo, a

toxicidade, a sustentabilidade ambiental e a facilidade de síntese desses compostos.

Os principais óxidos utilizados na confecção de catodos são o  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  e  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ , além de outros menos empregados em baterias comerciais, como o  $\text{LiFePO}_4$  (fosfato de ferro litiado) e  $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$  (NCA). Esses materiais são escolhidos devido às suas propriedades eletroquímicas favoráveis, como alta capacidade de carga específica, boa estabilidade ciclável e segurança operacional. A Tabela 1 mostra os óxidos que são comumente aplicados em catodos de baterias de íons de lítio e suas respectivas capacidades específicas de carga.

**Tabela 1** – Óxidos comumente utilizados em catodos de baterias de íons de lítio

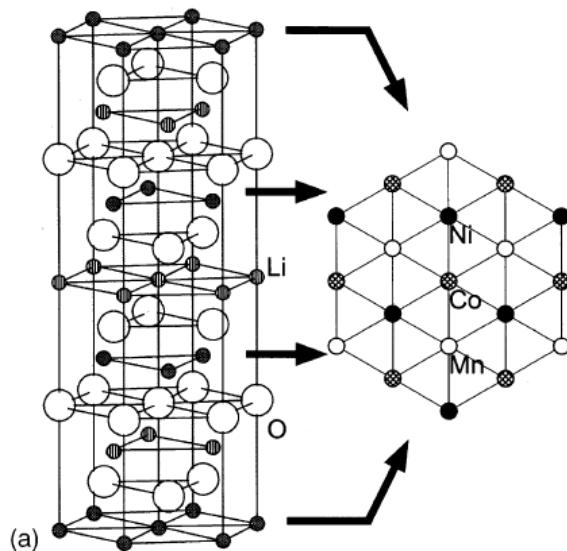
Óxidos	Capacidade específica (mAh/g)	Voltagem média de operação (V)
$\text{LiCoO}_2$	136	3,88
$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	120	3,55
$\text{LiNiO}_2$	200	3,3
$\text{LiFePO}_4$	150	3,6
$\text{Li}_2\text{FePO}_4$	115	3,6
$\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$	160	3,6
$\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$	170	3,6

**Fonte:** adaptado de *Handbook* de baterias [3]

Dentre esses óxidos, o  $\text{LiCoO}_2$  tem sido o mais utilizado nos catodos de baterias comerciais desde 1990 devido às suas excelentes propriedades eletroquímicas, como alta capacidade de carga específica, boa ciclabilidade e estabilidade térmica. No entanto, o  $\text{LiNi}_y\text{Mn}_z\text{Co}_{1-y-z}\text{O}_2$  (NMC) está gradualmente substituindo o  $\text{LiCoO}_2$  devido ao menor custo de suas matérias-primas e suas altas capacidades de carga, superiores a 150 mAh/g. A substituição se deve também a questões ambientais e de segurança, uma vez que o NMC apresenta menor risco de toxicidade e melhor estabilidade sob altas tensões e ciclos de carga. Além disso, materiais como  $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$  (NCA) estão sendo explorados por suas altas densidades de energia e boa performance em aplicações de longa duração [10,11].

Os compostos  $\text{LiCoO}_2$  e  $\text{LiNi}_y\text{Mn}_z\text{Co}_{1-y-z}\text{O}_2$  possuem estruturas cristalinas do tipo lamelar, formadas por planos paralelos de átomos. No caso do  $\text{LiCoO}_2$ , esses planos consistem em átomos de Co, O e Li. Para o óxido ternário  $\text{LiNi}_y\text{Mn}_z\text{Co}_{1-y-z}\text{O}_2$ , os planos são compostos por uma combinação de Ni, Co, Mn, O e Li [12,13]. Essas estruturas lamelares facilitam a intercalação e deintercalação de íons de lítio durante os ciclos de carga e descarga, proporcionando alta eficiência e estabilidade na capacidade de carga [14]. A Figura 3 mostra a representação da estrutura do  $\text{LiNi}_y\text{Mn}_z\text{Co}_{1-x-z}\text{O}_2$  e seus planos cristalinos, ilustrando a disposição dos átomos e a facilidade com que os íons de lítio podem se mover dentro da matriz cristalina.

**Figura 3** – Estrutura lamelar hexagonal do  $\text{LiNi}_y\text{Mn}_z\text{Co}_{1-x-z}\text{O}_2$ .



**Fonte:** retirado de [14]

Atualmente, a quase totalidade da produção dos pós de  $\text{LiCoO}_2$  e  $\text{LiNi}_y\text{Mn}_z\text{Co}_{1-x-z}\text{O}_2$  provém de sínteses industriais de minérios que são extraídos da natureza [15,16]. Os processos de extração e síntese exigem elevado consumo de energia e recursos, além de exercerem um impacto ambiental significativo devido às atividades de mineração e ao processamento químico envolvido. No entanto, pesquisas mostram que a reciclagem dos materiais eletroativos extraídos de baterias descartadas pode diminuir em até 70% o custo de produção dos catodos (valor acumulado desde a obtenção da matéria-prima até a produção do catodo), indicando uma possível tendência de mercado [17,18]. Além de reduzir

os custos, a reciclagem pode mitigar os impactos ambientais associados à mineração e ao processamento de novos materiais, contribuindo para uma economia circular e sustentável [19]. A reciclagem também pode ajudar a assegurar um suprimento estável de matérias-primas críticas, como cobalto e níquel, cujas reservas são limitadas e cuja a demanda está em constante crescimento [6,17,18,20].

#### 1.4 MATERIAIS ANÓDICOS

O eletrodo negativo (anodo) das baterias de íons de lítio é normalmente formado por uma camada de carbono-grafite aderida nas faces do coletor metálico de cobre (Cu). O desenvolvimento de novos materiais para esses anodos tem sido primordial para o avanço e melhoria das baterias de íons de lítio. Materiais à base de carbono têm se mostrado viáveis e de grande aplicabilidade, como por exemplo o grafite ordenado, que possui alta capacidade de intercalação dos íons de lítio em sua estrutura, nanotubos de carbono e grafeno [21,22].

O grafite ordenado possui uma estrutura hexagonal lamelar, de forma que a intercalação dos íons de lítio entre as camadas lamelares ocasiona uma leve expansão da estrutura cristalina desse material. A intercalação de íons de lítio possui alta reversibilidade, cerca de 99%, mas vários fenômenos podem levar à perda de parte da capacidade de inserção e extração de íons  $\text{Li}^+$ , como por exemplo a formação da camada passivante de interface de eletrólito sólido (SEI) na superfície das partículas de carbono, resultando na instabilidade de alguns eletrólitos utilizados nas baterias. Os eletrodos à base de grafite apresentam uma capacidade específica equivalente a 300 mAh/g [23].

Com o avanço da tecnologia, novos materiais vêm sendo estudados como anodos de alta capacidade de carga específica. Atualmente, materiais à base de silício têm se mostrado fortes candidatos à substituição dos vários tipos de compostos de carbono. O silício possui uma capacidade teórica de armazenamento de lítio significativamente maior do que o grafite, porém apresenta problemas de estabilidade mecânica devido à grande expansão volumétrica destes materiais sob a intercalação iônica, o que pode levar à degradação do anodo e à redução da eficiência da bateria. Pesquisas estão sendo

conduzidas para mitigar esses efeitos através da criação de compósitos de silício-carbono e outras abordagens inovadoras [24].

## 1.5 ELETRÓLITO

Quatro formas de eletrólitos têm sido utilizadas em baterias de íons de lítio: líquidos, em gel, cerâmicos e poliméricos. Dentre os quatro, os eletrólitos cerâmicos são os menos utilizados em baterias comerciais, pois suas aplicações ainda são objeto de estudos. No entanto, eles apresentam vantagens significativas, como alta estabilidade térmica e mecânica, além de excelente segurança, o que os torna promissores para futuras aplicações avançadas [3].

Os eletrólitos na forma de géis, assim como os poliméricos, são utilizados em baterias de íon-polímero. O eletrólito polimérico, que dá nome a este tipo de bateria, é formado por sais de lítio dissolvidos em um polímero de alto peso molecular, sem a presença de solventes. Esses eletrólitos oferecem a vantagem de serem flexíveis e podem ser moldados em várias formas e tamanhos, o que é particularmente útil para aplicações em dispositivos eletrônicos portáteis e veículos elétricos [25].

Os eletrólitos líquidos, que são os mais comuns em baterias comerciais, consistem em sais de lítio dissolvidos em solventes orgânicos. Eles oferecem alta condutividade iônica e são amplamente utilizados devido à sua eficiência e facilidade de produção. No entanto, a presença de solventes inflamáveis representa um risco de segurança, especialmente em caso de sobrecarga ou curto-circuito [26].

Em contraste, os eletrólitos em gel combinam as vantagens dos líquidos e dos polímeros, oferecendo alta condutividade iônica e uma forma sólida que é mais segura e estável. Eles são compostos por uma matriz polimérica que retém o eletrólito líquido, proporcionando flexibilidade e segurança melhoradas em comparação com os eletrólitos líquidos [25,27].

Comercialmente, os eletrólitos mais utilizados em baterias de íons de lítio são formados por sais de lítio dissolvidos em uma mistura de solventes orgânicos, predominantemente carbonatos, devido à alta condutividade iônica destes líquidos. Solventes como o carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC), dimetilcarbonato (DMC), dietilcarbonato (DEC) e suas misturas são os

compostos orgânicos mais comumente empregados como solventes para sais de lítio na formação do eletrólito. Estes compostos não apenas oferecem alta condutividade iônica, mas também possuem um baixo ponto de congelamento, permitindo operações eficientes em baixas temperaturas [16,27].

O carbonato de etileno (EC) é frequentemente utilizado devido à sua alta constante dielétrica, que ajuda na dissociação dos sais de lítio. O carbonato de propileno (PC), por sua vez, contribui para a estabilidade do eletrólito em ciclos de carga e descarga. Dimetilcarbonato (DMC) e dietilcarbonato (DEC) são frequentemente misturados com EC e PC para otimizar a viscosidade e a condutividade do eletrólito, melhorando a performance geral da bateria [28].

Esses solventes também apresentam baixa viscosidade, o que facilita a mobilidade dos íons de lítio, essencial para a rápida transferência de carga durante a operação da bateria. Além disso, a combinação destes solventes pode ser ajustada para equilibrar as propriedades de segurança, como a resistência à decomposição térmica e à formação de gases [28].

## 1.6 DESCARTE E RECICLAGEM DE BATERIAS DE ÍONS DE LÍTIO

O uso das baterias de íons de lítio (BILs) como fonte de energia elétrica vem aumentando constantemente desde seu lançamento na década de 1990 e tem dominado o mercado de dispositivos portáteis desde então. Além de alimentarem uma ampla gama de dispositivos eletrônicos, como *smartphones*, *laptops* e *tablets*, as BILs têm encontrado aplicações crescentes em veículos elétricos e híbridos, devido à sua alta densidade de energia, longa vida útil e capacidade de carga rápida [6,29].

Recentemente, as BILs vêm sendo cada vez mais empregadas em carros elétricos e híbridos, proporcionando uma alternativa mais limpa e eficiente aos combustíveis fósseis. No entanto, com o aumento da utilização dessas baterias, surge o desafio do descarte e reciclagem. As BILs têm uma vida útil limitada, geralmente entre 5 a 10 anos, após a qual sua capacidade de armazenamento de energia diminui significativamente. Como resultado, o descarte destas baterias esgotadas tem aumentado sistematicamente ao longo dos anos [30,31].

O aumento no descarte de BILs traz preocupações ambientais e de saúde, devido à presença de metais pesados e produtos químicos tóxicos em sua

composição. A gestão inadequada do lixo eletrônico pode levar à contaminação do solo e da água, além de representar riscos para a saúde humana. Portanto, torna-se obrigatório desenvolver métodos eficientes de reciclagem e reutilização desses materiais para reduzir os impactos ambientais [32,33].

Programas de reciclagem de baterias estão sendo implementados em diversos países para recuperar metais valiosos como lítio, cobalto, níquel e manganês das baterias esgotadas [34–36]. A reciclagem não só ajuda a reduzir a demanda por mineração de novos materiais, como também diminui o volume de resíduos tóxicos. Além disso, a pesquisa em novos materiais e tecnologias de bateria, como as baterias de estado sólido e as baterias de lítio-enxofre, está em andamento para oferecer alternativas mais seguras e duráveis [37].

Embora o Brasil conte com uma legislação robusta sobre o manejo de resíduos sólidos, incluindo baterias e pilhas [38] o sistema de coleta, armazenamento e reciclagem de baterias de íons de lítio ainda não está plenamente operacionalizado. A Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), instituída pela Lei nº 12.305/2010, estabelece diretrizes importantes para a gestão de resíduos, mas na prática, apenas uma pequena parte das baterias descartadas é efetivamente coletada e retornada aos fabricantes [39]

Segundo a legislação vigente, os fabricantes, importadores, distribuidores e comerciantes têm a responsabilidade de implementar sistemas de logística reversa para assegurar a coleta e a destinação ambientalmente adequada dos resíduos de baterias. No entanto, a infraestrutura necessária para suportar essas atividades, incluindo pontos de coleta adequados, tecnologias de reciclagem eficientes e programas de conscientização pública, ainda está em desenvolvimento [39]

A coleta insuficiente e a falta de processos padronizados de reciclagem resultam em um baixo índice de retorno das baterias descartadas. Muitos consumidores desconhecem os locais de coleta ou a importância de destinar corretamente esses resíduos. Consequentemente, muitas baterias acabam sendo descartadas de forma inadequada, aumentando o risco de contaminação ambiental. A implementação de programas mais eficazes de reciclagem de baterias de íons de lítio poderia não apenas reduzir o impacto ambiental, mas também recuperar materiais valiosos e diminuir a dependência da mineração de novos recursos. A parceria entre setor público e privado, investimentos em

pesquisa e desenvolvimento de tecnologias de reciclagem, e campanhas educacionais são essenciais para melhorar o manejo desses resíduos no Brasil.

Para dimensionar o volume de baterias descartadas, é útil considerar dados internacionais e nacionais. No Japão, aproximadamente 6 bilhões de baterias foram produzidas somente em 2004. No Brasil, o consumo anual é de cerca de 1 bilhão de unidades. Em 2022, a produção global de baterias de íons de lítio alcançou aproximadamente 30 bilhões de unidades, refletindo um aumento significativo na demanda e na geração de resíduos associados [18,40].

Estima-se que, atualmente, a geração de resíduos de baterias usadas de íons de lítio esteja entre 300 mil e 700 mil toneladas por ano. Esses resíduos contêm teores de cobalto variando entre 5% e 15% e teores de lítio entre 2% e 7% em massa. A alta geração de resíduos e os teores significativos de metais críticos como cobalto e lítio destacam a importância de desenvolver e implementar sistemas eficazes de reciclagem e gestão desses materiais [31, 40, 41].

O gerenciamento adequado dos resíduos de baterias não apenas contribui para a proteção ambiental, evitando a contaminação do solo e da água, mas também permite a recuperação de metais valiosos que podem ser reintegrados na cadeia produtiva, reduzindo a necessidade de mineração de novos recursos. A eficiência na reciclagem dessas baterias pode também influenciar a economia de recursos e a sustentabilidade do setor de baterias.

Dados estatísticos do Brasil evidenciam um uso intensivo de baterias de íons de lítio (BILs) em telefones celulares. Em fevereiro de 2023, o Brasil registrou aproximadamente 245 milhões de linhas de telefone celular ativas, resultando em uma densidade de cerca de 1,16 celulares por habitante. Considerando que cada aparelho utiliza uma bateria com uma duração média de 1000 ciclos de carga e descarga, o que corresponde a cerca de 2 anos de uso, estima-se que até 2025 serão descartadas aproximadamente 245 milhões de baterias [42].

Atualmente, menos de 50% das baterias descartadas são efetivamente coletadas para reciclagem. Os desafios enfrentados incluem a falta de infraestrutura adequada para coleta e reciclagem, bem como a baixa conscientização pública sobre a importância do descarte correto dessas baterias. A reciclagem insuficiente não apenas representa uma perda de recursos valiosos, mas também contribui para problemas ambientais associados ao descarte inadequado.

A melhoria na coleta e reciclagem de baterias é crucial para minimizar o impacto ambiental e recuperar materiais valiosos, como lítio e cobalto, que podem ser reintegrados à cadeia produtiva, promovendo a sustentabilidade e reduzindo a necessidade de mineração de novos recursos.

Em um cenário atual, com a chegada dos carros elétricos, estima-se que, em 2040, estarão rodando cerca de 500 milhões de veículos elétricos no mundo. Sabe-se que um veículo precisa de 40 kWh de energia, o que é possível com uma bateria de íons de lítios de aproximadamente 250 kg, sendo que cerca de 80-100 kg correspondem à massa do catodo [43].

O descarte inadequado de baterias de íons de lítio (BILs) em lixões ou aterros sanitários pode causar graves impactos ambientais e riscos à saúde pública devido à toxicidade do eletrólito, que contém lítio iônico, e do catodo, que possui óxido de cobalto. Esses materiais podem contaminar o solo e a água, afetando a flora e a fauna [43,44].

Além disso, muitos componentes das BILs, como lítio e cobalto, são minerais raros e possuem alto valor agregado, impactando os custos de produção e a sustentabilidade dos recursos naturais. O desenvolvimento de processos eficazes para a recuperação e reciclagem desses materiais é, portanto, crucial. A reciclagem pode reduzir os impactos ambientais e oferecer vantagens econômicas devido ao valor elevado desses materiais. Avanços em tecnologias de reciclagem e políticas adequadas são essenciais para promover uma economia circular sustentável e garantir o fornecimento seguro de recursos críticos.

## 1.7 PROCESSOS DE RECICLAGEM

A reciclagem das baterias de íons de lítio (BILs) é relativamente complexa devido à grande variedade de composições químicas dos materiais empregados, particularmente na confecção dos catodos. Além disso, os diferentes formatos das BILs portáteis dificultam a automação do processo de desmonte, de forma que os processos industriais de reciclagem invariavelmente empregam a Trituração das BILs nas etapas iniciais [41].

O crescimento constante da produção de baterias de íons de lítio, especialmente no setor automotivo de carros elétricos e híbridos, e o alto custo dos minérios utilizados na fabricação dos catodos dessas baterias, como lítio,

cobalto, níquel, manganês e cobre tornam os processos de reciclagem economicamente atrativos. A reciclagem visa a reutilização desses minérios em novas baterias ou em aplicações secundárias, contribuindo para a sustentabilidade e redução de custos [45–47].

No Brasil, algumas empresas já estão envolvidas na reciclagem de pilhas e baterias de íons de lítio em pequena escala. Um exemplo é a empresa Suzaquim, que realiza a recuperação de materiais valiosos desses dispositivos. No entanto, o potencial para a expansão desse setor é significativo, considerando a demanda crescente por veículos elétricos e a necessidade de soluções sustentáveis para o gerenciamento de resíduos eletrônicos.

Os processos de reciclagem de BILs geralmente envolvem métodos hidrometalúrgicos e pirometalúrgicos [46]. Os processos hidrometalúrgicos incluem a solubilização dos materiais das baterias usando soluções ácidas ou alcalinas, permitindo a recuperação de metais como Li, Mn, Co e Ni [18]. Já os processos pirometalúrgicos envolvem a fusão dos materiais em altas temperaturas para separar os metais de alto valor agregado [15,48]. Ambas as abordagens têm suas vantagens e desafios, sendo frequentemente usadas de forma combinada para maximizar a eficiência de recuperação.

Além das técnicas químicas, métodos mecânicos de desmonte e separação das baterias são cruciais. Esses processos incluem Trituração, classificação e separação magnética, que permitem a preparação dos materiais para etapas subsequentes de recuperação. No entanto, devido às dificuldades na automação do desmonte, a Trituração das baterias é frequentemente utilizada como uma etapa inicial no processo de reciclagem. A Trituração facilita a separação dos materiais internos das BILs, mas também apresenta desafios, como a necessidade de manuseio seguro de materiais reativos e a geração de pó fino contendo metais tóxicos e inflamáveis [48,49].

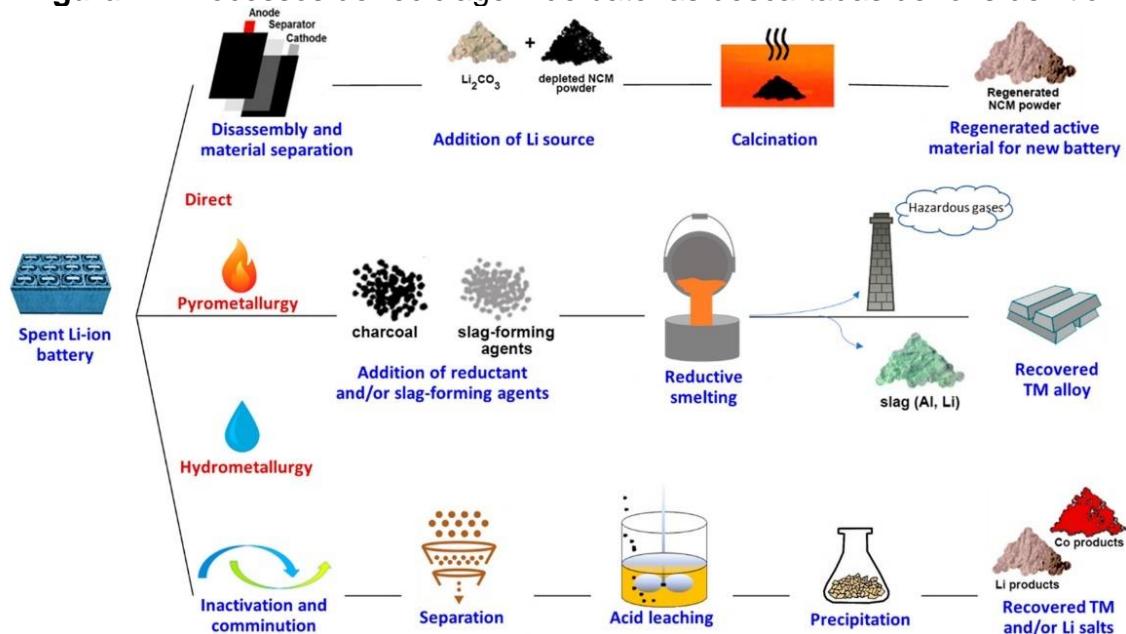
Os processos de reciclagem direta também são empregados, onde os materiais dos eletrodos são recuperados sem passar por uma transformação completa em suas composições químicas originais. Isso pode envolver a remoção de contaminantes e a restauração dos materiais ativos, tornando-os reutilizáveis em novas baterias com um menor consumo de energia e menor impacto ambiental [50].

Novas tecnologias estão sendo desenvolvidas para melhorar a eficiência e sustentabilidade dos processos de reciclagem. Entre elas, destacam-se a solubilização com solventes verdes, que utiliza ácidos orgânicos ou outros solventes menos agressivos ao meio ambiente; processos eletroquímicos, como a eletrodeposição, que permitem a recuperação seletiva de metais; e tecnologias de biosolubilização, que utilizam microrganismos para lixivar metais, uma abordagem promissora por sua baixa pegada ambiental [51–54].

Além disso, a ressíntese via sol-gel é uma técnica emergente onde os materiais recuperados das baterias são transformados em uma solução de gel que pode ser processada para formar novos materiais de catodo com propriedades aprimoradas [55]. Esta técnica permite a produção de materiais com alta pureza e controle preciso da composição química, melhorando o desempenho das novas baterias.

A Figura 4 mostra os principais processos de reciclagem e suas etapas até obter o produto final.

**Figura 4 - Processos de reciclagem de baterias descartadas de íons de lítio**



**Fonte:** retirado de [34]

A reciclagem de BILs contribui significativamente para a sustentabilidade, reduzindo a necessidade de mineração de novos recursos e mitigando os impactos ambientais associados ao descarte inadequado de baterias. A recuperação de metais valiosos também apresenta uma oportunidade econômica,

diminuindo a dependência de importações de minérios e promovendo a economia circular.

## 1.8 RECICLAGEM DIRETA E RELITIAÇÃO VIA ESTADO SÓLIDO

A reciclagem direta de BILs é uma abordagem inovadora e emergente que visa a recuperação e reutilização dos materiais de eletrodos sem passar por uma transformação completa em suas composições químicas originais [56,57]. Esta técnica é particularmente atraente devido à sua eficiência energética e menor impacto ambiental em comparação com os métodos hidrometalúrgicos e pirometalúrgicos tradicionais. A reciclagem direta envolve a recuperação dos materiais ativos dos eletrodos, como o catodo e o anodo, através de técnicas que preservam sua estrutura e composição. Isso pode incluir a remoção de contaminantes e a restauração dos materiais para torná-los reutilizáveis em novas baterias. O objetivo é evitar a decomposição completa dos materiais, mantendo suas propriedades eletroquímicas para futuras aplicações em catodos de novas baterias [57].

A relitiação via estado sólido é uma técnica específica dentro da reciclagem direta, onde os materiais do catodo que perderam lítio da sua estrutura cristalina durante o ciclo de vida da bateria são tratados para reinserir íons de lítio. Este processo pode ser realizado através de tratamentos térmicos em presença de compostos de lítio, como por exemplo o hidróxido de lítio (LiOH), permitindo a difusão de íons de lítio de volta na estrutura do catodo [58]. Entre os pontos positivos da relitiação via estado sólido estão a eficiência energética, a redução de resíduos, as altas taxas de recuperação do material ativo e a preservação das estruturas cristalinas dos materiais. A relitiação via estado sólido requer menos energia em comparação com os processos pirometalúrgicos, pois evita a fusão completa dos materiais. Ao restaurar os materiais de catodo diretamente, a quantidade de resíduos gerados é significativamente reduzida. A técnica preserva a estrutura cristalina do catodo, o que é crucial para manter as propriedades eletroquímicas necessárias para o desempenho da bateria [56,58].

Recentemente, avanços significativos têm sido feitos nesta área. Pesquisas mostram que a relitiação via estado sólido pode alcançar uma alta eficiência de recuperação, resultando em materiais de catodo que apresentam

desempenho comparável aos materiais originais. Além disso, a integração de técnicas de análise avançadas, como microscopia eletrônica e difração de raios-X, tem permitido um melhor entendimento dos mecanismos de difusão e das mudanças estruturais durante o processo de relitiação, facilitando melhorias contínuas na eficiência do processo [59–64].

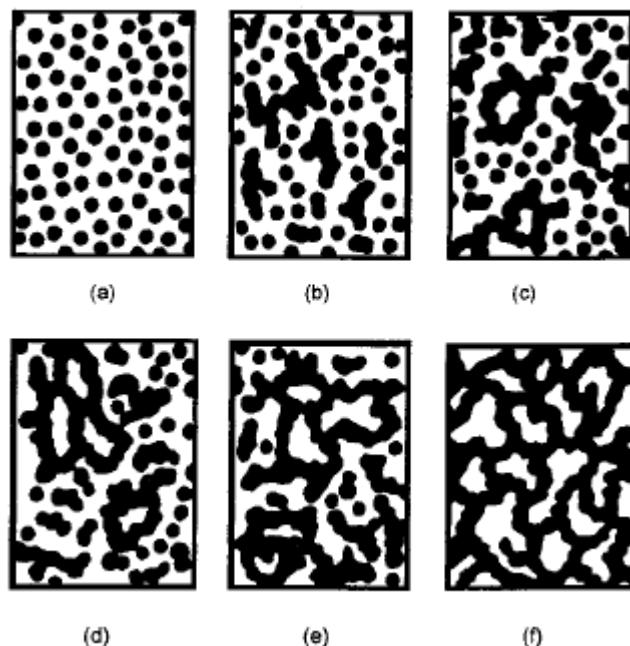
### 1.9 RESSÍNTESE VIA MÉTODO SOL-GEL

A ressíntese via sol-gel é uma técnica promissora para a recuperação e regeneração de catodos de baterias de íons de lítio (BILs) descartadas. Este método envolve a formação de uma solução coloidal (sol) que, ao passar por um processo de gelificação, forma uma rede tridimensional contínua (gel). O gel é então submetido a tratamentos térmicos para obter materiais sólidos com propriedades desejadas. A técnica sol-gel permite a fabricação de materiais com alta pureza e controle preciso sobre a composição e morfologia, características essenciais para a produção de catodos eficientes para BILs. É importante destacar que o gel pode ser preparado de diferentes maneiras o que leva à possibilidade de formação de diferentes materiais com a mudança de um simples parâmetro [65].

As soluções precursoras, que consistem de um metal ou um elemento metaloide rodeado por várias ligações, incluindo sais inorgânicos ou compostos orgânicos, passam por duas reações químicas na preparação do sol, a hidrólise e condensação ou polimerização, tipicamente com um ácido ou base como catalisadores, para formar pequenas partículas sólidas ou “cluster” em um líquido [65,66].

A transição sol-gel, da solução líquida para a forma gelatinosa, chamada de gelificação, começa com a formação de fragmentos sólidos isolados que progressivamente se agregam entre si e crescem até que se estendam por todo o sol. Este processo de agregação é mostrado na Figura 5.

**Figura 5** - Esquema de agregação de partículas coloidais durante o processo sol-gel



**Fonte:** retirado de [67]

É possível observar na Figura 5 que o sistema é constituído inicialmente por partículas coloidais dispersas (a) que se ligam entre si formando pequenas cadeias ramificadas (b) e (c). Após a formação de um grande número de cadeias, o sistema começa a apresentar um comportamento elástico, que ocorre quando a região dessas estruturas atinge aproximadamente a metade do volume total, ou seja, a solução sol alcança o ponto de gelificação gel (d). Em seguida, as regiões estruturadas crescem conjuntamente, resultando na formação de uma rede que ocupa todo o volume do sistema (e) e (f).

A grande vantagem desse método de síntese está fundamentada na produção de um material sólido de alta pureza a partir de um precursor bastante homogêneo. Isso ocorre, pois, a mistura dos componentes tanto no estado líquido quanto no gel ocorre a nível atômico, o que permite a síntese de compostos metálicos complexos, como óxidos ternários e quaternários [66].

Atualmente, a ressíntese pelo método sol-gel vem sendo amplamente utilizada na recuperação dos materiais eletroativos ( $\text{LiCoO}_2$  e  $\text{LiNi}_y\text{Mn}_z\text{Co}_{1-y-z}\text{O}_2$ ) do catodo das baterias de íons de lítio [55,68–70]. Para isso, o composto inicial recuperado de uma bateria descartada, é dissolvido em uma solução de ácido cítrico, que também tem o papel de agente quelante, e acetatos de lítio, de cobalto,

de níquel e manganês, são utilizados para o ajuste da estequiometria desejada (Li:Co:Ni:Mn). Após a formação do gel, o mesmo é pré calcinado em temperaturas médias (em torno de 450 °C) para a queima do material orgânico e em seguida é calcinado sob altas temperaturas (em torno de 850 °C) para a formação do óxido metálico litiado estruturalmente organizado.

## 2 MOTIVAÇÃO DO TRABALHO

As baterias de íons de lítio (BILs) são atualmente as mais utilizadas como fonte de energia elétrica para dispositivos móveis portáteis, veículos elétricos e híbridos [71]. Entre as vantagens em relação a outras tecnologias de baterias, destacam-se a alta densidade de energia, longo ciclo de vida, baixa razão massa-volume e a capacidade de serem recarregáveis [71]. Após aproximadamente mil a dois mil ciclos de carga e descarga, as baterias de íons de lítio perdem a capacidade de fornecer as correntes e potências exigidas pelos dispositivos, sendo então descartadas [44]. Devido à presença de compostos químicos de média e alta toxicidade em sua composição, o descarte inadequado dessas baterias pode causar significativos impactos ambientais e prejudicar a saúde dos seres vivos. Dessa forma, têm sido desenvolvidos processos de reciclagem com o objetivo de extrair compostos químicos dessas baterias para usos secundários, além de recuperar e/ou resintetizar o material original do catodo das BILs descartadas, permitindo sua reutilização em catodos de novas baterias [72,73].

Em especial, há um grande interesse na reciclagem dos catodos das BILs descartadas pois eles contêm metais de alto valor agregado e relativamente escassos na natureza, como lítio (Li), cobalto (Co), níquel (Ni) e manganês (Mn), presentes em catodos de composições como  $\text{LiCoO}_2$  (LCO),  $\text{LiNiO}_2$  (LNO),  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (LMO),  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$  (NMC) e outros [74]. Além disso, há a questão da sustentabilidade desses minerais, pois são obtidos a partir de minérios extraídos da natureza, o que implica na exploração mineral em áreas naturais, afetando a biodiversidade e o equilíbrio ambiental das regiões exploradas [75]. Atualmente, as opções mais promissoras para a reciclagem de catodos de baterias de íons de lítio são os processos de ressíntese e a reciclagem direta [76–79]. Essas abordagens se destacam pela eficiência, permitindo a reintrodução dos metais diretamente na cadeia de produção de baterias. Isso reduz

significativamente a necessidade de extrair matérias-primas virgens, resultando em um menor impacto ambiental associado à fabricação de novas baterias.

Dessa forma, o trabalho proposto tem como objetivo aplicar e analisar dois processos de reciclagem de catodos de BILs descartadas, com o intuito de reutilizar os materiais reciclados na fabricação de novas baterias.

