



Trabajo final de Máster

Reciclaje de baterías de litio para vehículos eléctricos

**Máster Universitario en Ingeniería
de los Recursos Naturales**

Curso 2020-21

Autor: Dingxin Yang

Directora: Anna Bonsfills Pedrós

Fecha: Octubre 2021

AGRADECIMIENTOS

Cuando este trabajo está terminado, también significa que mis días de estudiante están llegando a su fin. El tiempo vuela, recuerdo cuando pisé por primera vez el continente europeo, era todavía un joven de 22 años, quizás fue el sueño del fútbol en mi corazón, quizás fue una canción española que escuché, quizás fue para escapar de la presión del trabajo después de graduarme en la universidad, elegí España, y desde entonces comencé un viaje maravilloso.

En primer lugar, me gustaría dar las gracias a mi tutora, Sra. Anna Bonsfills Pedrós. No sólo es una profesora con un alto nivel académico y una gran experiencia en investigación, sino también una buena maestra que nos ha resuelto pacientemente todos los problemas. Desde el principio del tema de mi trabajo, discutió activamente conmigo, escuchó mis pensamientos internos, me ayudó a decidir el tema, me dio muchas sugerencias para ayudarme a desarrollar el esquema de mi trabajo, y revisó cuidadosamente mi trabajo antes de presentarlo, señalando los problemas que tenía. Me gustaría agradecer a mi asesora Anna su tolerancia, comprensión y cuidadosa orientación a un estudiante como yo, que no es buen hablante de español.

En segundo lugar, me gustaría dar las gracias a mi familia, porque con el apoyo de mi familia, he sido capaz de ir lejos para perseguir mi sueño, porque con el estímulo de mi familia, he sido capaz de hacer frente a las dificultades.

Por último, me gustaría dar las gracias a mis amigos y compañeros de clase. Especialmente Lan, Ju y Hui. Gracias por toda su ayuda en mis estudios y en mi vida.

RESUMEN

Para lograr el objetivo global de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero y mejorar la calidad del aire en las ciudades, los vehículos eléctricos son cada vez más populares y el rápido crecimiento del mercado de vehículos eléctricos es imperativo. Como resultado, el consumo de baterías de litio aumentará y se generarán cada vez más residuos. Las baterías también se convertirán en un serio desafío para la gestión de residuos. Para proteger el medio ambiente y reducir los recursos que consumen las materias primas de litio, necesitamos reciclar y reutilizar las baterías de litio usadas. En este Trabajo Final de Máster se estudiará la situación actual de las baterías de litio, los recursos de litio disponibles, y cómo se podrá reutilizar el litio de baterías existentes y futuras.

ABSTRACT

To achieve the global goal of reducing greenhouse gas emissions and improving air quality in cities, electric vehicles are becoming increasingly popular and the rapid growth of the electric vehicle market is imperative. As a result, the consumption of lithium batteries will also increase and more and more waste will be generated. Batteries will also become a serious waste management challenge. To protect the environment and reduce the resources consumed by lithium raw materials, we need to recycle and reuse used lithium batteries. In this Final Master's Thesis will study the current situation of lithium batteries, the available lithium resources, and how lithium from existing and future batteries can be reused.

ÍNDICE

| | |
|--|----|
| 1. Introducción | 1 |
| 2. Objetivos | 2 |
| 2.1. Objetivo general..... | 2 |
| 2.2 Objetivos específicos | 2 |
| 3. Recursos de litio disponibles | 3 |
| 4. Necesidad actual y futura de las baterías de litio | 4 |
| 5. Estado del arte | 7 |
| 6. Tipo de baterías de litio..... | 8 |
| 6.1. Composición de las baterías de litio | 9 |
| 6.1.1. Batería de litio-ácido cobalto | 11 |
| 6.1.2. Batería de litio-manganato | 11 |
| 6.1.3. Batería de litio-hierro-fosfato | 11 |
| 6.1.4. Batería de litio-níquel-cobalto-manganato..... | 11 |
| 7. Métodos para recuperar las baterías de litio..... | 12 |
| 7.1. Pretratamiento | 13 |
| 7.2. Recuperación pirometalúrgica | 16 |
| 7.2.1. Tostación/Calcinación | 16 |
| 7.2.2. Fundición | 17 |
| 7.2.3. Proceso pirometalúrgico a escala industrial para la recuperación de baterías de litio..... | 18 |
| 7.3. Recuperación hidrometalúrgica | 19 |
| 7.3.1. Lixiviación con ácidos inorgánicos | 20 |

| | |
|--|----|
| 7.3.2. Lixiviación con ácidos orgánicos | 21 |
| 7.3.3. Extracción con disolventes y precipitación | 22 |
| 7.4. Recuperación por biolixiviación | 23 |
| 7.5. El reciclaje directo..... | 24 |
| 8. Discusión sobre tipos de baterías y su recuperación | 26 |
| 8.1. Tipos de baterías y su recuperación | 26 |
| 8.2. Impacto medioambiental del reciclaje de baterías de litio | 30 |
| 8.3. Viabilidad económica del reciclaje de baterías de litio | 31 |
| 8.4. Políticas y medidas de reciclaje..... | 35 |
| 9. Caso de estudio | 38 |
| 9.1. Contemporary Amperex Technology Co., Limited (CATL) | 38 |
| 9.1.1. Perfil de la empresa..... | 38 |
| 9.1.2. Actividad principal..... | 38 |
| 9.1.3. Lo más destacado de la empresa | 39 |
| 10. Conclusiones | 41 |
| 11. Referencias bibliográficas..... | 43 |

ÍNDICE DE TABLAS

| | |
|--|----|
| Tabla 1 Resumen de las condiciones utilizadas en los estudios comparativos de los diferentes medios de lixiviación | 21 |
| Tabla 2 Ventajas y desventajas de tipos de baterías..... | 26 |
| Tabla 3 Ventajas y desventajas de los métodos de reciclaje..... | 29 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 Ranking de los principales países productores de litio a nivel mundial en 2020..... | 3 |
| Figura 2 Tasa de penetración del VE..... | 4 |
| Figura 3 Demanda anual de baterías de iones de litio..... | 5 |
| Figura 4 Baterías de iones de litio disponibles para el reciclaje por región y Baterías de iones de litio disponibles para el reciclaje por sector | 6 |
| Figura 5 Tres tipos diferentes de paquetes de baterías y módulos utilizados actualmente en los vehículos eléctricos | 8 |
| Figura 6 El principio de funcionamiento de la batería de litio..... | 9 |
| Figura 7 Diagrama de flujo del proceso de reciclaje de baterías de litio usadas | 13 |
| Figura 8 Diagrama de flujo del proceso de pretratamiento | 14 |
| Figura 9 Diagrama esquemático de la trituradora modificada..... | 15 |
| Figura 10 Un esquema del mecanismo de la reacción de acoplamiento y del modelo de colapso en el tostado de reducción carbotérmica | 17 |
| Figura 11 Esquema general del tratamiento combinado..... | 20 |
| Figura 12 Cursos de tiempo para la eficiencia de la extracción de Li (a), Cursos de tiempo para la eficacia de la extracción de Co (b), Cursos de tiempo para la concentración de la disolución del Li (c), Cursos de tiempo para la concentración de disolución de Co durante la biolixiviación de LIBs gastadas bajo diferentes densidades de pulpa (cuadrados 1%, círculos | |

| | |
|---|----|
| 2% y triángulos 4%) | 24 |
| Figura 13 Coste por kg de célula reciclada en (a) Estados Unidos de América (b) China (c) Corea del Sur. | 33 |
| Figura 14 Costes de recogida y transporte de baterías de litio usadas | 34 |
| Figura 15 Ingresos generados por kg de células recicladas | 35 |
| Figura 16 El ciclo de reciclaje de las baterías | 39 |

1. Introducción

En la actualidad, hay dos razones principales para el fuerte desarrollo de los vehículos eléctricos en todo el mundo. La primera es que los vehículos de combustible son muy contaminantes para el medio ambiente, el dióxido de carbono, el sulfuro y los óxidos de nitrógeno emitidos por los tubos de escape de los vehículos pueden provocar el efecto invernadero y la formación de lluvia ácida; el monóxido de carbono y las partículas emitidas (PM) por los tubos de escape de los vehículos también pueden causar daños en los sistemas respiratorio y cardiovascular de los seres humanos. El segundo punto es que reducirá la dependencia de los coches del combustible. Según un estudio de China National Petroleum, el aumento de los coches provocará un consumo de petróleo de hasta el 75% entre 2001 y 2025, y si se desarrollan los vehículos eléctricos, habrá una oportunidad de aliviar el consumo de petróleo y también de cambiar el mix energético de la sociedad.

Muchos países desarrollados ya tienen planes para desarrollar vehículos eléctricos. El Congreso de EE.UU. se ha fijado como objetivo a largo plazo, en 20 años, ampliar el mercado de vehículos eléctricos hasta 100 millones en 2030 [1]. La mayoría de los países europeos, por ejemplo, han propuesto calendarios para eliminar progresivamente la venta de coches con combustibles fósiles o para vender sólo vehículos de emisiones cero, siendo el más ambicioso Noruega, que pretende conseguir que todas las nuevas ventas sean de coches eléctricos para 2025. A fecha de mayo de 2020, ningún país ha propuesto aún medidas sobre vehículos eléctricos por vía legislativa, lo que significa que ninguno de estos objetivos es legalmente vinculante, pero Francia y España están avanzando en esta dirección y ya han completado parcialmente el proceso legislativo. Así que los vehículos eléctricos necesitarán más baterías de litio [2][3].

Algunos países en desarrollo también conceden gran importancia al desarrollo de la industria de los vehículos eléctricos. El gobierno chino considera el desarrollo de la industria automovilística de nuevas energías como una importante medida estratégica para promover el ajuste de la estructura económica de China durante el periodo del XII Plan Quinquenal. El Ministerio de Transportes ruso ha publicado un plan para el desarrollo y la popularización de los vehículos eléctricos, con el objetivo de promover el mercado mediante el desarrollo de infraestructuras, exenciones fiscales y otras políticas [4].

2. Objetivos

2.1. Objetivo general

Comprender los métodos de reciclaje de las baterías de litio de los vehículos eléctricos al final de su vida útil, seleccionar la tecnología de reciclaje óptima, establecer normas de reciclaje y mejorar la eficiencia del mismo resolverá el futuro suministro de recursos de litio.

2.2 Objetivos específicos

- Comprender la situación de los recursos de litio
- Introducir el estado actual del proceso de recuperación de los recursos de litio
- Analizar las ventajas y desventajas del proceso de reciclaje, y el impacto que el reciclaje aporta a nuestras vidas
- Dar sugerencias sobre cómo optimizar los métodos de reciclaje y mejorar la eficiencia del mismo

3. Recursos de litio disponibles

Con el rápido crecimiento de la industria de los vehículos eléctricos, la demanda de baterías de litio está aumentando, lo que repercute gravemente en la demanda de materiales específicos de litio y, por tanto, en la seguridad de su suministro. Actualmente, China es el mayor consumidor de litio del mundo, con un 50% del consumo mundial, pero sólo produce el 7% del litio y el 86,5% lo importa del extranjero [5][6]. Como se muestra en la Figura 1:

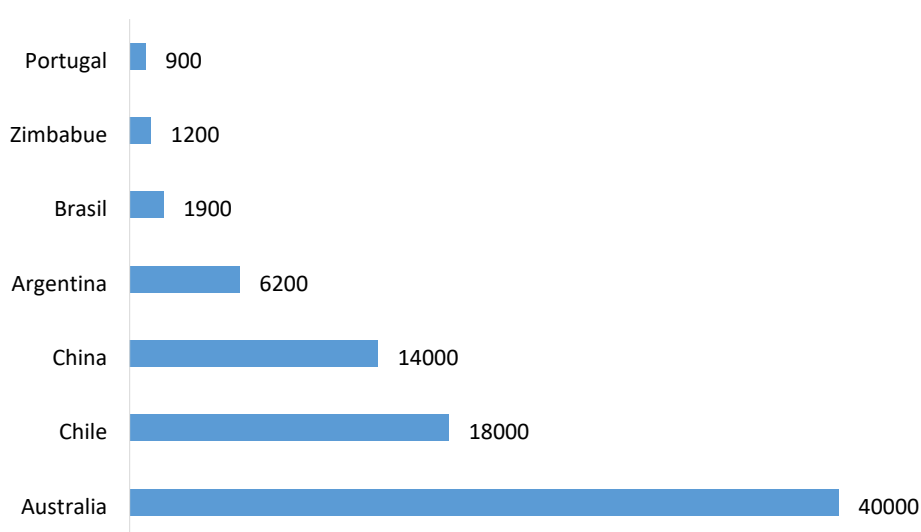


Figura 1 Ranking de los principales países productores de litio a nivel mundial en 2020 (Unidad: tonelada)

Fuente: <https://es.statista.com/estadisticas/600308/paises-lideres-en-la-produccion-de-litio-a-nivel-mundial/>

El país que más litio produjo a nivel mundial en 2020 fue Australia, con una producción de 40.000 toneladas de litio, pero este país sólo tiene la quinta mayor reserva de litio conocida en el mundo. El segundo lugar lo ocupa Chile con 18000 toneladas de producción de litio en 2020. De los tres países que conforman el triángulo del litio - Chile, Bolivia y Argentina-, Argentina este país ha hecho grandes progresos en la explotación de sus vastos recursos naturales a escala comercial, y cuenta con las terceras mayores reservas del metal en el mundo.