O primeiro processo refere-se à ressíntese do catodo  $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{Co}_{1-y-z}\text{O}_2$  ( $x < 1$ ) retirado de BILs em fim de vida. Este processo consiste na redução desse óxido ternário delitiado em óxidos metálicos e/ou metais de Ni, Mn e Co, além da formação do carbonato  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , por meio de uma reação carbotérmica do material do catodo com o C-grafite, extraído do anodo da bateria descartada. Os produtos resultantes da reação de redução carbotérmica são lavados com água deionizada para dissolver o composto  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  e recuperá-lo posteriormente através da filtração da solução aquosa seguida da sua evaporação. Após a lavagem e filtração, os óxidos metálicos e metais retidos no filtro são dissolvidos em ácido cítrico e o composto  $\text{Li}_1\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{Co}_{1-y-z}\text{O}_2$  é sintetizado pelo método sol-gel. Diferentemente dos processos de ressíntese usualmente encontrados na literatura, este método emprega a redução carbotérmica para recuperar o lítio do material do catodo na forma de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Além disso, o método dispensa o uso de técnicas avançadas de identificação e medidas das concentrações dos elementos químicos presentes na solução da solubilização ácida. Na ressíntese, são utilizados os metais do próprio ternário, o  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  recuperado usado como a fonte de lítio e reagentes externos à base de Ni, Mn e Co adicionados durante o processo, tornando o método econômico e de fácil execução. A identificação da concentração molar do Ni, Mn e Co do óxido ternário é realizada diretamente no pó do catodo  $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{Co}_{1-y-z}\text{O}_2$  pela técnica de fluorescência de raios-X. Como a soma das concentrações molares dos elementos Ni, Mn e Co é igual a 1 nos catodos da grande maioria das BILs, a concentração relativa em massa fornecida pela técnica FRX é exatamente a concentração molar desses três elementos no óxido ternário (a técnica de FRX não detecta o elemento Li).

O segundo processo, baseia-se na reciclagem direta dos catodos descartados através da relitiação em reação de estado sólido.

Após a extração do composto  $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{Co}_{1-y-z}\text{O}_2$  ( $x < 1$ ), a técnica de ICP-OES é utilizada para medir a concentração de lítio na estrutura do óxido ternário. Com base nesse resultado, é calculada a quantidade de lítio necessária para ser

reinserida na estrutura cristalina do óxido para suprir a deficiência de lítio, ou seja, tornar  $x=1$ . A relitiação, é realizada por meio de um tratamento térmico da mistura dos pós  $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{Co}_{1-y-z}\text{O}_2$  e  $\text{LiOH}$ , empregado como fonte de lítio, em um forno tubular a 700 °C. Neste estudo, foram utilizadas duas baterias (ou células) de carro elétrico do tipo bolsa (pouch cell): uma no final de sua vida útil e descartada pelo usuário, e a outra célula foi rejeito do fabricante durante testes de controle de qualidade. A segunda bateria não continha eletrólito, foi armazenada com a bolsa aberta na parte superior, de forma que os eletrodos ficaram expostos ao ar. Essas características junto com as análises realizada tornam o trabalho original, destacando-se também por propor um método de reciclagem simples e de baixo custo.

## 2.1 OBJETIVOS GERAIS DO TRABALHO

Considerando os aspectos ambientais e de sustentabilidade relacionados ao descarte de baterias de íons de lítio, os objetivos deste trabalho são:

- I. Desenvolver processos de reciclagem que utilizem técnicas piro e hidrometalúrgicas e de relitiação direta para ressintetizar e recuperar o óxido  $\text{Li}_1\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{Co}_{1-y-z}\text{O}_2$  a partir de óxidos ternário delitiados ( $x<1$ ) presente nos catodos de BILs descartadas.
- II. Caracterizar os compostos ressintetizados estruturalmente, morfologicamente e eletroquimicamente avaliando seu uso como catodos de baterias novas.

### 3 PROCESSO 1. RESSÍNTESE PELAS TÉCNICAS PIRO E HIDROMETALÚRGICAS DE CATODOS $Li_xNi_yMn_zCo_{1-y-z}O_2$ EXTRAÍDOS DE BATERIAS DE ÍONS DE LÍTIO EM FIM DE VIDA

#### 3.1 MATERIAIS E MÉTODOS

As baterias de íons de lítio descartadas utilizadas neste trabalho foram fornecidas pela empresa de telefonia Sercomtel Celular S.A. Ao todo, foram utilizadas oito baterias cilíndricas, de *notebook*, de mesma marca, modelo e capacidade de carga nominal.

##### 3.1.1 Determinação Do Estado De Saúde (Soh) Das Baterias

As etapas anteriores ao processo de ressíntese incluíram a coleta e avaliação do estado de saúde (SOH) relativo das baterias descartadas. O SOH é determinado pela quantidade de carga remanescente da bateria (medida na descarga completa) após ter sido recarregada na máxima voltagem (4,2 V). É expresso como a razão percentual entre a carga máxima extraída na descarga e a carga nominal da correspondente bateria nova, valor fornecido pelo fabricante.

Para determinar o estado de saúde (SOH) de cada uma das 8 células, foram realizados ciclos individuais em um multipotenciómetro/galvanostato (Arbin Instruments - MSTAT 8000, BT2000). Os valores de carga das baterias e seus respectivos SOH foram medidos nos três últimos ciclos de carga e descarga. O carregamento das baterias seguiu o protocolo CC-CV, com aplicação de uma corrente constante de 200 mA até atingir 4,2 V, mantendo esse potencial até a corrente cair para 1,0 mA. Para a descarga, uma corrente constante (CC) de 0,2C (ou  $i_5$ ) foi aplicada, onde C é a capacidade de carga nominal da bateria em mAh, descarregando-a até 3,6 V e mantendo nesse potencial até a corrente cair para 1 mA. A capacidade de carga relativa da bateria,  $C_r$ , foi então obtida na etapa de descarregamento (CC) a uma corrente de 0,2C usando a Equação 6.

$$C_r = 200 \text{ mA} \cdot t \quad (6)$$

com  $t$  em horas e  $C_r$  em mAh.

Com base no resultado de  $C_r$ , o estado de saúde relativo ( $SOH_r$ ) foi calculado como a razão entre a carga fornecida durante a descarga e a capacidade nominal da bateria ( $C_N$ ), conforme a Equação (7).

$$SOH_R = \frac{C_r}{C_N} \cdot 100\% \quad (7)$$

### 3.1.2 Desmonte Individualizado Das Baterias E Extração Do Material Do Catodo

Após a determinação do SOH, procedeu-se com a desmontagem individual das baterias. Inicialmente, foram removidos manualmente quaisquer adesivos e materiais plásticos presentes no invólucro das baterias. Posteriormente, as baterias foram submetidas a um banho de nitrogênio líquido com o objetivo de congelar o eletrólito interno. Este procedimento permitiu a realização segura de cortes das extremidades e na lateral do invólucro metálico das baterias cilíndricas, utilizando uma serra circular da marca Dremel, modelo MultiPro 395 T6. Após a realização dos cortes, o “rocambole” de eletrodos foi retirado manualmente de dentro do invólucro.

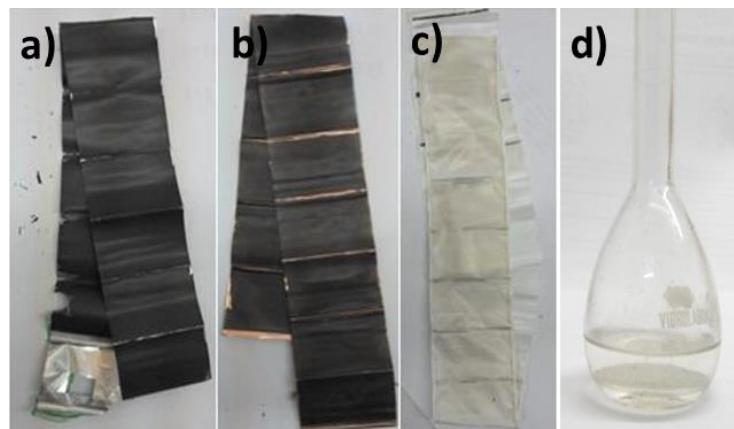
Dessa maneira, foi possível acessar o “rocambole” de eletrodos/separador que, na sequência, foi colocado em um balão de vidro para a extração do eletrólito. Este processo envolveu a evaporação térmica a 100 °C em condições de vácuo, seguida pela condensação em uma armadilha de nitrogênio líquido, conforme ilustrado na Figura 6.

**Figura 6** - Sistema para extração do eletrólito à vácuo: (a) balão contendo o “rocambole” de eletrodos, (b) armadilha de nitrogênio, (c) medidor de vácuo e (d) bomba de vácuo mecânica



**Fonte:** do autor

**Figura 7** - Componentes extraídos do rocambole de eletrodos/separador de uma típica bateria cilíndrica de íons de lítio: (a) catodo, (b) anodo, (c) separador e (d) eletrólito



**Fonte:** do autor

O material do catodo foi extraído de seu coletor de alumínio usando uma solução de NaOH a 1 mol L<sup>-1</sup> para dissolver seletivamente a folha de alumínio. Pedaços cortados das folhas do catodo foram imersos na solução de NaOH a 70°C por 1 hora sob agitação magnética. Após o processo de dissolução, a solução foi filtrada a vácuo usando um filtro de membrana de vidro para separar os produtos da reação não dissolvidos. Esses resíduos foram lavados três vezes em água destilada e secos a 50°C por 24 horas. O pó recuperado por filtração foi

triturado manualmente em um almofariz e passado por uma peneira vibratória de malha de 170 mesh (abertura de 0,088 mm), em uma sessão de 30 minutos. As amostras nesta etapa foram denominadas de Catodo 1 a 8. Além dos pós individuais, foi feita uma mistura com o pó dos oito catodos em um moinho de bolas, por 1 hora, a uma velocidade de rotação de 300 rpm. Essa mistura foi denominada Mistura Geral.

A solução filtrada foi evaporada a 90 °C, resultando na recuperação de um pó de coloração branca, que posteriormente foi analisado por difração de raios-X e refinamento Rietveld. A composição química individual dos oito catodos foi determinada por fluorescência de raios-X. Os pós também foram caracterizados por difração de raios-X (DRX) com refinamento pelo método de Rietveld. Além dessas análises, os pós também foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

O material do anodo, uma camada de pó de C-grafite + ligante PVDF recobrindo o coletor metálico de cobre, foi extraído por cavitação ultrassônica em água deionizada por aproximadamente 30 minutos em temperatura ambiente e subsequente filtração. O material do anodo também foi caracterizado pela técnica de DRX + refinamento Rietveld.

Em alguns casos, tanto o material do anodo quanto do catodo pode ficar parcialmente ou mesmo completamente aderido ao separador polimérico (Figura 7c). Nessas situações, o material aderido ao separador também foi extraído por meio de cavitação ultrassônica e atribuído ao material do anodo.

### 3.1.3 Redução Carbotérmica Dos Pós E Recuperação Do $\text{Li}_2\text{CO}_3$ .

Com o material do catodo e anodo devidamente recuperados, deu-se início às reações de reduções carbotérmicas. Para uma análise inicial dos produtos dessas reduções, foram selecionadas três amostras: Catodo 1, 4 e 8. Esses catodos foram escolhidos por possuírem composições iniciais diferentes entre si, como será mostrado no item Resultados. Além disso, a amostra Mistura Geral também foi submetida à redução carbotérmica nas mesmas condições.

As reduções carbotérmicas selecionadas acima foram realizadas adicionando-se o C-grafite retirado do anodo de suas respectivas baterias. Os pós dos materiais do catodo e do anodo foram misturados na proporção em massa de

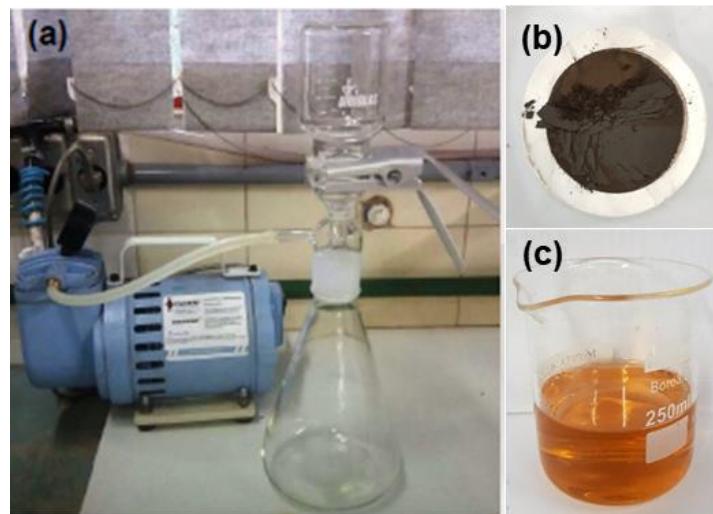
80% e 20%, respectivamente, em um moinho de bolas, por 30 minutos, a uma velocidade de rotação de 300 rpm. Cada mistura foi transferida para uma barca de quartzo e inseridas em um forno tubular (Maitec, modelo FT-1200, controlador FE-50, Flyever), sendo submetidas a uma calcinação em 650 °C por 30 minutos em uma atmosfera de argônio (Ar) sob um fluxo de 0,4 L min<sup>-1</sup>, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. Após os 30 minutos de permanência em 650 °C, o forno foi resfriado até atingir a temperatura ambiente.

Os produtos das calcinações foram lavados com água deionizada a temperatura ambiente, utilizando um agitador magnético para manter a agitação constante, e com uma proporção de líquido para sólido de 300 mL.g<sup>-1</sup>, por 90 minutos. Após as lavagens, as soluções foram filtradas a vácuo através de um filtro de membrana de éster de celulose com uma abertura de poro de 0,45 µm. O resíduo, composto por óxidos e/ou metais de Ni, Mn e Co, foi seco em uma estufa (modelo 248, Lipsham) a 50 °C por 24 horas. A solução filtrada foi aquecida a 90 °C para evaporar a água e recuperar o composto de Li na forma de carbonato de lítio (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>).

### 3.1.4 Solubilização Ácida

Após a extração do lítio na forma de carbonato por solubilização com água, o produto da reação carbotérmica restante no filtro foi lixiviado em solução de ácido cítrico (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>) 1,5 mol. L<sup>-1</sup> e peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 2% (v/v), sob razão de sólido/líquido igual a 10 g. L<sup>-1</sup>, a 90 °C durante 30 minutos. A solução resultante foi filtrada a vácuo utilizando um filtro de membrana de éster de celulose com poros de 0,45 µm. O resíduo foi seco a 50 °C por 24 horas, homogeneizado em um almofariz e separado para caracterização através da técnica de Difração de Raios-X (DRX) e analisado pelo método refinamento Rietveld. A solução aquosa filtrada e o resíduo foram utilizados para a obtenção do composto Li<sub>1</sub>Ni<sub>y</sub>Mn<sub>z</sub>Co<sub>1-y-z</sub>O<sub>2</sub> via ressíntese pelo método sol-gel.

**Figura 8** - (a) Sistema de filtração a vácuo, (b) resíduo da solução lixiviada sobre o filtro e (c) solução aquosa do resíduo lixiviado contendo complexos metálicos de Ni, Mn e Co



**Fonte:** do autor

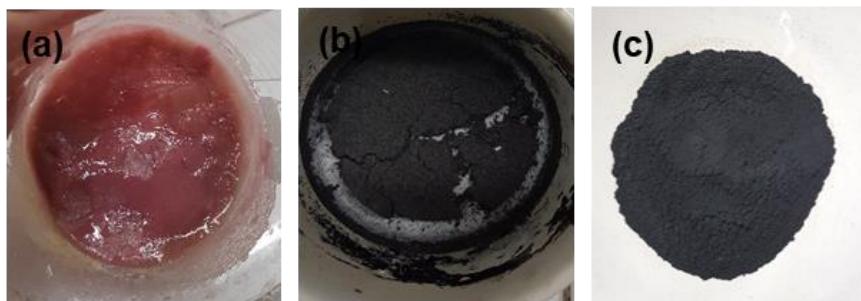
### 3.1.5 Ressíntese Pelo Método Sol-Gel

As concentrações dos elementos Ni, Mn e Co na solução aquosa filtrada proveniente da solubilização ácida foram medidas através da técnica de Fluorescência de Raios-X por Reflexão Total (TXRF). A partir das concentrações medidas, foram calculadas as massas de Li, Ni, Mn e Co a serem adicionadas para ajustar as proporções molares de Li:Ni:Mn:Co para 1,05:1/3:1/3:1/3 e 1,05:0,5:0,3:0,2, com o intuito de ressintetizar os compostos  $\text{Li}_1\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  e  $\text{Li}_1\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ , respectivamente.

O ajuste das concentrações molares dos elementos Li, Ni, Mn e Co foi realizado através de acetatos desses elementos. Os acetatos de lítio, níquel e manganês foram dissolvidos individualmente em cerca de 100 mL de água destilada. Em seguida, as soluções resultantes das diluições dos acetatos foram misturadas entre si sob agitação magnética. A mistura foi gotejada na solução filtrada proveniente da solubilização ácida a 90 °C, mantendo a agitação magnética constante. O aquecimento continuou até a formação de um gel de coloração rosa. O gel foi então seco em um forno mufla por 12 horas a 100 °C e calcinado a 450 °C por 6 horas para eliminar o material orgânico do ácido cítrico. Por fim, foi realizado um tratamento de calcinação a 850 °C por 16 horas. O pó

obtido após o último tratamento térmico foi submetido as análises de DRX e MEV. Além disso, eletrodos fabricados com este pó foram caracterizados eletroquimicamente.

**Figura 9** - (a) gel de coloração rosa proveniente da evaporação da solução aquosa, (b) gel calcinado a 450 °C por 6 horas e (c) pó calcinado a 850 °C por 16 horas



**Fonte:** do autor

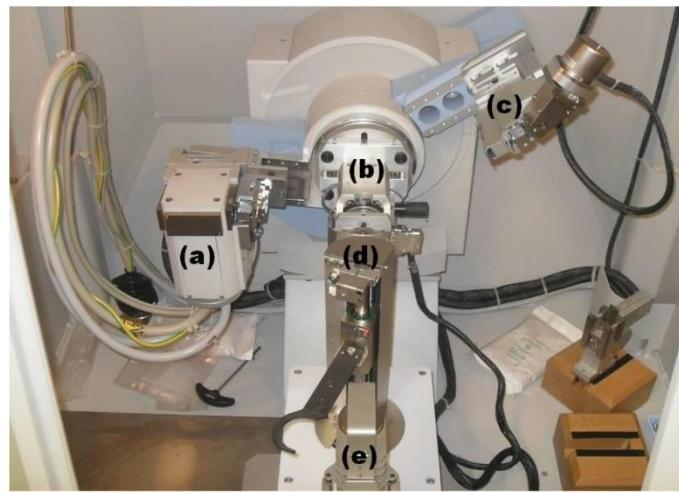
### 3.1.6 Caracterização Do Material Do Catodo

Os pós obtidos em várias etapas do processo de ressíntese foram analisados utilizando Difração de Raios-X (DRX), Fluorescência de Raios-X (FRX), Fluorescência de Raios-X por Reflexão Total (TXRF) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Os eletrodos feitos com os pós ressintetizados foram avaliados eletroquimicamente através de curvas de carga e descarga em uma célula do tipo botão.

#### 3.1.6.1 Difração de raios-X e refinamento Rietveld

As medidas de DRX foram realizadas no Lab. DRX, uma das unidades do laboratório multiusuário LARX, na Universidade Estadual de Londrina. Foi utilizado um difratômetro Panalytical, modelo X’Pert Pro MPD, operando com uma tensão de 40 kV e uma corrente de 30 mA. As varreduras em 2 $\theta$  foram realizadas no intervalo de 15° a 90°, com passo angular de 0,03° e tempo de contagem de 3 segundos por ponto.

**Figura 10** - Difratômetro de raios-X do Lab. DRX com: (a) fonte de raios-X, (b) porta amostra, (c) detector de raios-X, (d) trocador automatizado de amostra e (e) suporte de amostras auxiliar



**Fonte:** do autor

Para a aplicação do método de refinamento Rietveld nos difratogramas, foi utilizado o *software X'Pert HighScore Plus*. Este programa permitiu a identificação das fases cristalinas presentes nos pós, suas massas relativas e seus correspondentes parâmetros de rede. A qualidade do refinamento Rietveld foi avaliada pelo parâmetro GOF (*Goodness of Fit*:  $\chi^2$ ), sendo considerado um bom ajuste para valores de  $\chi^2$  inferiores a 5.

### 3.1.6.2 Fluorescência de raios-X (FRX)

As análises por FRX foram realizadas no laboratório de FRX, uma outra das unidades do Lab LARX da Universidade Estadual de Londrina (UEL), utilizando um espectrômetro Shimadzu, modelo EDX-720. Este equipamento possui uma fonte de ródio com energia de feixe de 20,216 KeV, operando com uma tensão de 15 kV e uma corrente de 100  $\mu$ A, utilizando um colimador de 10 mm em atmosfera ambiente. O objetivo foi identificar os elementos químicos presentes nas amostras dos pós, com massa atômica superior à do alumínio, conforme permitido pela resolução do equipamento.

Foram analisadas amostras dos pós extraídos diretamente dos catodos, ou seja, antes de serem submetidos aos tratamentos térmicos, considerando que tais tratamentos não adicionam nem removem elementos químicos das amostras.

### 3.1.6.3 Fluorescência de raios-X por reflexão total (TXRF)

Análises por TXRF foram realizadas no Laboratório de Física Nuclear Aplicada da Universidade Estadual de Londrina e permitiram identificar e quantificar os elementos Co, Ni e Mn na amostra lixiviada do produto da redução carbotérmica. As amostras foram quantificadas pelo método de adição de padrão. Uma alíquota de 900  $\mu$ L da amostra lixiviada foi retirada e adicionou-se 100  $\mu$ L de uma solução de padrão interno com 100 ppm de Ga. A solução foi ultrassonicada por 15 minutos e então 10  $\mu$ L da solução final foi pipetado em um suporte de acrílico específico para TXRF e levado à estufa a 45 °C, sendo o processo de pipetagem realizado em triplicata. O suporte contendo o filme fino da amostra foi colocado cuidadosamente no equipamento de TXRF e então realizado a análise.

### 3.1.6.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens de MEV dos pós foram realizadas no Laboratório de Microscopia e Microanálise (LMEM) da Universidade Estadual de Londrina. Foi utilizado um microscópio FEI, modelo Quanta 200 (Oregon, EUA), com aumento de 1000 vezes, energia de feixe de 30 KeV e pressão de  $1,6 \cdot 10^{-4}$  mbar.

### 3.1.6.5 Análise do tamanho de partícula (PSA – *particle size analysis*)

A análise do tamanho de partículas do pó das amostras ressintetizadas foram realizadas no Laboratório de Metalurgia e Materiais da Universidade de Birmingham, Inglaterra, utilizando a técnica de difração a laser e análise dinâmica de imagens. O equipamento utilizado foi o PSA Microtac, modelo S3500 com uma faixa de medida de 0,01 até 4000 micrômetros.

### 3.1.6.6 Caracterização eletroquímica

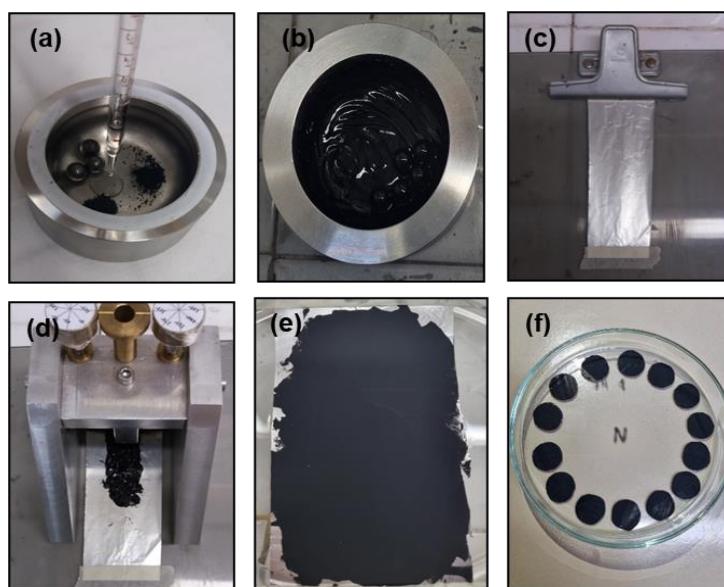
A preparação do material dos eletrodos consistiu na mistura do pó ressintetizado com *Carbon black* e com o aglutinante PVDF nas proporções em massa de 80%, 10% e 10%, respectivamente. A mistura foi homogeneizada em um moinho de bolas (Fritsch, modelo Pulverisette 6) a 100 rpm durante 12

minutos, utilizando 3 esferas de aço de 5 mm de diâmetro. Após a homogeneização, observou-se a formação de uma pasta escura (*slurry*), que foi utilizada como material eletroativo do eletrodo.

Para confeccionar os eletrodos, a pasta foi espalhada sobre uma folha de alumínio utilizando um espalhador *Doctor Blade*, com o objetivo de formar uma camada uniforme de aproximadamente 0,3 mm de espessura. Em seguida, a folha de alumínio recoberta com a pasta foi colocada em uma estufa a aproximadamente 80 °C por 24 horas para secagem.

Os eletrodos a serem utilizados na montagem da célula eletroquímica foram cortados da folha de alumínio recoberta com o *slurry* já seco, formando discos de 11 mm de diâmetro. Após o corte, os eletrodos foram prensados sob 8 toneladas durante 10 segundos. Em seguida, suas massas foram medidas e os eletrodos foram levados a um forno a vácuo por 2 horas a 100 °C, para remover qualquer umidade residual. Finalmente, os eletrodos foram transferidos para dentro de uma *glove box* (MBRAUN, modelo Unilab), onde as células eletroquímicas foram montadas para análise.

**Figura 11** - Homogeneização em moinho de bolas do pó resintetizado + Carbon black + PVDF (a), pasta escura (*slurry*) utilizada na confecção dos eletrodos (b), folha de alumínio (c), *doctor blade* (d), folha de alumínio recoberta com o *slurry* e seca por 24 h (e) e eletrodos com diâmetro de 11 mm (f)



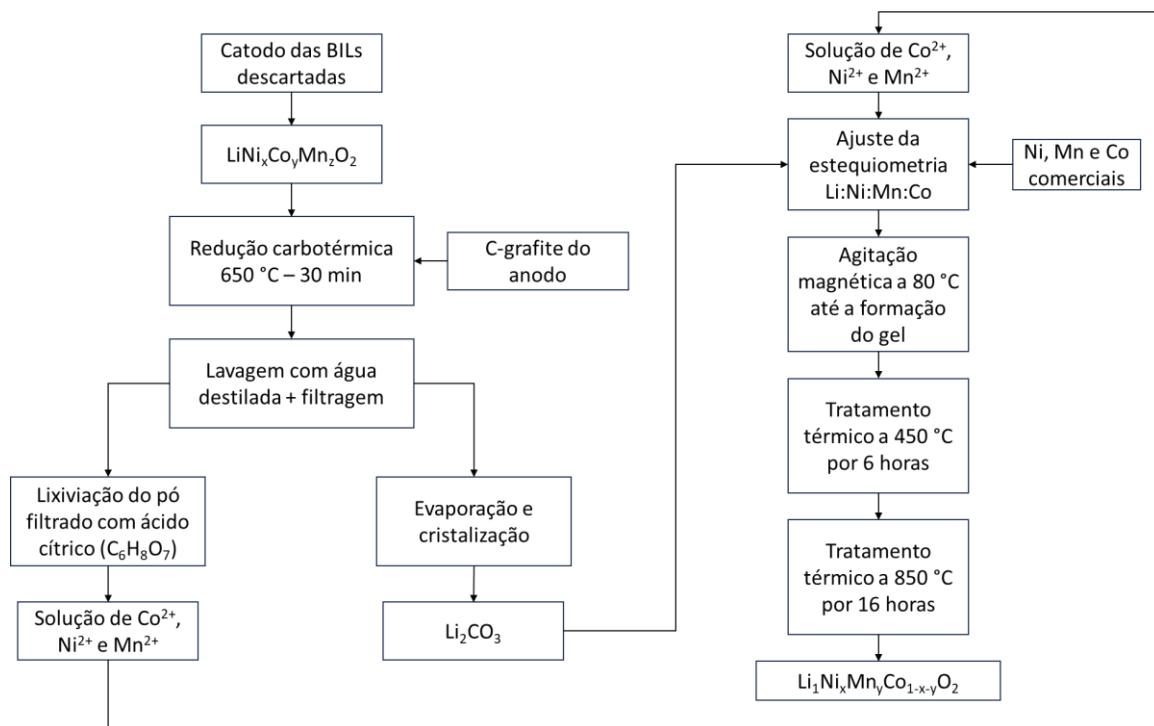
**Fonte:** do autor

Os eletrodos foram caracterizados eletroquimicamente em uma cela eletroquímica do tipo botão, composta por um catodo do óxido resintetizado e um anodo de lítio metálico, que também atuava como eletrodo de referência. Discos de fibra de vidro Whatman-GE embebidos em eletrólito de  $\text{LiClO}_4$  dissolvido em EC:DMC (1 mol.  $\text{L}^{-1}$ ) foram usados como separadores. A cela, com contatos elétricos de aço inox e invólucro de PVC, foi deixada em circuito aberto (OCV – *open circuit voltage*) por 48 horas para estabilização eletroquímica, até seu potencial se manter estável.

Após a estabilização do potencial elétrico da célula eletroquímica, foram realizados ciclos de carga e descarga utilizando o protocolo CC-CV, com potenciais entre 3,0 V e 4,2 V ( $\text{Li}^+/\text{Li}$ ). A corrente CC foi ajustada para uma densidade de 0,2C (28 mA) para uma capacidade de carga nominal de 140 mAh. Os testes de carga e descarga foram conduzidos utilizando um multipotenciostato/galvanostato da *Arbin Instruments* (MSTAT 8000/BT2000). A capacidade de carga específica (mAh/g) foi calculada medindo a carga extraída durante a descarga da célula eletroquímica, em relação à massa eletroativa do eletrodo usando os compostos sintetizados ou resintetizados.

A Figura 12 mostra o fluxograma de todas as etapas empregadas na ressíntese do composto  $\text{Li}_1\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{Co}_{1-y-z}\text{O}_2$  usado como catodos de BILs.

**Figura 12 - Fluxograma do processo desenvolvido para a ressíntese do composto  $\text{Li}_1\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{Co}_{1-y-z}\text{O}_2$  a partir de catodos de baterias descartadas de íons de lítio**



**Fonte:** do autor

### 3.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 3.2.1 Desmonte Das Baterias E Extração Dos Materiais Dos Catodos E Anodos

Observou-se que o processo de extração do pó do catodo, por meio da dissolução seletiva do alumínio e posterior filtração, foi eficiente. Todo o pó de  $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{Co}_{1-y-z}\text{O}_2$  aderido ao coletor metálico de alumínio foi recuperado, e a solução filtrada foi evaporada resultando em um composto sólido a base de alumínio.

O carbono-grafite, material ativo do anodo, geralmente se descola facilmente do coletor metálico de cobre, liberando pequenas placas de grafite apenas com o desenrolar do "rocambole" de eletrodos. O carbono-grafite remanescente aderido à folha de cobre foi completamente extraído por cavitação ultrassônica em água destilada, seguido de filtração. Podemos destacar que a liberação das placas de material eletroativo também pode ocorrer no catodo. Além

disso, ambos os materiais podem permanecer aderidos ao separador após o desenrolar do "rocambole", o que pode ocasionar contaminação entre eles. A Figura 13 mostra os compostos recuperados dos materiais dos catodos e dos anodos das oito baterias.

**Figura 13.** Pó do catodo (a), o composto de coloração branca recuperado após a dissolução seletiva do Al com NaOH (b), o pó do anodo (c) e coletor metálico de Cobre (d)



**Fonte:** do autor

Após a extração do material eletroativo das 8 baterias utilizadas no estudo, o pó de cada catodo foi analisado pela técnica de FRX. A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos, juntamente com o valor de SOH de cada bateria. Vale ressaltar que o equipamento utilizado de FRX não identifica os elementos Li, C e O.