4. Necesidad actual y futura de las baterías de litio

El principal banco de inversión del mundo, UBS (United Bank of Switzerland) publicó informes detallados sobre los materiales de las baterías para los clientes de su agencia. A los precios actuales, el litio podría agotarse en 2025. Y a medida que los coches eléctricos empiezan a dominar las carreteras, las acciones de litio podrían ser algunas de las más beneficiadas. UBS predice que los vehículos eléctricos representarán casi la mitad de las ventas de vehículos nuevos hasta 2030, como se muestra en la Figura 2.

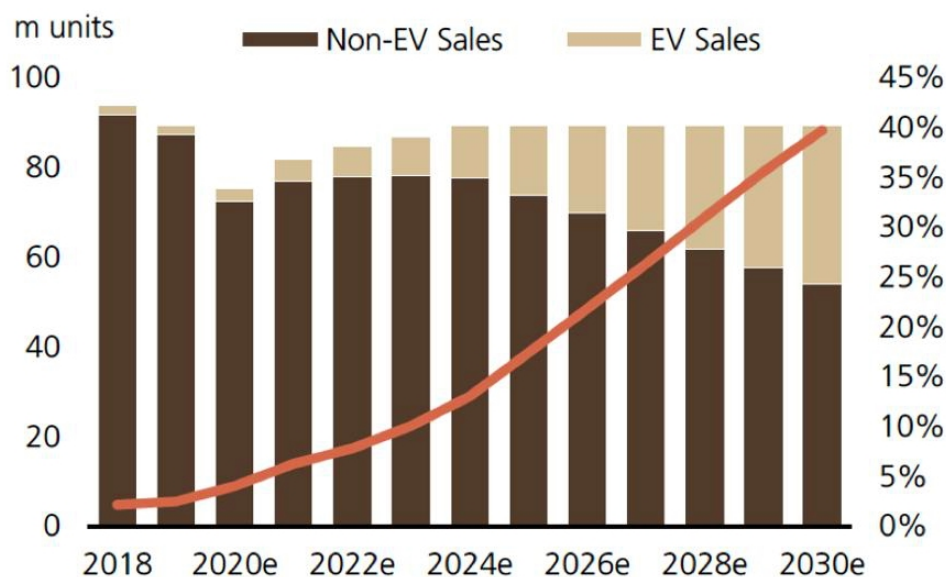


Figura 2 Tasa de penetración del VE (Unidad: millones)

Fuente:UBSe Research.

Nota:Non-EV Sales -- Ventas de vehículos no eléctricos;

EV Sales -- Ventas de vehículos

eléctricos;La curva roja representa las ventas de vehículos eléctricos como porcentaje de las ventas de vehículos no eléctricos;La "e" de "2030e" significa estimación y "e" puede estimar el pasado, el presente y el futuro.

En 2030, los vehículos eléctricos necesitarán 2.700 GWh de baterías de iones de litio al año, como se muestra en la Figura 3:

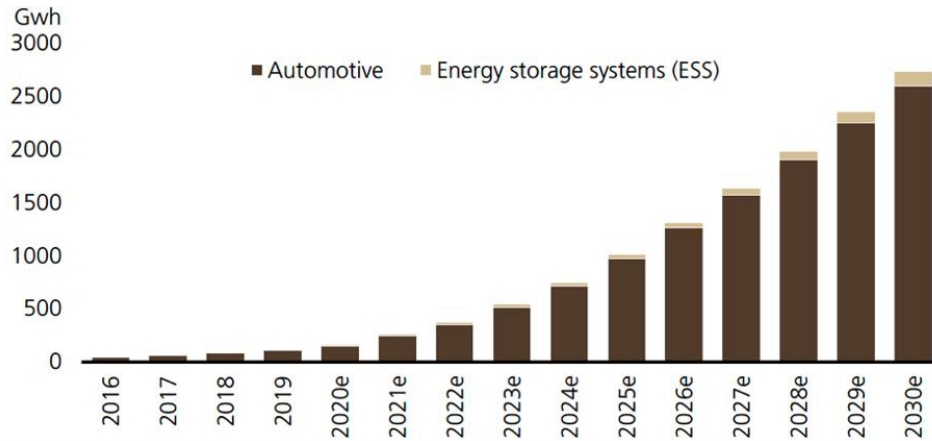


Figura 3 Demanda anual de baterías de iones de litio (Unidad: GWh) Fuente:UBS Research.

Nota:Automotive -- Demanda de baterías para vehículos eléctricos; ESS -- Un dispositivo que convierte la energía eléctrica de los sistemas de alimentación en una forma que puede ser almacenada para convertirla de nuevo en energía eléctrica cuando sea necesario;La "e" de "2030e" significa estimación y "e" puede estimar el pasado, el presente y el futuro.

Las baterías de litio se fabrican a partir de diversos materiales y compuestos, y aunque el litio no es un metal raro, está oculto en la corteza terrestre, lo que significa que se necesitan minas y una operación minera masiva para extraerlas, y esas minas tardan años en explorarse y establecerse. Por lo tanto, algunos investigadores creen que la recuperación de los recursos de litio de las baterías de litio usadas podría ser una fuente importante en el futuro, lo que reduce completamente la necesidad de materia prima de litio.

Una encuesta realizada por la Agencia Sueca de la Energía en 2019 informó de que más del 70% de las baterías de litio recicladas en todo el mundo son ahora recicladas por China y Corea del Sur, muy por encima de la tasa de reciclaje previamente reportada de sólo el 5%.IDTechEx (Una empresa de tecnología y estudios de mercado que proporciona a las empresas estudios de mercado e información comercial relacionada con una variedad de las últimas tecnologías) también indica que para 2040, más del 50% de las baterías de litio usadas del mundo (4,3 millones de toneladas) se reciclarán en China. También se menciona en este informe que, aunque la mayoría de las baterías de litio reciclables provendrán de la electrónica de consumo a principios de la década de 2020, la industria de los vehículos eléctricos dominará e impulsará en gran medida el mercado de reciclaje de baterías de litio a partir de 2025, como se muestra en la Figura 4:

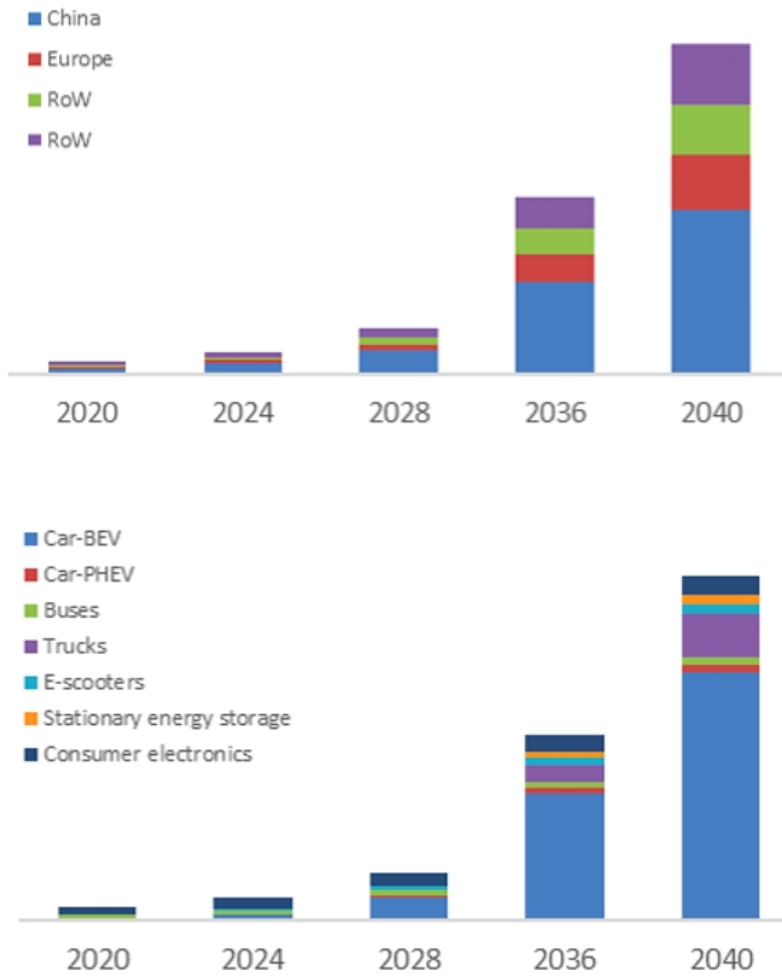


Figura 4 Baterías de iones de litio disponibles para el reciclaje por región y Baterías de iones de litio disponibles para el reciclaje por sector Fuente:IDTechEX

<https://www.idtechex.com/en/research-report/li-ion-battery-recycling-2020-2040/751>

Nota:RoW -- El resto del mundo;Car-BEV -- Los Vehículos eléctricos puros,coches propulsados por uno o varios motores eléctricos que consumen la energía que se almacena en las baterías;Car-PHEV -- Híbridos enchufables,tienen tanto un motor de combustión interna como un motor eléctrico alimentado por batería.

5. Estado del arte

Muchos investigadores presentan diferentes técnicas bibliográficas para mejorar la eficacia del reciclaje, los requisitos energéticos y los efectos medioambientales del proceso de reciclaje.

Horn et al. [64] introdujeron un novedoso proceso de reciclaje centrado en la tecnología de fragmentación electrohidráulica. La parte central del proceso de reciclaje es el tratamiento de fragmentación electrohidráulica que practica la tecnología de ondas de choque. En este método, las baterías de litio usadas se introducen en un medio líquido. La onda de choque se genera mediante una descarga entre tres electrodos y golpea el material de manera uniforme. En el punto de impacto se genera una presión muy alta y el proceso de fragmentación electrohidráulica rompe el material sólo con la onda de choque. Comparado con el corte normal, este método de tratamiento es más eficiente energéticamente y eficaz.

Otro enfoque prometedor propuesto por Tan y Li [65] es la extracción de materiales valiosos de los residuos mediante métodos mecanoquímicos. En este proceso, se proporciona energía mecánica durante el proceso químico para mejorar la tasa de recuperación, disminuir el tamaño de las partículas, aumentar la superficie, descomponer la red cristalina y romper los enlaces.

Kuzuhara y col. [66] realizó pruebas de calcinación en muestras mixtas de cobalto de litio(LCO) para descubrir formas eficaces de recuperar metales valiosos (como el litio y el cobalto) de las baterías de litio usadas. Calcinado a 500-600°C, la recuperación de litio supera el 90% y el carbonato de litio (Li_2CO_3) se encuentra en forma sólida a esta tasa de temperatura, y la pureza del Li_2CO_3 obtenido por este proceso es de aproximadamente el 99%.

6. Tipo de baterías de litio

Los distintos fabricantes de vehículos utilizan diferentes métodos para alimentar sus vehículos, y la figura 5 ofrece un ejemplo que detalla tres paquetes de baterías y módulos diferentes utilizados actualmente en los vehículos eléctricos. Por ejemplo, un paquete de celdas cilíndricas con una tensión de 375 V, un peso de 530 kg, una longitud de 2.830 mm, una anchura de 1.772 mm y una altura de 127 mm; Y un paquete de células cilíndricas contiene 16 módulos, un módulo pesa 25 kg, y cada módulo contiene 444 células, una célula pesa 48,5 g, y el voltaje es de 3,6 V.