**Tabela 2** – Concentração dos elementos químicos identificado por FRX nos pós dos catodos e o SOH<sub>r</sub> da bateria correspondente

Amostra – SOH <sub>r</sub>	Co (wt%)	Ni (wt%)	Mn (wt%)
Catodo 1 - 31,6%	20,6(1)	54,8(2)	20,7(1)
Catodo 2 - 31,8%	20,8(1)	56,1(2)	23,1(1)
Catodo 3 - 32,6%	20,9(1)	54,7(2)	24,4(1)
Catodo 4 - 0%	20,0(1)	56,0(2)	24,03(9)
Catodo 5 - 53,8%	20,7(1)	54,8(2)	24,56(9)
Catodo 6 - 0%	20,2(1)	54,4(2)	25,3(1)
Catodo 7 - 49,8%	20,4(1)	54,1(2)	25,5(1)
Catodo 8 - 29,3%	20,0(1)	55,1(2)	24,94(9)

\* 0% - Não houve leitura no potencial (0 V)

Fonte: do autor

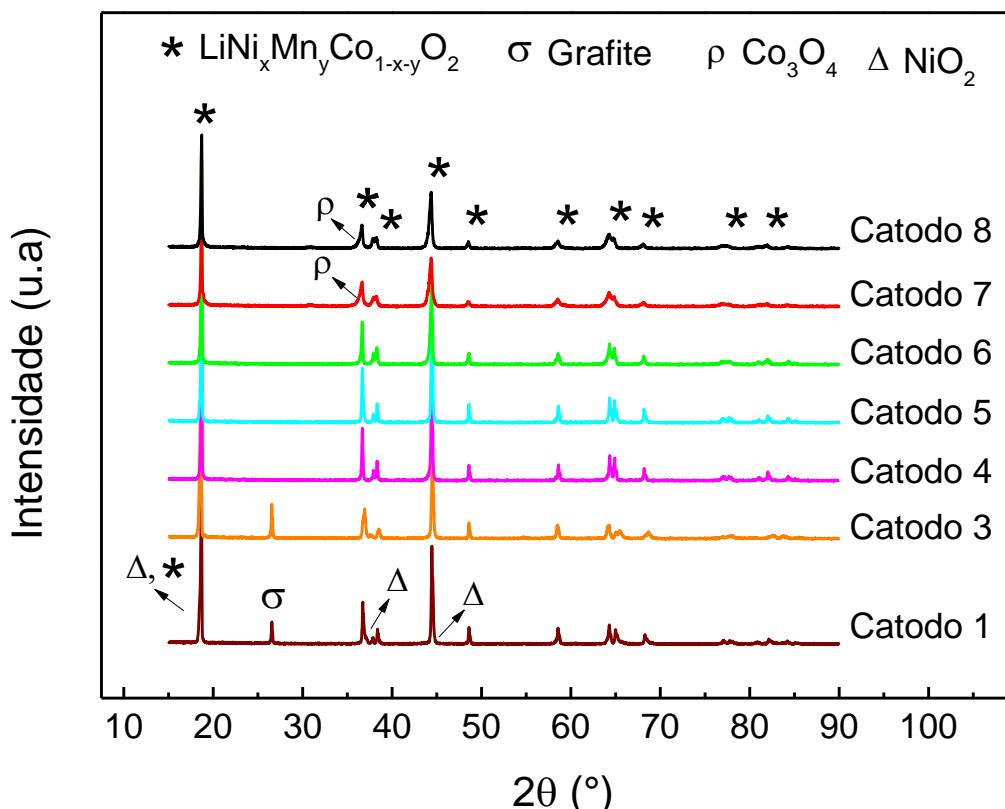
Na Tabela 2, os elementos Ni, Mn e Co foram identificados em todos os pós dos 8 catodos, indicando que o material eletroativo destas baterias foi fabricado com um óxido composto pelos três metais, como por exemplo o óxido ternário  $\text{LiNi}_y\text{Co}_z\text{Mn}_{1-y-z}\text{O}_2$ , ou ainda uma mistura de óxidos do tipo  $\text{LiCoO}_2$  e  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . A tabela também mostra que o SOH das baterias varia entre 53,8% e 29,3%, indicando que essas baterias estão no fim de sua vida útil, o que justifica seu descarte. Além disso, os catodos 4 e 6 não apresentaram leitura de voltagem (0,0 V), indicando um possível curto-círcuito entre os eletrodos.

### 3.2.2 Análise Por DRX E MEV Dos Pós Dos Catodos E Anodos

A Figura 14 mostra que os difratogramas das amostras provenientes dos catodos das oito baterias correspondem a estrutura cristalina do composto  $\text{LiNi}_y\text{Co}_z\text{Mn}_{1-y-z}\text{O}_2$ . Além desse óxido ternário, carbono-grafite (C-grafite) foi identificado nos pós dos catodos 1 e 3, o óxido de cobalto ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) nos catodos 7 e 8, e o óxido de níquel ( $\text{NiO}_2$ ) no catodo 1. Óxidos como o  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{NiO}_2$  e  $\text{MnO}$  são comumente encontrados nos catodos de baterias descartadas devido a reações de decomposição do óxido ternário, que podem ocorrer durante um curto-círcuito com fuga térmica [80, 81]. Além disso, esses compostos podem aparecer como impurezas no catodo devido a uma síntese de baixa qualidade do material eletroativo. No caso dos catodos 7 e 8, antes da extração com solução de

hidróxido de sódio (NaOH), foi realizado um tratamento térmico a 400 °C. Esse procedimento teve como objetivo testar a extração do material do catodo por meio da queima do ligante PVDF em temperaturas intermediárias, o que possivelmente levou à formação do óxido de cobalto  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

**Figura 14** - Difratogramas de raios-X dos pós extraídos dos catodos da Tabela 1



**Fonte:** do autor

A estequiometria dos metais Ni, Mn e Co no óxido ternário  $\text{LiNi}_y\text{Co}_z\text{Mn}_{1-y-z}\text{O}_2$ , representada pelos valores  $y$ ,  $z$  e  $1-y-z$ , pode ser obtida diretamente por meio de medidas de FRX quando há apenas a fase única do óxido ternário no pó, como nos catodos 3, 4, 5 e 6, Tabela 2. No entanto, quando há uma mistura de compostos, como um mono-óxido combinado com um óxido ternário, como nos catodos 1, 7 e 8 (também mostrados na Tabela 3), determinar a estequiometria torna-se uma tarefa complexa e desafiadora.

Para determinar corretamente a estequiometria  $y$ ,  $z$  e  $1-y-z$  do óxido ternário nos catodos, foi utilizado um método original, desenvolvido no Lab. Filmat, que se baseia na análise racional dos resultados obtidos pela FRX, em conjunto com DRX e refinamento Rietveld.

O método foi publicado durante o doutorado e está detalhado no manuscrito [82].

Todas as fases, com suas respectivas estequiometrias, massas relativas, parâmetros de rede ( $a$ ,  $b$  e  $c$ ) e as razões  $c/a$  e  $I_{003}/I_{104}$ , estão apresentadas na Tabela 2.

**Tabela 3** - Fases cristalinas, parâmetros de rede, razões  $I_{003}/I_{104}$  e  $c/a$  obtidas dos refinamentos pelo método de Rietveld nos pós dos catodos

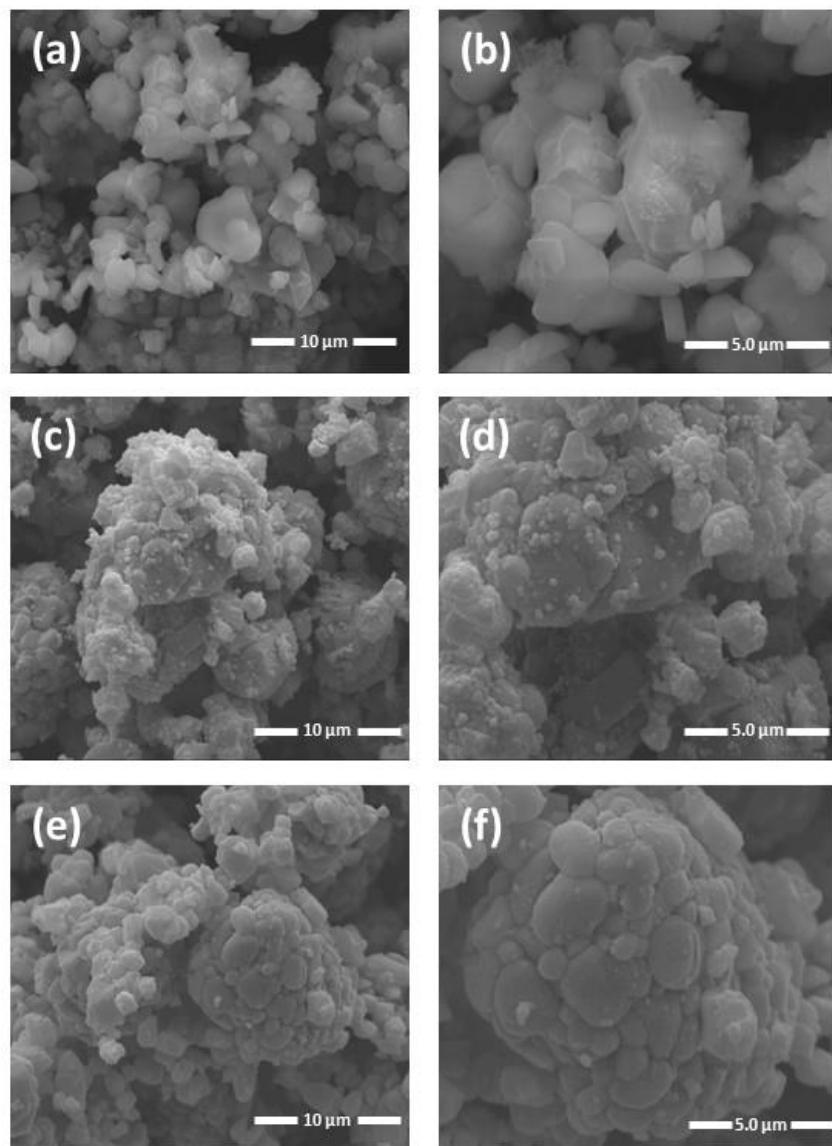
Amostra	Fase cristalina	Massa relativa (%)	Parâmetros de rede				
			$a=b$	$c$	$c/a$	$I_{003}/I_{104}$	$\chi^2$
Catodo 1	$\text{LiNi}_{0,38}\text{Mn}_{0,34}\text{Co}_{0,28}\text{O}_2$	58(1)	2,8669(1)	14,2575(8)	4,97	1,63	
	$\text{NiO}_2$	22,7(5)	2,8476(4)	14,348(2)	--	--	1,86
	Grafite	19(2)	2,461(1)	6,7120(6)	--	--	
Catodo 2	--	--	--	--	--	--	--
Catodo 3	$\text{LiNi}_{0,55}\text{Mn}_{0,24}\text{Co}_{0,21}\text{O}_2$	81(1)	2,8522(2)	14,334(2)	5,02	1,44	
	Grafite	19(3)	2,464(2)	6,7064(8)	--	--	3,30
Catodo 4	$\text{LiNi}_{0,56}\text{Mn}_{0,24}\text{Co}_{0,20}\text{O}_2$	100	2,8721(1)	14,2357(4)	4,96	1,77	3,59
Catodo 5	$\text{LiNi}_{0,55}\text{Mn}_{0,24}\text{Co}_{0,21}\text{O}_2$	100	2,8703(1)	14,2380(7)	4,96	1,55	2,15
Catodo 6	$\text{LiNi}_{0,55}\text{Mn}_{0,25}\text{Co}_{0,20}\text{O}_2$	100	2,8760(1)	14,246(2)	4,95	2,25	3,69
Catodo 7	$\text{LiNi}_{0,64}\text{Mn}_{0,30}\text{Co}_{0,06}\text{O}_2$	85(1)	2,8805(2)	14,266(3)	4,95	2,01	
	$\text{Co}_3\text{O}_4$	14,7(5)		8,208(2)	--	--	2,01
Catodo 8	$\text{LiNi}_{0,62}\text{Mn}_{0,28}\text{Co}_{0,10}\text{O}_2$	89(1)	2,8811(2)	14,263(3)	4,95	2,01	
	$\text{Co}_3\text{O}_4$	10,6(5)		8,220(2)	--	--	2,23

**Fonte:** do autor

Imagens obtidas por MEV dos catodos 1, 4 e 8 são apresentadas na Figura 15. De forma geral, em todas as amostras observa-se partículas arredondadas envoltas por um aglomerado granulado, que pode ser atribuído ao ligante orgânico PVDF que é utilizado para aderir o material eletroativo ao coletor metálico de alumínio e as próprias partículas do pó do catodo entre si. Além dos grãos de

PVDF, também são visíveis grãos muito pequenos de NMC junto a grãos maiores. Essa variação no tamanho dos grãos pode ser atribuída ao baixo estado de saúde (SOH) dessas baterias. Esse fenômeno ocorre devido à fragmentação dos grãos maiores em grãos menores, resultado da degradação e pulverização do material ativo do eletrodo, especialmente quando as baterias são submetidas a um elevado número de ciclos de carga e descarga [83].

**Figura 15** - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos materiais eletroativos extraídos dos catodos 1 (a-b), 4 (c-d) e 8 (e-f).

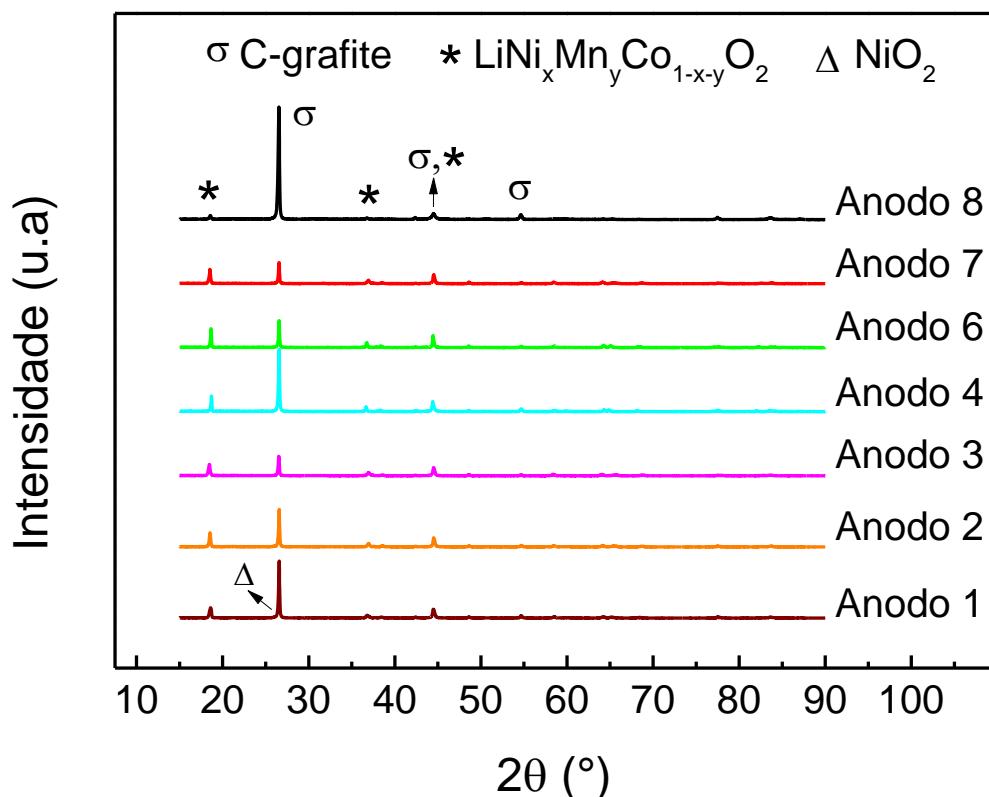


**Fonte:** do autor

A Figura 16 mostra os difratogramas de raios-X dos pós extraídos dos anodos e separadores das oito BILs descartadas. Foi observado que em todos os

pós, o composto C-grafite é predominante, como esperado para o material eletroativo do anodo de BILs. Além do C-grafite, o óxido ternário também foi identificado em todos os pós, possivelmente aderido ao separador polimérico e posteriormente extraído junto ao material do anodo por cavitação ultrassônica. No material extraído do anodo 8, além do óxido ternário, foi identificada uma pequena quantidade de carbonato de lítio ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ), presente em uma concentração relativa de 7,0 em peso. Esse composto é encontrado no eletrólito sólido de interface (SEI – Solid electrolyte interphase) a qual é formada principalmente sobre a superfície das partículas de C-grafite do anodo nos primeiros ciclos de carga e descarga da bateria.

**Figura 16** - Difratogramas de raios-X dos pós extraídos dos anodos das baterias utilizadas neste estudo



**Fonte:** do autor

A Tabela 4 contém informações sobre todas as fases identificadas nos materiais dos anodos das oito baterias, suas massas relativas, parâmetros de rede ( $a$ ,  $b$  e  $c$ ) e as razões  $c/a$  e  $I_{003}/I_{104}$ . No entanto, para o anodo proveniente da bateria cinco, não foi possível extrair seu material eletroativo por cavitação em

ultrassom, devido à fragilidade extrema da fita de cobre, que se despedaçou durante o processo de desmonte da bateria.

**Tabela 4** - Fases cristalinas, parâmetros de rede, razões  $I_{003}/I_{104}$  e c/a obtidas dos refinamentos pelo método de Rietveld nos pós dos anodos e separadores

Amostras	Fase cristalina	Massa relativa (%)	Parâmetros de rede (Å)			c/a	$I_{003}/I_{104}$	$\chi^2$
			$a=b$	$c$				
Anodo 1	$\text{LiNi}_{0,38}\text{Mn}_{0,34}\text{Co}_{0,28}\text{O}_2$	13,6(2)	2,8636(2)	14,290(1)	4,99	1,62		
	$\text{NiO}_2$	4,7(2)	2,8491(4)	14,391(3)	--	--	3,16	
	Grafite	82(1)	2,4612(4)	6,7104(1)	--	--		
Anodo 2	$\text{LiNi}_{0,56}\text{Mn}_{0,23}\text{Co}_{0,21}\text{O}_2$	31,2(3)	2,8499(1)	14,365(1)	5,04	1,55		2,30
	Grafite	69(2)	2,4612(4)	6,7104(6)	--	--		
Anodo 3	$\text{LiNi}_{0,55}\text{Mn}_{0,24}\text{Co}_{0,21}\text{O}_2$	40,7(4)	2,8448(2)	14,382(2)	5,05	1,39		2,38
	Grafite	59(2)	2,4611(4)	6,7077(7)	--	--		
Anodo 4	$\text{LiNi}_{0,56}\text{Mn}_{0,24}\text{Co}_{0,20}\text{O}_2$	17,9(2)	2,8723(1)	14,2396(6)	4,96	1,51		2,77
	Grafite	82,1(5)	2,4610(2)	6,7124(1)	--	--		
Anodo 5 *	--	--	--	--	--	--	--	--
Anodo 6	$\text{LiNi}_{0,55}\text{Mn}_{0,25}\text{Co}_{0,20}\text{O}_2$	44,1(3)	2,8658(1)	14,2724(5)	4,98	1,55		2,68
	Grafite	56(1)	2,4611(2)	6,7106(2)	--	--		
Anodo 7	$\text{LiNi}_{0,54}\text{Mn}_{0,26}\text{Co}_{0,20}\text{O}_2$	43,3(3)	2,8493(1)	14,3558(7)	5,04	1,55		2,35
	Grafite	57(1)	2,4608(6)	6,7087(2)	--	--		
Anodo 8	$\text{LiNi}_{0,55}\text{Mn}_{0,25}\text{Co}_{0,20}\text{O}_2$	6,2(1)	2,8638(7)	14,325(3)	5,00	1,99		
	Grafite	86,8(4)	2,4631(2)	6,7173(1)	--	--		4,45
	$\text{Li}_2\text{CO}_3$	7,0(3)	8,36(2)	4,99(1)	6,276(8)	--	--	

**Fonte:** do autor

### 3.2.3 Redução Carbotérmica

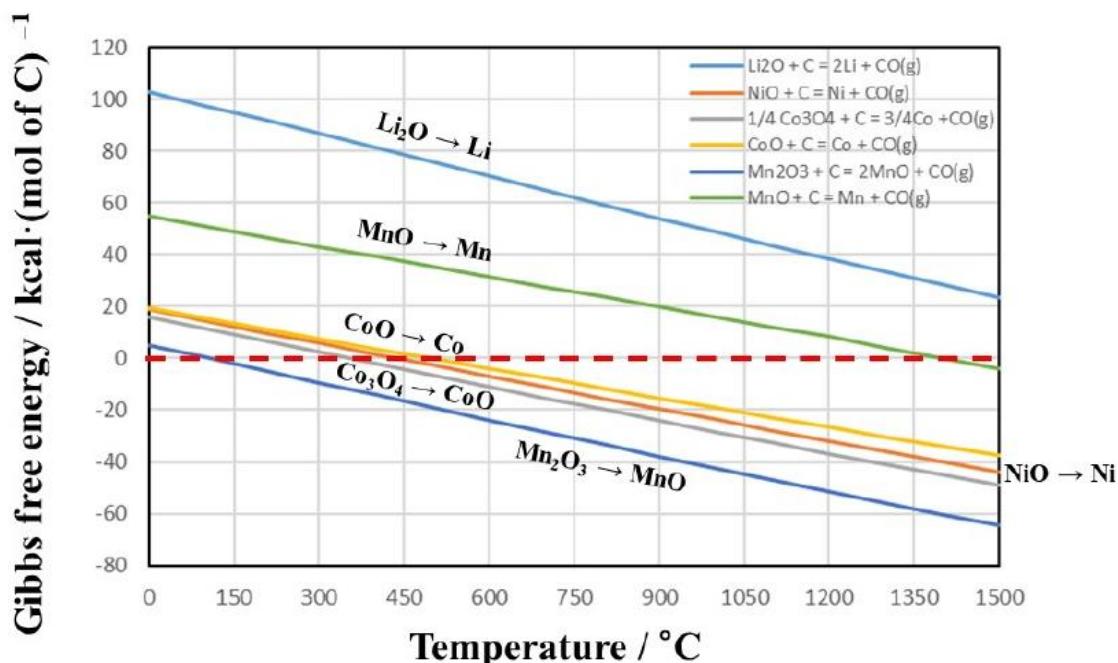
#### 3.2.3.1 Em catodos individuais

Para estudar os produtos resultantes das reações da redução carbotérmica em amostras com diferentes composições químicas, foram escolhidos os pós dos catodos 1, 4 e 8. Os catodos 1 e 8 possuem uma mistura de fases em suas composições, enquanto o catodo 4 contém apenas o óxido ternário, conforme mostrado na Tabela 3. O pó resultante da redução carbotérmica da mistura do material do catodo e anodo dessas baterias foram denominados Redução 1, 4 e 8. Todas as reduções carbotérmicas foram realizadas na temperatura de 650 °C por 30 minutos sob fluxo de 0,4 L min<sup>-1</sup> de argônio.

Conforme mostra a Figura 18, os difratogramas de raios-X dos produtos da redução carbotérmica revelam a formação de novos compostos a partir da dissociação do  $\text{LiNi}_{0,56}\text{Mn}_{0,24}\text{Co}_{0,20}\text{O}_2$ . Na Redução 1 (NiO<sub>2</sub>+NMC/C-grafite), os produtos formados foram as fases cristalinas  $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ , NiO<sub>2</sub>, MnO,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  e C-grafite. Na redução 4 (NMC/C-grafite) foram identificadas as fases cristalinas NiO,  $(\text{MnO})_n(\text{NiO})_m$ , CoO, Ni,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  e C-grafite. Já na redução 8 (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+NMC/C-Grafite) os produtos formados foram as fases MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiO, Ni,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  e C-Grafite. A Tabela 5 mostra as concentrações em massa relativa das fases cristalinas obtidas como produto das reduções carbotérmicas de cada amostra.

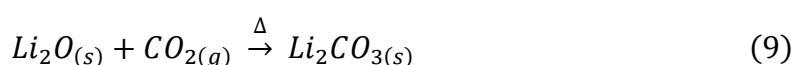
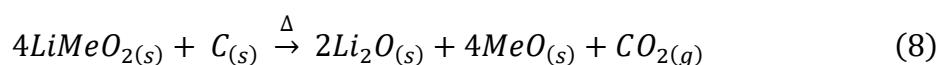
Os produtos das reduções encontrados para os catodos 1, 4 e 8 estão de acordo com as fases descritas na literatura para as reduções do NMC/C-grafite em temperaturas acima de 500 °C [84,85]. Através da energia livre de Gibbs, também é possível prever a redução dos óxidos CoO e NiO aos metais Co e Ni em temperaturas abaixo de 600 °C, conforme descrito na Figura 17. O metal Mn não foi obtido em nenhuma das reduções, já que sua temperatura de formação é de 1350 °C. Por outro lado, o óxido NiO foi identificado em todas as reduções, pois se forma a temperaturas abaixo de 650 °C, que foi a temperatura usada nas reduções 1, 4 e 8.

**Figura 17 - Energia livre de Gibbs dos óxidos metálicos em função da temperatura**



**Fonte:** retirado de [85]

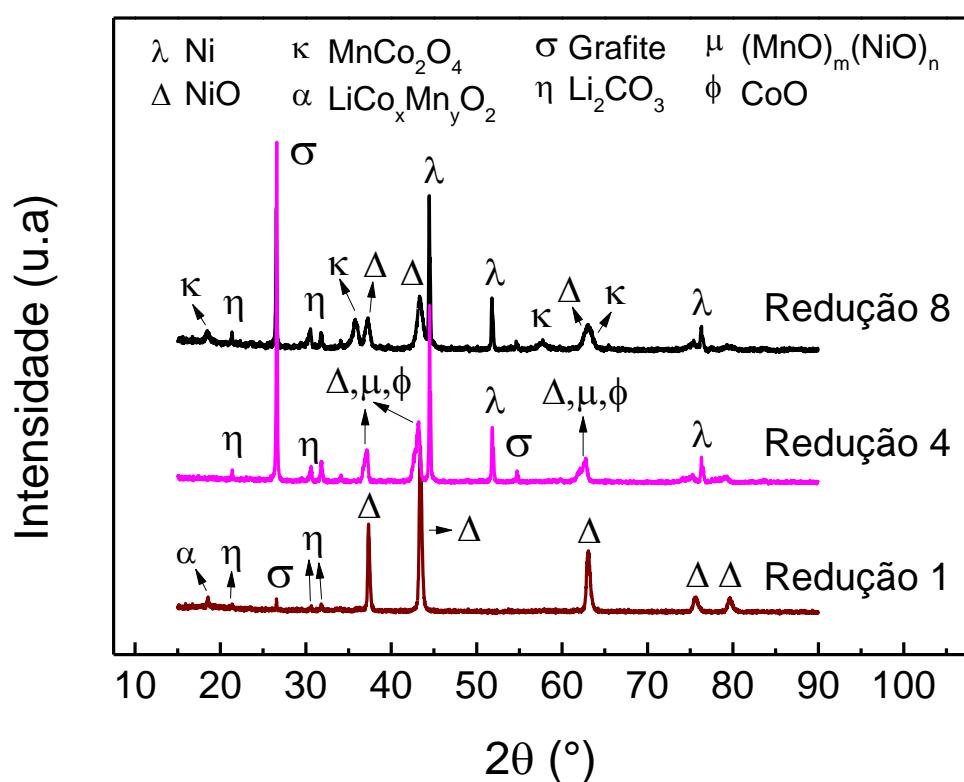
Nota-se que o carbonato de lítio ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) está presente em todos os produtos das reações, resultado da incorporação do Li presente no óxido ternário litiado com o gás  $\text{CO}_2$  que é liberado durante a redução carbotérmica com o C-grafite [86]. As reações de redução e formação do  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  são descritas nas Equações 8 e 9, respectivamente, onde  $\text{LiMeO}_2$  representa o óxido litiado e Me representa o metal de transição, que pode ser Ni, Mn e/ou Co.



Na redução 1, observa-se a presença do óxido litiado  $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$  como produto da reação, indicando que o Li não foi completamente incorporado ao  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Este resultado, não é interessante do ponto de vista industrial visando a reciclagem de compostos, pois parte do Li deixa de ser recuperado. Já nas reduções 4 e 8, todo o lítio foi incorporado a fase  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , possibilitando a recuperação total do lítio.

Como principal resultado, podemos observar que a redução é influenciada diretamente pelas fases iniciais que constituem o material do catodo, resultando em diferentes produtos e concentrações. Além disso, o C-grafite que é misturado ao material do catodo não é completamente eliminado ao final das reduções carbotérmicas, como observado na Figura 18 e Tabela 5. Indicando que a dosagem de 20% em massa relativa pode ser reduzida em futuros experimentos.

**Figura 18** - Difratogramas de raios-X dos produtos das reduções carbotérmicas do NMC/C-grafite das baterias 1, 4 e 8 realizados a 650 °C por 30 minutos sob fluxo de 0,4 L min<sup>-1</sup> de argônio.



**Fonte:** do autor

**Tabela 5** - Concentrações em massa relativa das fases cristalinas dos produtos das reduções carbotérmicas do NMC/C-grafite extraídos das baterias 1, 4 e 8 realizados a 650 °C por 30 minutos sob fluxo de 0,4 L min<sup>-1</sup> de argônio.

Amostras	Fase cristalina	Massa relativa (%)	Parâmetros de rede (Å)			$\chi^2$
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
Redução 1	LiCo <sub>x</sub> Mn <sub>y</sub> O <sub>2</sub>	17(1)	2,9343(9)		14,370(7)	
	NiO	64,6(4)		4,1708(1)		
	MnO	0,4(1)		4,4494(1)		1,52
	Grafite	4,3(3)	2,451(2)		6,714(2)	
	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	13(1)	8,3057(7)	4,9721(1)	6,222(3)	
Redução 4	NiO	9,7(4)		4,1859(4)		
	(NiO) <sub>m</sub> (MnO) <sub>n</sub>	9,3(4)		4,2052(9)		
	CoO	7,4(2)		4,2358(6)		
	Ni	17,3(2)		3,5263(1)		1,64
	Grafite	35,8(3)	2,4619(7)		6,7048(2)	
	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	20,6(5)	8,359(4)	4,974(2)	6,2045(8)	
Redução 8	NiO	22,4(2)		4,1763(4)		
	MnCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	31,0(5)		8,321(1)		
	Ni	16,5(2)		3,5283(1)		1,42
	Grafite	14,2(2)	2,4625(7)		6,7156(3)	
	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	16(1)	8,376(5)	4,976(2)	6,207(1)	

**Fonte:** do autor

### 3.2.3.2 Da mistura geral (mg) dos materiais dos catodos

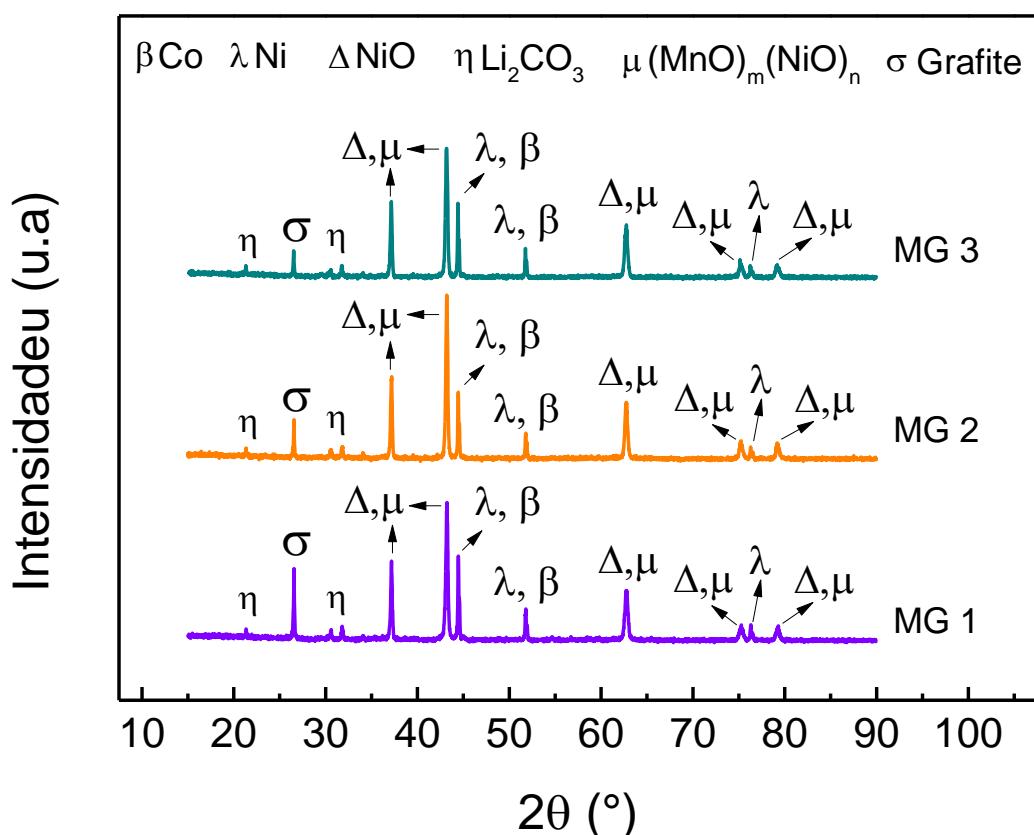
A amostra denominada mistura geral (MG) é proveniente da combinação de 1,0 g do material de cada catodo das oito baterias utilizadas neste trabalho, conforme mostrado na Tabela 2 e Tabela 3.

O processo de homogeneização dos catodos foi detalhado no item 3.1.3. Para confirmar os resultados da redução carbotérmica da amostra MG, o

experimento foi realizado em triplicata (MG 1, MG 2 e MG 3), mantendo todas as condições e configurações aplicadas nas reduções das amostras individuais.

Conforme mostrado na Figura 19 e na Tabela 6 os difratogramas de raios-X dos produtos das reduções das amostras MG 1, MG 2 e MG 3 revelam as fases cristalinas NiO,  $(\text{MnO})_m(\text{NiO})_n$ , Ni, Co,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  e C-grafite, além de confirmar reprodutibilidade das reações. Essas fases estão de acordo com a literatura para reduções realizadas em temperaturas em torno de 600 °C [87–91], assim como as observadas na redução da amostra individual 4, conforme disposto na Tabela 5.

**Figura 19** - Difratogramas de raios-X dos produtos das reduções carbotérmicas das amostras MG 1, 2 e 3 realizadas a 650 °C por 30 minutos sob fluxo de 0,4 L  $\text{min}^{-1}$  de argônio



**Fonte:** do autor

Este resultado indica que a redução da mistura geral se comporta de maneira semelhante à redução da fase única de  $\text{LiNi}_{0,56}\text{Mn}_{0,24}\text{Co}_{0,20}\text{O}_2$ . Nenhuma

fase litiada, além do carbonato de lítio ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ), foi encontrada por difração de raios-X.

**Tabela 6** - Fases cristalinas dos produtos das reações de reduções carbotérmicas das amostras MG 1, MG 2 e MG 3 realizadas a 650 °C por 30 minutos sob fluxo de 0,4 L min<sup>-1</sup> de argônio.

<b>Amostra</b>	<b>Fase cristalina</b>
	NiO
MG 1	$(\text{NiO})_m(\text{MnO})_n$
MG 2	Co
MG 3	Ni
	Grafite
	$\text{Li}_2\text{CO}_3$

**Fonte:** do autor

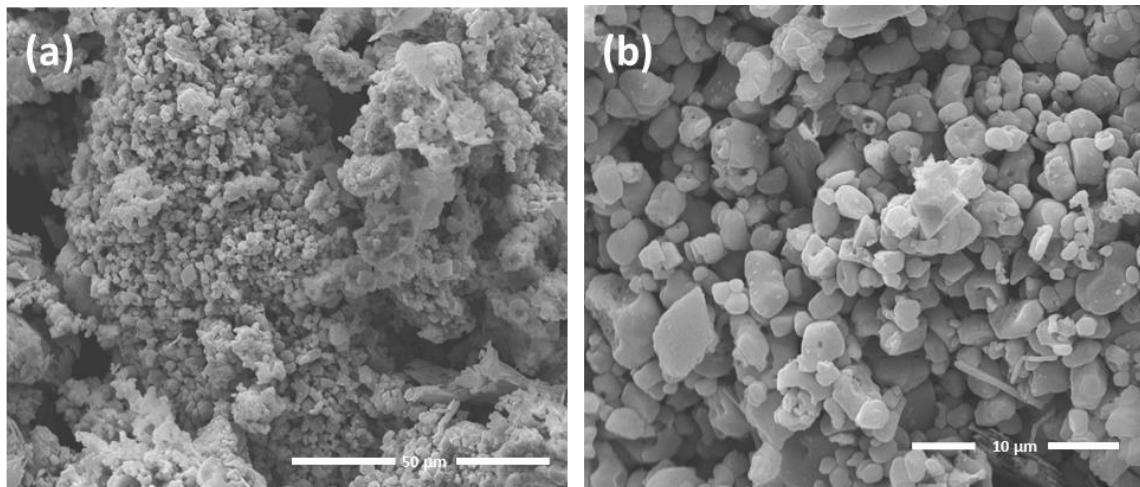
Uma análise mais aprofundada dos resultados de difração de raios-X e refinamento Rietveld está em andamento, tendo em vista que as concentrações molares dos elementos e as massas relativas dos produtos precisam estar平衡adas, de forma que as concentrações molares dos metais Co, Ni e Mn sejam a mesma antes e depois da reação de redução carbotérmica.

Como as fases cristalinas dos produtos sólidos das reduções carbotérmicas das amostras MG 1, MG 2 e MG 3 foram as mesmas, variando apenas as concentrações relativas em massa de cada fase, foi realizada uma nova mistura dessas amostras, resultando na amostra MG 4 (MG 4 = MG 1 + MG 2 + MG 3), homogeneizada em moinho de bolas, por 30 minutos, a uma velocidade de rotação de 300 rpm.

A Figura 20 mostra a morfologia dos grãos da mistura MG 4, onde são visíveis grãos soltos e pequenos, da ordem de 2  $\mu\text{m}$ . Além disso, o material granular referido como sendo o ligante orgânico PVDF nas amostras extraídas

dos catodos não é mais visível, devido à sua queima durante o tratamento térmico da redução em 650 °C.

**Figura 20** - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da mistura do produto das reduções carbotérmicas das amostras MG 1, MG 2 e MG 3, denominada amostra MG 4 com magnitudes de (a) 2500x e (b) 10000x.



**Fonte:** do autor

### 3.2.4 Recuperação Do Lítio

A partir do produto da redução carbotérmica da amostra MG 4, foi possível recuperar o lítio na forma de carbonato ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ). Esta recuperação foi realizada através de uma simples solubilização com água que dissolve o carbonato, retirando-o dos produtos da reação carbotérmica, que passa a conter apenas os metais, os óxidos metálicos e o grafite, que são insolúveis em água. O carbonato sólido é recuperado após a filtração do lixiviado seguido de evaporação da solução filtrada. O produto final, após a evaporação e cristalização da solução foi um pó de coloração branca, identificado como  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  através da técnica de difração de raios-x. Os óxidos metálicos, os metais e o C-grafite, ficam retidos no filtro e serão posteriormente processados para a ressíntese do óxido ternário NMC.

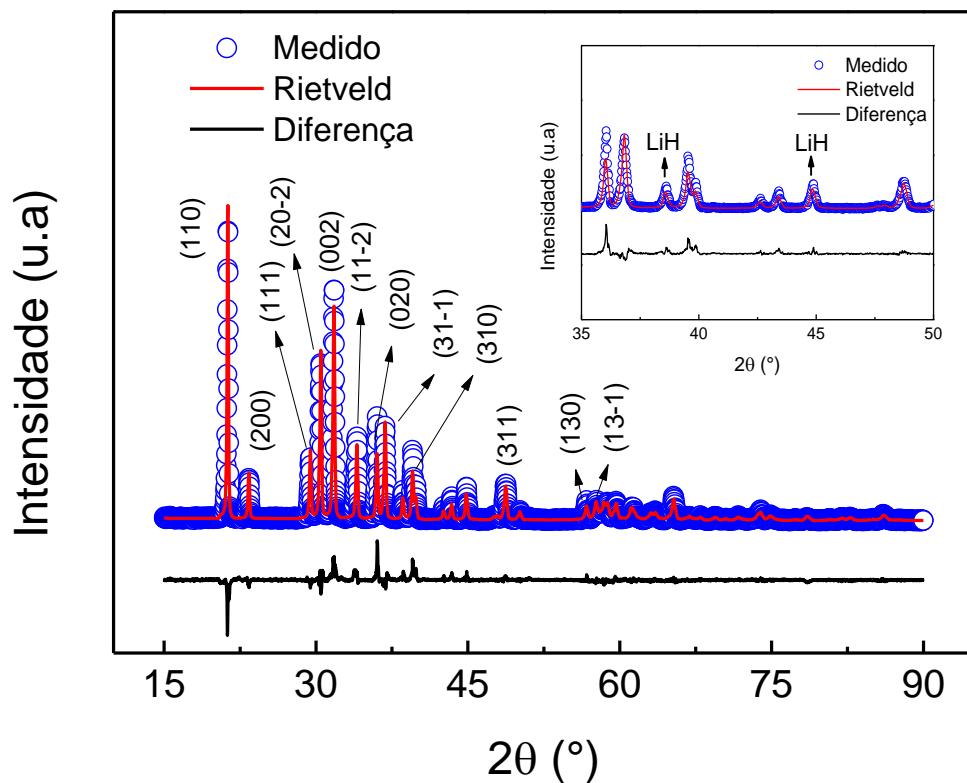
A Figura 21 mostra o difratograma de raios-X e o refinamento Rietveld do pó obtido após a evaporação, cujo refinamento mostra a formação do composto  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  com duas fases cristalinas na mesma estrutura monoclinica, nas concentrações em massa de 34,4% e 45,8%. Além do carbonato de lítio, a fase

de hidreto de lítio (LiH) também foi identificada, com uma concentração em massa de 19,3%.

Após a extração dos compostos de lítio da amostra MG 4, foi realizado a análise por difração de raios-X seguida por refinamento Rietveld do resíduo retido no filtro e nenhuma fase de lítio foi identificada, restando apenas as fases cristalinas NiO,  $(\text{MnO})_m(\text{NiO})_n$ , Co, Ni e C-grafite. As concentrações em massa relativa e os parâmetros de rede das fases de lítio recuperadas da solução filtrada, são apresentados na

Tabela 7.

**Figura 21** - Difratograma de raios-X e refinamento pelo método de Rietveld do composto  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , e inserto dos picos de difração relacionados ao composto LiH



**Fonte:** do autor

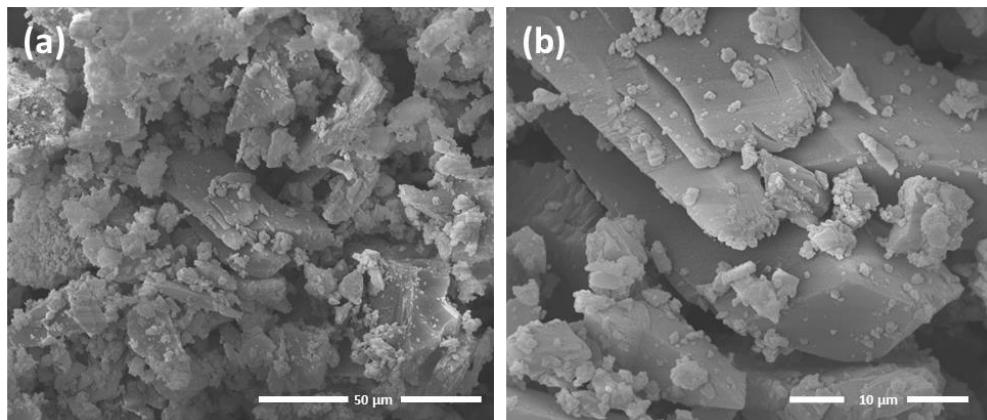
**Tabela 7** - Concentrações em massa relativa e os parâmetros de rede das fases de lítio recuperadas

Amostra	Fase cristalina	Massa relativa (%)	Parâmetros de rede (Å)			$\chi^2$
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
MG 4 (Fases de lítio recuperadas)	$\text{Li}_2\text{CO}_3$ (I)	35(1)	8,414(1)	4,9867(8)	6,2247(9)	4,55
	$\text{Li}_2\text{CO}_3$ (II)	46(1)	8,3854(7)	4,9766(3)	6,2019(4)	
	LiH	19(1)		4,0370(3)		

**Fonte:** do autor

A imagem por MEV para o  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  extraído da mistura MG 4 mostra que as partículas desse composto apresentam placas e pequenos bastões de faces lisas, bem definidas e de comprimento variados.

**Figura 22** - Microscopia eletrônica de varredura do  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  extraído dos produtos da reação carbotérmica da mistura MG 4 após dissolução em água, filtração e evaporação



**Fonte:** do autor

### 3.2.5 Solubilização Ácida E Seus Produtos

Após a reação carbotérmica da amostra MG 4, solubilização aquosa e filtração, o resíduo foi submetido à solubilização ácida utilizando ácido cítrico como agente lixiviante.

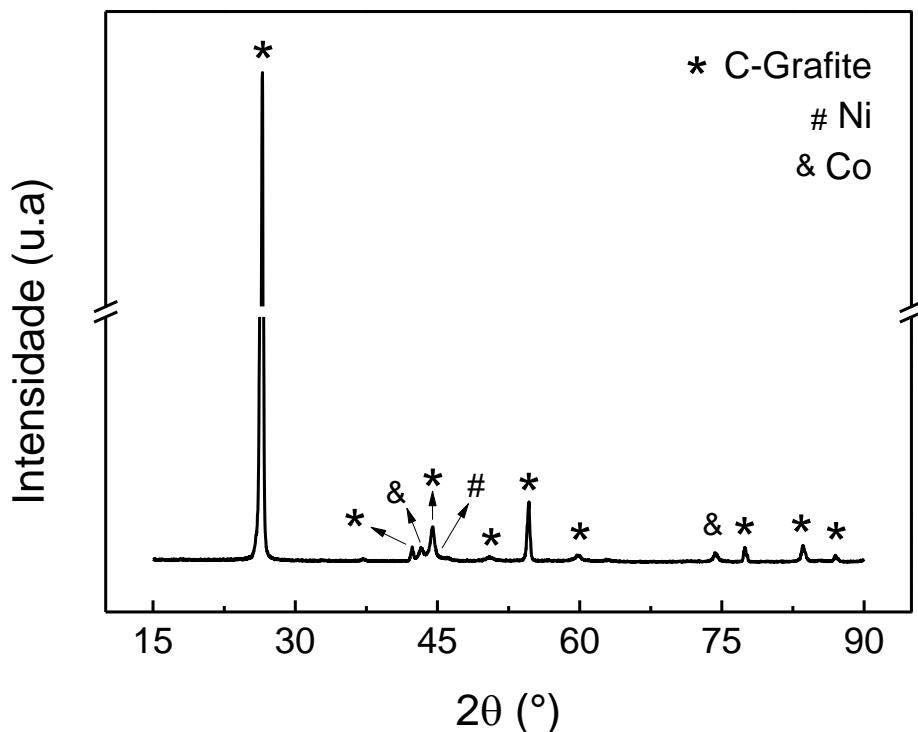
Foi obtido uma eficiência de 92,2% na dissolução do pó do resíduo, com o uso do peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) como agente redutor. O  $\text{H}_2\text{O}_2$  tem como

objetivo diminuir os estados de oxidação do Ni, Mn e Co presente nas fases dos produtos da reação carbotérmica, facilitando a dissociação química dessas fases.

Após a solubilização, a solução foi filtrada e o resíduo escuro retido no filtro foi seco e analisado por DRX com refinamento Rietveld. O difratograma de raios-X, na Figura 23, mostra a presença das fases cristalinas de C-grafite, Ni e Co, em concentrações relativas de massa de 96,0%, 3,0% e 1,0%, respectivamente. A alta concentração de C-Grafite identificada no resíduo da solubilização indica que quase todos os compostos à base de Ni, Mn e Co foram dissolvidos em ácido cítrico, indicando bons resultados para a reciclagem desses materiais.

Uma análise por FRX no resíduo identificou os elementos Ni, Co e Mn em concentrações relativas de 36,50%, 9,29% e 1,14%, respectivamente. A baixa concentração de Mn nos resultados de FRX explica por que não foi identificado nenhuma fase deste metal na análise por DRX.

**Figura 23** - Difratograma de raios-X do resíduo recuperado por filtração após a solubilização da amostra MG 4 em ácido cítrico e peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ )



**Fonte:** do autor

A concentração dos íons metálicos na solução filtrada residual foi medida utilizando a técnica TXRF, e os resultados são apresentados na Tabela 8. Um

cálculo simples mostra que as concentrações em mg L<sup>-1</sup> de Ni:Mn:Co estão nas razões percentuais de 56:24:20, exatamente aos valores das concentrações molares desses elementos medidos por FRX nos pós dos catodos, como mostrados na Tabela 2.

**Tabela 8** - Elementos químicos e suas concentrações relativas, presente no resíduo da solubilização da amostra MG 4, medidos pela técnica de TXRF

Elemento	Li	Co	Ni	Mn	O
mg L <sup>-1</sup>	--	538,0±23,5	1505,8±119,1	658,9±17,7	--
%	--	55,7	24,4	19,9	--

**Fonte:** do autor

### 3.2.6 Ressíntese Via Sol-Gel E Suas Caracterizações

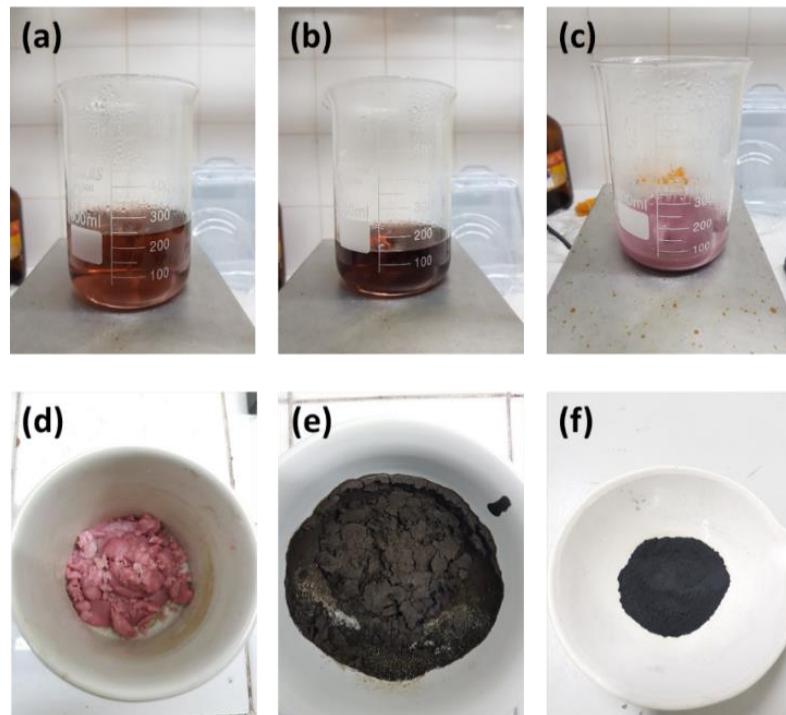
As ressínteses dos compostos NMC pela técnica sol-gel foram realizadas conforme os procedimentos descritos no item 3.1.5, tendo como matéria prima a o resíduo da solubilização e filtração da amostra MG 4. Parte desse resíduo foi usado para ressintetizar o composto NMC333 e parte para a ressíntese do NMC532.

Utilizando os dados da Tabela 8, foi realizado um cálculo simples para determinar a quantidade de Li, Ni, Mn e Co a serem adicionados nas soluções, no ajuste molar para obtenção dos óxidos ternários  $\text{Li}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  e  $\text{Li}_{1/3}\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ . Os ajustes foram realizados utilizando acetados comerciais de Ni, Mn e Co, e o carbonato de lítio ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) recuperado da amostra MG 4 após a redução carbotérmica.

Após o ajuste das estequiometrias dos dois óxidos ternários, as soluções foram evaporadas até a formação dos géis, que foram então calcinados a 450 °C por 6 horas, seguido de um tratamento térmico a 850 °C por 10 horas. A

Figura 24 mostra imagens das etapas desde a solução após o ajuste da estequiometria até a obtenção do pó após a ressíntese a 850 °C.

**Figura 24** - Solução lixiviada e filtrada após o ajuste estequiométrico em processo de evaporação (a) e (b), início da formação do gel (c), gel de coloração rosa (d), material proveniente da primeira calcinação a 450 °C por 6 horas (e), NMC ressintetizado após a calcinação a 850 °C por 10 horas.

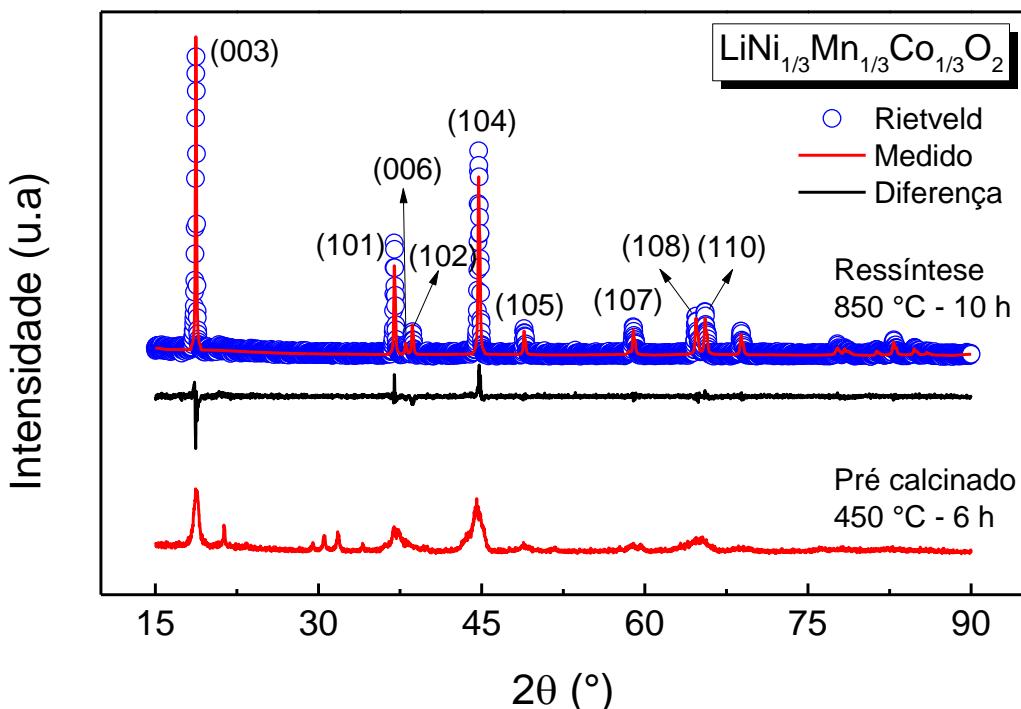


**Fonte:** do autor

A Figura 25 mostra os difratogramas do produto da pré calcinação a 450 °C e após a calcinação de ressíntese a 850 °C do composto NMC333. Em ambos os difratogramas de raios-X foi identificada a fase  $\text{Li}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  (PDF n° 96-400-2444). Desta forma, podemos afirmar que este composto já é formado mesmo na pré calcinação a 450 °C, mas possui baixa cristalinidade como se observa pela baixa resolução e intensidade dos espalhamentos nos planos de difração (101), (006) e (102) e também (108) e (110). Já no material ressintetizado, observa-se picos mais intensos e mais estreitos.

A análise por refinamento Rietveld do difratograma resultou nos parâmetros de rede  $a=b= 2,8449 \text{ \AA}$  e  $c= 14,1806 \text{ \AA}$  da célula unitária hexagonal, além das razões de intensidades dos picos de difração  $I_{(003)}/I_{(104)}$  e da razão  $c/a$ , que foram 1,48 e 4,98, respectivamente. Esses resultados indicam que a ressíntese resultou na formação do composto ternário  $\text{Li}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ , caracterizado por alta cristalinidade, elevado ordenamento cristalográfico e média/baixa troca catiônica.

**Figura 25** - Difratogramas de raios-X do produto da pré calcinação a 450 °C por 6 horas e após a calcinação de ressíntese a 850 °C por 10 horas do composto NMC333.



**Fonte:** do autor

A Tabela 9 mostra as porcentagens em massa e a respectiva estequiometria molar dos metais Ni, Mn e Co na fórmula química do óxido ternário  $\text{Li}_1\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{Co}_{1-y-z}\text{O}_2$ . Os valores obtidos possuem porcentagens em massa com valores próximos entre si, como esperado para a composição simétrica do  $\text{Li}_1\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ .

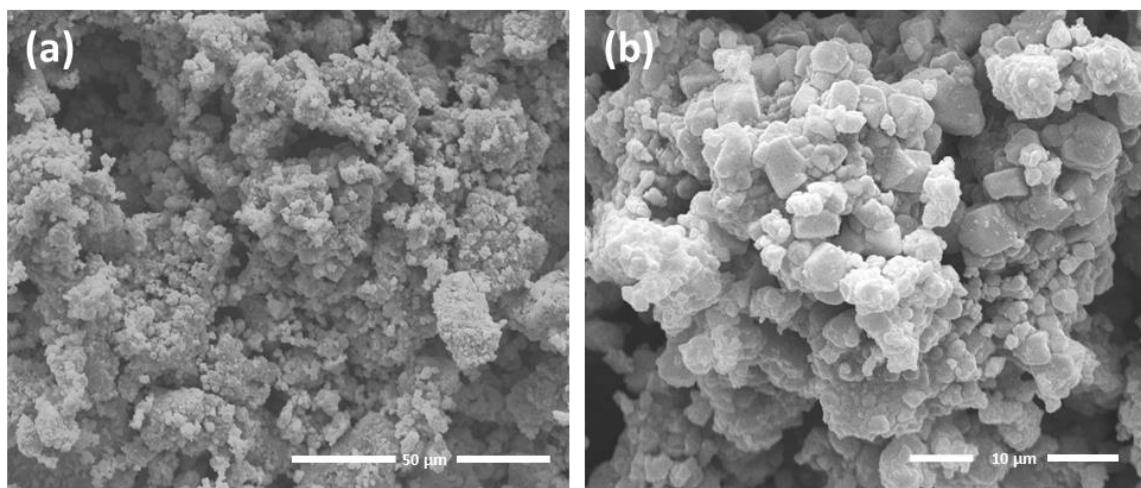
**Tabela 9** - Elementos químicos identificados pela técnica de FRX no do pó de NMC333 ressintetizado a 850 °C por 10 horas.

Elemento	Li	Mn	Ni	Co	O
%	--	$33,208 \pm 0,136$	$31,004 \pm 0,105$	$35,228 \pm 0,144$	--
estequiometria	--	$x=0,33$	$y=0,31$	$z=0,35$	--

**Fonte:** do autor

Na Figura 26 observa-se que a estrutura do pó resultante da ressíntese é formado por aglomerados com os grãos de formato arredondado, também contrastando com grãos de formato geométrico.

**Figura 26** - Microscopia Eletrônica de Varredura dos grãos do pó de  $\text{Li}_{1}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  ressintetizado a 850 °C por 10 horas nos aumentos 2500x (a) e 10000 (b).

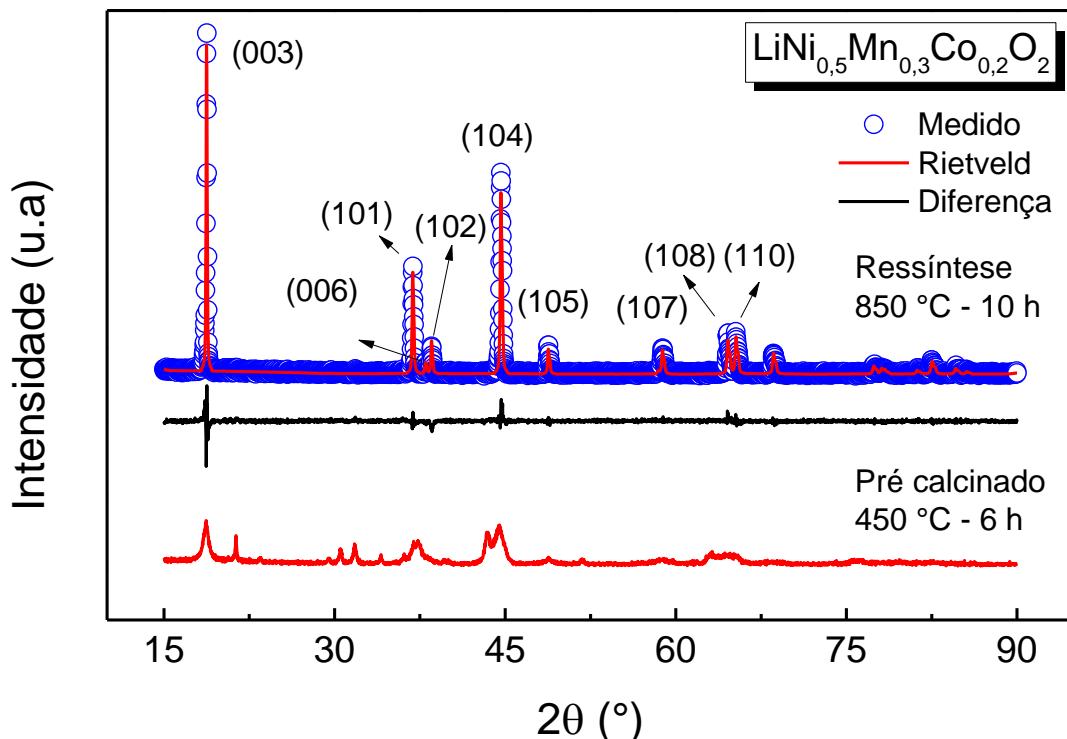


**Fonte:** do autor

A Figura 27 apresenta os difratogramas do gel pré-calcinado a 450 °C e após a calcinação de ressíntese a 850 °C por 10 horas do composto NMC532. Em ambos os difratogramas de raios-X, foi observada a formação da fase  $\text{Li}_{1}\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$  (PDF n° 96-400-2444). No entanto, o produto da pré-calcinação apresenta baixa cristalinidade, enquanto o material ressintetizado mostra picos mais intensos e estreitos, indicando maior cristalinidade, o mesmo padrão foi obtido para o material ressintetizado NMC333.

A análise por refinamento Rietveld do difratograma revelou os parâmetros de rede  $a=b=2,8558\text{ \AA}$  e  $c=14,2036\text{ \AA}$  da célula unitária hexagonal, além das razões de intensidades dos picos de difração  $I_{(003)}/I_{(104)}$  e da razão  $c/a$ , iguais a 1,62 e 4,97, respectivamente. Estes resultados indicam que a ressíntese resultou no óxido  $\text{Li}_{1}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ , de alta cristalinidade com elevado ordenamento cristalográfico.

**Figura 27** - Difratogramas de raios-X do produto da pré calcinação a 450 °C por 6 horas e após a calcinação de ressíntese a 850 °C por 10 horas do composto NMC532



**Fonte:** do autor

A Tabela 10 mostra as porcentagens em massa e a respectiva estequiometria dos metais Ni, Mn e Co na fórmula química do óxido ternário. Observa-se que os valores obtidos através da técnica de FRX para os valores de estequiometria x, y e z estão muito próximos do óxido ternário  $\text{Li}_1\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ .

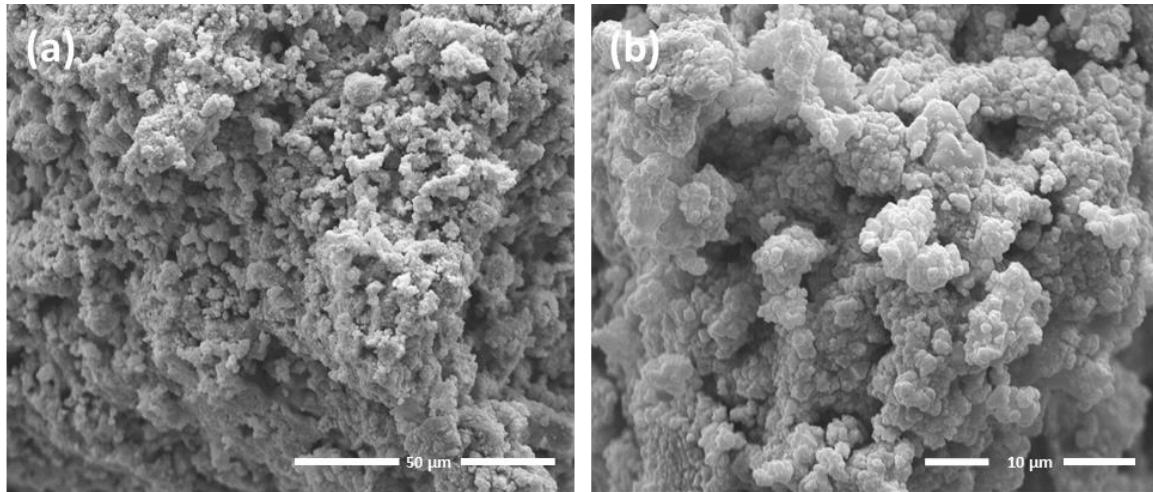
**Tabela 10** - Elementos químicos identificados pela técnica de FRX no do pó de NMC532 ressintetizado a 850 °C por 10 horas.

Elemento	Li	Co	Ni	Mn	O
%	--	$50,908 \pm 0,168$	$28,003 \pm 0,102$	$20,176 \pm 0,113$	--
estequiometria	--	$x=0,51$	$y=0,28$	$z=0,20$	--

**Fonte:** do autor

Na Figura 28 observa-se que a estrutura do pó resultante da ressíntese do NMC532 é formada por grandes aglomerados de pequenos grãos, de formato arredondado contrastando com grãos de formato geométrico.

**Figura 28** - Microscopia Eletrônica de Varredura dos grãos do pó de  $\text{Li}_{1}\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$  ressintetizado a 850 °C por 10 horas nos aumentos 2500x (a) e 10000 (b)



**Fonte:** do autor

Na Tabela 11 estão descritas as massas relativas dos compostos encontrados em ambas as ressínteses, os valores dos parâmetros de rede  $a$ ,  $b$  e  $c$  da célula unitária, as razões entre os parâmetros de rede  $c/a$  e os picos  $I_{003}/I_{104}$ , bem como o parâmetro da qualidade do refinamento  $\chi^2$ , todos estes determinados por refinamento Rietveld dos difratogramas das Figura 25 e Figura 27.