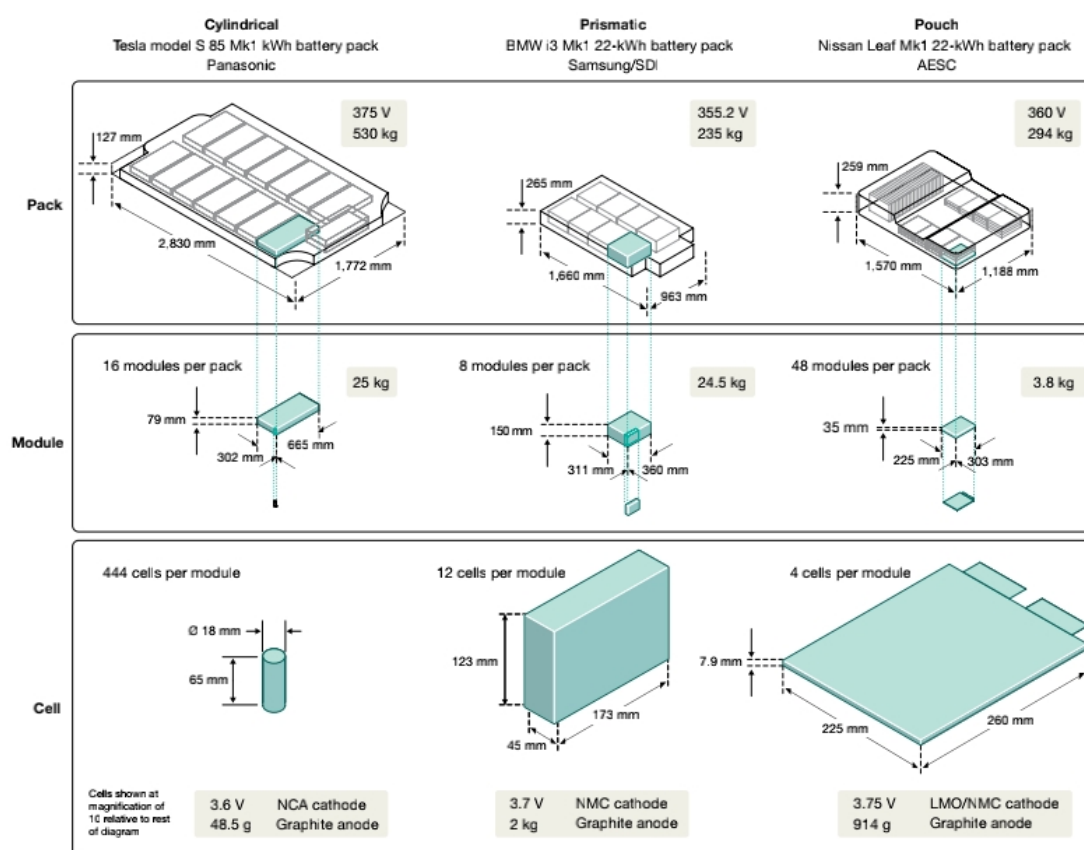


Figura 5 Tres tipos diferentes de paquetes de baterías y módulos utilizados actualmente en los vehículos eléctricos Fuente:Harper, G., Sommerville, R., Kendrick, E. et al.Recycling lithium-ion batteries from electric vehicles.

Los tres diseños examinados son del año modelo 2014, esto se basa en la disponibilidad de información procedente de los desguaces de vehículos, y también porque es más probable que los vehículos más antiguos estén más cerca del final de su vida útil que los coches nuevos de hoy en día [7].

Las células son el componente más pequeño. Pueden ser cilíndricas, prismáticas o en bolsa. La carcasa exterior de las dos primeras es de acero. La carcasa de las pilas de bolsa está hecha de un polímero. Por su ligereza, las pilas de bolsa son las preferidas para los automóviles.

Las células se unen, mecánicamente o por soldadura, en serie y en paralelo con disipadores de calor colocados entre ellas para formar un módulo. A continuación, el módulo se equipa con una electrónica de seguridad (el mencionado módulo de circuito de protección), que impide la sobrecarga o la sobredescarga de las células, así como una banda de compresión y una carcasa de protección. A continuación, los módulos se conectan entre sí y a la electrónica de control para formar un paquete de baterías [8].

6.1. Composición de las baterías de litio

El electrodo negativo de una batería de litio es generalmente un material de carbono y el electrodo positivo es un óxido metálico que contiene litio, por ejemplo LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiFePO_4 , el electrolito es una solución orgánica de sales de litio o un polímero. El principio de funcionamiento de la batería de litio se muestra en la Figura 6, durante la carga, los iones de litio del electrodo positivo se incrustan en el material de carbono del electrodo negativo a través del electrolito, durante la descarga, ocurre lo contrario [9].

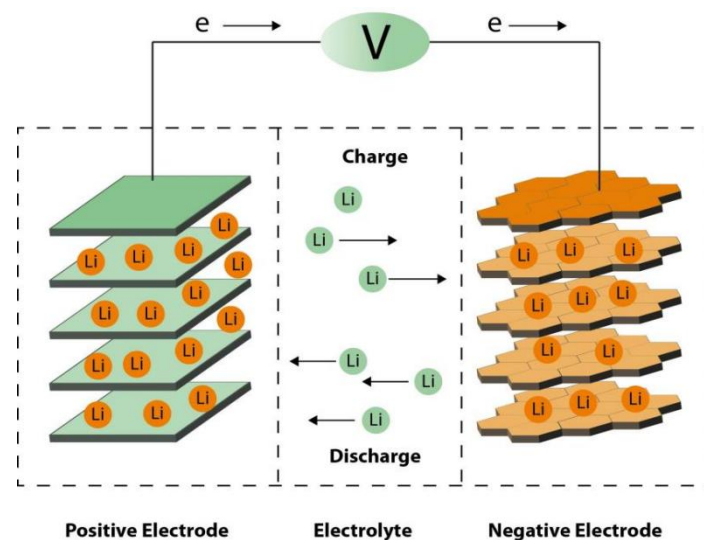
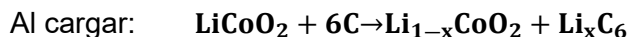
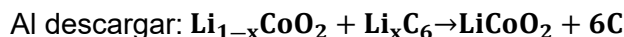


Figura 6 El principio de funcionamiento de la batería de litio Fuente:Elaboración propia

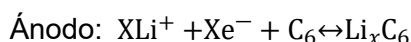
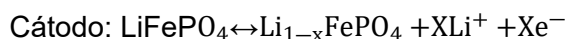
Por ejemplo, la reacción del LiCoO_2 como material catódico para la batería de Li es la siguiente:



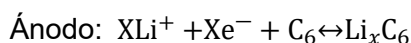
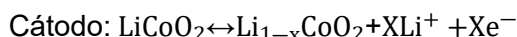
Fuente: <https://doi.org/10.7693/wl20150101>

El material del electrodo positivo no sólo participa en la química de la batería como material de electrodo, sino que también es la principal fuente de iones de litio, lo que tiene el mayor impacto en el aumento de la densidad energética de la batería. Los materiales del electrodo positivo que pueden utilizarse en las baterías para vehículos eléctricos se dividen principalmente en: fosfato de hierro y litio (LFP), óxido de níquel y litio (LNO), manganato de litio (LMO), cobalto de litio (LCO), y manganato de níquel y cobalto de litio (NCM) y ácido de níquel y aluminio (NCA). A continuación se presentan las ecuaciones electroquímicas de tres materiales habituales de los cátodos de las baterías:

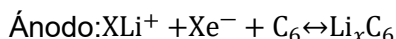
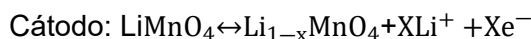
- Ecuación de reacción electroquímica para LFP:



- Ecuación de reacción electroquímica para LCO:



- Ecuación de reacción electroquímica para LMO:



6.1.1. Batería de litio-ácido cobalto

Batería de litio-ácido cobalto, LiCoO_2 , es el tipo más antiguo de baterías de iones de

litio. Se produce desde 1991 [10]. Se utilizó por primera vez en el Tesla Roadster, pero debido a su bajo ciclo de vida y seguridad. Una vez que la batería de litio-cobalto está completamente cargada, todavía queda una gran cantidad de iones de litio en el electrodo positivo. En el estado de sobrecarga, el exceso de iones de litio en el electrodo positivo fluiría hacia el electrodo negativo, por lo tanto, se formaría litio metálico en el electrodo negativo, causando un cortocircuito interno, lo que resulta en la combustión de la batería o incluso la explosión, por lo que no es adecuado para las baterías de energía.

6.1.2. Batería de litio-manganato

El manganato de litio con estructura de espinela [11] fue propuesto por primera vez por AESC, una empresa de baterías. El modelo representativo de la batería de manganato de litio es el Nissan Leaf, que tiene un bajo coste de materia prima, un proceso de producción sencillo, una gran estabilidad térmica, una gran seguridad y un buen rendimiento general [12]. Su desventaja es que la capacidad es relativamente baja y hay elemento de manganeso disuelto durante el ciclo, lo que afecta a la vida útil de la batería [13]. Es adecuada como batería de bajo coste para vehículos eléctricos ligeros.

6.1.3. Batería de litio-hierro-fosfato

La batería de litio-hierro-fosfato es la principal batería de BYD, que tiene un bajo coste, no es tóxica, tiene una alta capacidad teórica y un buen rendimiento en los ciclos [14], y es adecuada para los vehículos híbridos enchufables que requieren cargas y descargas frecuentes.

6.1.4. Batería de litio-níquel-cobalto-manganato

Dado que la proporción de níquel, cobalto y manganeso en la batería puede ajustarse a voluntad, la sustitución del cobalto por el níquel y el manganeso, relativamente baratos, hace que el coste del material sea menor, y el aumento del contenido de níquel puede mejorar la capacidad específica del material y la densidad energética de la batería [15], el BMW X1 PHEV utiliza la batería NCM811. La desventaja es que el uso de litio-níquel-cobalto-manganato y electrolito orgánico, no para resolver fundamentalmente el problema de seguridad, si el cortocircuito de la batería sobre la generación de corriente excesiva, lo que lleva a los riesgos de seguridad. Para los requisitos de alcance de los vehículos eléctricos puros, sus perspectivas son más amplias, es la dirección principal de la batería de potencia actual.

7. Métodos para recuperar las baterías de litio

Debido al complejo ensamblaje de los paquetes de baterías de litio, el reciclaje completo de las mismas suele requerir dos procesos: uno físico y otro químico. Además, todavía hay energía residual en las baterías de litio usadas, que puede provocar un incendio o una explosión durante el proceso de reciclaje, por lo que debe descargarse antes de poder reciclar las baterías de litio usadas [16][17]. Los procesos físicos incluyen el pretratamiento, como el desmontaje, la trituración, el cribado, la separación magnética, el lavado y el pretratamiento térmico, así como los procesos que permiten el reciclaje directo [18]. Los procesos químicos pueden dividirse en pirometalurgia, hidrometalurgia y biolixiviación para recuperar los metales. La Figura 7 ilustra el flujo del proceso de pretratamiento e hidrometalurgia para el reciclaje de baterías de litio usadas, la batería de litio usada completamente descargada se somete primero a un pretratamiento para separar los materiales de cada parte de la batería, el material del electrodo separado se recupera por recuperación hidrometalúrgica, el producto final reciclado puede ser reutilizado.

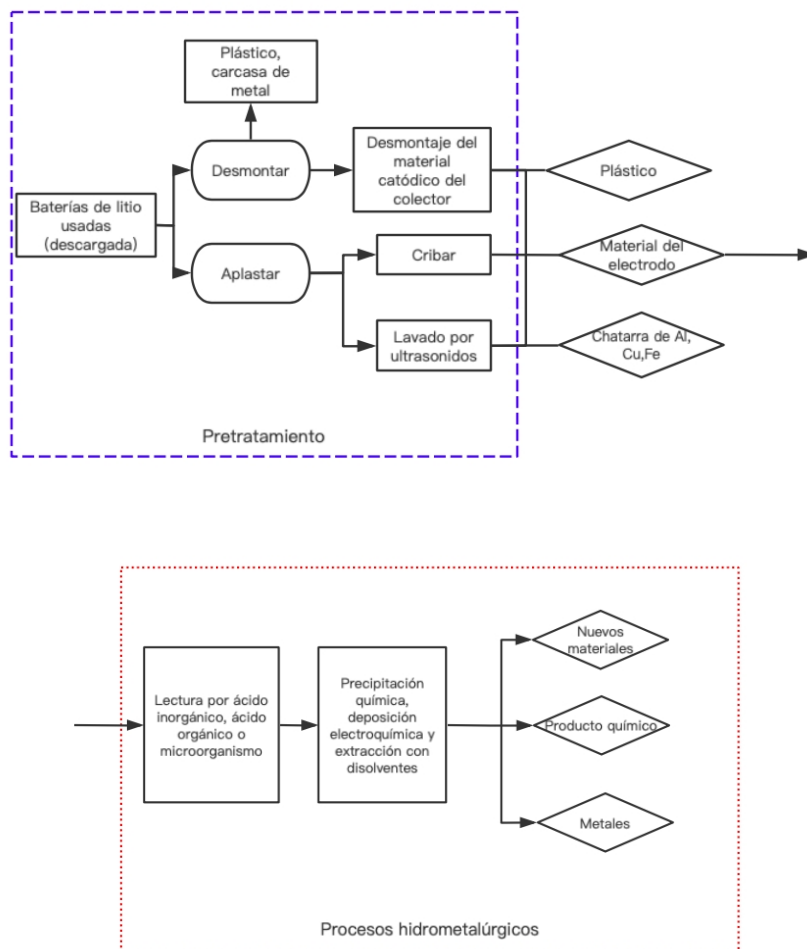


Figura 7 Diagrama de flujo del proceso de reciclaje de baterías de litio usadas Fuente:Elaboración propia

7.1. Pretratamiento

El pretratamiento consiste en separar los componentes y materiales de las baterías de litio usadas según las propiedades físicas de las distintas sustancias, como la forma, la densidad, el magnetismo, etc.