**Tabela 11** - Fases cristalinas, parâmetros de rede e razões  $I_{003}/I_{104}$  e  $c/a$  obtidas dos refinamentos pelo método de Rietveld dos difratogramas das Figura 25 e 22

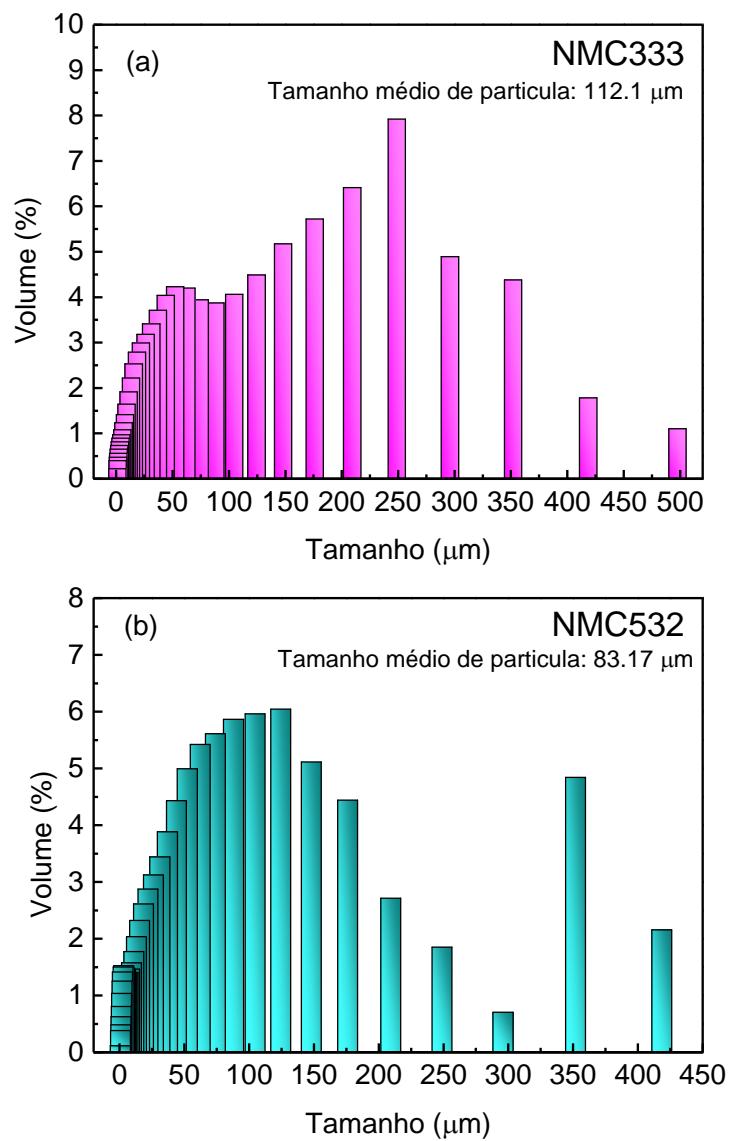
Amostra	Massa relativa (%)	Parâmetros de rede				
		(Å)		$c/a$	$I_{003}/I_{104}$	$\chi^2$
		$a=b$	$c$			
$\text{LiNi}_{0,33}\text{Co}_{0,35}\text{Mn}_{0,31}\text{O}_2$	100	2,8449(1)	14,181(1)	4,98	1,48	2,16
$\text{LiNi}_{0,51}\text{Co}_{0,20}\text{Mn}_{0,28}\text{O}_2$	100	2,8560(1)	14,203(1)	4,97	1,62	2,32

**Fonte:** do autor

A Figura 29 apresenta os resultados da análise de tamanho de partícula dos pós dos compostos NMC obtidos pela ressíntese via sol-gel. Observa-se uma ampla distribuição de tamanhos de partículas que varia de 1,2 a 497,5  $\mu\text{m}$  para o óxido ternário  $\text{Li}_{1}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  e de 0,69 a 418  $\mu\text{m}$  para o  $\text{Li}_{1}\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ ,

resultando em tamanhos médios de partícula de 112,1  $\mu\text{m}$  e 83,17  $\mu\text{m}$ , respectivamente. É importante destacar que os valores obtidos para partículas significativamente maiores do que a média não correspondem a uma única partícula, mas sim de grandes aglomerados, já que não foi realizado nenhum procedimento para desagregação das partículas após as ressínteses.

**Figura 29** - Distribuição dos tamanhos de partícula após as ressínteses dos compostos  $\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  (a) e  $\text{Li}_{1/2}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$  (b)



**Fonte:** do autor

O desempenho eletroquímico dos compostos ressintetizados foi avaliado pela confecção de eletrodos, conforme descrito no item 3.1.6.6. As medições da capacidade específica de carga (mAh/g) foram realizadas sob ciclos de carga e descarga à taxa de 0,2C, no intervalo de potencial de 3,0 a 4,2 V vs. Li/Li+. A

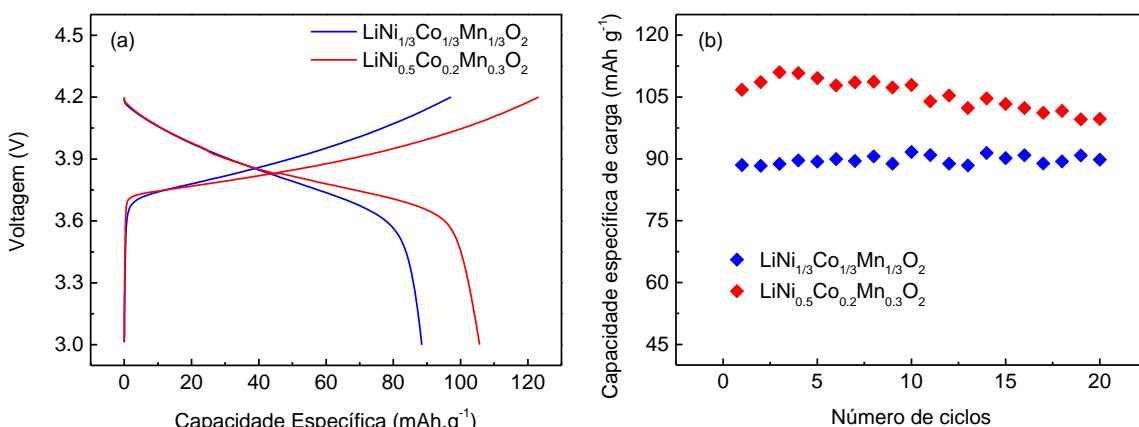
Figura 30 mostra as capacidades específicas dos compostos  $\text{Li}_{1}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  e  $\text{Li}_{1}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  ressintetizados.

Para o composto  $\text{Li}_{1}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  observou-se que a capacidade específica de carga é estável ao longo dos ciclos de carga/descarga, iniciando com capacidade carga de 88,49  $\text{mAh g}^{-1}$  e após 20 ciclos o valor passou para 89,82  $\text{mAh g}^{-1}$ . A capacidade de carga desse eletrodo é menor que as encontradas na literatura para o composto  $\text{Li}_{1}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ , que é cerca de 130  $\text{mAh g}^{-1}$  para varreduras de potencial entre 2,5 a 4,5 V [92,93].

O eletrodo de  $\text{Li}_{1}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  apresentou uma capacidade específica de carga de 106,75  $\text{mAh g}^{-1}$  no primeiro ciclo, mas se mostrou instável ao longo de 20 ciclos, com uma perda de 7,05  $\text{mAh g}^{-1}$  da capacidade carga inicial. Valor esse também abaixo dos 150  $\text{mAh g}^{-1}$  tipicamente encontrados para eletrodos de NMC532 [88].

Até o momento, as capacidades de carga obtidas para os eletrodos foram consideradas insatisfatórias. Para uma comparação adequada com dados da literatura, experimentos de ciclo de carga e descarga em uma faixa de potencial mais ampla (2,5 a 4,5 V) são necessários. No entanto, isso não foi possível devido à alta instabilidade do eletrólito utilizado ( $\text{LiClO}_4$  dissolvido em EC) em potenciais acima de 4,2 V.

**Figura 30** - Primeiro ciclo de carga-descarga dos pós NMC333 e NMC532 ressintetizados (a) e a capacidade específica de carga dos eletrodos ao longo de 20 ciclos (b)



**Fonte:** do autor

Além das análises de capacidade carga nos ciclos de carga e descarga, também foram analisados os resultados de medidas de voltametria cíclica sob diferentes velocidades de varredura. Os voltamogramas obtidos são mostrados na Figura 31.

Analizando os voltamogramas das Figuras 31(a) e 31(c), pode-se observar a presença de dois picos de oxidação e redução, o par redox: A/A', mais facilmente visíveis nas menores velocidades de varredura. Adicionalmente, nota-se que as diferenças de potencial entre os picos dos pares redox aumentam com a velocidade de varredura, dando indicativo que a transferência de carga dos íons  $\text{Li}^+$  da superfície para o interior das partículas do NMC é um processo difusional.

Os picos correspondentes ao par redox A/A' (em uma velocidade de varredura de  $0,1 \text{ mV s}^{-1}$ ) do composto NMC33 ocorrem nos potenciais de 3,85 V e 3,77 V, enquanto no NMC532 ocorrem nos potenciais de 3,89 V e 3,72 V, correspondendo à oxidação e redução do metal de transição, respectivamente. Os picos mostram os potenciais das reações de intercalação com a maior taxa de transferência de carga eletrônica, como indicado pelas altas intensidades de corrente nos voltamogramas nos picos A e A'. Tecnicamente, esse par redox é o que mais contribui para a geração de carga útil em uma bateria de NMC.

As Figuras 31(a) e (c) mostram que, com o aumento da velocidade de varredura, o potencial do pico catódico se desloca para valores menores, enquanto o potencial do pico anódico se desloca para valores maiores. Isso significa que a diferença entre os potenciais de pico catódico e anódico aumenta com o aumento da velocidade de varredura. Esse efeito é causado pelo aumento do potencial de polarização do eletrodo na célula eletroquímica com o aumento da velocidade de varredura [94]. Vale ressaltar que, se as correntes catódicas e anódicas aumentarem linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura, isso indica que o processo redox é provavelmente limitado pela difusão. No caso das baterias de íon lítio, a cinética das reações redox é determinada pela taxa de difusão dos íons lítio para o interior do eletrodo sólido. Além disso, as reações de intercalação (inserção) e deintercalação (remoção) dos íons  $\text{Li}^+$  ocorrem com diferentes velocidades, afetando a performance global da bateria [95,96].

As Figuras 31(b) e 31(d) apresentam a correlação entre as intensidades dos picos catódicos e anódicos e a raiz quadrada das velocidades de varredura para os eletrodos de NMC333 e NMC532 ressintetizados. Os gráficos mostram

uma boa correlação linear entre essas duas grandezas, um comportamento característico de processos controlados por difusão, ou seja, neste caso, limitado pelo processo de difusão de íons lítio. O coeficiente de difusão do cátion  $\text{Li}^+$  da interface eletrólito-eletrodo para o interior do eletrodo sólido e vice-versa pode ser estimado a partir das inclinações das retas nas Figuras 31(b) e 31(d), juntamente com a equação de Randles-Sevcik, conforme descrito na Equação 10 [94,97]. Nessa equação,  $I_p$  é a corrente de pico,  $n$  é o número de elétrons envolvidos na reação redox,  $A$  é a área do eletrodo,  $D$  é o coeficiente de difusão,  $C$  é a concentração do analito e  $v$  é a velocidade de varredura.

$$I_p = 2,69 \times 10^5 n^{\frac{3}{2}} A C \sqrt{Dv} \quad (10)$$

Desenvolvendo a Equação 10 e utilizando os valores de  $A=0,9503 \text{ cm}^2$ ,  $n=1$ ,  $C=1 \text{ mol/cm}^3$  e a razão  $I_p/v^{1/2}$  sendo os valores das inclinações das retas das Figuras 31(b) e (d), foram obtidos os coeficientes de difusão catódica e anódica do lítio ( $D_{\text{Lítio}}$ ) para os eletrodos NMC333 e NMC532.

Para o eletrodo de NMC333 foram obtidos os valores:

$$D_{\text{Lítio}}(\text{Catódica}) = 5,02 \times 10^{-13} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \quad (11)$$

$$D_{\text{Lítio}}(\text{Anódica}) = 2,70 \times 10^{-13} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \quad (12)$$

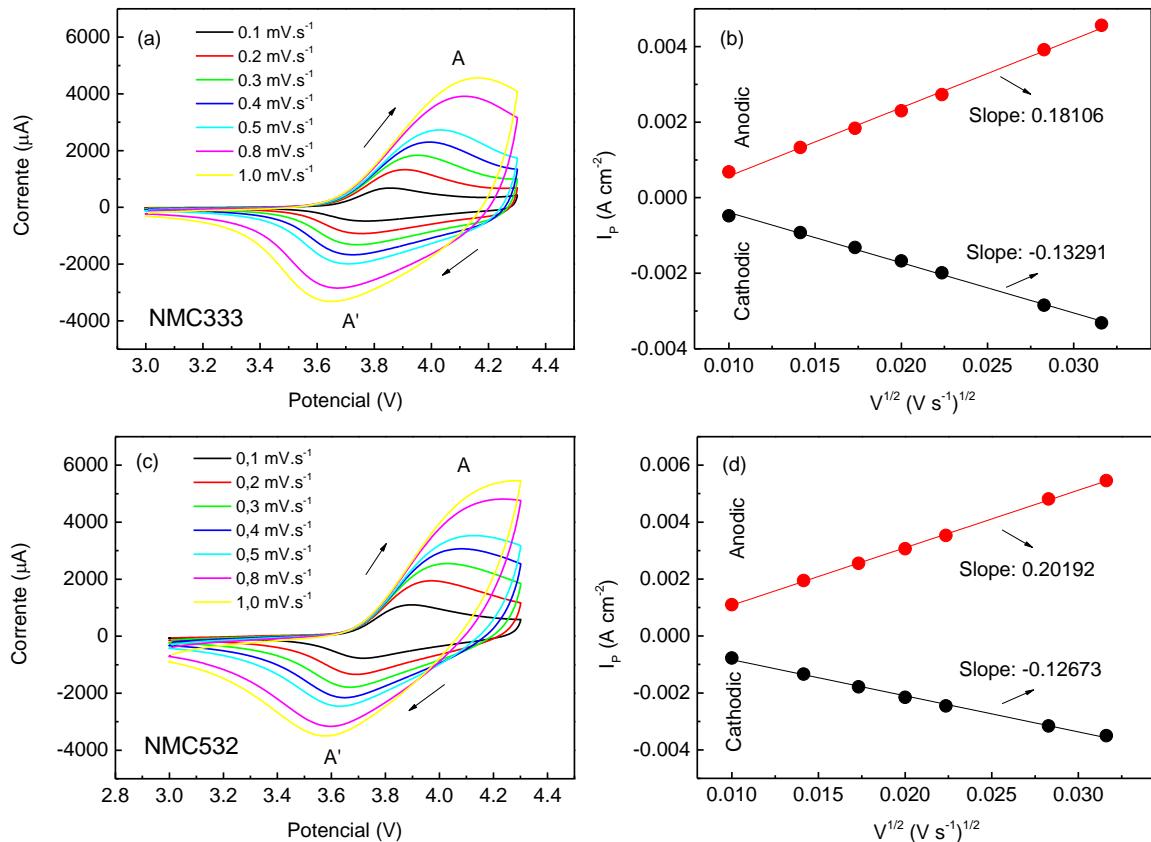
Já para o eletrodo de NMC532, foram obtidos os valores:

$$D_{\text{Lítio}}(\text{Catódica}) = 6,24 \times 10^{-13} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \quad (13)$$

$$D_{\text{Lítio}}(\text{Anódica}) = 2,45 \times 10^{-13} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \quad (14)$$

Os valores obtidos para os coeficientes de difusão do lítio estão dentro da faixa típica reportada na literatura para BILs de catodo NMC ( $10^{-14}$  a  $10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ ) [98]. Além disso, observa-se que a difusão catódica do lítio é maior que a anódica em ambos os eletrodos. Em geral, os processos catódicos tendem a ser mais rápidos do que os processos anódicos devido às diferenças na estrutura dos materiais e nas barreiras enérgicas envolvidas em cada processo.

**Figura 31** - Voltamogramas cíclicos sob diferentes velocidades de varredura para as amostras ressintetizadas NMC333 (a) e NMC532 (c), e Intensidade dos picos das correntes catódica e anódica versus a raiz quadrada da velocidade de varredura dos voltamogramas correspondentes (b) e (d)



**Fonte:** do autor

### 3.3 CONCLUSÕES

Mostramos que partindo do material do catodo de composição média  $\text{Li}_{x}\text{Ni}_{0,55}\text{Mn}_{0,25}\text{CO}_{0,20}\text{O}_2$ , com  $x$  desconhecido e menor que 1, extraído de um lote de baterias em fim de vida, novos compostos de composições  $\text{Li}_{1}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  (NMC333) e  $\text{Li}_{1}\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$  (NMC532) puderam ser ressintetizados pela técnica sol gel.

O método consta da extração do lítio pela solubilização aquosa do carbonato de lítio formado na redução carbotérmica do material do catodo e a formação da solução de  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  pela solubilização ácida do material do catodo livre de lítio. Os catodos estequiométricos ( $\text{Li}=1$ ) com as composições NMC333 e NMC532 foram obtidos usando-se o  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  extraído como fonte de lítio e acetatos comerciais de Co, Ni e Mn nos ajustes estequiométricos.

Difração de raios-X nos pós ressintetizados indicaram compostos altamente cristalinos e ordenados estruturalmente (sem ou com muito baixa trocas catiônicas). Imagens por MEV mostraram aglomerados de grãos arredondados contrastando com grãos geométricos. Análises de PSA indicaram que os pós dos compostos NMC333 e NMC532 são formados por partículas com uma larga distribuição de tamanhos, resultando em tamanhos médios de 112,1  $\mu\text{m}$  e 83,17  $\mu\text{m}$ , respectivamente.

Eletrodos preparados com os pós de NMC333 e NMC532 ressintetizados mostraram boa ciclabilidade em vinte testes de carga e descarga, embora com capacidades de carga específica ligeiramente abaixo de valores relatados na literatura. Já os coeficientes de difusão do lítio mostraram valores dentro da faixa típica reportada na literatura para BILs de catodo NMC.

Pode-se concluir que o método proposto para a ressíntese de compostos NMC532 e NMC333 por meio de técnicas piro e hidrometalúrgicas (denominado neste trabalho de Processo 1), utilizando como matéria prima o material extraído de catodos de BILs em fim de vida (esgotadas), é perfeitamente aplicável, tem impacto ambiental relativamente baixo e é economicamente atraente. Este método apresenta-se como uma alternativa viável a processos de ressínteses mais complexos, que utilizam técnicas mais custosas e de muitas etapas. É importante ressaltar que esse processo pode ser utilizado para ressintetizar catodos ternários à base de Ni, Co e Mn em qualquer estequiometria, sem a necessidade de determinação da concentração de lítio no material do catodo extraído das baterias esgotadas.

Um estudo mais aprofundado com técnicas de maiores resoluções se faz necessário para se entender a menor capacidade de carga observada nos catodos ressintetizados.

## 4 PROCESSO 2. RECICLAGEM DIRETA POR RELITIAÇÃO DO CATODO $\text{Li}_{x}\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ VINDO DE BATERIAS SUCATA DE PRODUÇÃO E EM FIM DE VIDA

### 4.1 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 4.1.1 Baterias Descartadas (QCR E EoL)

Neste estudo, foram utilizadas duas baterias do tipo "pouch" retiradas de um pack de baterias descartadas de veículos elétricos, ambas contendo no material do catodo o óxido ternário  $\text{Li}_{x}\text{Ni}_{y}\text{Mn}_{z}\text{Co}_{1-y-z}\text{O}_2$ , do mesmo fabricante e modelo. Uma das baterias foi rejeitada durante o controle de qualidade (QCR – *Quality Control Reject*) e a outra em fim de vida (EoL – *End of Life*). As baterias do tipo QCR são células defeituosas descartadas pelo fabricante, não possuem eletrólitos e nunca foram cicladas. A bateria QCR foi recebida aberta em um dos lados do invólucro externo e armazenadas sob atmosfera ambiente por vários anos, causando corrosão nos coletores metálicos de alumínio. Por outro lado, as células EoL são baterias que foram cicladas até a exaustão. Ambas as baterias foram abertas manualmente, dando acesso aos eletrodos e separador, que foram cuidadosamente retirados, resultando em folhas isoladas do catodo, anodo e separador.

Após desmontar toda a célula em fim de vida (EoL) (incluindo catodo, anodo, separador, sal de lítio e solventes orgânicos), o catodo foi embebido em álcool isopropílico (IPA) por 2 horas. Esta etapa teve como objetivo dissolver o carbonato de etíleno (EC) e o carbonato de dietila (DEC) do eletrólito.

Posteriormente, os catodos foram secos sob vácuo para remover e evaporar os resíduos de solvente remanescente.

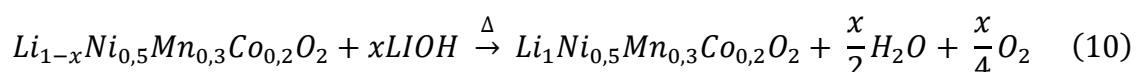
#### 4.1.2 Extração Do Material Do Catodo (Delaminação) E Processo De Relitiação

O material do catodo foi delaminado do seu coletor metálico de alumínio usando uma solução de  $\text{NaOH}$  3,5 mol L-1 para dissolver seletivamente a folha de alumínio. Pedaços cortados das folhas do catodo foram imersos na solução de  $\text{NaOH}$  a 70°C durante 1 hora sob agitação magnética. Após os procedimentos de dissolução, a solução foi filtrada a vácuo utilizando um filtro de membrana de vidro

para separar os produtos de reação não dissolvidos, que foram secos a 60°C por 24 horas.

Os materiais do catodo também foram extraídos por extração mecânica através de raspagem manual da superfície do catodo antes de prosseguir para o processo de delaminação. Essas amostras serão denominadas amostras QCR e/ou EoL como-recebidas. Os materiais dos catodos obtidos por delaminação e remoção foram macerados em almofariz e peneirados em malha de 40 mesh.

A relitiação via estado sólido dos compostos NMC extraídos dos catodos das baterias QCR e EoL foi realizada conforme a Equação 10, utilizando um forno tubular e LiOH como fonte de lítio. O peso relativo do material do catodo e do LiOH difere na mistura dos pós para as amostras EoL e QCR devido às suas distintas concentrações de lítio. Especificamente, para cada grama de material delaminado do catodo EoL, 0,0738 g de LiOH foram cuidadosamente pesados para a mistura. Por outro lado, uma proporção diferente foi aplicada para cada grama de material delaminado do catodo QCR, com 0,0271 g de LiOH utilizado. Cada mistura foi processada em moinho de bolas a 300 rpm por 20 minutos, seguido de calcinação a 700 °C por 15 horas sob fluxo de ar. Estas proporções entre os materiais NMC e LiOH recebidos correspondem a uma proporção molar de lítio para metal de 1,05:1.



#### 4.1.3 Caracterização Do Material Do Catodo

Todas as medições e caracterizações das amostras deste processo foram realizadas nos laboratórios da Escola de Metalurgia e Materiais da Universidade de Birmingham, Reino Unido.

A técnica de espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES – *Agilent 5110*) foi utilizada para identificar os elementos químicos nos materiais, tanto nos recebidos quanto nos delaminados dos catodos das baterias EoL e QCR.

Espectros de infravermelho foram registrados com um espetrômetro FTIR iS50 (Thermo Scientific) em modo de transmissão, na faixa de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ ,

para identificar os compostos químicos das amostras QCR e EoL nas condições recebidas, delaminadas e após a relitiação via estado sólido.

As medidas de difração de raios-X foram realizadas em um difratômetro Panalytical (*Empyrean Series 2*), operando sob radiação CuK $\alpha$ , na faixa 2 $\theta$  de 15 a 90°, com tamanho de passo de 0,03°. Esta técnica foi empregada para identificar as fases cristalinas presentes nos materiais do catodo NMC como recebidos, delaminados e relitiados. As massas relativas das fases de cada amostra e seus parâmetros de rede foram obtidas por refinamentos de Rietveld, utilizando o software *X'Pert HighScore Plus*. O parâmetro de qualidade de ajuste,  $\chi^2$ , foi empregado para qualificar os refinamentos realizados.

Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de todas as amostras como recebidas, delaminadas e relitiadas foram obtidas a partir de um microscópio eletrônico (*Zeiss Evo15 ESEM*) operado a 20 kV e corrente de emissão de 750 pA no pó revestido com Au espalhado sobre um substrato de fita de carbono.

O tamanho das partículas das amostras foi analisado utilizando técnicas de difração a laser e análise dinâmica de imagens, com o equipamento PSA Microtrac (modelo S3500), na faixa de medição de 0,01 a 4000 micrômetros.

As mudanças nas massas dos pós como-recebidos e relitiados nas varreduras termogravimétricas, bem como a identificação dos gases evoluídos, foram monitoradas por um analisador térmico acoplado a um espectrômetro de massa (TGA-MS Netzsch STA 449 F1 *Jupiter Thermal Analyser*). As amostras foram aquecidas de 40 °C a 1000 °C sob atmosfera de N<sub>2</sub>, a uma taxa de 10 °C/min.

A composição elementar das amostras como-recebidas, delaminadas e relitiadas foi medida usando um analisador de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre (*Thermo Scientific Flashsmart*).

#### 4.1.4 Confecção E Caracterização De Eletrodos De NMC Relitiado

O desempenho eletroquímico dos eletrodos fabricados a partir do NMC relitiado foi avaliado medindo a capacidade de carga específica em uma cela eletroquímica de teste do tipo moeda. Os eletrodos do material do catodo QCR e EoL relitiados foram preparados em uma sala seca (ponto de orvalho de -50 °C)

utilizando *carbon black* (Super C65) e PVDF (Solef 5130, Solvay SA, Bruxelas, Bélgica) dissolvido em solução de 8 wt% de NMP. Uma pasta (*slurry*) contendo os materiais QCR ou EoL relitiados, *carbon black* e PVDF foi obtida misturando-os na proporção de 90:5:5 em massa e homogeneizada em um misturador centrífugo (Thinky ARE 250, Intertronics, Oxfordshire, Reino Unido). Os eletrodos foram preparados revestindo um substrato de alumínio (coletor metálico) com o *slurry* utilizando um *doctor blade*, secando-os em uma chapa quente a 80 °C, e depois transferindo-os para um forno a vácuo a 120 °C durante a noite antes da montagem da cela.

Os eletrodos NMC/Al e o separador polimérico (Celgard 2325, Charlotte, NC, EUA) foram cortados em discos com diâmetros de 14,8 mm e 16,0 mm, respectivamente. As celas eletroquímicas foram montadas com um contra eletrodo de metal de lítio e preenchidas com 70 µL de eletrólito formado por 1,0 M de LiPF<sub>6</sub> em proporções de solvente 3EC:7EMC (PuriEI R&D261, Soulbrain, MI, EUA).

Os testes eletroquímicos foram conduzidos utilizando um multipotenciostato *Bio-Logic BCS 805*. Após a montagem, as celas foram mantidas em tensão de circuito aberto (OCV) por seis horas, seguidas por ciclagem com uma densidade de corrente de carga de 10 mA g<sup>-1</sup> até 4,3 V e descarga na mesma densidade de corrente até 2,5 V. Este protocolo de ciclagem (formação do eletrodo) foi repetido duas vezes para aprimorar a formação da interface de eletrólito sólido (SEI) e estabilizar reações que possam ocorrer nos ciclos iniciais da cela.

Após o protocolo de formação, as celas foram submetidas à ciclagem com uma densidade de corrente de carga e descarga de 30 mA g<sup>-1</sup>. No entanto, ao final de cada vinte ciclos, a densidade de corrente de descarga foi aumentada para 150 mA g<sup>-1</sup>, e esse procedimento foi repetido até completar cem ciclos. As células foram carregadas usando o protocolo CC-CV e descarregadas em CC.

## 4.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES

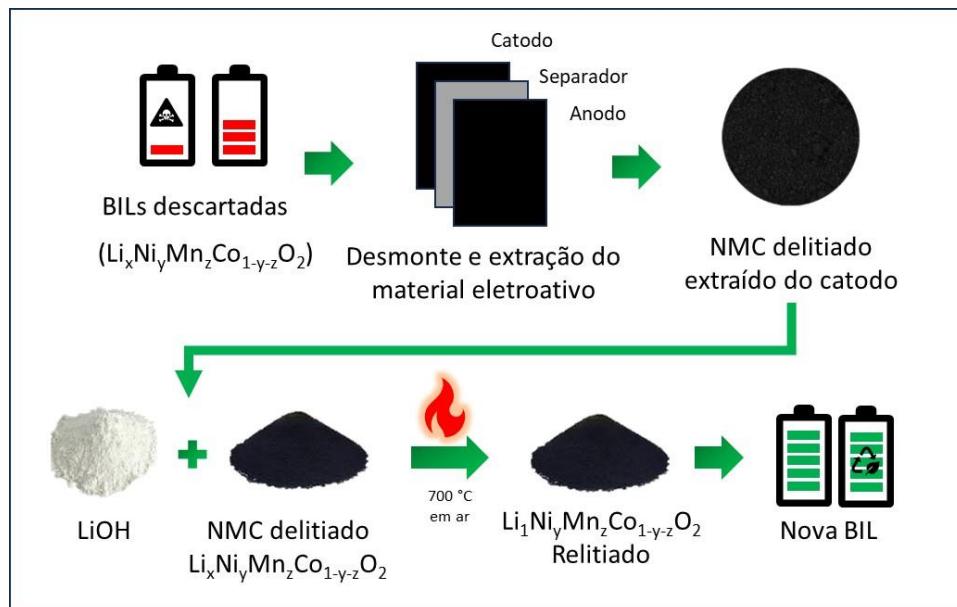
A Figura 32 mostra as etapas empregadas nas relitiações via estado sólido dos materiais catódicos EoL e QCR realizadas a 700 °C, para garantir a difusão e ligação dos íons de lítio à estrutura desses catodos. Relitiação via estado sólido

de compostos NMC a uma temperatura tão alta quanto 850 °C tem sido frequentemente empregado na etapa de calcinação [47]. Todos os detalhes sobre o processo de relitiação foram descritos na seção experimental.

Fluxo de ar foi empregado durante os tratamentos térmicos sob alta temperatura para garantir a substituição do oxigênio que eventualmente evolui do catodo ao longo do ciclo de vida da célula [99] e como reagente nas reações de relitiação para garantir o estado de oxidação correto da transição dos metais. Os tratamentos térmicos em uma atmosfera não reativa, levarão a uma decomposição dos materiais catódicos não estequiométricos do NMC através de reações carbotérmicas [87,100], como será mostrado pela análise de XRD na varredura TG sob atmosfera de N<sub>2</sub>, Figura 40.

O hidróxido de lítio (LiOH) foi empregado como fonte de lítio em nossas reações de estado sólido, como é conhecido e amplamente empregado na literatura [97,98], embora outras fontes, como Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, também sejam utilizadas [47]. Independentemente das fontes de lítio, os produtos da relitiação em estado sólido pretendem ser o NMC estequiométrico em composições de lítio e oxigênio.

**Figura 32 - Fluxograma de reciclagem direta empregado no processo de relitiação via estado sólido**



**Fonte:** do autor

Antes dos processos de relitiação, os materiais catódicos recebidos e delaminados foram totalmente caracterizados para compreender a composição, estrutura e degradação potencial dos materiais sofrida pelo catodo QCR durante seu armazenamento e o EoL ao longo de sua vida útil. Estes dados podem fornecer evidências de uma possível correlação entre o comportamento eletroquímico dos catodos relitiados QCR e EoL e os estados de degradação dos materiais catódicos como recebidos e delaminados.

#### 4.2.1 Análise Elementar Dos Catodos

Para determinar a concentração dos elementos químicos nos materiais dos catodos como-recebidos e delaminados das baterias QCR e EoL, para o subsequente processo de relitiação, foi realizada uma análise por ICP-OES. Os resultados são apresentados na Tabela 12. Os elementos Ni, Mn e Co foram identificados em todas as amostras, com concentrações molares relativas de 0,50:0,27:0,22, características da composição do catodo NMC532. Também foi encontrada uma baixa concentração de alumínio no pó removido fisicamente da superfície do catodo recebido e nas amostras delaminadas, indicando, portanto, a possibilidade de que o composto NMC532 possa ter sido dopado com esse elemento. É conhecido na literatura que o alumínio, como dopante, pode melhorar a estabilidade térmica devido à maior força das ligações Al-O em comparação com as ligações Ni, Co e Mn-O, além de mitigar a evolução de gases durante a carga em altas voltagens [101,102].

A concentração molar de lítio foi igual a 1,00 no material de catodo QCR como-recebido, conforme esperado para uma bateria que nunca foi ciclada, e 0,82 no catodo EoL como-recebido, confirmando a perda de lítio ao longo dos ciclos de carga e descarga, como geralmente é observado em baterias de íon-lítio. Após a delaminação em uma solução de NaOH 2,5 M, que dissolve seletivamente o coletor metálico de alumínio, a concentração de lítio no material delaminado foi menor em relação ao material como-recebido, tanto para EoL quanto para QCR (0,94 contra 1,00 para o material QCR e 0,76 contra 0,82 para EoL), o que significa que pequenas quantidades de lítio foram removidas do material do catodo durante o processamento com NaOH, conforme mostrado na Tabela 12. As medidas de ICP-OES realizadas na solução filtrada de NaOH após o processo de delaminação

revelaram a presença de lítio, mas sem traços de Ni, Mn ou Co. Isso provavelmente se deve à maior taxa de dissolução do lítio em comparação com Ni, Mn, Co e Al, à formação de hidróxidos de lítio na superfície, bem como à sua maior mobilidade dentro da estrutura NMC [103]. Tratamentos térmicos sem solventes foram propostos como um possível método de delaminação e que evita a etapa de filtração [100]. No entanto, devido às grandes variações na fabricação dos diferentes tipos de ligantes e nas químicas dos catodos, não é possível garantir a reproduzibilidade desse processo.

**Tabela 12** - Análise elementar por ICP-OES nos materiais de catodo NMC das células QCR e EoL

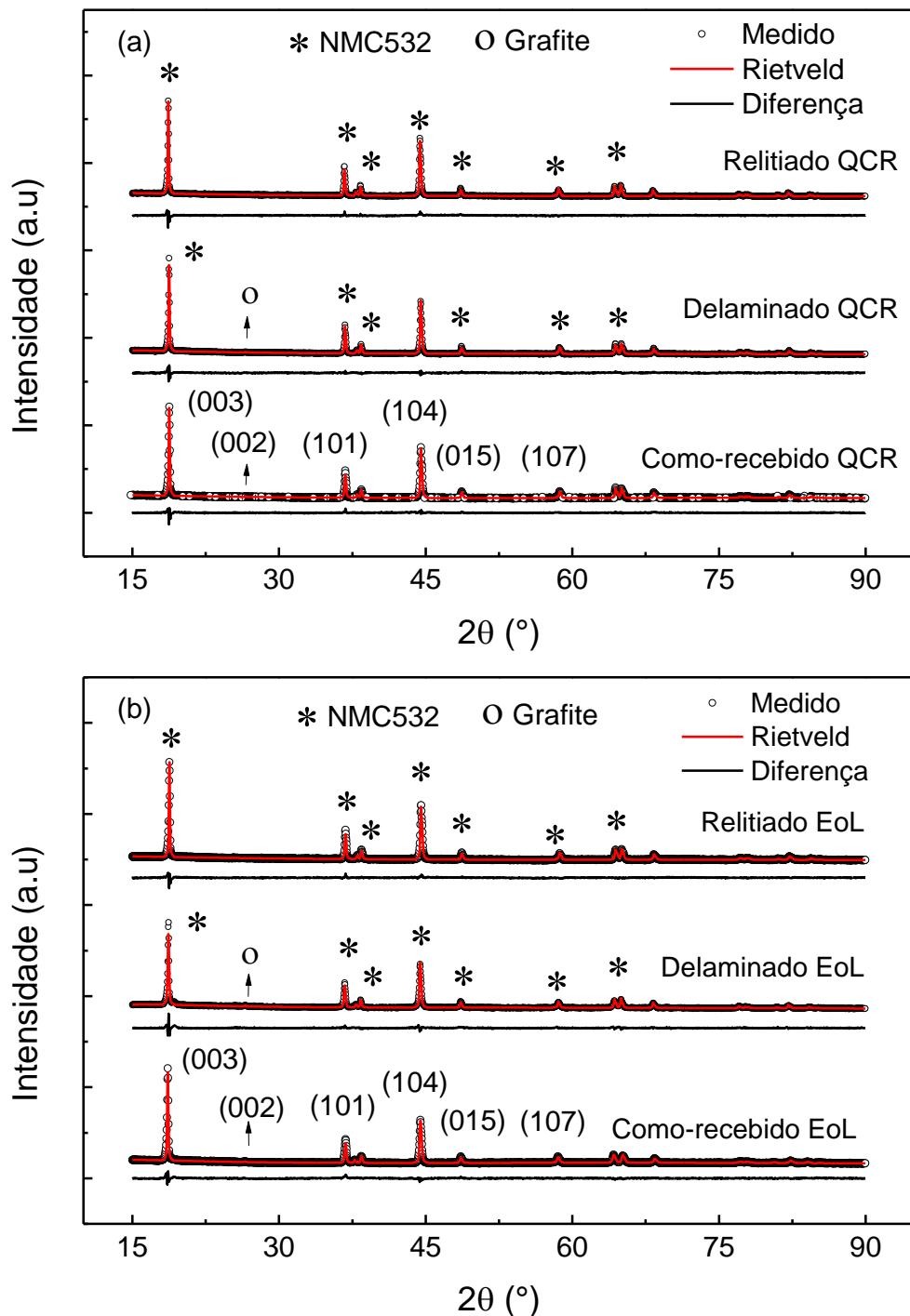
Amostra	Li	Ni	Mn	Co	Al	Estequiometria
	Razão molar					
Como-recebida QCR	1,00	0,50	0,26	0,23	0,01	$\text{Li}_{1,00}\text{Ni}_{0,50}\text{Mn}_{0,26}\text{Co}_{0,23}\text{Al}_{0,01}\text{O}_2$
Como-recebida EoL	0,82	0,49	0,26	0,22	0,03	$\text{Li}_{0,82}\text{Ni}_{0,49}\text{Mn}_{0,26}\text{Co}_{0,22}\text{Al}_{0,03}\text{O}_2$
Delaminada QCR	0,94	0,50	0,27	0,22	0,01	$\text{Li}_{0,94}\text{Ni}_{0,50}\text{Mn}_{0,27}\text{Co}_{0,22}\text{Al}_{0,01}\text{O}_2$
Delaminada EoL	0,76	0,50	0,27	0,22	0,01	$\text{Li}_{0,76}\text{Ni}_{0,50}\text{Mn}_{0,27}\text{Co}_{0,22}\text{Al}_{0,01}\text{O}_2$

**Fonte:** do autor

#### 4.2.2 Caracterização Dos Materiais Do Catodo

As Figura 33 e 34, juntamente com a Tabela 13, apresentam os dados referentes à caracterização estrutural por difração de raios-X dos materiais dos catodos QCR e EoL, nas condições de como-recebidos, delaminados e após a relitiação. Todos os difratogramas possuem perfis que correspondem à estrutura cristalina dos materiais de  $\text{LiMO}_2$ , contendo níquel, manganês e cobalto como o metal M, na proporção molar de 5:3:2, conforme mostrado na Tabela 12.

**Figura 33 – Difratogramas de raios-X das amostras QCR (a) e EoL (b) como-recebidas, delaminadas e após a relitiação via estado sólido**



**Fonte:** do autor

Os materiais como-recebidos apresentaram, além do composto NMC532 (CIF: 242139), a presença do carbono/grafite (CIF: 076767), na qual foram estimados por refinamento Rietveld de seus difratogramas em concentrações

relativas de 1,5(1) wt% e 1,2(5) wt% para os materiais QCR e EoL, respectivamente. Nos materiais dos catodos delaminados, a concentração relativa de carbono/grafite foi menor, com 0,8(1) wt% e 0,6(1) wt%, respectivamente, indicando que parte do carbono dos materiais catódicos originais foi removida durante o processo de delaminação. Nas amostras relitiadas provenientes dos catodos QCR e EoL, apenas o composto  $\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{0.27}\text{Co}_{0.22}\text{Al}_{0.10}\text{O}_2$  (NMC532) (CIF: 242139) foi identificado no perfil de DRX, conforme mostrado na Tabela 13, uma vez que o carbono condutor e o ligante PVDF são queimados a 700 °C durante o processo de relitiação [104]. O PVDF é conhecido como um reagente de fluoração de baixa temperatura para óxidos metálicos e deve ser evitado, pois compromete a qualidade e integridade do material catódico após a reciclagem [56,105]. Durante a calcinação, reações entre compostos de flúor, como o PVDF, e  $\text{LiPF}_6$  podem levar à formação de HF, que dopa os materiais do catodo ao substituir o oxigênio e formar  $\text{MeF}_2$  ( $\text{Me}$  = metal de transição), ou resultar na formação de LiF na superfície [106]. A análise de DRX dos materiais relitiados não identificou compostos de LiF ou  $\text{MeF}_2$ , indicando fluoração mínima ou inexistente no material relitiado.

A Tabela 13 mostra as fases cristalinas nos matérias dos seis catodos para as amostras QCR e EoL, suas massas relativas, a evolução estrutural dos parâmetros de rede  $a$ ,  $b$  e  $c$ , as razões  $c/a$  e  $I_{003}/I_{104}$  que são indicativos do grau de desordem da estrutura cristalina, e o parâmetro de qualidade do ajuste,  $\chi^2$ , nos refinamentos dos difratogramas de raios-X.

**Tabela 13** - Fases cristalinas, parâmetros de rede, razão c/a, razão  $I_{003}/I_{104}$  e o parâmetro de qualidade de ajuste (GOF) para os compostos nas amostras QCR e EoL nas condições de recebimento, delaminação e relitiação

Amostra	Fases cristalinas	Massa relativa (%)	Parâmetros de rede (Å)			$I_{003}/I_{104}$	$\chi^2$
			$a=b$	$c$	$c/a$		
Como-recebido	$Li_{1,00}Ni_{0,50}Mn_{0,26}Co_{0,23}Al_{0,01}O_2$	98,5(3)	2,8675(1)	14,2258(8)	4,96	1,62	1,10
	C-Grafite	1,5(1)	2,5122(5)	6,710(1)	--	--	
Como-recebido	$Li_{0,82}Ni_{0,49}Mn_{0,26}Co_{0,22}Al_{0,03}O_2$	98,8(4)	2,8608(1)	14,2889(5)	4,99	1,88	2,29
	C-Grafite	1,2(5)	2,515(5)	6,714(6)	--	--	
Delaminada	$Li_{0,94}Ni_{0,50}Mn_{0,27}Co_{0,22}Al_{0,01}O_2$	99,2(4)	2,8679(5)	14,2295(6)	4,96	1,63	1,67
	C-Grafite	0,8(1)	2,29(3)	6,720(9)	--	--	
Delaminada	$Li_{0,76}Ni_{0,50}Mn_{0,27}Co_{0,22}Al_{0,01}O_2$	99,4(3)	2,8690(1)	14,256(1)	4,97	1,70	1,99
	C-Grafite	0,6(1)	2,48(7)	6,716(5)	--	--	
Relitiada	$Li_{1,00}Ni_{0,50}Mn_{0,27}Co_{0,22}Al_{0,01}O_2$	100	2,8687(1)	14,2378(6)	4,96	1,59	1,84
QCR							
Relitiada EoL	$Li_{1,00}Ni_{0,50}Mn_{0,27}Co_{0,22}Al_{0,01}O_2$	100	2,8682(1)	14,2373(7)	4,96	1,61	1,96
EoL							

**Fonte:** do autor

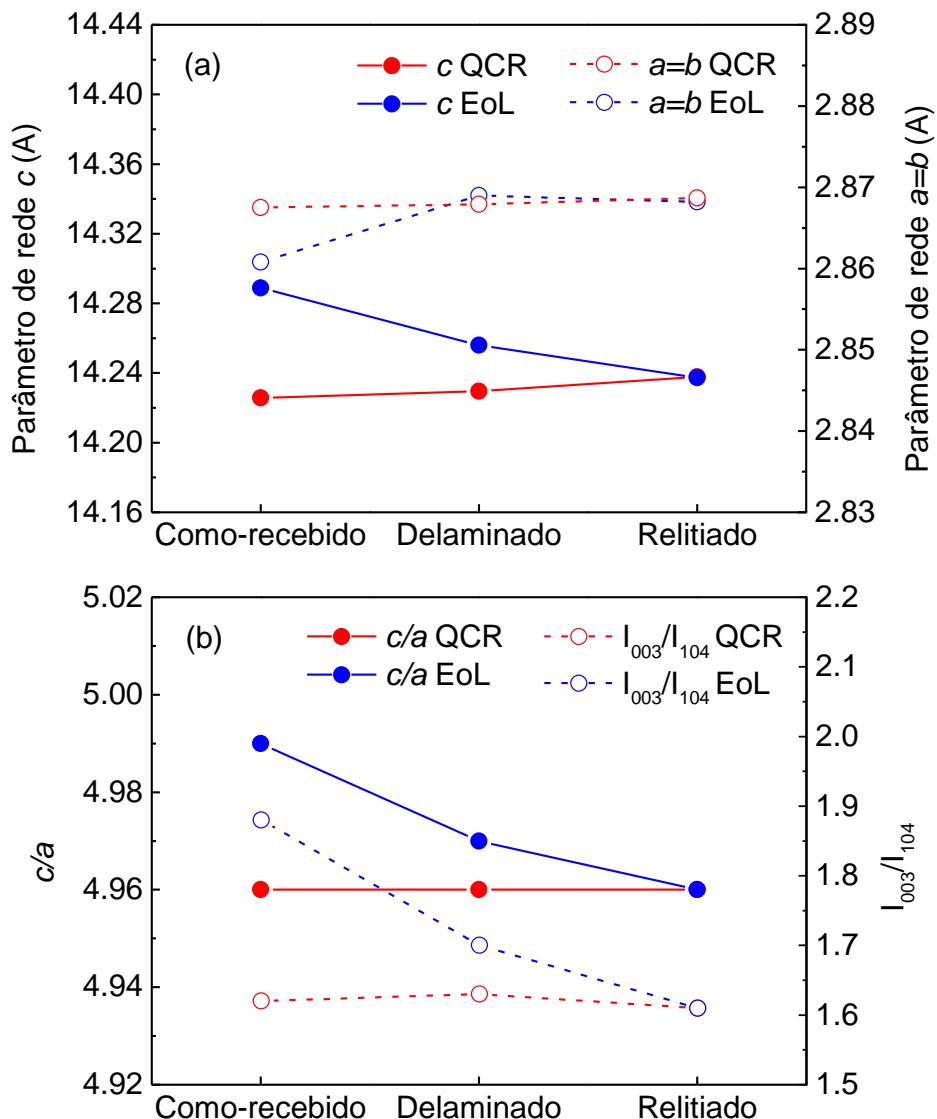
Além das diferentes concentrações de lítio, os materiais dos catodos QCR e EoL, como-recebidos e delaminados, apresentaram uma diferença significativa em seus parâmetros de rede, especialmente nos parâmetros  $c$ ,  $c/a$  e  $I_{003}/I_{104}$ , sendo estes dois últimos indicadores de ordem e desordem estrutural devido à troca catiônica.

A Tabela 13 e a Figura 34(a) mostram que os parâmetros de rede  $c$  e  $a=b$  variam entre os materiais dos catodos QCR e EoL como-recebidos, delaminados e após a relitiação, com destaque para a amostra EoL. Essas diferenças são atribuídas às mudanças na concentração molar de lítio, maior ou menor desordem

estrutural e à reordenação pelo processo de relitiação. As leves variações no parâmetro  $c$  e quase nenhuma mudança em  $a=b$  para a amostra QCR são associadas à diminuição da concentração molar de lítio de 1,00 (na condição de como-recebida) para 0,94 (delaminada), seguida pela reinserção de lítio, retornando à concentração para 1,00 durante o processo de relitiação. O material da amostra QCR apresenta uma estrutura ordenada, com pequenas alterações na razão  $c/a$  (~4,96) e  $I_{003}/I_{104} = 1,6$ .

Por outro lado, a estrutura cristalina do material do catodo EoL, como-recebido, exibiu parâmetros de rede que indicam uma estrutura desordenada, caracterizada por vacâncias de lítio e troca catioiônica significativa. Isso resultou em uma expansão da rede ao longo do eixo  $c$  ( $c = 14,2889(5)$  Å) e uma razão  $c/a$  de 4,99. O material do catodo EoL, recuperado diretamente do coletor metálico de alumínio por extração física (amostra como-recebida), apresentou uma estrutura mais ordenada, indicando que o processo de delaminação com solução de NaOH pode ter causado danos adicionais ao material, principalmente devido à extração de lítio da estrutura NMC.

**Figura 34** - Parâmetros de rede  $c$  e  $a=b$  e (a) a razão  $c/a$ , e a razão de intensidade  $I_{003}/I_{104}$  para os compostos nas condições de recebimento, delaminação e relitiação das amostras QCR e EoL (b)



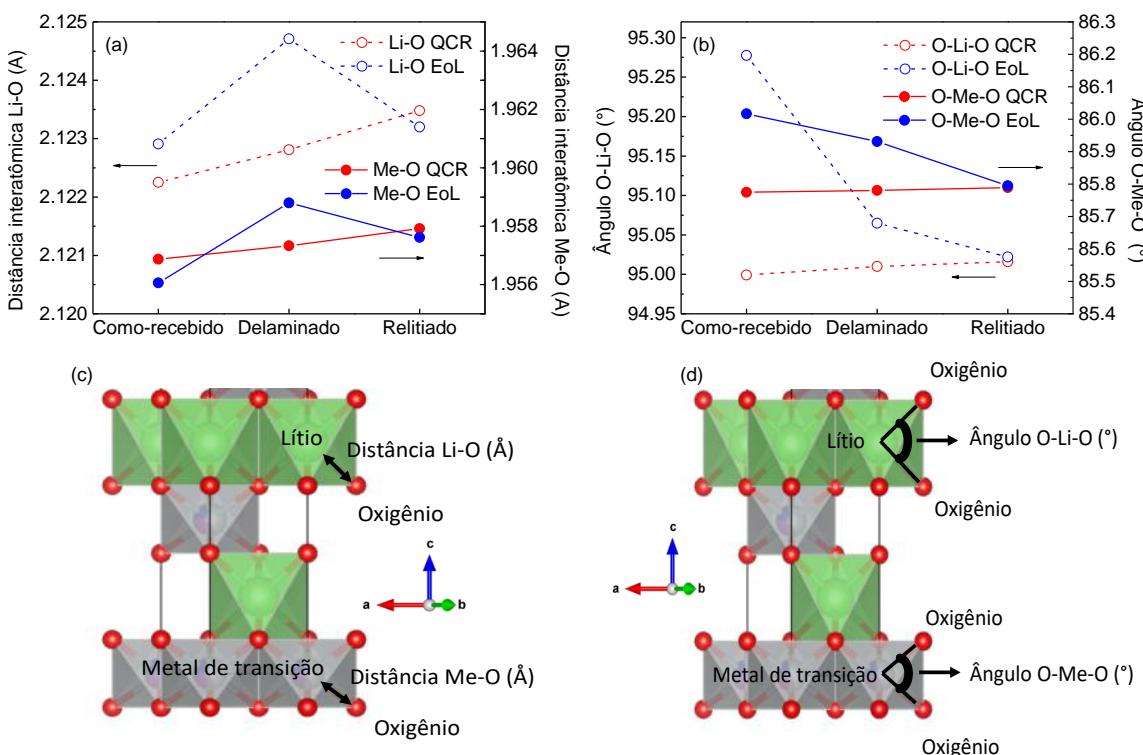
**Fonte:** do autor

Na Figura 34, observa-se que os mesmos parâmetros de rede,  $a=b=2,868$  Å,  $c=14,237$  Å, com razão  $c/a=4,96$  e  $I_{003}/I_{104}=1,6$ , foram medidos para os materiais relitiados das amostras QCR e EoL, indicando que a origem do material catódico NMC532 não influenciou a estrutura nem a ordenação resultante após o processo de relitiação.

As mudanças nos parâmetros de rede dos materiais catódicos são consideradas um efeito global das alterações nos comprimentos de ligação atômica entre Me-O e Li-O nos octaedros MO<sub>6</sub> (Me: Ni, Mn, Co), bem como nos

ângulos O-Me-O e O-Li-O. Os dados apresentados na Figura 35 confirmam uma variação muito pequena nesses parâmetros para os materiais do catodo QCR como-recebido, delaminado e após a relitiação. No entanto, esses parâmetros mudam significativamente entre os materiais do catodo EoL nas mesmas condições. Apesar dessas diferenças, os comprimentos e ângulos de ligação dos dos catodos das amostras QCR e EoL convergem para os mesmos valores após as relitiações, conforme mostrado na Figura 35. Esse resultado está alinhado com a convergência dos mesmos valores para os parâmetros de rede  $a=b$  e  $c$ , além dos ângulos, conforme descrito na Figura 34.

**Figura 35** - Distâncias interatômicas entre os átomos de Li-O e Me-O (a), ângulos entre as ligações O-Me-O e O-Li-O na estrutura do NMC para os compostos como-recebidos, delaminados e após a relitiação via estado sólido dos catodos QCR e EoL (b), e representação das medidas da distância interatômica (c) e ângulos (d) nos octaedros de  $\text{MnO}_6$  e  $\text{LiO}_6$  também da estrutura do composto NMC.

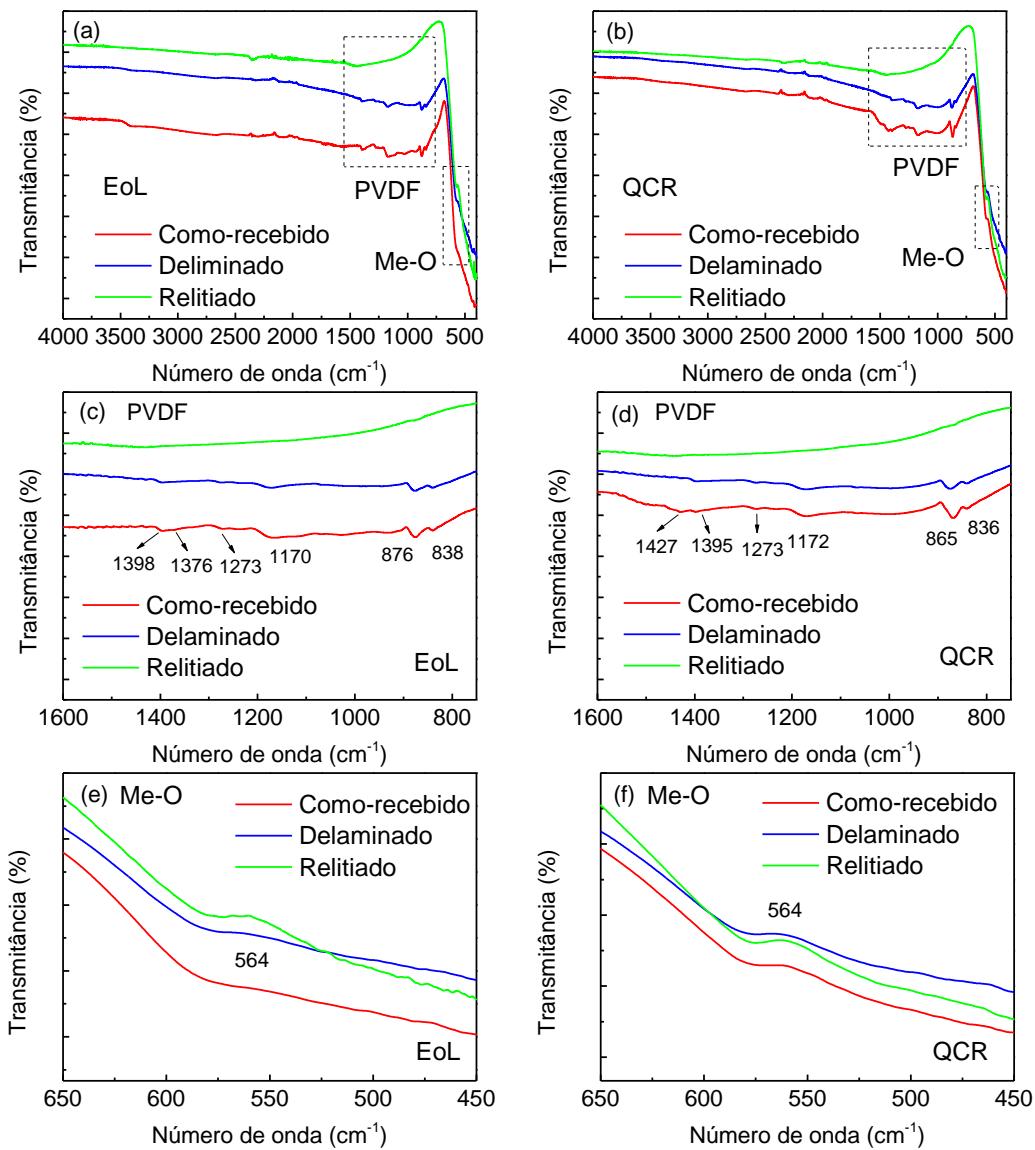


**Fonte:** do autor

As Figuras 36(a) e 36(b) mostram os espectros de transmitância no infravermelho para os materiais dos catodos EoL e QCR como-recebido,

delaminado e após a relitiação. Duas regiões de absorção são de particular interesse: uma na faixa de 800 a 1600 cm<sup>-1</sup>, atribuída às vibrações moleculares do ligante PVDF, e outra abaixo de 750 cm<sup>-1</sup>, correspondendo às absorções das ligações Me-O na estrutura NMC532 [80,107].

**Figura 36** - Espectros de transmitância no infravermelho para os materiais de catodo QCR e EoL, nas condições: como recebidos, delaminados e relitiados



**Fonte:** do autor

Seis picos de absorção foram identificados na faixa de 800 a 1600 cm<sup>-1</sup> nos espectros de infravermelho dos materiais EoL e QCR como-recebidos, conforme mostrado nas Figuras 36(c) e 36(e). Estes picos são característicos das fases

cristalinas  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  do ligante orgânico PVDF. A banda de absorção em  $838\text{ cm}^{-1}$  pertence à fase  $\beta$  ou  $\gamma$  do PVDF, enquanto as bandas em  $876\text{ cm}^{-1}$  e  $1170\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas à fase  $\gamma$ . A banda de baixa intensidade em  $1272\text{ cm}^{-1}$  está relacionada à estrutura  $\beta$ , e a banda em  $1376\text{ cm}^{-1}$  à forma  $\alpha$ . A intensidade desses picos de absorção diminui nas amostras delaminadas, possivelmente devido a reações entre o PVDF e NaOH, que enfraquecem a resistência mecânica e a cristalinidade do PVDF, mesmo em baixas concentrações de NaOH, tornando a estrutura do PVDF mais amorfada e resultando na diminuição da absorção no IV [108,109]. O perfil suave da curva de absorção na região de absorção do PVDF nas amostras EoL e QCR relitiadas indica que o ligante PVDF foi removido durante o tratamento térmico a  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  no processo de relitiação.

A banda de absorção observada nos três materiais na faixa de  $500\text{-}600\text{ cm}^{-1}$  é atribuída à vibração nas ligações dos octaedros  $\text{MeO}_6$ , conforme mostram as Figuras 36(e) e 36(f). A banda vibracional em torno de  $564\text{ cm}^{-1}$  é atribuída à vibração de flexão O-Me-O. Os perfis dos espectros de infravermelho dos materiais como recebido e após a delaminação da amostra EoL mostraram quase nenhuma absorção significativa nesse número de onda, conforme a Figura 36(e), possivelmente devido à desordem estrutural típica das baterias de íon-lítio (BILs) após muitos ciclos de carga e descarga. Esse argumento é reforçado pelo fato de que uma banda bem definida pode ser vista na curva de absorção da amostra EoL relitiada, que apresenta uma estrutura bem ordenada, de acordo com os dados da Tabela 13. As amostras QCR como recebida, delaminada e relitiada exibiram uma banda de absorção de IV bem definida em  $564\text{ cm}^{-1}$ , refletindo a estrutura cristalina bem ordenada dessas amostras.

A Figura 36(e) mostra que, para os materiais de catodo EoL como recebido e delaminado, os números de onda das bandas de absorção correspondentes às vibrações das ligações Me-O são menores que o comprimento de onda de absorção de  $564\text{ cm}^{-1}$  após a relitiação. Em contrapartida, as absorções pelas ligações Me-O ocorrem no mesmo comprimento de onda de  $564\text{ cm}^{-1}$  para os materiais do catodo QCR como-recebido, delaminado e relitiado, como exibido na Figura 36(f), indicando a alta estabilidade cristalina e ordem atômica desses materiais de catodo. As Figuras 36(c) e 36(e) mostram o resultado significativo de

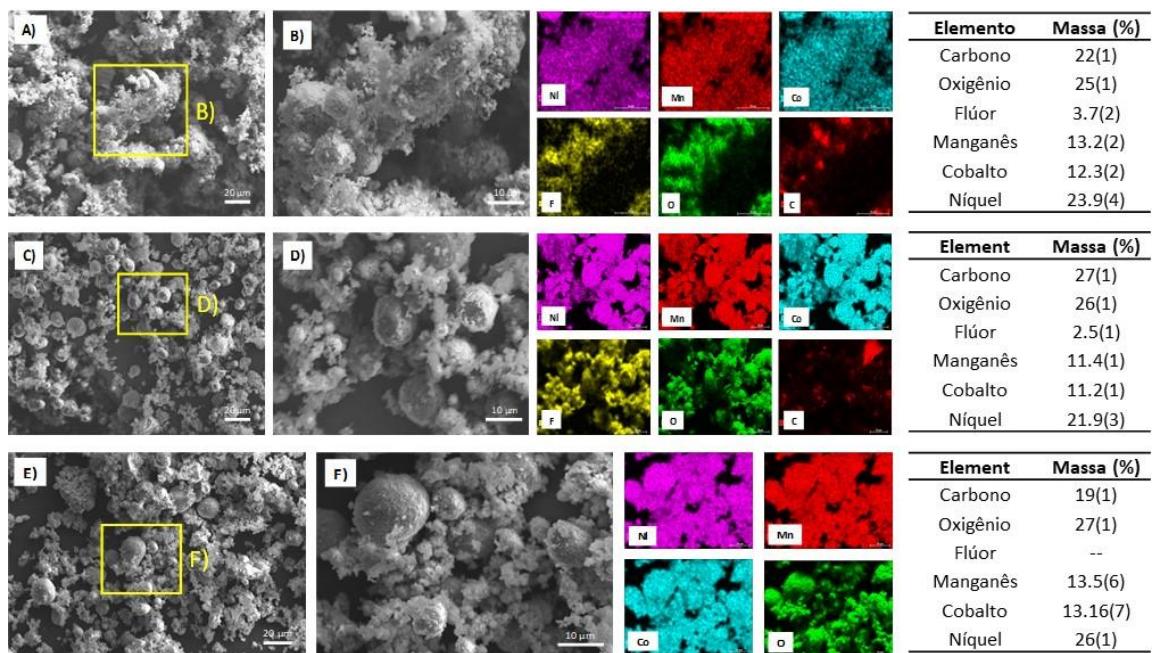
que a absorção no IV pela vibração Me-O no material relitiado ocorre em 564 cm<sup>-1</sup>, independentemente da origem do material.

A banda de absorção na faixa de 1800 a 1900 cm<sup>-1</sup>, atribuída a solventes típicos como EC, DMC e DEC, está ausente na curva de FTIR, indicando que os materiais de ambos os catodos, EoL e QCR, estão livres de eletrólitos.

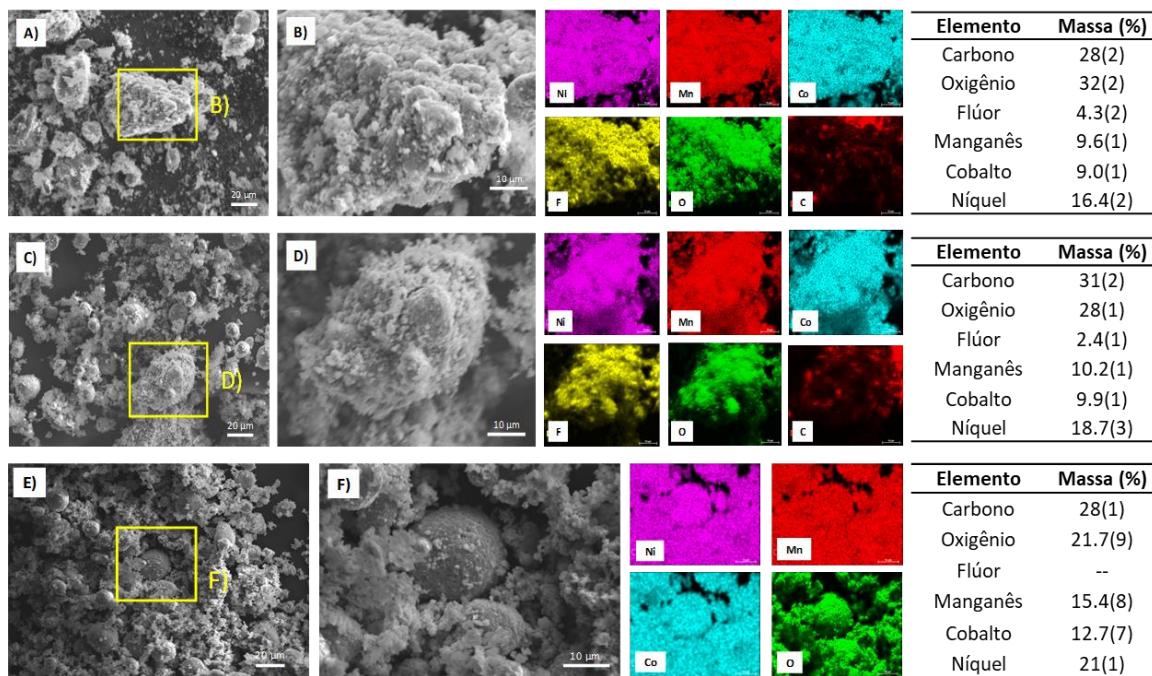
Imagens de MEV e análise por mapeamento EDX dos materiais dos catodos QCR e EoL como recebidos, delaminados e relitiados são mostradas nas Figuras 37 e 38, respectivamente. As imagens do catodo QCR como recebido, Figuras 37(a) e 37(b), mostram partículas grandes e aglomerados esféricos cercados por um material contínuo e granular, que, de acordo com as imagens de EDX, são pequenas partículas de NMC. As imagens de MEV da Figura 37(b) mostram um revestimento cobrindo a superfície de algumas partículas grandes, que podem ser resíduos de lítio, carbonatos e hidróxidos, resultantes da exposição prolongada da bateria aberta ao ar durante o armazenamento. O ligante PVDF, detectado como flúor na análise EDX, também está presente entre as partículas. Após o processo de delaminação com solução de NaOH, Figuras 37(c) e 37(d), ocorre a desaglomeração do conjunto de partículas devido às reações entre o PVDF e a solução aquosa de NaOH, conforme descrito anteriormente, reduzindo o peso relativo do flúor de 3,7(2)% no catodo QCR como recebido para 2,5(1)% na amostra delaminada, confirmado qualitativamente pela diminuição das bandas de FTIR do PVDF mostradas nas Figuras 36(c) e 36(d). A amostra do catodo QCR relitiada, Figuras 37(e) e 37(f), exibe grãos limpos e arredondados, livres de flúor, já que o PVDF foi eliminado durante o tratamento térmico a 700 °C por 15 horas. As análises de FTIR e MEV-EDX confirmaram a eliminação do PVDF, e nenhum LiF foi identificado por essas técnicas, o que é consistente com os resultados de DRX e FTIR.