Varios estudios han demostrado las ventajas del pretratamiento en el proceso de reciclaje de las baterías de litio usadas. Por ejemplo, Shin et al. [18] sugirieron que la adición de dos pasos, la trituración y el cribado, al proceso hidrometalúrgico podría mejorar la eficacia de la lixiviación y, por tanto, la recuperación del metal objetivo. Lee et al. [19] utilizaron el pretratamiento térmico y la trituración mecánica para preparar LiCoO_2 a partir de baterías de litio usadas, lo que redujo el coste y mejoró la seguridad de la trituración. Li et al. [20] utilizaron un nuevo proceso, el lavado por ultrasonidos, para recuperar el Co de las baterías de litio usadas. El polvo de las

baterías de litio usadas se tamizó con un tamiz de 12 mm de apertura, y el material de tamaño inferior a 12 mm de apertura se introdujo en una máquina de lavado por ultrasonidos con equipo de agitación y se lavó continuamente a temperatura ambiente con agitación durante quince minutos. El método de Li es superior al de Shin en términos de eficiencia energética porque la energía del limpiador ultrasónico es mucho menor que la utilizada por la trituradora; es más respetuoso con el medio ambiente que el método de pretratamiento térmico de Lee porque produce muy pocas aguas residuales orgánicas y gases tóxicos.

Zhong et al. [21] investigaron un proceso de pretratamiento seguro y limpio para reciclar las baterías de litio usadas, utilizando una trituradora modificada que puede aplastar las baterías de litio usadas sin descargarlas por completo y, a continuación, volatilizar las baterías trituradas a baja temperatura para eliminar las sustancias nocivas que contienen. El diagrama de flujo del pretratamiento se muestra en la Figura 8, en primer lugar, las baterías de litio usadas se trituran en una cámara de transición llena de gas nitrógeno. Tras la trituración, las baterías de litio usadas se volatilizan a baja temperatura para eliminar el electrolito residual y la energía eléctrica. A continuación, el electrolito volatilizado se condensa en un baño de agua y, por último, el volatilizado es absorbido por una solución de absorción compuesta por un 40% de C_2H_6O y un 50% de $CaCl_2$.

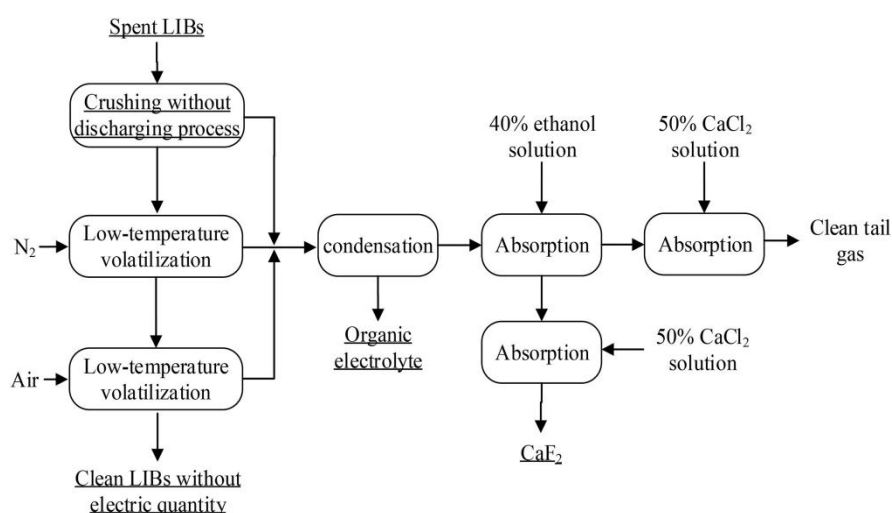


Figura 8 Diagrama de flujo del proceso de pretratamiento Fuente: Pretreatment for the recovery of spent lithium ion batteries: theoretical and practical aspects

<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121439>

Se utiliza la trituradora modificada para aplastar las baterías de litio usadas sin descarga de energía (su diagrama esquemático se muestra en la Figura 9). Es necesario introducir N_2 seco en las cámaras de transición y de trituración antes de iniciar la operación para eliminar el O_2 y el H_2O de la trituradora. La compuerta

superior y la compuerta inferior se utilizan para garantizar la estanqueidad de las cámaras de transición y de trituración. Cuando se introduce la batería de litio usada en el equipo, la compuerta superior se abre y la batería de litio usada cae en la cámara de transición llena de N_2 , luego la compuerta inferior se abre y la batería de litio usada cae en la cámara de trituración para ser aplastada. Además, se colocó una bomba de electrolitos en la parte superior de la trituradora para bombear a tiempo los electrolitos producidos durante la trituración.

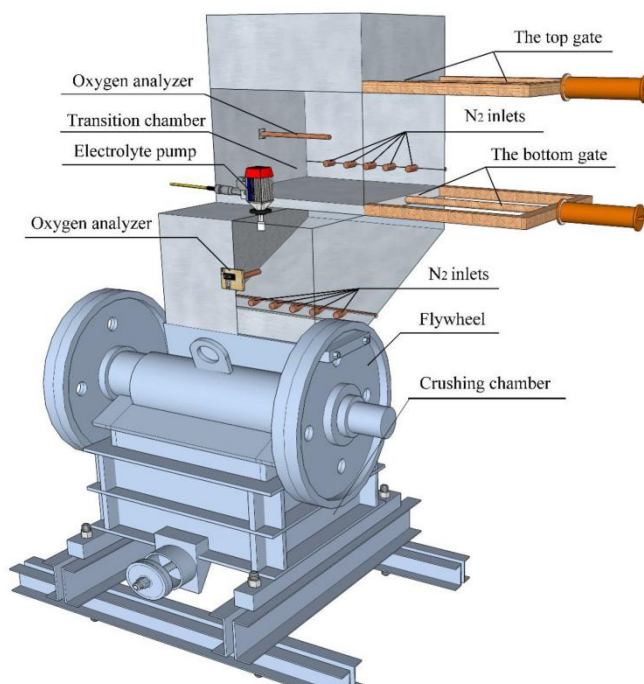


Figura 9 Diagrama esquemático de la trituradora modificada Fuente: Pretreatment for the recovery of spent lithium ion batteries: theoretical and practical aspects <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121439>

En el proceso de trituración de las baterías de litio usadas sin fuego o explosión, la razón puede ser porque la cámara de trituración se llena con una gran cantidad de N_2 puede reducir la tasa de reacción química exotérmica de las baterías de litio usadas trituradas, seguido por el rápido movimiento en la cámara de trituración hace que el calor generado durante el proceso de trituración se disipe rápidamente, y finalmente la rotación de alta velocidad del rotor y el N_2 , el contacto entre el ánodo y el cátodo se reduce constantemente, reduciendo el fenómeno de cortocircuito entre ellos, reduciendo así el calor generado.

Tras la trituración, las baterías de litio usadas se volatilizan a baja temperatura para eliminar el electrolito residual y la energía eléctrica.

El método mejora significativamente la eficiencia del pretratamiento y reduce la contaminación secundaria al triturar las pilas de litio de desecho no descargadas y

recoger el electrolito. A continuación, las pilas trituradas se someten a un proceso de volatilización a baja temperatura para eliminar las sustancias tóxicas que contienen y, tras la volatilización a baja temperatura, los electrolitos orgánicos peligrosos se recuperan mediante absorción por condensación. Esto permite un pretratamiento limpio y eficaz de los residuos de las baterías de iones de litio.

7.2. Recuperación pirometalúrgica

Los metales valiosos se reducen y recuperan en forma de aleaciones mediante la fusión por reducción a alta temperatura. Las opciones pirometalúrgicas extractivas empleadas para reciclar las baterías de iones de litio gastadas son la tostación/calcinación y la fundición [22].

7.2.1. Tostación/Calcinación

El tostado es un proceso exotérmico que engloba reacciones gas-sólido a elevadas temperaturas. El pretratamiento del material de la batería se realiza antes de la torrefacción para obtener el material del cátodo, y la torrefacción por reducción carbotérmica (CTR) se utiliza para procesar el material del cátodo activo recuperado. En este proceso, el material activo positivo se calienta junto con el agente reductor carbono, dejando finalmente un residuo de carbono y una mezcla de aleación/óxido que se refinará posteriormente [23]. Además, la reducción carbotérmica (CTR) promueve la destrucción de los octaedros de oxígeno en las estructuras cristalinas de los óxidos metálicos litificados, promoviendo que se produzca la reducción, como se ilustra en la Fig. 10 [24], cuando el cobalato de litio y el agente reductor carbono se tuestan juntos, se promueve la destrucción de los octaedros de oxígeno en la estructura cristalina del cobalato de litio, se produce una reacción de reducción y el litio y el cobalto elementales se escapan por separado. Al colapsar los octaedros de O, el Li y el Co escapan fácilmente, promoviendo que la reacción siga progresando.

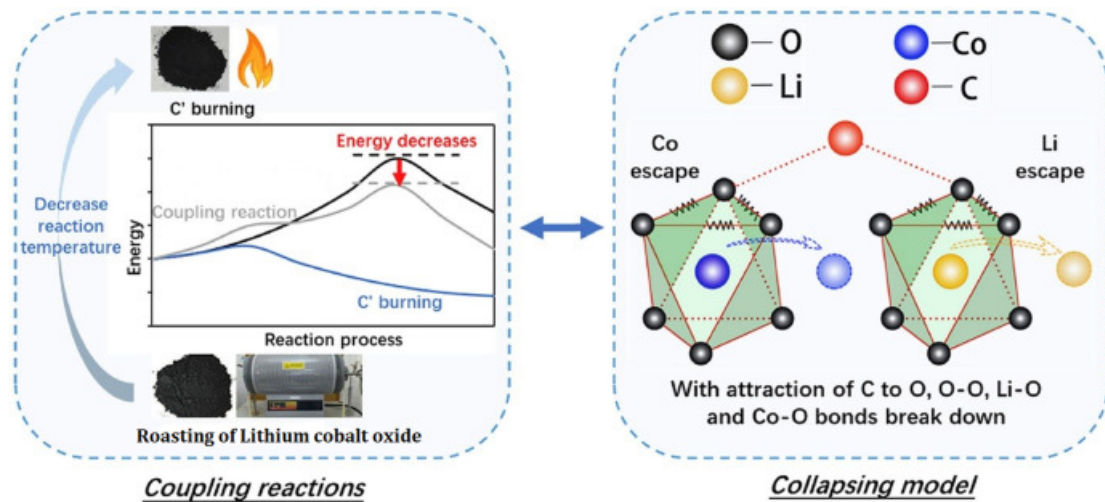
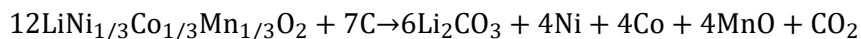


Figura 10 Un esquema del mecanismo de la reacción de acoplamiento y del modelo de colapso en el tostado de reducción carbotérmica Fuente:[24] Coupling reactions and collapsing model in the roasting process of recycling metals from LiCoO₂ batteries

Liu et al. [25] tostaron el material del cátodo de NMC a 650 grados centígrados durante 30 minutos con un 10% de entrada de materia prima en términos de carbono. El producto de tostado obtenido es LiCO₃, MnO, Ni y Co, como se muestra en la ecuación de reacción:



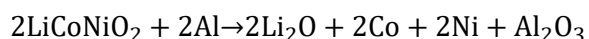
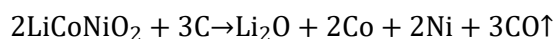
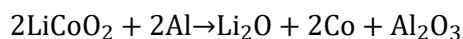
Se utilizó la cristalización evaporativa para recuperar el Li₂CO₃ del lixiviado, mientras que la fracción insoluble se sometió a lixiviación ácida. Las recuperaciones de Ni, Mn y Co fueron del 98,68%, 98,08% y 93,33%, respectivamente.

Li et al. [26] tostaron una mezcla de LiCoO₂ y grafito bajo una atmósfera de nitrógeno durante 30 minutos a 1000° C. El residuo tostado consistía en grafito, Co y LiCO₃ y se sometió a lixiviación con agua. Las recuperaciones de Li, Co y grafito tras la separación magnética fueron del 98,93%, 95,72% y 91,05%, respectivamente.

7.2.2. Fundición

La fundición es otra opción pirometalúrgica eficaz para la recuperación de metales de alto valor a partir de las baterías de litio usadas. En el proceso de fundición, el material de la pila se calienta por encima de su punto de fusión para facilitar la separación de los metales en la fase líquida por reducción y la posterior formación de capas fundidas inmiscibles [27]. En este proceso, las baterías gastadas sin clasificar ni tratar se introducen directamente en un horno de alta temperatura. La fundición se lleva a cabo en dos fases, en primer lugar, el material se calienta a una temperatura más baja para evaporar el electrolito y evitar el estallido, ya que un calentamiento

intensivo provocaría la explosión de la batería debido a la sobrepresión causada por la evaporación repentina del electrolito [28], en segundo paso, el material se calienta a continuación a una temperatura elevada para fundir las alimentaciones [**Error! Reference source not found.**]. El carbono y el Al de las baterías de litio usadas actúan como agentes reductores en este método, y la ecuación de reducción es la siguiente:



Una vez finalizado el proceso de fundición por reducción, los metales de transición se concentran preferentemente en una fase de aleación fundida, reportándose al fondo del horno y entrando en la piscina de metal fundido. Los metales valiosos se recuperan entonces de la aleación mediante procesos hidrometalúrgicos [30][31]. El proceso de fundición se enfrenta al reto de la necesidad intensiva de energía, y es mucho más económico para las baterías con alto contenido de Co y Ni, y no los recientes óxidos de espinela de Mn o LiFePO₄, ya que el Li y el Mn se pierden en la escoria. La fundición por reducción es predominante en las aplicaciones a escala industrial por su sencillez de funcionamiento y su alta productividad [32][33].