**Figura 37** - Análise de MEV e EDX dos materiais do catodo QCR como-recebido

(a) e (b), delaminado (c) e (d) e após a relitiação (e) e (f)

**Fonte:** do autor**Figura 38** - Análise de MEV e EDX dos materiais do catodo EoL como-recebido

(a) e (b), delaminado (c) e (d) e após a relitiação (e) e (f)

**Fonte:** do autor

As imagens de MEV do catodo EoL como recebido, Figuras 38(a) e 38(b), mostram grandes aglomerados de partículas de formas irregulares. De acordo com as imagens de EDX, observa-se que o ligante PVDF cobre a superfície dessas partículas. Além disso, a fragmentação dos grãos pode ter ocorrido como um efeito dos ciclos de carga e descarga até o fim da vida útil da bateria, nos quais íons de lítio são extraídos e inseridos nas partículas do catodo. Esse processo de carga-descarga provoca a expansão e contração das partículas, gerando tensões mecânicas internas [110]. Vários mecanismos podem aliviar essas tensões internas, como a desaglomeração dos conjuntos de partículas, rachaduras nas partículas progredindo para fraturas e, eventualmente, desintegração das partículas [83]. O pó extraído do catodo EoL por delaminação, após dissolução do coletor metálico de alumínio em solução de NaOH, Figuras 38(c) e 38(d), apresentou o mesmo comportamento observado para o catodo QCR: desaglomeração e diminuição na concentração de flúor, de 4,3(2) wt% na amostra como-recebida para 2,4(1) wt% na amostra delaminada. As Figuras 38(e) e 38(f) mostram uma mudança na morfologia das partículas do catodo EoL relitiado, apresentando partículas limpas e arredondadas com superfícies regulares, envolvidas por uma rede de pequenas partículas de NMC. Nenhum flúor foi detectado nesta amostra pela análise de EDX, indicando a completa queima do ligante PVDF em produtos gasosos. A concentração de níquel medida pela técnica EDX em todas as seis amostras é mais que o dobro da obtida para manganês e cobalto, de acordo com as concentrações medidas por ICP-OES para esses elementos, conforme mostrado na Tabela 12.

Os dados de MEV e EDX sugerem que os materiais dos catodos QCR e EoL como recebidos apresentam diferentes tipos de degradação, mantendo algumas características morfológicas mesmo após os processos de delaminação e relitiação, o que pode se refletir em suas propriedades químicas e físicas.

As concentrações relativas de carbono detectadas em todas as amostras não representam o valor real de carbono nos materiais, pois incluem o carbono da fita adesiva usada para fixá-las no suporte de amostras do equipamento de MEV-EDX. Para as amostras relitiadas, são esperadas baixas concentrações ou até mesmo a ausência de carbono. Para acompanhar o valor real de carbono nas amostras ao longo de todo o processo de reciclagem, foi realizada uma análise elementar (CHSN) nas amostras dos catodos QCR e EoL como-recebidas,

delaminadas e relitiadas, conforme mostrado na Tabela 14, que também inclui dados sobre as concentrações de hidrogênio, nitrogênio e enxofre.

**Tabela 14** - Análise elementar CHNS nos materiais dos catodos QCR e EoL  
como-recebidos, delaminados e relitiados

Amostra	Carbono (wt%)	Hidrogênio (wt%)	Nitrogênio (wt%)	Enxofre (wt%)
Como-recebida QCR	4,62	0,17	ND	ND
Como-recebida EoL	5,42	0,38	ND	0,09
Delaminada QCR	4,18	0,15	ND	ND
Delaminada EoL	4,30	0,30	ND	ND
Relitiada QCR	0,07	0,01	ND	ND
Relitiada EoL	0,08	0,01	ND	ND

**Fonte:** do autor

ND = Não detectado

O principal elemento identificado em todas as amostras foi o carbono, que, no material do catodo, pode ser encontrado no ligante PVDF e também no condutor de grafite ou negro de fumo. Nas amostras como recebidas, o carbono foi encontrado em suas maiores concentrações, 4,6 e 5,2% para os catodos QCR e EoL, respectivamente, que diminuíram ligeiramente nas amostras delaminadas, provavelmente devido à passagem das partículas mais finas de carbono pelo filtro de fibra de vidro, entrando na solução durante o processo de filtração da dissolução do coletor metálico de alumínio em solução de NaOH.

Já nas amostras relitiadas, a concentração de carbono diminui drasticamente, aproximando-se de zero em ambas as amostras: 0,07% em massa para a amostra QCR e 0,08% para a amostra EoL. Esses resultados confirmam que o carbono condutor e o proveniente dos ligantes presentes nas amostras como recebidas foram completamente queimados após o processo de relitiação a 700 °C, e esse pó foi posteriormente processado como material livre de carbono. A redução da concentração de carbono também foi detectada nos resultados de DRX e refinamento de Rietveld, conforme mostrado na Tabela 13, com

concentrações relativas ligeiramente diferentes devido ao fato de o PVDF ser amorfó.

O elemento hidrogênio presente em todas as amostras pode ser atribuído à composição do PVDF ( $C_2H_2F_2$ ). O enxofre foi detectado apenas na amostra EoL como recebida, em uma concentração mínima de 0,09% em massa.

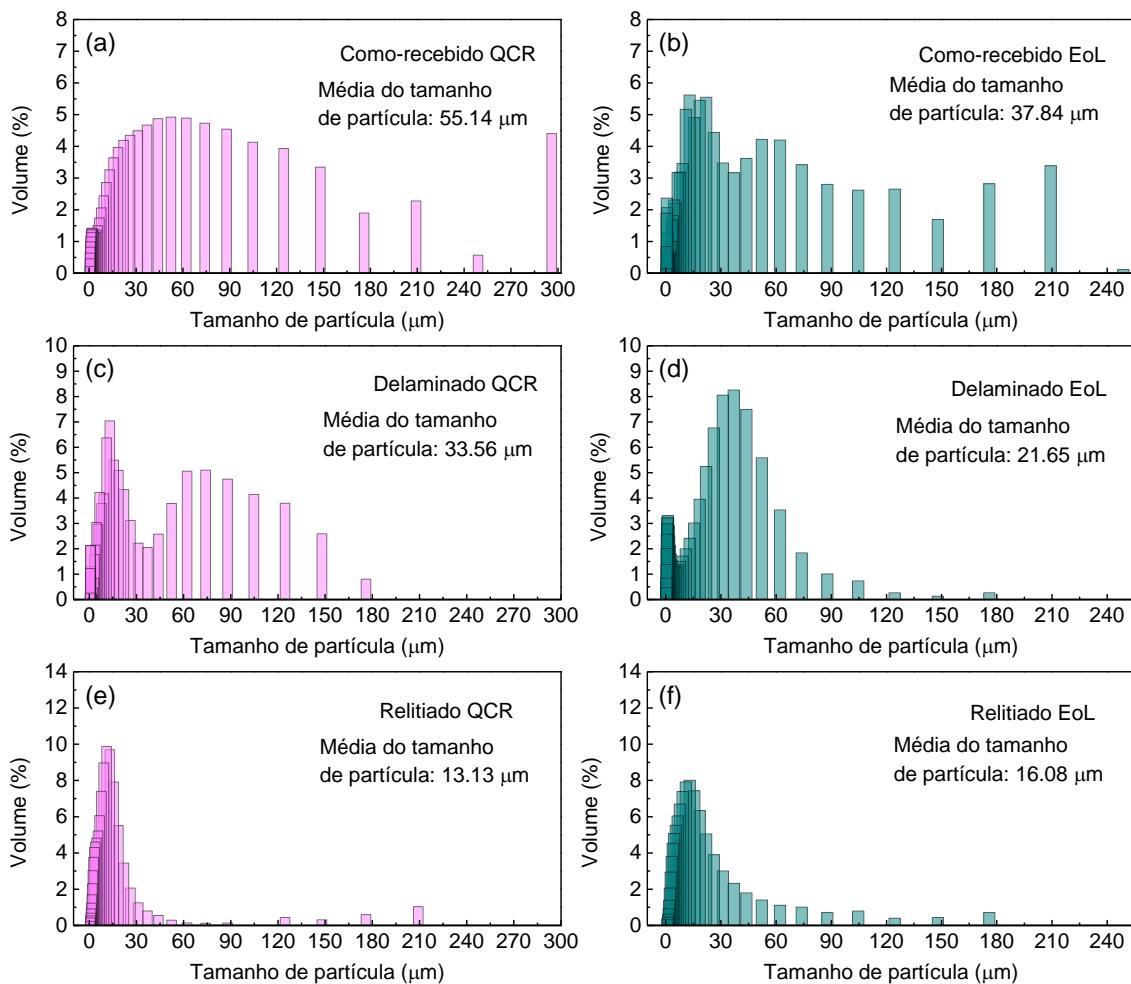
A Figura 39 mostra a distribuição do tamanho de partículas medidas pela técnica PSA (*Particle Size Analysis*) para as amostras QCR e EoL como-recebidas, delaminadas e relitiadas. Nas amostras como-recebidas, Figuras 39(a) e 39(b), observa-se uma ampla faixa de distribuição de tamanhos de partículas: de 0,4 a 296,0  $\mu\text{m}$  para o catodo QCR e de 0,3 a 249,0  $\mu\text{m}$  para o EoL, resultando em um tamanho médio de partículas de 55,14  $\mu\text{m}$  e 37,84  $\mu\text{m}$ , respectivamente. Os maiores tamanhos registrados ( $>200\ \mu\text{m}$ ) não são atribuídos a partículas individuais, mas sim a aglomerados formados pelo ligante. Vale destacar que as amostras como-recebidas foram previamente maceradas e peneiradas em malhas de 40  $\mu\text{m}$  antes das medições de PSA.

Após a delaminação com solução de NaOH, foi observada uma diminuição na faixa de distribuição de tamanho de partículas tanto para as amostras QCR quanto para as EoL: de 0,4 a 176  $\mu\text{m}$  e de 0,3 a 176  $\mu\text{m}$ , respectivamente. Consequentemente, o tamanho médio das partículas diminuiu para 33,56  $\mu\text{m}$  no QCR e 21,65  $\mu\text{m}$  nas amostras EoL. Esse efeito pode ter ocorrido devido à desaglomeração das partículas causada pelo enfraquecimento das ligações de PVDF na solução de NaOH durante o processo de delaminação. É conhecido na literatura que, mesmo em baixas concentrações de NaOH, as ligações de PVDF podem ser parcialmente dissolvidas [108,109]. Esse fenômeno foi confirmado pela análise de FTIR, conforme mostrado na Figura 36.

Após o processo de relitiação, grande parte do carbono do ligante e dos aditivos foram queimados durante o tratamento térmico a 700°C (confirmado por FTIR e análise elementar CHNS), resultando em uma completa desaglomeração das partículas, expondo-as e revelando seus tamanhos reais. A ampla faixa de distribuição de tamanhos de partículas nas amostras como recebidas e delaminadas foi drasticamente reduzida após a relitiação, com os tamanhos das partículas da amostra QCR concentrados na faixa de 0,3 a 90  $\mu\text{m}$  e as EoL na faixa de 0,4 a 120  $\mu\text{m}$ . Tamanhos médios de partículas semelhantes foram então

medidos para as amostras QCR e EoL relitiadas, sendo 13,13  $\mu\text{m}$  e 16,08  $\mu\text{m}$ , respectivamente.

**Figura 39 - Distribuições de tamanho de partículas das amostras EoL e QCR como-recebidas, delaminadas e relitiadas**



**Fonte:** do autor

Conforme descrito, o processo de relitiação é realizado pela calcinação da mistura do material do catodo delaminado com LiOH a 700 °C por 15 horas sob fluxo de ar, visando alcançar o material NMC532 com concentração molar de lítio igual a um ( $\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ ). Durante o processo de calcinação, podem ocorrer reações entre o material NMC, o ligante PVDF, o carbono condutor, a água absorvida e possíveis resíduos de eletrólito.

Os possíveis produtos resultantes da calcinação do material do catodo foram explorados por varredura TG nas amostras QCR e EoL como-recebidas,

sob atmosfera de nitrogênio, utilizando a técnica de MS para identificar os produtos voláteis, conforme mostrado nas Figuras 40(a) e 40(b). A estabilidade térmica do material relitiado também foi analisada por meio de medições de TG e DRX, e os resultados obtidos estão dispostos nas Figuras 40(c) a 40(f). Vale destacar que os perfis de DRX foram obtidos ao final da varredura de TG, após o resfriamento das amostras.

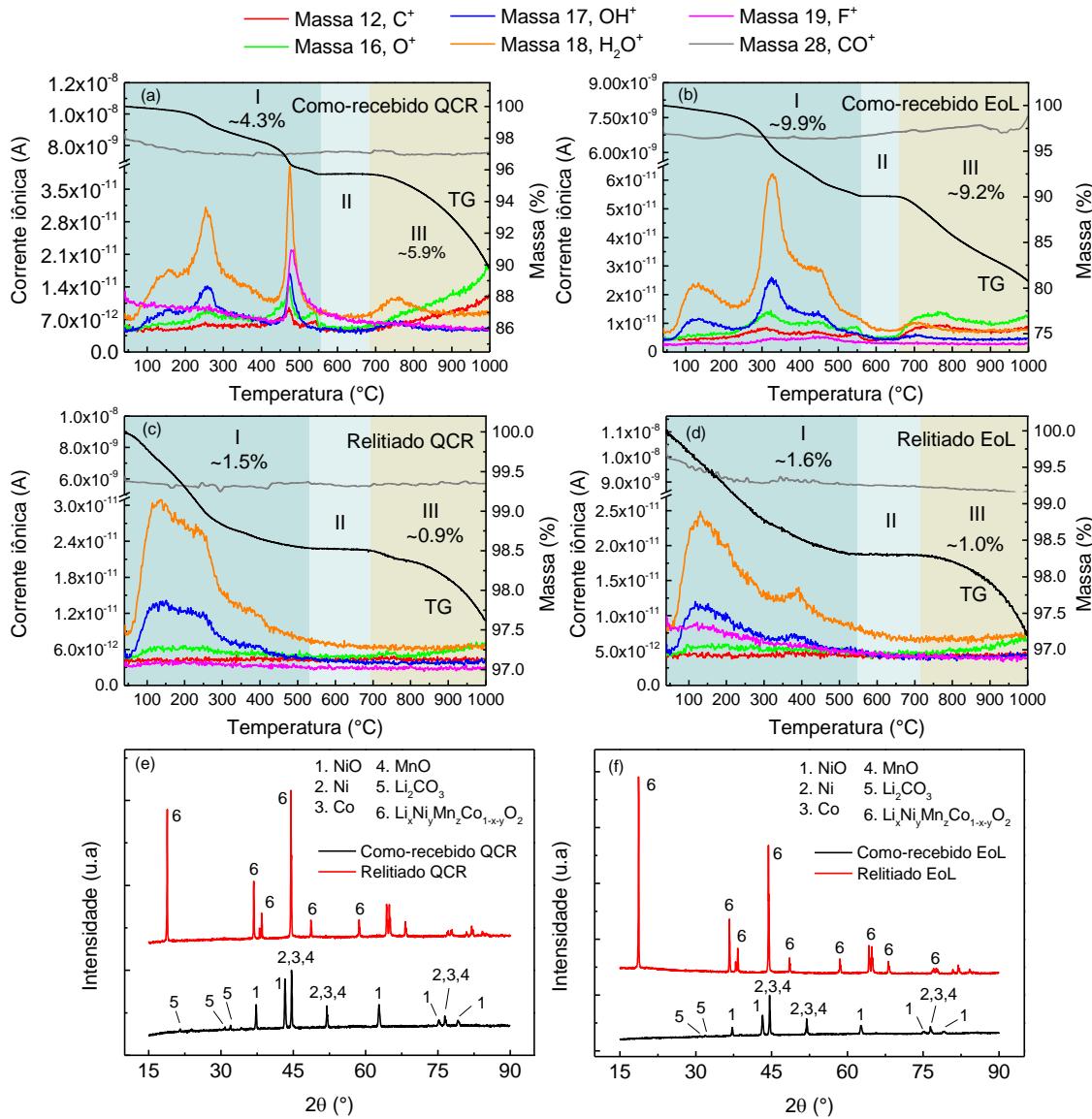
As Figuras 40(a) e 40(b) mostram que as amostras de EoL e QCR como-recebidas perderam aproximadamente 10% e 20% de suas respectivas massas, em comparação com menos de 3% após o processo de relitiação, conforme mostrado nas Figuras 40(c) e 40(d). Isso indica a estabilidade térmica das amostras relitiadas em atmosfera de  $N_2$ , em concordância com os dados que correlacionam a diminuição da estabilidade térmica dos catodos NMC com a redução da concentração molar de lítio [111]. A análise simultânea por MS revelou que a perda de massa se deve principalmente à liberação de gases como  $CO_2$ , água e fluoreto, atribuída à decomposição térmica do aditivo de carbono, do ligante PVDF e de possíveis resíduos de eletrólito [111–113].

As Figuras 40(e) e 40(f) mostram os difratogramas de raios-X dos produtos formados ao final da varredura (1000 °C) para os materiais como recebidos das amostras EoL e QCR. Além dos materiais voláteis descritos nas Figuras 40(a) e 40(b), cinco outros produtos sólidos ( $Li_2CO_3$ ,  $NiO$ ,  $Ni$ ,  $MnO$  e  $Co$ ) foram identificados nos padrões de difração de raios-X após a calcinação dos materiais como-recebido das amostras QCR e EoL, como mostrado na parte inferior das Figuras 40(e) e 40(f). Isso indica que os materiais como recebidos, não estequiométricos em lítio, são termicamente instáveis e se decompõem completamente ao longo da varredura TG. Esses compostos e metais são produtos conhecidos de reações carbotermais entre o NMC e o carbono, presente nos materiais do catodo, como grafite condutor e no ligante [114–116]. Reações carbotérmicas também podem ocorrer quando as células são trituradas e ocorre o processo de *termal runaway* (fuga térmica) [117]. Em ambos os cenários, essas reações resultam em um material altamente contaminado, que não pode ser reciclado diretamente. Esse fator deve ser considerado ao planejar processos industriais escaláveis para a reciclagem direta de materiais do catodo.

Por outro lado, apenas o composto NMC foi identificado nos padrões de difração de raios-X das amostras EoL e QCR relitiadas, mostradas na parte

superior das Figuras 40(e) e 40(f). Isso indica que a estrutura hexagonal das amostras relitiadas estequiométricas não se decompõe, mesmo após tratamento térmico até 1000 °C em atmosfera de N<sub>2</sub>, confirmando que quaisquer impurezas de carbono foram removidas na etapa de relitiação. A razão I<sub>003</sub>/I<sub>004</sub>, deslocada do range ideal de 1,2-1,6 para uma estrutura bem-ordenada, sugerindo que algum desordenamento foi introduzido na estrutura hexagonal das duas amostras relitiadas ao final da varredura TG. Uma possível causa para este desordenamento seria a evaporação de lítio da estrutura do composto NMC que acontece em temperaturas superiores a 800 °C [118].

**Figura 40** - Varredura TG em atmosfera de N<sub>2</sub> das amostras de materiais de catodo EoL e QCR "como recebidas" e relitiadas, com identificação simultânea a massa liberada por MS (a) a (d) e seus padrões de DRX ao final da TG (e) e (f)



**Fonte:** do autor

#### 4.2.3 Caracterização Eletroquímica

O desempenho eletroquímico dos materiais relitiados foram avaliadas pela confecção de eletrodos, conforme descrito no item 4.1.4. A Figura 41 apresenta os perfis de voltagem obtidos durante o processo de "formação eletroquímica" e os ciclos dos eletrodos confeccionados com as amostras EoL e QCR após a relitiação, comparados com os catodos originais, que não passaram por nenhum

tratamento. A comparação do desempenho das células montadas com os materiais dos catodos originais e relitiados foram realizadas apenas nos dois primeiros ciclos de formação.

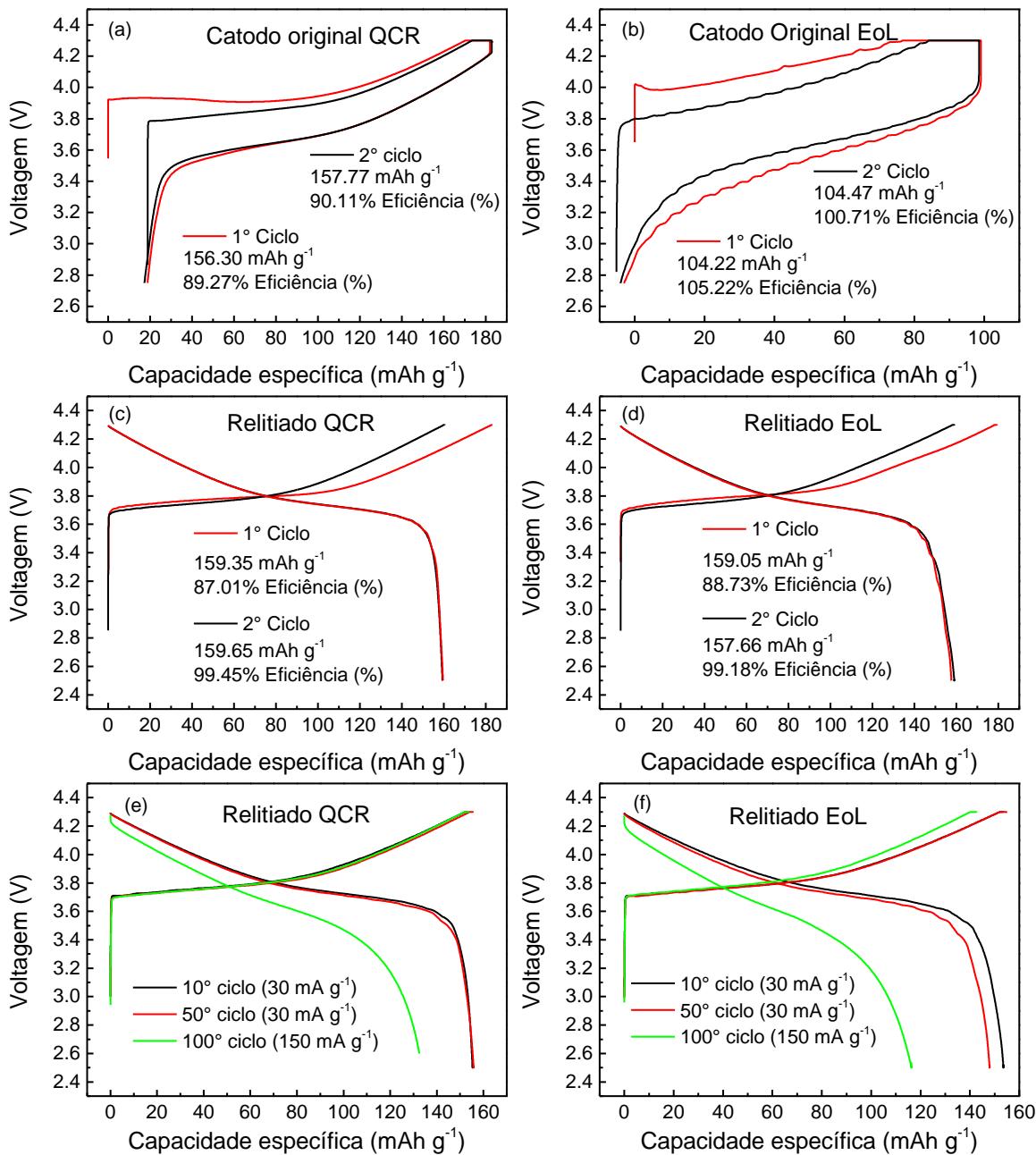
O catodo original proveniente da amostra QCR mostrou-se relativamente estável após dois ciclos, mas após carregar a  $170 \text{ mAh g}^{-1}$ , a célula atingiu o limite de 4,3 V, seguido por um curto período de tensão constante e, em seguida, uma queda ôhmica para 4,2 V, conforme mostrado na Figura 41a. Já o catodo original da amostra EoL não apresentou estabilidade após dois ciclos de carga e descarga, atingindo o limite de 4,3 V após  $82 \text{ mAh g}^{-1}$  e caindo para 4,0 V após o término do carregamento em tensão constante (CV), conforme a Figura 41(b). A impedância nos catodos originais QCR e EoL pode explicar esses comportamentos eletroquímicos, com sobretensões mais altas no catodo EoL em comparação ao QCR.

Por outro lado, dois ciclos foram suficientes para estabilizar os catodos QCR e EoL relitiados na célula de teste sob uma corrente de  $10 \text{ mA g}^{-1}$ , com uma perda de carga em torno de  $23 \text{ mAh g}^{-1}$ , do primeiro para o segundo ciclo, conforme mostrado nas Figuras 41(c) e 41(d). Capacidades de carga (nas descargas) próximas de  $159,0 \text{ mAh g}^{-1}$  foram obtidas ao final do segundo ciclo para os catodos relitiados QCR e EoL. A menor eficiência no primeiro ciclo reflete a perda de  $23 \text{ mAh g}^{-1}$  entre a carga inserida na etapa de carga e a entregue na descarga, devido às reações de formação da camada SEI nas partículas de carbono do anodo [119–121].

A sobreposição de três curvas de voltagem durante a carga e duas curvas de descarga no 10º e 50º ciclo, sob corrente de  $30 \text{ mA g}^{-1}$ , enfatiza a alta estabilidade eletroquímica do catodo QCR relitiado após cem ciclos de carga e descarga, conforme a Figura 41(e). A alta corrente de descarga de  $150 \text{ mA g}^{-1}$  (após o carregamento a  $30 \text{ mA g}^{-1}$ ) justifica o deslocamento da curva de descarga para voltagens mais baixas. O deslocamento entre as curvas de descarga do 10º e 50º ciclos, mostrado na Figura 41(f), revela que o catodo EoL relitiado é menos estável eletroquimicamente que o QCR relitiado, com uma perda progressiva de carga ao longo dos ciclos. Embora a perda de carga entre o 10º e 50º ciclo tenha sido pequena ( $5,6 \text{ mAh g}^{-1}$ ), esse efeito é inesperado do ponto de vista estrutural, uma vez que o material do catodo EoL relitiado apresentou os mesmos

parâmetros de rede que o QCR relitiado, e os dados da Tabela 13 indicam uma baixa troca catiônica.

**Figura 41** - Ciclos de carga-descarga de formação para os catodos originais QCR e EoL em (a) e (b), respectivamente, e para seus catodos relitiados em (c) e (d). Os ciclos de carga-descarga do 10º, 50º e 100º para os catodos QCR e EoL relitiados são apresentados em (e) e (f)



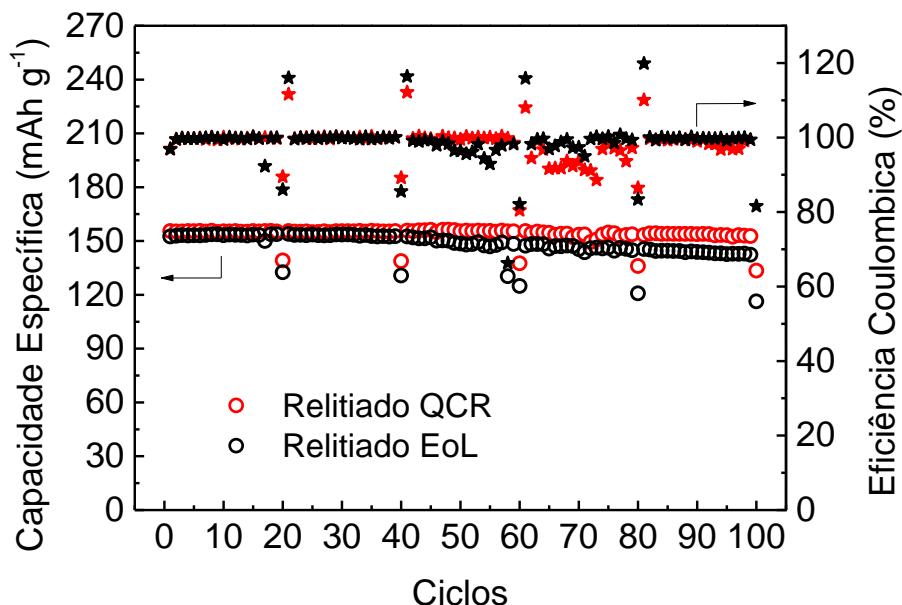
**Fonte:** do autor

A Figura 42 ilustra a dependência da capacidade de descarga específica dos eletrodos QCR e EoL relitiados com o número de ciclos de carga-descarga, utilizando uma taxa de corrente de  $30 \text{ mA g}^{-1}$  na etapa de carga e  $30 \text{ mA g}^{-1}$  ou  $150 \text{ mA g}^{-1}$  na etapa de descarga. A cela montada com o catodo QCR relitiado apresentou inicialmente uma capacidade de  $155,57 \text{ mAh g}^{-1}$ , que diminuiu para  $152,75 \text{ mAh g}^{-1}$  após cem ciclos. Da mesma forma, a célula com o catodo EoL relitiado mostrou uma capacidade inicial de  $152,53 \text{ mAh g}^{-1}$ , que caiu para  $142,98 \text{ mAh g}^{-1}$  ao final do centésimo ciclo, refletindo a menor estabilidade eletroquímica desse material, como mencionado anteriormente. Considerando que todas as celas eletroquímicas têm a mesma configuração, exceto pelo material do catodo, a diminuição progressiva na capacidade de carga observada provavelmente se deve às diferentes propriedades eletroquímicas dos catodos relitiados EoL e QCR. Uma possível explicação para a perda de capacidade de carga desse eletrodo seria uma diminuição progressiva na condutividade iônica do material do catodo EoL ou o aprisionamento de íons  $\text{Li}^+$  dentro da estrutura de NMC ao longo dos ciclos. No entanto, são necessários análises mais aprofundadas para uma compreensão mais detalhada desse efeito.

As capacidades de carga obtidas estão alinhadas, ou até melhores, em relação às relatadas na literatura [47]. Além disso, foi observada uma excelente recuperação da capacidade de carga quando a cela, após ser descarregada a  $150 \text{ mA g}^{-1}$ , retornou aos ciclos de carga-descarga sob uma densidade de corrente de  $30 \text{ mA g}^{-1}$ .

A eficiência coulômbica manteve-se em 100% na grande maioria dos cem ciclos de carga-descarga realizados com densidade de corrente de  $30 \text{ mA g}^{-1}$ , mas caiu para valores entre 80-90% quando descarregada a  $150 \text{ mA g}^{-1}$ , como esperado para celas descarregadas em altas taxas de corrente, devido a perdas ôhmicas e polarizações de concentração. Uma eficiência coulômbica superior a 100% foi medida nos ciclos de carga-descarga realizados a  $30 \text{ mA g}^{-1}$  logo após a descarga a  $150 \text{ mA g}^{-1}$ , como efeito da carga residual que permanece no catodo sob essa descarga.

**Figura 42** - Capacidade de carga específica em função do número de ciclos de carga-descarga



**Fonte:** do autor

#### 4.3 CONCLUSÕES

Os resultados do Processo 2 descritos acima confirmam que a técnica de relitiação direta (RD) é efetiva como método de reciclagem do material do catodo de BILs descartadas, podendo vir a substituir com vantagem os processos tradicionais de reciclagem por piro e hidrometaurgia.

Especificamente, os resultados mostraram que tanto catodos de composição NMC532 proveniente de BILs descartadas como sucata de produção (QCR) quanto os vindo de BILs descartadas por fim de vida (EoL) puderam ser relitiados com sucesso, resultando em compostos altamente cristalinos e estequiométricos em lítio,  $\text{Li}_{1.0} \text{Ni}_{0.5} \text{Mn}_{0.3} \text{Co}_{0.2} \text{O}_2$ . Neste estudo, as relitiações foram obtidas por reação em estado sólido entre o pó do material do catodo e LiOH, a 700 °C em atmosfera de ar.

Catodos de baterias descartadas QCR são estequiométricos em lítio (Li=1 na fórmula química do NMC) e de estrutura cristalina ordenada, enquanto, opostamente, catodos provenientes de BILs EoL são não estequiométricos (Li<1), estruturalmente desordenados (altas trocas catiônicas) além de outros defeitos composticionais e estruturais conhecidos. As BILs do tipo sucata de produção não contém eletrólito e não foram previamente cicladas.

O estudo aqui apresentado, indicou que o histórico das baterias descartadas tem uma significativa influência na performance eletroquímica dos catodos reciclados por RD, já que foram obtidos diferentes perfis das curvas de capacidade de carga específica em função dos ciclos de carga e descarga desses catodos.

Testes de carga e descarga em eletrodos manufaturados com os dois tipos de catodos mostraram uma capacidade de carga inicial em torno de 155,0 mAh g<sup>-1</sup>. No entanto, ao final de cem ciclos perdas de capacidade de 2,82 e 9,55 mAh g<sup>-1</sup> foram observadas para os catodos relitiados QCR e EoL, respectivamente, refletindo uma menor estabilidade eletroquímica para o catodo EoL.

Embora análises por DRX e EDS mostram catodos QCR e EoL relitiados altamente cristalinos e estequiométricos, partículas com diferentes morfologias e tamanhos de grãos foram observadas nesses catodos, que talvez possam estar relacionadas com as diferentes respostas eletroquímicas dos seus respectivos eletrodos. Um estudo mais detalhado se faz necessário para se entender como o histórico das baterias e os defeitos intrínsecos de seus correspondentes catodos podem influenciar no processo de relitiação e nas respostas eletroquímicas desses catodos.