7.2.3. Proceso pirometalúrgico a escala industrial para la recuperación de baterías de litio

El tratamiento pirometalúrgico de las baterías usadas de iones de litio es dominante a escala industrial porque es un proceso maduro con un funcionamiento relativamente sencillo y una alta productividad.

El Grupo Umicore ha desarrollado un proceso pirometalúrgico que elimina la necesidad de un costoso tratamiento previo, el único tratamiento necesario es el simple desmontaje del gran paquete de baterías en celdas individuales. A continuación, las células se introducen en el horno de cuba, que se divide en tres zonas de temperatura: zona de precalentamiento, zona de pirólisis del plástico y zona de reducción de la masa fundida. En la zona de precalentamiento, las baterías de litio usadas se calientan a temperaturas inferiores a los 300 grados, liberando el vapor del electrolito para evitar explosiones. La zona de pirólisis de plástico funciona a 700 grados para incinerar el componente plástico de las baterías de litio usadas. En la zona de reducción de la fundición, el material se funde para formar aleaciones con cobre, cobalto, níquel y hierro, mientras que se forma una escoria que contiene litio, aluminio, silicio, calcio y algo de hierro. Está claro que el proceso sólo puede recuperar cobre, cobalto, níquel y algo de hierro de las baterías de litio usadas. A

medida que aumente la producción de vehículos eléctricos, el litio será cada vez más escaso, por lo que este proceso pirometalúrgico tradicional se enfrentará a un enorme riesgo de no ser rentable [34][35].

Glencore utiliza una combinación de procesos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos para reciclar las baterías usadas de litio como materia prima secundaria. Su método de tratamiento consiste en enviar las baterías de litio usadas directamente al convertidor o al horno rotatorio. La temperatura en el baño de metal fundido es de 1300 grados. Los componentes orgánicos se queman y los gases residuales se tratan mediante postcombustión para garantizar que no se liberen dioxinas. El cobalto y las carcasas de acero procedentes del proceso de reciclaje se introducen en el convertidor para su posterior procesamiento [36]. En este proceso, sólo interesa la recuperación de Co, Ni y Cu, las fracciones restantes se consumen en el proceso para proporcionar calor, como agente reductor o como escoria [37]. Inicialmente el proceso no estaba diseñado para la recuperación de baterías de litio, por lo que el litio acababa en la escoria.

El proceso Sony-Sumitomo es una ruta de recuperación pirometalúrgica desarrollada por Sony y Sumitomo Mining Metals Company (SMM). Las baterías de litio usadas sin tratar se introducen en el horno y se calcinan a 1000 grados. Los plásticos, electrolitos y otros componentes inflamables se queman para proporcionar energía para el proceso, mientras que el litio y la orgánica en la formación de la pérdida de hollín, y luego el depurador para eliminar el gas vaporizado en el hollín. Después de la calcinación, la separación magnética puede separar los compuestos metálicos consistentes en aluminio, hierro y cobre, y la parte restante es principalmente material catódico activo y polvo de carbón, que puede recuperar el CoCl_2 después del tratamiento hidrometalúrgico posterior [38]. Los principales productos de este proceso de reciclaje son el CoO [39], y el material catódico LiCoO_2 que puede utilizarse para la regeneración [40].

7.3. Recuperación hidrometalúrgica

La recuperación hidrometalúrgica es el método más dominante para el reciclaje de baterías de litio usadas, ya que más de la mitad de los procesos de reciclaje reportados en el estudio son recuperaciones hidrometalúrgica [41][42]. La hidrometalurgia puede extraer litio de gran pureza, mientras que la pirometalurgia no.

La hidrometalurgia comienza con las etapas de desmontaje, pretratamiento mecánico y separación, seguidas de la lixiviación (por ejemplo, lixiviación ácida, biolixiviación, etc.) y, por último, las etapas de recuperación (por ejemplo, extracción con disolventes, precipitación química, deposición electroquímica, etc.) [43].

El método combinado incluye un pretratamiento mecánico y térmico y un tratamiento hidrometalúrgico. El propósito del pretratamiento térmico es eliminar los compuestos orgánicos, ya que los aglutinantes orgánicos pueden causar problemas en las etapas de lixiviación y separación sólido-líquido. Se cree que la presencia de grafito conduce a una menor extracción de litio debido a la adsorción del mismo [44]. En la figura 11 se muestra un diagrama de flujo general para los métodos combinados, la primera etapa es el desmontaje del material de la batería, seguido de la lixiviación mediante ácidos orgánicos o inorgánicos y por último, las etapas de recuperación de la precipitación química, la extracción con disolventes y la deposición electroquímica, al final se obtiene un nuevo producto.

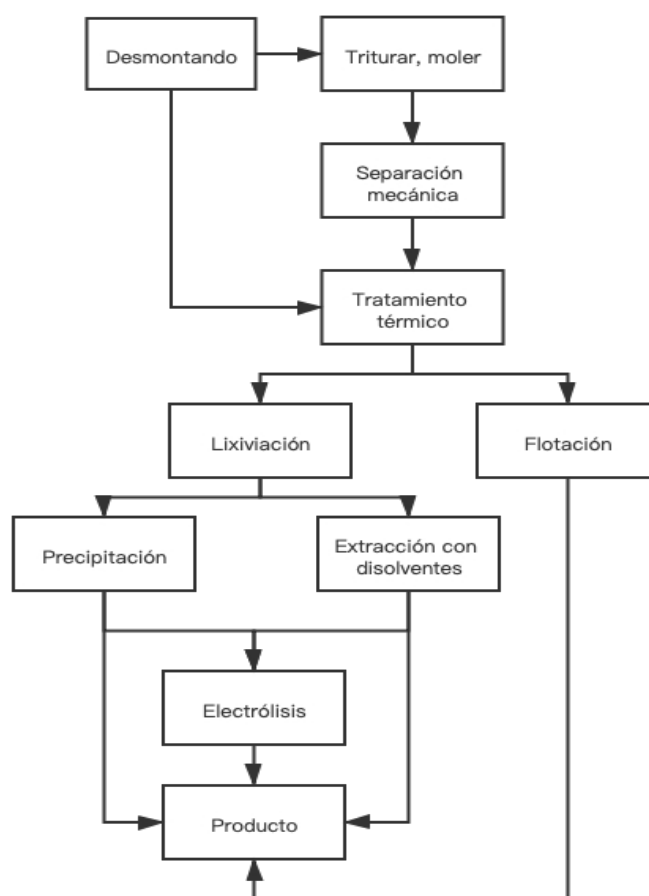
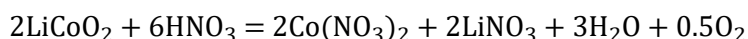
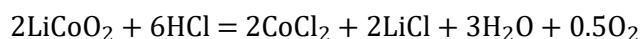
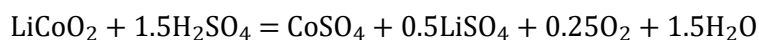


Figura 11 Esquema general del tratamiento combinado Fuente: Adaptado de Hydrometallurgical Processes for Recycling Spent Lithium-Ion Batteries: A Critical Review

7.3.1. Lixiviación con ácidos inorgánicos

La lixiviación ácida de los materiales catódicos puede llevarse a cabo utilizando agentes de lixiviación inorgánicos como HCl , H_2SO_4 , HNO_3 . En comparación con el proceso pirometalúrgico, la lixiviación ácida es capaz de lograr una mayor eficiencia

de recuperación debido a la alta solubilidad de los materiales catódicos en soluciones ácidas. El LiCoO_2 es el material activo más común, las reacciones del material activo con varios ácidos vienen dadas por las siguientes ecuaciones:



La solución de ácido clorhídrico se convirtió en el agente de lixiviación más eficaz para la extracción de litio y cobalto de las baterías de litio usadas. Probablemente debido a la capacidad de los iones cloruro de desestabilizar la formación de una capa superficial [45]. La eficacia de la lixiviación del litio aumenta con el incremento de la relación sólido-líquido. La tabla 1 resume las condiciones óptimas de funcionamiento para la lixiviación de la fracción de material de baterías de iones de litio de desecho con diferentes agentes de lixiviación ácidos.

Tabla 1 Resumen de las condiciones utilizadas en los estudios comparativos de los diferentes medios de lixiviación

Nota: S:L -- Peso del material de la batería (g) / Volumen de lixiviado (L)

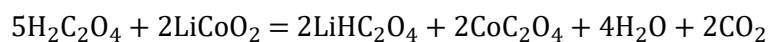
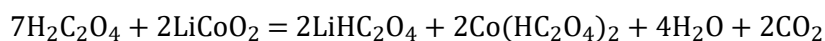
| Agente de lixiviación | Condición de lixiviación | S:L(g/L) | Eficiencia de la lixiviación Co (%) | Eficiencia de la lixiviación Li (%) | Fuente |
|-----------------------|--------------------------|----------|-------------------------------------|-------------------------------------|--------|
| 4M HCl | 70°C+120min | 33/1 | 96.4 | 99.7 | [42] |
| 4M HCl | 80°C+60min | 100/1 | 99 | 99 | [43] |
| 5M HCl | 80°C+60min | 100/1.5 | 84 | / | [44] |

Se han obtenido altas eficiencias de lixiviación para el cobalto y el litio utilizando ácidos inorgánicos, y las eficiencias más altas se han obtenido utilizando ácido clorhídrico en particular. Para aumentar la eficacia de la lixiviación, en algunos estudios también se puede añadir un agente reductor al ácido.

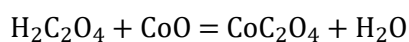
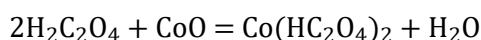
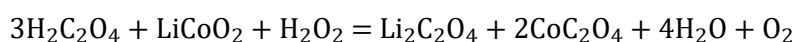
7.3.2. Lixiviación con ácidos orgánicos

Además de los ácidos inorgánicos, una serie de ácidos orgánicos suaves también han atraído una gran atención. Se utilizaron el ácido cítrico y el ácido DL-málico como agentes de lixiviación para lixiviar el Li y el Co del LiCoO_2 con las siguientes

ecuaciones de reacción [46]:



En la lixiviación de ácidos orgánicos se puede añadir normalmente el agente reductor H_2O_2 para reducir Co^{3+} a Co^{2+} con la siguiente ecuación de reacción [47]:



Li et al. [48] informaron de que el uso de ácido cítrico 1,25 M y peróxido de hidrógeno al 1% a 90 C lixiviaba eficazmente la masa negra en 30 minutos. Además de los ácidos orgánicos mencionados anteriormente, existe el ácido oxálico que también puede recuperar el litio y el cobalto del LiCoO_2 porque la lixiviación y la precipitación se producen simultáneamente durante el proceso de lixiviación, en cuyo caso el cobalto puede separarse directamente del litio sin necesidad de una precipitación química adicional o de una extracción con disolventes. Además, como el ácido oxálico es reductor, no se requiere ningún agente reductor adicional.

7.3.3. Extracción con disolventes y precipitación

En la última etapa del proceso hidrometalúrgico, la separación y la recuperación de los metales deben llevarse a cabo mediante la extracción con disolventes, la precipitación química y la deposición electroquímica. La extracción en solución es un proceso de extracción que utiliza un extractor para separar los metales en el lixiviado. En la extracción con disolventes, se han utilizado varios extractores orgánicos, como el ácido bis(2,4,4-trimetilpentilo) fosfínico (Cyanex 272), el ácido di-(2-etilhexilo) fosfórico (D2EHPA), el éster mono-2-etilhexílico del ácido fosfónico (PC-88A) o el derivado de la hidroxí-oxime (Acorga M5640) para separar y recuperar los iones metálicos. Chen et al. [49] utilizaron D2EHPA cargado de Co (Co-D2EHPA) para extraer Mn del licor de lixiviación que contiene Mn, Co y Li. Se extrajo más del 99% de Mn bajo las siguientes condiciones: tiempo de extracción-5 min, pH de equilibrio-3.5, concentración de Co-D2EHPA-15 vol %, y relación O:A de 1:1. La extracción con disolventes tiene algunas ventajas, como un bajo consumo de energía, un buen efecto de separación y unas condiciones operativas sencillas. Sin embargo, los extractores son caros, por lo que aumentarán el coste del tratamiento en la industria del reciclaje.

La precipitación por NaOH se suele utilizar para eliminar impurezas como el Cu, el Al y el Fe del lixiviado antes de la extracción por disolvente del Co y el Ni. El litio suele precipitarse utilizando Na_2CO_3 o CO_2 tras la eliminación del cobalto y el níquel. Zhang et al [50] utilizaron una solución saturada de carbonato de sodio para precipitar el carbonato de litio. Dado que la solubilidad del carbonato de litio en solución acuosa es inversamente proporcional a la temperatura, el proceso de precipitación se llevó a cabo a cerca de 100 °C. Tras la precipitación, se puede recuperar alrededor del 80% del litio. La precipitación química tiene la ventaja de su bajo coste y su bajo consumo energético, pero la mayor dificultad es la separación y recuperación del metal de la solución compleja.

La deposición electroquímica es una forma eficaz de recuperar metales del licor de lixiviación en forma de metal puro o de hidróxido metálico. Myoung et al [51] aplicaron la deposición electroquímica para recuperar el cobalto de los cátodos de cobalto de litio. En este trabajo, el cobalto se recuperó en forma de $\text{Co}(\text{OH})_2$. Dado que los iones de hidróxido pueden formarse cerca del electrodo por la electroreducción del oxígeno disuelto y de los iones de nitrato, lo que conduce a un aumento del pH local de la superficie del sustrato de titanio, el hidróxido de cobalto puede precipitarse sobre el sustrato en condiciones de pH adecuadas. Con la ayuda de la deposición electroquímica, se puede conseguir una alta pureza del metal y altas tasas de recuperación, sin embargo, el consumo de energía en este proceso es significativo.

7.4. Recuperación por biolixiviación

La biolixiviación es en realidad otro tipo de hidrometalurgia, que utiliza los metabolitos excretados por los microorganismos para disolver los materiales de desecho de los electrodos y extraer los metales valiosos. Los procesos biometalúrgicos se han aplicado para recuperar metales de recursos primarios y secundarios. Las ventajas de los métodos biológicos son su bajo coste y sus escasos requisitos operativos [52].

Algunas bacterias y hongos son capaces de biolixiviar los metales de las baterías de iones de litio usadas. Mishra et al. [53] emplearon bacterias quimiolitotróficas y acidófilas *Acidithiobacillus ferrooxidans* para tratar material de cátodo de LiCoO_2 de desecho. Se comprobó que la biolixiviación del cobalto es más rápida que la del litio. Se comprobó que las mayores concentraciones de Fe^{2+} daban lugar a menores tasas de disolución debido a la coprecipitación del Fe^{3+} con los metales del residuo. Una mayor relación sólido-líquido también afecta a la disolución de los metales, y se impide el crecimiento celular debido a la mayor concentración de metales en la muestra. La biolixiviación de LiCoO_2 a pH 2,5 con una relación S-L de 5:1 en presencia de *A. Ferrooxidans*, hierro y azufre conduce a la disolución del 65% de cobalto y el 9% de litio, mientras que sólo el 20% de cobalto y el 5% de litio pueden

ser lixiviados en las mismas condiciones en ausencia de bacterias.

Debido al uso de biomasa viva, el proceso de biolixiviación es más difícil de controlar. Xin et al. [54] compararon el comportamiento de biolixiviación de *Bacillus circulans* a diferentes densidades de pulpa y encontraron que la eficiencia de lixiviación estaba fuertemente influenciada por la densidad de la pulpa. Como se muestra en las figuras 12a-d, se puede observar que a medida que la densidad de la pulpa aumenta del 1% al 4%, la eficiencia de lixiviación del cobalto disminuye del 52% al 10% y la del litio disminuye del 80% al 37%.

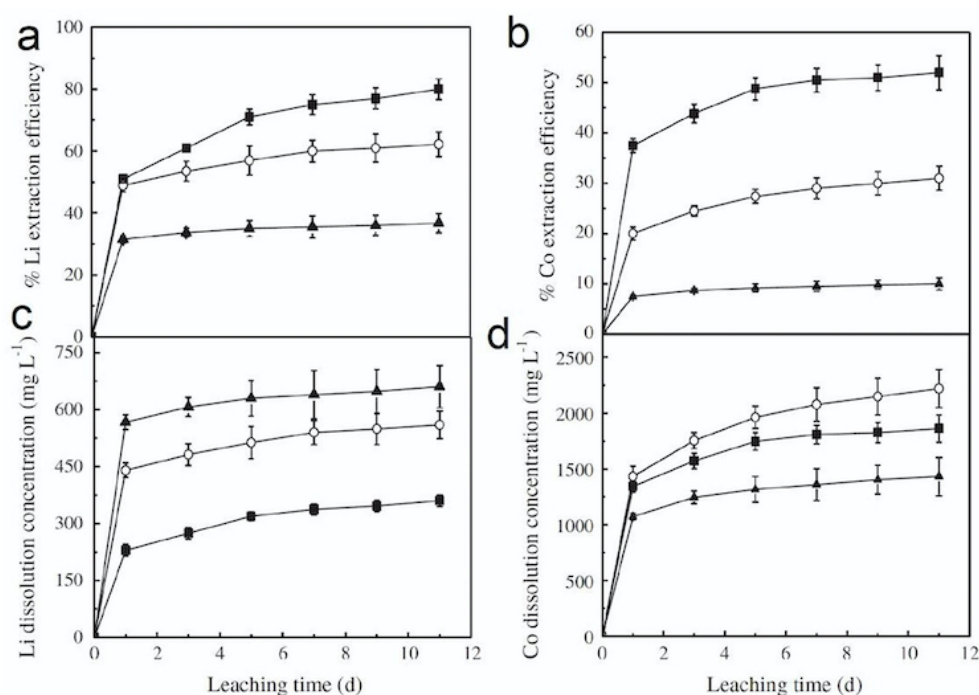


Figura 12 Cursos de tiempo para la eficiencia de la extracción de Li (a), Cursos de tiempo para la eficacia de la extracción de Co (b), Cursos de tiempo para la concentración de la disolución del Li (c), Cursos de tiempo para la concentración de disolución de Co (d) durante la biolixiviación de LIBs gastadas bajo diferentes densidades de pulpa (cuadrados 1%, círculos 2% y triángulos 4%)

Fuente: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.02.059>

En el proceso de biolixiviación, este fenómeno puede ocurrir porque los microorganismos son sensibles a los electrolitos tóxicos de las baterías de litio usadas, ya que la mayor densidad de la pulpa contendrá electrolitos orgánicos tóxicos de LiPF_6 , LiClO_4 y LiBF_4 .

7.5. El reciclaje directo

El proceso de reciclaje directo utiliza principalmente métodos físicos para separar las

baterías, separación magnética, y un tratamiento térmico moderado, evita la descomposición química del material activo. Las ventajas de la recuperación directa son principalmente la simplicidad del proceso, el uso directo del material activo después de la recuperación y la baja contaminación secundaria en comparación con la pirometalurgia y la hidrometalurgia. Sin embargo, en el cátodo hay una mezcla de más de una especie activa, y es menos factible económica y técnicamente separarlas. Por lo tanto, el reciclaje directo requiere un mayor rigor, se basa en una clasificación precisa de la composición del material químico activo. Se garantiza una alta pureza constante y una estructura cristalina original. Este proceso es muy sensible a las variaciones del flujo de entrada. El proceso puede no ser apropiado para responder a la realidad de la química cambiante del cátodo [55]. Los fabricantes de baterías son más propensos a utilizar esta tecnología para recuperar la chatarra de los electrodos cuya química es conocida y actualizada.

OnTo Technology se encuentra en Bend, Oregón, han llevado a cabo el reciclaje a escala de laboratorio de baterías de litio utilizando métodos de reciclaje directo [56]. Los electrodos recogidos tras la descarga de las pilas de litio usadas se colocan en una solución acuosa alcalina, separándose así para obtener el material catódico, que se somete a un tratamiento hidrotérmico o térmico adicional, el material catódico degradado puede regenerarse y utilizarse en nuevas células. La empresa afirma que su proceso de reciclado es económicamente viable y ha empezado a trabajar con un fabricante de vehículos eléctricos estadounidense [57].

8. Discusión sobre tipos de baterías y su recuperación

8.1. Tipos de baterías y su recuperación

En la actualidad, las principales baterías de litio del mercado son las de cobalto de litio, las de manganato de litio, las de fosfato de litio y las ternarias de litio. Para los nuevos vehículos de energía, la noticia más caliente es el incidente de combustión espontánea de Tesla, es el uso de baterías de litio de potencia es baterías de litio ternario, baterías de litio ternario son el mejor rendimiento entre estos, pero su seguridad no es estable. Ahora, en general, creemos que las baterías de litio fosfato de hierro siguen siendo la batería de la corriente principal futuro, así que vamos a comparar las ventajas y desventajas de estas baterías(Tabla 2).

Tabla 2 Ventajas y desventajas de tipos de baterías

Fuente:Elaboración propia

| Tipo de batería | Ventajas | Desventajas | El modelo de la batería |
|---|---|--|-------------------------|
| Batería de litio-ácido cobalto (LiCoO_2) | <ul style="list-style-type: none">● Se produce desde 1991[8].Es el tipo más antiguo de baterías de iones de litio● Estructura estable y alto índice de capacidad | <ul style="list-style-type: none">● Poca seguridad, fácil de cortocircuitar provocando la combustión o incluso la explosión de la batería● Alto coste | Tesla Roadster |

| | | | |
|---|---|--|--------------------|
| <p>Batería de litio-manganato</p> | <ul style="list-style-type: none"> ● Bajo coste de materia prima ● Proceso de producción sencillo ● Gran estabilidad térmica y gran seguridad | <ul style="list-style-type: none"> ● La capacidad es relativamente baja ● Hay elemento de manganeso disuelto durante el ciclo ● Corta vida de la batería | <p>Nissan Leaf</p> |
| <p>Batería de litio-hierro-fosfato</p> | <ul style="list-style-type: none"> ● No es tóxica ● Alto nivel de seguridad ● Alta capacidad teórica ● Buen rendimiento en los ciclos | <ul style="list-style-type: none"> ● En el proceso de preparación del fosfato de hierro y litio, existe la posibilidad de que el óxido de hierro se reduzca a hierro elemental en condiciones de reducida a alta temperatura. El hierro elemental | <p>BYD</p> |

| | | | |
|---|---|--|--------------------|
| | | <p>puede provocar un ligero cortocircuito o en la célula</p> <ul style="list-style-type: none"> ● La densidad de compactación es muy baja, lo que da lugar a una baja densidad energética de las baterías de iones de litio | |
| <p>Batería de litio-níquel-cobalto-manganato</p> | <ul style="list-style-type: none"> ● Alta densidad de energía ● Buen rendimiento a bajas temperaturas | <ul style="list-style-type: none"> ● Alto coste ● Poca resistencia al calor | <p>BWM X1 PHEV</p> |

Como las baterías de fosfato de hierro y litio no contienen elementos metálicos preciosos (como el cobalto, etc.), el coste de las materias primas es bajo, mientras que la fabricación de las baterías ternarias de litio requiere la falta de cobalto, por lo que los costes de fabricación aumentarán. En cuanto a la potencia y la autonomía, las baterías ternarias de litio tienen un rendimiento muy bueno en estos ámbitos. Sin embargo, a diferencia de los teléfonos móviles, ordenadores y otros dispositivos electrónicos, en el proceso de conducción, la seguridad es siempre la primera, más estrictos requisitos de seguridad. En la fabricación de baterías de litio de potencia, no sólo para considerar el costo de fabricación de baterías, sino también la vida de la batería, nadie quiere reemplazar la batería en un corto tiempo, en resumen, el fosfato

de hierro de litio actual es el más adecuado.

Actualmente existen cuatro métodos principales de reciclaje de baterías de litio: Recuperación pirometalúrgica, Recuperación hidrometalúrgica, Recuperación por biolixiviación y El reciclaje directo. Entre ellos, recuperación pirometalúrgica y hidrometalúrgica, los procesos de estos dos métodos de reciclaje están ya muy maduros. Recuperación biolixiviación y reciclaje directo, estos dos procesos de recuperación están todavía en fase de investigación a escala de laboratorio. Estos cuatro métodos de reciclaje tienen diferentes diferencias, y sus ventajas y desventajas específicas se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3 Ventajas y desventajas de los métodos de reciclaje

Fuente: Elaboración propia

| Métodos de reciclaje | Ventaja | Desventaja |
|-------------------------------------|---|---|
| Recuperación pirometalúrgica | <ul style="list-style-type: none"> ● Tecnología muy madura ● Fácil de manejar ● Gran capacidad de producción y alta eficiencia de reciclaje ● Facilita la producción continua a gran escala | <ul style="list-style-type: none"> ● Contaminación grave del aire ● Alto consumo de energía |
| Recuperación | <ul style="list-style-type: none"> ● Alta eficiencia | <ul style="list-style-type: none"> ● Contaminación |

| | | |
|--|---|--|
| hidrometalúrgica | de reciclaje <ul style="list-style-type: none"> ● Se puede extraer litio de alta pureza ● Menos contaminación atmosférica que la pirometalurgia | del agua <ul style="list-style-type: none"> ● Proceso químico complejo ● Las dificultades de la producción en masa ● Alto coste |
| Recuperación por biolixiviación | <ul style="list-style-type: none"> ● Bajo coste ● Baja contaminación ambiental ● Reutilizable | <ul style="list-style-type: none"> ● Tiempo de lixiviación demasiado largo ● Recuperación ineficiente |
| El reciclaje directo | <ul style="list-style-type: none"> ● Proceso sencillo ● Menos contaminación | <ul style="list-style-type: none"> ● Los requisitos de reciclaje son muy estrictos y requieren una selección precisa |

Hay que tener en cuenta la eficacia de la recuperación de metales y la contaminación secundaria del proceso de reciclaje para el medio ambiente. En resumen, recuperación hidrometalúrgica, el proceso tiene una alta tasa de recuperación de metales valiosos y un proceso maduro, por lo que es el proceso principal para el tratamiento de reciclaje de las baterías de litio de potencia en el modo de reciclaje.