## REFERÊNCIAS

---

- [1] Y. Nishi, Past, Present and Future of Lithium-Ion Batteries. Can New Technologies Open up New Horizons? **Lithium-Ion Batteries: Advances and Applications**, Elsevier B.V., 2014, pp. 21–39. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59513-3.00002-9>.
- [2] G. Gonzaga, D. Santos. **Um estudo da pirólise redutiva do ctodo NMC532 de baterias descartadas de íons de lítio com e sem a adição do material do anodo**. 2024. 90p. Dissertação (Mestrado em Física) – Departamento de Física, Universidade Estadual de Londrina, Londrina.
- [3] EHRLICH, Grant M. Lithium-ion batteries. In: LINDEN, David; REDDY, Thomas B. **Handbook of batteries**. 3d. ed. New York: McGraw-Hill, 1995. p.35.1-35.94.
- [4] S. Yoo, C. Hong, K.T. Chong, N. Seul, Analysis of pouch performance to ensure impact safety of lithium-ion battery, **Energies (Basel)**, v. 12, 2019. <https://doi.org/10.3390/en12152865>.
- [5] J. Huang, P. Xu, P. Wang, Experimental measurement of anisotropic thermal conductivity of 18650 lithium battery, **Journal of Physics: Conference Series**, v. 1509. p. 012013, 2020. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1509/1/012013>.
- [6] J.B. Goodenough, Y. Kim, Challenges for rechargeable Li batteries, **Chemistry of Materials**, v. 22, p. 587–603, 2010. <https://doi.org/10.1021/cm901452z>.
- [7] L. Wang, J. Li, X. He, W. Pu, C. Wan, C. Jiang, Recent advances in layered  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{2-y}\text{O}_2$  cathode materials for lithium ion batteries, **Journal of Solid State Electrochemistry**, v.13, p. 1157–1164, 2009. <https://doi.org/10.1007/s10008-008-0671-7>.
- [8] J.C. Barbosa, R. Gonçalves, C.M. Costa, S. Lanceros-Mendez, Recent advances on materials for lithium-ion batteries, **Energies (Basel)**, v. 14, p. 3145, 2021. <https://doi.org/10.3390/en14113145>.

- [9] T. Ould Ely, D. Kamzabek, D. Chakraborty, M.F. Doherty, Lithium-Sulfur Batteries: State of the Art and Future Directions, **ACS Appl Energy Mater**, v. 1, p. 1783–1814, 2018. <https://doi.org/10.1021/acsaem.7b00153>.
- [10] U.H. Kim, L.Y. Kuo, P. Kaghazchi, C.S. Yoon, Y.K. Sun, Quaternary Layered Ni-Rich NCMA Cathode for Lithium-Ion Batteries, **ACS Energy Lett**, v. 4, p. 576–582, 2019. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.8b02499>.
- [11] R. Sim, Z. Cui, A. Manthiram, Impact of Dopants on Suppressing Gas Evolution from High-Nickel Layered Oxide Cathodes, **ACS Energy Lett**, v. 8, p. 5143–5148, 2023. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.3c02024>.
- [12] L. Ma, M. Nie, J. Xia, J.R. Dahn, A systematic study on the reactivity of different grades of charged  $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z]\text{O}_2$  with electrolyte at elevated temperatures using accelerating rate calorimetry, **J Power Sources**, v. 327, p. 145–150, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.07.039>.
- [13] W. Pfleging, Recent progress in laser texturing of battery materials: A review of tuning electrochemical performances, related material development, and prospects for large-scale manufacturing, **International Journal of Extreme Manufacturing**, v. 3, p. 012002, 2021. <https://doi.org/10.1088/2631-7990/abca84>.
- [14] Y. Koyama, I. Tanaka, H. Adachi, Y. Makimura, T. Ohzuku, Crystal and electronic structures of superstructural  $\text{Li}_{1-x}[\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), **J Power Sources**, v. 119-121, p. 644–648, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00194-0](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00194-0).
- [15] J. Xu, H.R. Thomas, R.W. Francis, K.R. Lum, J. Wang, B. Liang, A review of processes and technologies for the recycling of lithium-ion secondary batteries, **J Power Sources**, v. 177, p. 512–527, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.11.074>.
- [16] M. Armand, J.M. Tarascon, Building better batteries, **Nature**, v. 451, p. 652–657, 2008. <https://doi.org/10.1038/451652a>.
- [17] S. Kosaraju, **A review of “the importance of recycling lithium-ion batteries for lithium, in view of impending Electric Vehicle industry,”**

Chalmers University of Technology, Department of Chemical and Biological Engineering, Industrial Materials Recycling; SE-412 96 Goteborg, Sweden.

- [18] X. Wang, G. Gaustad, C.W. Babbitt, K. Richa, Economies of scale for future lithium-ion battery recycling infrastructure, *Resources, Conservation and Recycling*, v. 83, p. 53–62, 2014.  
<https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2013.11.009>.
- [19] S. Mahmud, M. Rahman, M. Kamruzzaman, M.O. Ali, M.S.A. Emon, H. Khatun, M.R. Ali, Recent advances in lithium-ion battery materials for improved electrochemical performance: A review, **Results in Engineering**, v. 15, p. 100472, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2022.100472>.
- [20] J. Xu, H.R. Thomas, R.W. Francis, K.R. Lum, J. Wang, B. Liang, A review of processes and technologies for the recycling of lithium-ion secondary batteries, **J Power Sources**, v. 177, p. 512-527, 2008.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.11.074>.
- [21] W.-R. Liu, S.-L. Kuo, C.-Y. Lin, Y.-C. Chiu, C.-Y. Su, H.-C. Wu, C.-T. Hsieh, Characterization and Electrochemical Behavior of Graphene-Based Anode for Li-Ion Batteries, **The Open Materials Science Journal**, v. 5, p. 236-241, 2011. <https://doi.org/10.2174/1874088X01105010236>.
- [22] G. Kucinskis, G. Bajars, J. Kleperis, Graphene in lithium ion battery cathode materials: A review, **J Power Sources**, v. 240, p. 66–79, 2013.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.03.160>.
- [23] H. Azuma, H. Imoto, ichiro Yamada, K. Sekai, Advanced carbon anode materials for lithium ion cells, *J Power Sources*, v. 81-82, p. 1-7, 1999.  
[https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(99\)00122-6](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(99)00122-6)
- [24] W.J. Zhang, A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries, *J Power Sources*, v. 196, p. 13–24, 2011.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.07.020>.
- [25] K. Xu, Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries, **Chem Review**, v. 104, p. 4303–4417, 2004.  
<https://doi.org/10.1021/cr030203g>.

- [26] A. Manthiram, X. Yu, S. Wang, Lithium battery chemistries enabled by solid-state electrolytes, **Nature Reviews Materials**, v. 2, p. 16103, 2017. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.103>.
- [27] S.S. Zhang, A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries, **J Power Sources**, v. 162, p. 1379–1394, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.07.074>.
- [28] R.S. Kühnel, N. Böckenfeld, S. Passerini, M. Winter, A. Balducci, Mixtures of ionic liquid and organic carbonate as electrolyte with improved safety and performance for rechargeable lithium batteries, **Electrochim Acta**, v. 56, p. 4092–4099, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.01.116>.
- [29] E. Fan, L. Li, Z. Wang, J. Lin, Y. Huang, Y. Yao, R. Chen, F. Wu, Sustainable Recycling Technology for Li-Ion Batteries and Beyond: Challenges and Future Prospects, **Chem Review**, v. 120, p. 7020–7063, 2020. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00535>.
- [30] N. Nitta, F. Wu, J.T. Lee, G. Yushin, Li-ion battery materials: Present and future, **Materials Today**, v. 18, p. 252–264, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.10.040>.
- [31] L. Gaines, The future of automotive lithium-ion battery recycling: Charting a sustainable course, **Sustainable Materials and Technologies**, v. 1, p. 2–7, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2014.10.001>.
- [32] X. Zeng, J. Li, N. Singh, Recycling of spent lithium-ion battery: A critical review, **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 44, p. 1129–1165, 2014. <https://doi.org/10.1080/10643389.2013.763578>.
- [33] K.M. Winslow, S.J. Laux, T.G. Townsend, A review on the growing concern and potential management strategies of waste lithium-ion batteries, **Resources, Conservation and Recycling**, v. 129, p. 263–277, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.11.001>.
- [34] Z.J. Baum, R.E. Bird, X. Yu, J. Ma, Lithium-Ion Battery Recycling—Overview of Techniques and Trends, **ACS Energy Lett**, v. 7, p. 712-719, 2022. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.1c02602>.

- [35] M. Chen, X. Ma, B. Chen, R. Arsenault, P. Karlson, N. Simon, Y. Wang, Recycling End-of-Life Electric Vehicle Lithium-Ion Batteries, **Joule**, v. 3, p. 2622–2646, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.09.014>.
- [36] L. Li, L. Zhai, X. Zhang, J. Lu, R. Chen, F. Wu, K. Amine, Recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries by ultrasonic-assisted leaching process, **Journal of Power Sources**, v. 262, p. 380-385, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.04.013>.
- [37] A. Manthiram, An Outlook on Lithium Ion Battery Technology, **ACS Cent Sci**, v. 3, p. 1063-1069, 2017. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.7b00288>.
- [38] CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução CONAMA N°257/1999, de 30 de junho de 1999. Dispõe sobre pilhas e baterias. Publicação DOU n° 139, de 22/07/1999, págs. 28-29. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=257>>. Acesso em 08 outubro. 2024.
- [39] Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), IBAMA. Disponível em: <https://www.gov.br/ibama/pt-br/assuntos/emissoes-e-residuos/residuos/politica-nacional-de-residuos-solidos-pnrs#:~:text=A%20Pol%C3%ADtica%20Nacional%20de%20Res%C3%ADduos,o%20tema%20no%20Congresso%20Nacional>. Acesso em 08 de outubro de 2024.
- [40] International Energy Agency, Global EV Outlook 2023: Catching up with climate ambitions, 2023. Disponível em: [www.iea.org](http://www.iea.org)
- [41] G. Harper, R. Sommerville, E. Kendrick, L. Driscoll, P. Slater, R. Stolkin, A. Walton, P. Christensen, O. Heidrich, S. Lambert, A. Abbott, K. Ryder, L. Gaines, P. Anderson, Recycling lithium-ion batteries from electric vehicles, **Nature**, v. 575, p. 75-86, 2019. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1682-5>.
- [42] Estatísticas de Celulares no Brasil, Teleco. Disponível em: <http://www.teleco.com.br/ncel.asp>. Acesso em 08 de outubro de 2024.
- [43] L. Li, J.B. Dunn, X.X. Zhang, L. Gaines, R.J. Chen, F. Wu, K. Amine, Recovery of metals from spent lithium-ion batteries with organic acids as

- leaching reagents and environmental assessment, **J Power Sources**, v. 233, p. 180-189, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.12.089>.
- [44] C.J. Rydh, B. Svard, Impact on global metal flows arising from the use of portable rechargeable batteries, **The Science of the Total Environment**, v. 302, p. 167-184, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(02\)00293-0](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(02)00293-0)
- [45] L. Gaines, The future of automotive lithium-ion battery recycling: Charting a sustainable course, **Sustainable Materials and Technologies**, v. 1, p. 2–7 2014. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2014.10.001>.
- [46] M.T. Islam, U. Iyer-Raniga, Lithium-Ion Battery Recycling in the Circular Economy: A Review, **Recycling**, v. 7, p. 33, 2022. <https://doi.org/10.3390/recycling7030033>.
- [47] Y. Ji, E.E. Kpodzro, C.T. Jafvert, F. Zhao, Direct recycling technologies of cathode in spent lithium-ion batteries, **Clean Technologies and Recycling**, v. 1, p. 124–151, 2001. <https://doi.org/10.3934/ctr.2021007>.
- [48] E. Asadi Dalini, G. Karimi, S. Zandevakili, M. Goodarzi, A Review on Environmental, Economic and Hydrometallurgical Processes of Recycling Spent Lithium-ion Batteries, **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, p. 1-22, 2020. <https://doi.org/10.1080/08827508.2020.1781628>.
- [49] R. Sommerville, J. Shaw-Stewart, V. Goodship, N. Rowson, E. Kendrick, A review of physical processes used in the safe recycling of lithium ion batteries, **Sustainable Materials and Technologies**, v. 25, p. 00179, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2020.e00197>.
- [50] Y. Lan, X. Li, G. Zhou, W. Yao, H.M. Cheng, Y. Tang, Direct Regenerating Cathode Materials from Spent Lithium-Ion Batteries, **Advanced Science**, v. 11, p. 2304425, 2024. <https://doi.org/10.1002/advs.202304425>.
- [51] R.P. Sheth, N.S. Ranawat, A. Chakraborty, R.P. Mishra, M. Khandelwal, The Lithium-Ion Battery Recycling Process from a Circular Economy Perspective—A Review and Future Directions, **Energies (Basel)**, v. 16, p. 3228, 2023. <https://doi.org/10.3390/en16073228>.

- [52] J. de Oliveira Demarco, J. Stefanello Cadore, F. da Silveira de Oliveira, E. Hiromitsu Tanabe, D. Assumpção Bertuol, Recovery of metals from spent lithium-ion batteries using organic acids, **Hydrometallurgy**, v. 190, p. 105169, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.105169>.
- [53] W. Lv, D. Ruan, X. Zheng, L. Li, H. Cao, Z. Wang, Y. Zhang, Z. Sun, One-step recovery of valuable metals from spent Lithium-ion batteries and synthesis of persulfate through paired electrolysis, **Chemical Engineering Journal**, v. 421, p. 129908, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129908>.
- [54] Z. Sanny, A. Kucmanova, K. Gerulová, A. Kucmanová, K. Gerulová, BIOLEACHING OF LITHIUM-ION BATTERY-REVIEW, **International Doctoral Seminar**, 2022. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/361183430>. Acesso em 08 de outubro de 2024.
- [55] L.E. Sita, C.S. dos Santos, S.P. da Silva, A. de Faria Lima, J. Scarminio, A simple process to resynthesize the  $\text{LiCoO}_2$  and  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  compounds from the cathode material extracted from a batch of spent LCO batteries, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 894, p. 162350, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162350>.
- [56] V. Gupta, X. Yu, H. Gao, C. Brooks, W. Li, Z. Chen, Scalable Direct Recycling of Cathode Black Mass from Spent Lithium-Ion Batteries, **Adv Energy Mater**, v. 13, p. 2203093, 2023. <https://doi.org/10.1002/aenm.202203093>.
- [57] Y. Ji, E.E. Kpodzro, C.T. Jafvert, F. Zhao, Direct recycling technologies of cathode in spent lithium-ion batteries, **Clean Technologies and Recycling**, v. 1, p. 124–151, 2021. <https://doi.org/10.3934/ctr.2021007>.
- [58] A.T. Montoya, Z. Yang, E.U. Dahl, K.Z. Pupek, B. Polzin, A. Dunlop, J.T. Vaughey, Direct Recycling of Lithium-Ion Battery Cathodes: A Multi-Stage Annealing Process to Recover the Pristine Structure and Performance, **ACS Sustain Chem Eng**, v. 10, p. 13319–13324, 2022. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c02643>.

- [59] Y. Shi, G. Chen, F. Liu, X. Yue, Z. Chen, Supporting Information Resolving the Compositional and Structural Defects of Degraded  $\text{LiNixCoyMnzO}_2$  Particles to Directly Regenerate High-Performance Lithium-Ion Battery Cathodes, **ACS Energy Letters**, v. 3, p. 1683–1692, 2018. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.8b00833>.
- [60] M. Mancini, M.F. Hoffmann, J. Martin, D. Weirather-Köstner, P. Axmann, M. Wohlfahrt-Mehrens, A proof-of-concept of direct recycling of anode and cathode active materials: From spent batteries to performance in new Li-ion cells, **Journal of Power Sources**, v. 595, p. 233997, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2023.233997>.
- [61] S.E. Sloop, L. Crandon, M. Allen, M.M. Lerner, H. Zhang, W. Sirisaksoontorn, L. Gaines, J. Kim, M. Lee, Cathode healing methods for recycling of lithium-ion batteries, **Sustainable Materials and Technologies**, v. 22, p. e00113, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2019.e00113>.
- [62] M. Fan, X. Chang, Y.J. Guo, W.P. Chen, Y.X. Yin, X. Yang, Q. Meng, L.J. Wan, Y.G. Guo, Increased residual lithium compounds guided design for green recycling of spent lithium-ion cathodes, **Energy Environ Sci**, v. 14, p. 1461–1468, 2021. <https://doi.org/10.1039/d0ee03914d>.
- [63] Y. Shi, G. Chen, F. Liu, X. Yue, Z. Chen, Resolving the Compositional and Structural Defects of Degraded  $\text{LiNixCoyMnzO}_2$  Particles to Directly Regenerate High-Performance Lithium-Ion Battery Cathodes, **ACS Energy Letters**, v. 3, p. 1683–1692, 2018. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.8b00833>.
- [64] Y. Shi, M. Zhang, Y.S. Meng, Z. Chen, Y. Shi, M. Zhang, Y.S. Meng, Z. Chen, Ambient-Pressure Relithiation of Degraded  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  ( $0 < x < 1$ ) via Eutectic Solutions for Direct Regeneration of Lithium-Ion Battery Cathodes, **Advanced Energy Materials**, v. 9, p. 1900454, 2019. <https://doi.org/10.1002/aenm.201900454>.
- [65] C. Jeffrey Brinker, George W. Scherer - **Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing**, Academic Press, 1990.

- [66] A.E. Danks, S.R. Hall, Z. Schnepp, The evolution of “sol-gel” chemistry as a technique for materials synthesis, **Materials Horizons**, v. 3, p. 91–112, 2016. <https://doi.org/10.1039/c5mh00260e>.
- [67] E. DE Augusto Morais, A. Scalvi, **Incorporação de Er em SnO<sub>2</sub> obtido via sol-gel: uma análise de xerogéis e filmes finos**, 2002.117 p. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade de São Paulo, São Paulo
- [68] X. Cao, Y. Zhao, L. Zhu, L. Xie, X. Cao, S. Xiong, C. Wang, Synthesis and characterization of LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> as cathode materials for Li-ion batteries via an efficacious sol-gel method, **International Journal of Electrochemical Science**, v. 11, p. 5267–5278, 2016. <https://doi.org/10.20964/2016.06.93>.
- [69] C. Jeffrey Brinker, George W. Scherer - **Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing**, Academic Press, 1990.
- [70] A.E. Danks, S.R. Hall, Z. Schnepp, The evolution of “sol-gel” chemistry as a technique for materials synthesis, **Materials Horizons**, v. 3, p. 91–112, 2016. <https://doi.org/10.1039/c5mh00260e>.
- [71] V. Etacheri, R. Marom, R. Elazari, G. Salitra, D. Aurbach, Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: A review, **Energy Environ Sci**, v. 4, p. 3243–3262, 2011. <https://doi.org/10.1039/c1ee01598b>.
- [72] G. Dorella, M.B. Mansur, A study of the separation of cobalt from spent Li-ion battery residues, **J Power Sources**, v. 170, p. 210–215, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.04.025>.
- [73] A. V. Naumov, M.A. Naumova, Modern state of the world lithium market, **Russian Journal of Non-Ferrous Metals**, v. 51, p. 324–330, 2010. <https://doi.org/10.3103/S1067821210040127>.
- [74] B. Huang, Z. Pan, X. Su, L. An, Recycling of lithium-ion batteries: Recent advances and perspectives, **J Power Sources**, v. 399, p. 274–286, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.07.116>.

- [75] O. Egbue, S. Long, Critical issues in the supply chain of lithium for electric vehicle batteries, **EMJ - Engineering Management Journal**, v. 24, p. 52–62, 2012. <https://doi.org/10.1080/10429247.2012.11431947>.
- [76] Y. Ji, E.E. Kpodzro, C.T. Jafvert, F. Zhao, Direct recycling technologies of cathode in spent lithium-ion batteries, **Clean Technologies and Recycling**, v. 1, p. 124-151, 2021. <https://doi.org/10.3934/ctr.2021007>.
- [77] G. Wei, Y. Liu, B. Jiao, N. Chang, M. Wu, G. Liu, X. Lin, X.F. Weng, J. Chen, L. Zhang, C. Zhu, G. Wang, P. Xu, J. Di, Q. Li, Direct recycling of spent Li-ion batteries: Challenges and opportunities toward practical applications, **iScience**, v. 26, p. 107676, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2023.107676>.
- [78] P. Xu, Z. Yang, X. Yu, J. Holoubek, H. Gao, M. Li, G. Cai, I. Bloom, H. Liu, Y. Chen, K. An, K.Z. Pupek, P. Liu, Z. Chen, Design and Optimization of the Direct Recycling of Spent Li-Ion Battery Cathode Materials, **ACS Sustainable Chemistry & Engineering Journal**, v. 9, p. 4543–4553 2021. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c09017>.
- [79] Y. Shi, M. Zhang, Y.S. Meng, Z. Chen, Ambient-Pressure Relithiation of Degraded  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  ( $0 < x < 1$ ) via Eutectic Solutions for Direct Regeneration of Lithium-Ion Battery Cathodes, **Adv Energy Mater**, v. 9, p. 1900454, 2019. <https://doi.org/10.1002/aenm.201900454>.
- [80] S.P. da Silva, L.E. Sita, C.S. dos Santos, J. Scarminio, Effects on the phases and crystalline structures of  $\text{LiCoO}_2$  cathode under thermal treatments up to 400 °C, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 810, p. 151933, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.151933>.
- [81] D.P. Finegan, M. Scheel, J.B. Robinson, B. Tjaden, M. Di Michiel, G. Hinds, D.J.L. Brett, P.R. Shearing, Investigating lithium-ion battery materials during overcharge-induced thermal runaway: An operando and multi-scale X-ray CT study, **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 18, p. 30912–30919, 2016. <https://doi.org/10.1039/c6cp04251a>.
- [82] L.E. Sita, S.P. da Silva, C.S. dos Santos, P.S. Parreira, J. Scarminio, Rational analysis applied to calculate the unknown stoichiometry of Li-ternary oxides blended to Li-mono oxides in cathode material mixtures,

- Journal of Alloys and Compounds**, v. 877, p. 160230, 2021.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160230>.
- [83] F.H. Pavoni, L.E. Sita, C.S. dos Santos, S.P. da Silva, P.R.C. da Silva, J. Scarminio, LiCoO<sub>2</sub> particle size distribution as a function of the state of health of discarded cell phone batteries, **Powder Technol**, v. 326, p. 78–83 2018. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.12.059>.
- [84] M.O. Orlandi, P.H. Suman, R.A. Silva, E.P.S. Arlindo, Carbothermal reduction synthesis: An alternative approach to obtain single-crystalline metal oxide nanostructures, in: Recent Advances in Complex Functional Materials: From Design to Application, **Springer International Publishing**, p. 43–67, 2017. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-53898-3\\_2](https://doi.org/10.1007/978-3-319-53898-3_2).
- [85] Y. Ahn, W. Koo, K. Yoo, R.D. Alorro, Carbothermic Reduction Roasting of Cathode Active Materials Using Activated Carbon and Graphite to Enhance the Sulfuric-Acid-Leaching Efficiency of Nickel and Cobalt, **Minerals**, v. 12, p. 1021, 2022. <https://doi.org/10.3390/min12081021>.
- [86] S. Pindar, N. Dhawan, Carbothermal Reduction of Spent Mobile Phones Batteries for the Recovery of Lithium, Cobalt, and Manganese Values, **The Journal of The Minerals**, v. 71, p. 4483–4491, 2019.  
<https://doi.org/10.1007/s11837-019-03799-9>.
- [87] P. Liu, L. Xiao, Y. Tang, Y. Chen, L. Ye, Y. Zhu, Study on the reduction roasting of spent LiNi<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Mn<sub>z</sub>O<sub>2</sub> lithium-ion battery cathode materials, **J Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 136, p. 1323–1332, 2019. <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7732-7>.
- [88] P. Liu, L. Xiao, Y. Tang, Y. Zhu, H. Chen, Y. Chen, Resynthesis and electrochemical performance of LiNi0.5Co0.2Mn0.3O2 from spent cathode material of lithium-ion batteries, **Vacuum**, v. 156, p. 317–324, 2018.  
<https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2018.08.002>.
- [89] Y. Zhang, W. Wang, Q. Fang, S. Xu, Improved recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries by efficient reduction roasting and facile acid leaching, **Waste Management**, v. 102, p. 847–855, 2020.  
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.11.045>.

- [90] Y. Fu, Y. He, J. Li, L. Qu, Y. Yang, X. Guo, W. Xie, Improved hydrometallurgical extraction of valuable metals from spent lithium-ion batteries via a closed-loop process, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 847, p. 156489, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156489>.
- [91] D. Chang, S. Yang, P. Shi, Y. Jie, F. Hu, G. Fang, Y. Chen, Selective recovery of lithium and efficient leaching of transition metals from spent LiNixCoyMnzO2 batteries based on a synergistic roasting process, **Chemical Engineering Journal**, v. 449, p. 137752, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.137752>.
- [92] G. Singh, A. Sil, S. Ghosh, A. Panwar, Effect of citric acid content on synthesis of  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  and its electrochemical characteristics, **Ceramics International**, v. 36, p. 1831–1836, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.03.028>.
- [93] X. Zhang, Y. Xie, H. Cao, F. Nawaz, Y. Zhang, A novel process for recycling and resynthesizing  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  from the cathode scraps intended for lithium-ion batteries, **Waste Management**, v. 34, p. 1715–1724, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.05.023>.
- [94] A. Zhou, J. Xu, X. Dai, B. Yang, Y. Lu, L. Wang, C. Fan, J. Li, Improved high-voltage and high-temperature electrochemical performances of  $\text{LiCoO}_2$  cathode by electrode sputter-coating with  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ , **Journal of Power Sources**, v. 322, p. 10–16, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.04.092>.
- [95] B. Wu, J. Wang, J. Li, W. Lin, H. Hu, F. Wang, S. Zhao, C. Gan, J. Zhao, Morphology controllable synthesis and electrochemical performance of  $\text{LiCoO}_2$  for lithium-ion batteries, **Electrochim Acta**, v. 209, p. 315–322, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.05.085>.
- [96] K. Dokko, S. Horikoshi, T. Itoh, M. Nishizawa, M. Mohamedi, Microvoltammetry for cathode materials at elevated temperatures: electrochemical stability of single particles, **Journal of Power Sources**, v. 90, p. 109-115, 2000. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(00\)00456-0](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(00)00456-0)

- [97] H. Zhang, Q. Deng, C. Mou, Z. Huang, Y. Wang, A. Zhou, J. Li, Surface structure and high-rate performance of spinel  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  coated with N-doped carbon as anode material for lithium-ion batteries, **Journal of Power Sources**, v. 239, p. 538–545, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.03.013>.
- [98] A. Zhou, J. Xu, X. Dai, B. Yang, Y. Lu, L. Wang, C. Fan, J. Li, Improved high-voltage and high-temperature electrochemical performances of  $\text{LiCoO}_2$  cathode by electrode sputter-coating with  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ , **Journal of Power Sources**, v. 322, p. 10–16, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.04.092>.
- [99] R. Jung, M. Metzger, F. Maglia, C. Stinner, H.A. Gasteiger, Oxygen Release and Its Effect on the Cycling Stability of  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$  (NMC) Cathode Materials for Li-Ion Batteries, **J Electrochem Soc**, v. 164, p. A1361–A1377, 2017. <https://doi.org/10.1149/2.0021707jes>.
- [100] Y. Jung, B. Yoo, S. Park, Y. Kim, S. Son, Study on roasting for selective lithium leaching of cathode active materials from spent lithium-ion batteries, **Metals (Basel)**, v. 11, p. 133, 2021. <https://doi.org/10.3390/met11091336>.
- [101] Z. Peng, Q. Yan, K. Du, G. Hu, Z. Luo, Z. Fang, Z. Li, X. Wang, Q. Jiang, Y. Cao, Enhancing the electrochemical properties of  $\text{LiNi}_{0.92}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_2$  cathode material via co-doping aluminium and fluorine for high-energy lithium-ion batteries, **Ionics**, v. 29, p. 3013–3025, 2023. <https://doi.org/10.1007/s11581-023-05015-w>.
- [102] R. Sim, Z. Cui, A. Manthiram, Impact of Dopants on Suppressing Gas Evolution from High-Nickel Layered Oxide Cathodes, **ACS Energy Letters**, v. 8, p. 5143–5148, 2023. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.3c02024>.
- [103] D.A. Ferreira, L.M.Z. Prados, D. Majuste, M.B. Mansur, Hydrometallurgical separation of aluminium, cobalt, copper and lithium from spent Li-ion batteries, **Journal of Power Sources**, v. 187, p. 238–246, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.10.077>.
- [104] L.F. Malmonge, L.H.C. Mattoso, Thermal analysis of conductive blends of PVDF and poly(o-methoxyaniline), n.d. [www.elsevier.nl/locate/polymer](http://www.elsevier.nl/locate/polymer).

- [105] O. Clemens, P.R. Slater, Topochemical modifications of mixed metal oxide compounds by low-temperature fluorination routes, **Reviews in Inorganic Chemistry**, v. 33, p. 105–117, 2013. <https://doi.org/10.1515/revic-2013-0002>.
- [106] T. Li, X.Z. Yuan, L. Zhang, D. Song, K. Shi, C. Bock, Degradation Mechanisms and Mitigation Strategies of Nickel-Rich NMC-Based Lithium-Ion Batteries, **Electrochemical Energy Reviews**, v. 3, p. 43–80, 2020. <https://doi.org/10.1007/s41918-019-00053-3>.
- [107] M. Kobayashi, K. Tashiro, H. Tadokoro, Molecular Vibrations of Three Crystal Forms of Poly(vinylidene fluoride), **Macromolecules**, v. 8, p. 158-171, 1975. <https://doi.org/10.1021/ma60044a013>
- [108] N. Awanis Hashim, Y. Liu, K. Li, Stability of PVDF hollow fibre membranes in sodium hydroxide aqueous solution, **Chem Eng Sci**, v. 66, p. 1565–1575, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2010.12.019>.
- [109] M.F. Rabuni, N.M. Nik Sulaiman, M.K. Aroua, N.A. Hashim, Effects of alkaline environments at mild conditions on the stability of PVDF membrane: An experimental study, **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, p. 15874–15882, 2013. <https://doi.org/10.1021/ie402684b>.
- [110] J. Scarminio, A. Talledd, A. A. Anderson, S. Passerini, F. Decker, Stress and electrochromism induced by li insertion in crystalline and amorphous V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin film electrodes, **Electrochimica Acta**, v. 38, p. 1637-1642, 1993. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(93\)85053-2](https://doi.org/10.1016/0013-4686(93)85053-2)
- [111] L. Geng, J. Liu, D.L. Wood, Y. Qin, W. Lu, C.J. Jafta, Y. Bai, I. Belharouak, Probing Thermal Stability of Li-Ion Battery Ni-Rich Layered Oxide Cathodes by means of Operando Gas Analysis and Neutron Diffraction, **ACS Appl Energy Materials**, v. 3, p. 7058–7065, 2020. <https://doi.org/10.1021/acsam.0c01105>.
- [112] M. Mancini, M.F. Hoffmann, J. Martin, D. Weirather-Köstner, P. Axmann, M. Wohlfahrt-Mehrens, A proof-of-concept of direct recycling of anode and cathode active materials: From spent batteries to performance in new Li-ion

- cells, **Journal of Power Sources**, v. 595, p. 233997, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2023.233997>.
- [113] S. Jo, S. Seo, S.K. Kang, I. Na, S. Kunze, M. Song, H. San, S.P. Woo, S.H. Kim, W.B. Kim, J. Lim, Thermal Runaway Mechanism in Ni-Rich Cathode Full Cells of Lithium-Ion Batteries: The Role of Multidirectional Crosstalk, **Advanced Materials**, v. 36, p. 2402024, 2024. <https://doi.org/10.1002/adma.202402024>.
- [114] P. Liu, L. Xiao, Y. Tang, Y. Chen, L. Ye, Y. Zhu, Study on the reduction roasting of spent  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$  lithium-ion battery cathode materials, **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 136, p. 1323–1332, 2019. <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7732-7>.
- [115] J. Lu, Y. Zhang, W. Huang, M. Omran, F. Zhang, L. Gao, G. Chen, Reductive roasting of cathode powder of spent ternary lithium-ion battery by pyrolysis of invasive plant Croton weed, **Renew Energy** v. 206, p. 86–96, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2023.02.005>.
- [116] Z. Yan, A. Sattar, Z. Li, Priority Lithium recovery from spent Li-ion batteries via carbothermal reduction with water leaching, **Resources, Conservation and Recycling**, v. 192, p. 106937, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2023.106937>.
- [117] H. Shen, H. Wang, M. Li, C. Li, Y. Zhang, Y. Li, X. Yang, X. Feng, M. Ouyang, Thermal Runaway Characteristics and Gas Composition Analysis of Lithium-Ion Batteries with Different LFP and NCM Cathode Materials under Inert Atmosphere, **Electronics (Switzerland)**, v. 12, p. 1603, 2023. <https://doi.org/10.3390/electronics12071603>.
- [118] L.E. Sita, S.P. da Silva, P.R.C. da Silva, J. Scarminio, Re-synthesis of  $\text{LiCoO}_2$  extracted from spent Li-ion batteries with low and high state of health, **Materials Chemistry and Physics**, v. 194, p. 97–104, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.03.026>.
- [119] R. Shunmugasundaram, R. Senthil Arumugam, J.R. Dahn, High capacity li-rich positive electrode materials with reduced first-cycle irreversible capacity

loss, **Chemistry of Materials**, v. 27, p. 757–767, 2015.  
<https://doi.org/10.1021/cm504583y>.

[120] G. Bieker, M. Winter, P. Bieker, Electrochemical in situ investigations of SEI and dendrite formation on the lithium metal anode, **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, p. 8670–8679, 2015.  
<https://doi.org/10.1039/c4cp05865h>.

[121] S.H. Kang, W.S. Yoon, K.W. Nam, X.Q. Yang, D.P. Abraham, Investigating the first-cycle irreversibility of lithium metal oxide cathodes for Li batteries, **Journal of Materials Science**, v. 43, p. 4701–4706, 2008.  
<https://doi.org/10.1007/s10853-007-2355-6>.