8.2. Impacto medioambiental del reciclaje de baterías de litio

Los vehículos eléctricos se consideran de "cero emisiones" en comparación con los que tienen motores de combustión interna. Aunque los vehículos eléctricos no emiten ningún gas durante su uso, las baterías de litio que los alimentan tienen un impacto significativo en el medio ambiente. A medida que el mercado de los vehículos

eléctricos se expande, la demanda y la producción de baterías de litio aumentan gradualmente, lo que da lugar a una serie de problemas medioambientales como el consumo de recursos, la producción de energía y las emisiones de residuos. Del mismo modo, en la fase posterior a la fabricación de baterías de litio, el reciclaje de las baterías de litio usadas tiene un importante impacto en el medio ambiente. Dado que la mayoría de los estudios se han dirigido al proceso de reciclaje y a la recuperación de recursos, existen relativamente pocos estudios sobre el impacto medioambiental del reciclaje, por lo que, con el fin de llamar la atención sobre este ámbito, en esta sección de la revisión se analizará el impacto medioambiental del reciclaje de las baterías de litio usadas.

El reciclaje de las baterías de litio usadas puede reducir la contaminación ambiental y el desperdicio de recursos, ya que las baterías de litio usadas contienen muchos metales pesados (cobre, cobalto, níquel, manganeso) y electrolitos tóxicos. Por lo tanto, es necesario reciclar estas sustancias peligrosas, y un método de reciclaje ideal es el de bajo consumo y cero contaminación. Sin embargo, un mayor número de sustancias recuperadas suele ir acompañado de procesos de reciclaje más largos y sofisticados, junto con un mayor aporte de energía y emisión de residuos. Por lo tanto, también hay que prestar atención a las cargas ambientales impuestas por los propios procesos de reciclaje, incluida la demanda de energía y la emisión de residuos.

Cuando nos centramos en la fuente de energía total del proceso de reciclaje, debemos prestar atención a la energía asociada a los reactivos necesarios para la producción y a la eliminación de los residuos. El reciclaje hidrometalúrgico ha sido considerado como una ruta de ahorro de energía en comparación con el método pirometalúrgico.

También debemos prestar atención a la cantidad de residuos generados durante el proceso de reciclaje. La cantidad puede calcularse mediante un cálculo de ingeniería química basado en las reacciones de lixiviación. Además, se necesitan tratamientos químicos para que los residuos sean aceptables para el vertido. Por ejemplo, en el proceso hidrometalúrgico se necesita una gran cantidad de ácido y algunos otros reactivos auxiliares. Tras la recuperación química, se generará un gran volumen de lodos ácidos residuales. El ácido debe reciclarse o neutralizarse y los metales pesados y las sustancias orgánicas nocivas de los lodos deben eliminarse antes de su vertido. Por lo tanto, la estimación de las emisiones de residuos es crucial para la carga medioambiental del proceso de reciclaje, así como para los beneficios económicos.

En conclusión, el impacto medioambiental del reciclaje de las baterías de litio usadas depende del método de reciclaje, por lo que hay que tener en cuenta la carga sobre el medio ambiente a la hora de diseñar el proceso de reciclaje. Además, se recomienda

diseñar materiales para las baterías que sean fáciles de desmontar y separar, lo que promoverá el reciclaje de las mismas y la protección del medio ambiente.

8.3. Viabilidad económica del reciclaje de baterías de litio

Dado que el reciclaje implica una serie de operaciones, esto incluye la necesidad de recoger los residuos antes de transportarlos a la instalación de tratamiento, el reciclaje no es barato. El objetivo del reciclaje es reducir el impacto medioambiental de los residuos y, en el caso de los materiales de importancia estratégica, garantizar su disponibilidad continua y mitigar la volatilidad de los precios [58]. Sin embargo, para establecer el reciclaje a escala comercial, debe pasar finalmente por ser económicamente viable. Por ello, el propósito de esta sección es debatir conjuntamente sobre la viabilidad económica del reciclaje de las baterías de litio.

La rentabilidad de un proceso viene determinada por dos factores: los costes necesarios y los ingresos generados. Los costes de las operaciones de reciclaje incluyen dos grandes categorías: los costes de recogida y los costes de tratamiento. A continuación se muestra una comparación del coste del tratamiento de reciclaje de diferentes tipos de baterías en Estados Unidos, China y Corea para las tres tecnologías de tratamiento. China tiene los costes de reciclaje más bajos y Estados Unidos los más altos, independientemente de la tecnología de procesamiento y del tipo de batería utilizado. La razón de esta diferencia puede deberse a las diferencias en los costes de mano de obra y de capital en la planta de procesamiento. Además, se considera que el proceso hidrometalúrgico es el que requiere los costes más bajos, a pesar del mayor número de pasos de procesamiento que implica, como se muestra en la Figura 13:

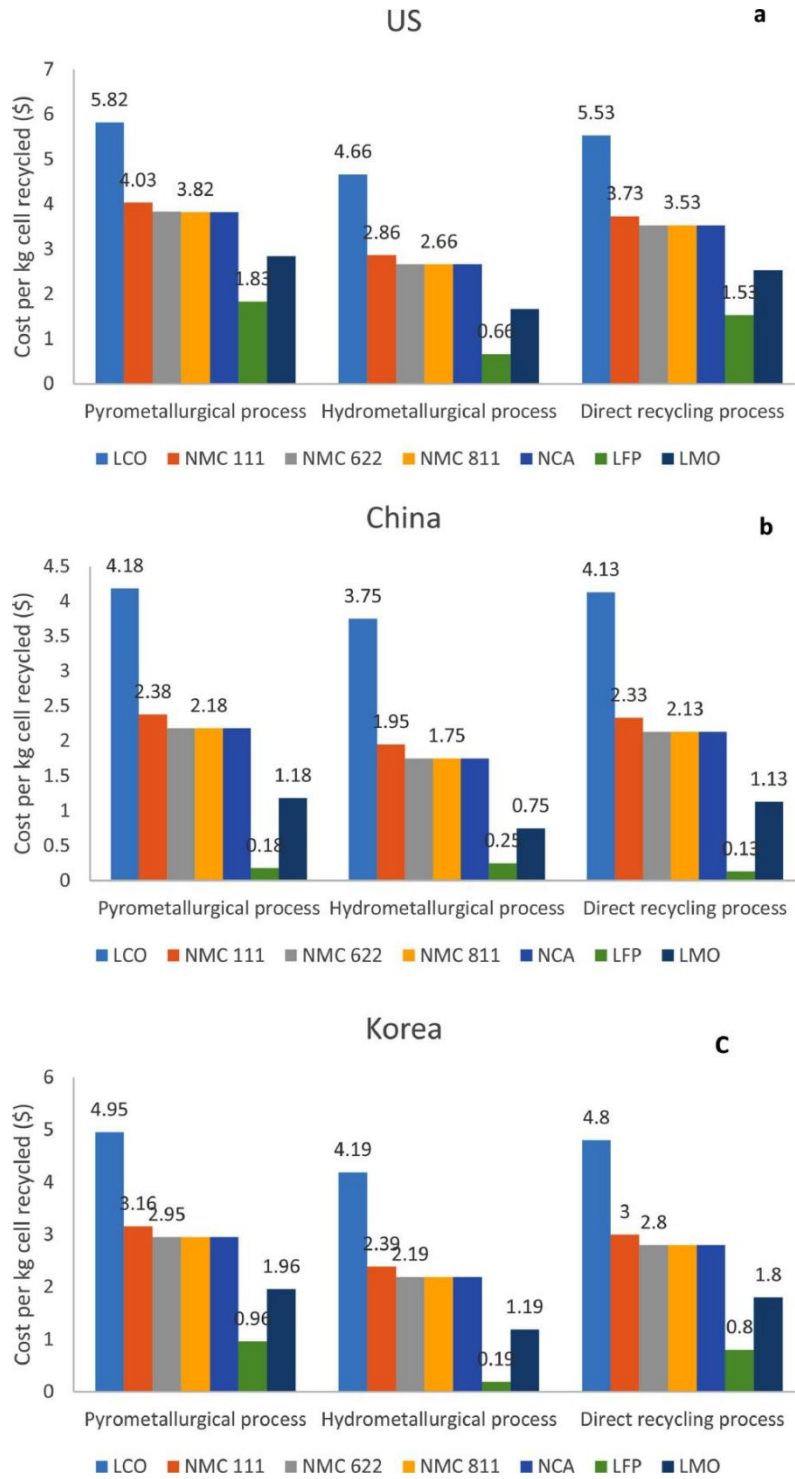


Figura 13 Coste por kg de célula reciclada en (a) Estados Unidos de América (b) China (c) Corea del Sur. Fuente: On the sustainability of lithium ion battery industry – A review and perspective
 Nota: LCO -- LiCoO_2 ; LFP -- LiFePO_4 ; LMO -- LiMn_2O_4 ; NMC -- $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$; NCA -- $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$

La figura 14 muestra el coste del transporte de las baterías usadas desde los puntos de recogida hasta las plantas de procesamiento utilizando camiones pesados de 25 toneladas en Estados Unidos, China y Corea del Sur, con un coste que aumenta con la distancia del transporte. En el gráfico se ve claramente que el coste del transporte en Estados Unidos es mucho más elevado que en China y Corea. La razón principal de esta diferencia es también el coste de la mano de obra, y hay diferencias en los requisitos de transporte de las baterías de litio usadas en los distintos países, lo que también puede dar lugar a diferencias en los costes de transporte.

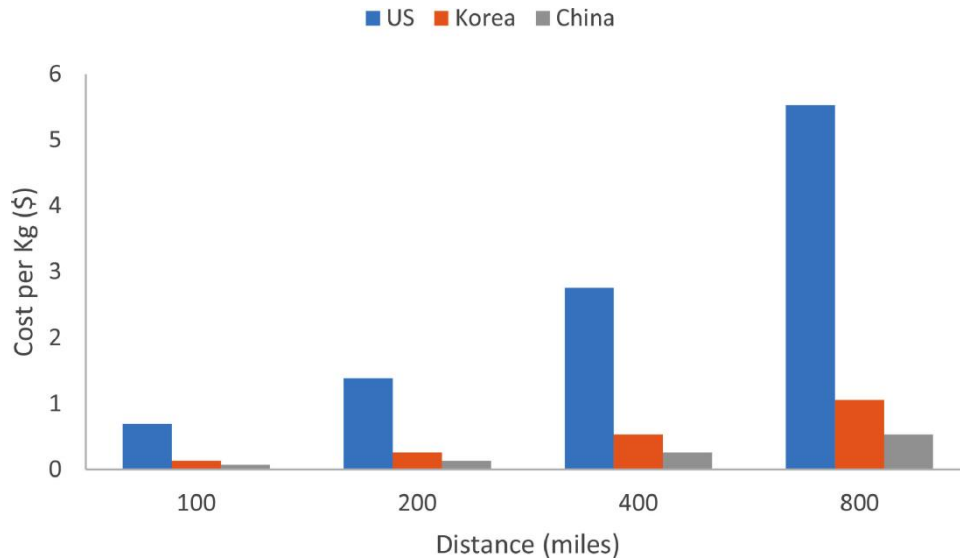


Figura 14 Costes de recogida y transporte de baterías de litio usadas Fuente: On the sustainability of lithium ion battery industry – A review and perspective

La figura 15 compara los ingresos generados por la misma tecnología de tratamiento de reciclaje para baterías con diferentes composiciones químicas. La química LCO ofrece los mayores ingresos, debido al alto precio del cobalto; las químicas de las baterías LFP y LMO producen los menores ingresos, debido a los bajos precios de sus componentes químicos de hierro, fosfato y manganeso. Debido a los constantes cambios y fluctuaciones de los precios de los metales y los costes laborales, estas cifras pueden no representar con exactitud la situación actual. Sin embargo, ayudan a demostrar las diferencias significativas entre países.

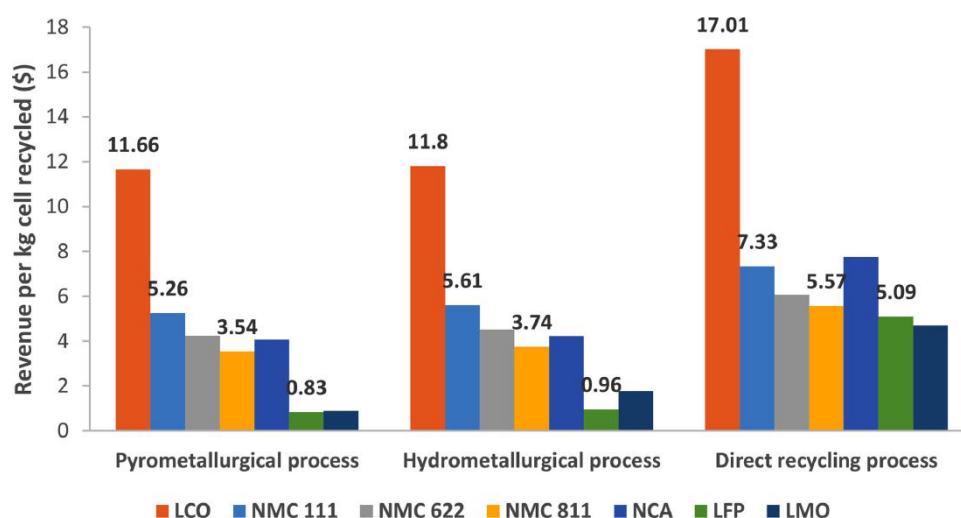


Figura 15 Ingresos generados por kg de células recicladas

Fuente: On the sustainability of lithium ion battery industry – A review and perspective

Nota: LCO -- LiCoO_2 ; LFP -- LiFePO_4 ; LMO -- LiMn_2O_4 ; NMC -- $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$; NCA -- $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$

Si se comparan las figuras 13 y 15, queda claro que la regeneración directa es, con mucho, la tecnología de proceso más económica. En comparación con China y Corea del Sur, el beneficio del reciclaje de baterías de litio usadas en Estados Unidos es mucho menor. Esto indica que la rentabilidad del reciclaje de baterías de litio depende en gran medida de los costes de recogida y transporte, y que los esfuerzos para reducir los costes de recogida y transporte sólo pueden aumentar la rentabilidad.

8.4. Políticas y medidas de reciclaje

Las baterías contienen muchas sustancias nocivas, que pueden tener un impacto negativo en el medio ambiente si no se gestionan adecuadamente tras su eliminación. Debido al rápido desarrollo de la industria de los vehículos eléctricos en los últimos años, el número de residuos de baterías ha ido en aumento, lo que ha

provocado un gran número de problemas de gestión. A nivel mundial, se han desarrollado diversas políticas en varios países para orientar la gestión de los residuos de baterías. En esta sección se analizan las políticas de gestión de los residuos de baterías de EE.UU., la UE, Japón y China y se hace un resumen de las mismas para su posterior mejora.

Estados Unidos concede gran importancia a la protección del medio ambiente y tiene políticas estrictas para la producción, la recogida, el transporte y el almacenamiento de las pilas usadas. Por ejemplo, en 2018, "State of California AB-2407 Recycling: Lithium-ion Vehicle batteries: Advisory group" se propuso reciclar de forma segura y rentable el 90% de las baterías de litio usadas [59][60]. En el mismo año, "State of California AB-2832 Recycling: Lithium-ion Vehicle batteries: Advisory group" se introdujo para ordenar la reutilización o el reciclaje seguro y rentable del 100% de las baterías de iones de litio de desecho [61]. La Asociación Internacional de Baterías de Estados Unidos ha desarrollado un sistema de depósito, cobrando a los consumidores que compran baterías una determinada tasa de manipulación y una tasa de recuperación parcial financiada por el fabricante de baterías, como apoyo financiero para el reciclaje de baterías, mientras que las empresas de reciclaje de baterías venden las materias primas purificadas al fabricante de baterías a un precio acordado, este modelo permite al fabricante de baterías cumplir con las obligaciones de responsabilidad pertinentes, pero también garantizar el beneficio de las empresas de reciclaje.

Desde el 2000, la UE ha publicado algunas políticas para gestionar las baterías usadas, como la "Directiva 2000/53/CE (Directiva sobre vehículos al final de su vida útil)", que señala el reciclaje de las piezas de los vehículos al final de su vida útil [62]. La "Directiva 2006/66/CE relativa a las pilas y acumuladores y a los residuos de baterías y acumuladores", publicada en 2006, establece objetivos mínimos de recogida, objetivos de reciclado y eficiencia de reciclado para diferentes tipos de baterías. La "Directiva 2006/66/CE relativa a las pilas y acumuladores y a los residuos de pilas y acumuladores", publicada en 2006, establece unos objetivos mínimos de recogida, unos objetivos de reciclado y una eficiencia de reciclado para los distintos tipos de pilas, exige la máxima recuperación del contenido metálico de las baterías usadas y establece una responsabilidad ampliada del productor para los fabricantes e importadores de baterías [63]. La política se ha ido perfeccionando y mejorando en el futuro, introduciendo una economía circular en el uso de los recursos, y los Estados miembros de la UE también están obligados a informar sobre las tasas de recogida y reciclaje, que se utilizan para calcular las tasas y eficiencias de los informes.

Desde el 2000, el gobierno japonés ha hecho responsables a los fabricantes del reciclaje de las baterías de NiMH y Li-ion. Las baterías se reciclan y se envían de nuevo al fabricante de baterías para su eliminación, y el gobierno da al fabricante una

subvención correspondiente. Japón concede gran importancia al reciclaje de las baterías de energía, Toyota, Nissan en los nuevos productos de energía en el mercado al mismo tiempo para iniciar el proyecto de utilización y reciclaje de la escalera de la batería. El sistema de reciclaje de la batería para los vehículos de nueva energía debe ser desarrollado de manera oportuna cuando el vehículo se produce, a fin de lograr la conservación de la energía y la protección del medio ambiente y no cargar el entorno de vida.

A principios de 2018, China Tower cooperó con 16 empresas, entre ellas Chongqing Changan, Yinlong y BYD, para llevar a cabo la investigación y el desarrollo del reciclaje de baterías de vehículos de nueva energía y la utilización de baterías de desecho. En el caso de las baterías retiradas de los vehículos de nueva energía, tras su selección y prueba, pueden aplicarse al almacenamiento de energía, a la generación de energía fotovoltaica, a la electricidad doméstica y a otros campos, y posteriormente desecharse para extraer litio, níquel, manganeso y otros metales de las baterías usadas.

9. Caso de estudio

9.1. Contemporary Amperex Technology Co., Limited (CATL)

9.1.1. Perfil de la empresa

Fundada en 2011, CATL es uno de los primeros fabricantes de baterías de energía competitivos a nivel internacional en China, centrándose en la investigación, el desarrollo, la producción y las ventas de sistemas de baterías de energía para vehículos de nueva energía y sistemas de almacenamiento de energía, comprometidos con el suministro de soluciones de primera clase para aplicaciones globales de nueva energía, con tecnologías básicas en el campo de las baterías de energía y de almacenamiento de energía, materiales, células, sistemas de baterías, reciclaje de baterías secundarias. Las tecnologías básicas incluyen la investigación y el desarrollo y las capacidades de fabricación de toda la cadena de la industria en el campo de las baterías de energía y de almacenamiento de energía, tales como materiales, células, sistemas de baterías y reciclaje de baterías.

9.1.2. Actividad principal

La industria de CATL es la del automóvil. Ámbito de negocio principal: desarrollo, producción y venta de baterías de iones de litio, baterías de polímero de litio, pilas de combustible, baterías de potencia, baterías de almacenamiento de energía de gran capacidad, supercondensadores, sistemas de gestión de baterías y paquetes de baterías recargables, sistemas escénicos de almacenamiento de energía, equipos e instrumentos relacionados, y servicio posventa e inversión en la industria de las nuevas energías.

El negocio de materiales de baterías de litio de CATL se apoya principalmente en su filial BRUNP RECYCLING para realizar la utilización gradual, el reciclaje y la recuperación de recursos de las baterías de energía. CATL está construyendo un bucle cerrado de "producción de baterías → uso → uso secundario → reciclaje y recuperación de recursos" (Como se muestra en la Figura 16). En primer lugar, diseñar baterías de larga duración, fáciles de desmontar y de detectar para los vehículos; en segundo lugar, supervisar dinámicamente el rendimiento de las baterías, para después clasificar y reciclar los vehículos al final de su vida útil y las

baterías usadas con un rendimiento decreciente; las baterías con un rendimiento relativamente bueno se utilizan en diversos escenarios, como el almacenamiento de energía y los vehículos logísticos, mientras que las de bajo rendimiento se regeneran y procesan; y, por último, extraer los elementos metálicos de las baterías usadas y seguir procesándolos y convirtiéndolos en baterías.

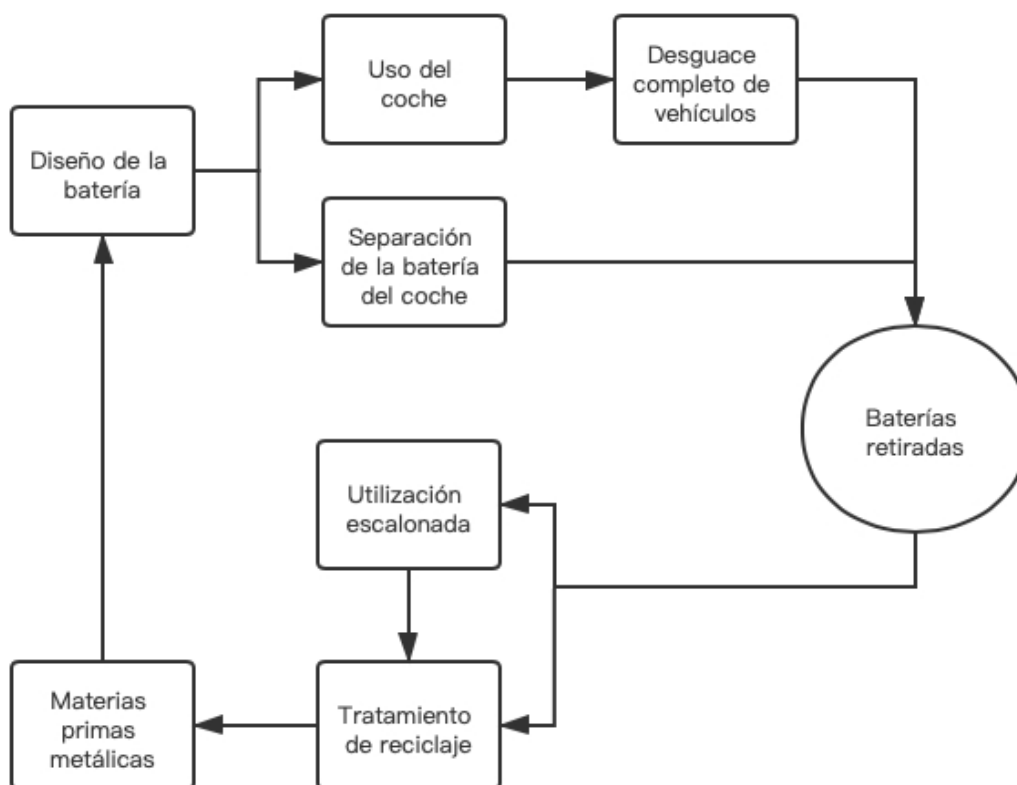


Figura 16 El ciclo de reciclaje de las baterías Fuente:Sitio web oficial de CATL

9.1.3. Lo más destacado de la empresa

9.1.3.1. Ventaja de la marca

CATL se ha ganado la atención y el reconocimiento de las unidades gubernamentales por su innovador modelo de tratamiento de baterías de litio de energía residual, y ha firmado acuerdos estratégicos con los gobiernos de la provincia de Sichuan, la provincia de Guangdong y Shanghai. CATL también ha emprendido la investigación y el desarrollo de dos proyectos especiales para vehículos de nueva energía y redes inteligentes en el XIII Plan Quinquenal. CATL ha establecido un centro de investigación conjunto para la tecnología de energías limpias con la Universidad Jiaotong de Shanghai. CATL ha liderado la creación del

Centro Nacional de Investigación de Tecnología de Almacenamiento de Energía de Química Puntual. Según SNE Research, el uso del sistema de baterías de energía ha sido el primero del mundo durante cuatro años consecutivos.

9.1.3.2. Ventajas de la tecnología

CATL cuenta con la primera tecnología de celdas sin módulos (CTP) del sector, que permite aumentar el volumen de utilización de los paquetes entre un 15% y un 20%, reducir el número de piezas en un 40% y aumentar la eficiencia de la producción en un 50% al simplificar la estructura de los módulos. El sistema líder de alto níquel 811, junto con la primera tecnología de nano-remaches de la industria, proporciona una protección de refuerzo estructural a nivel de la célula, aumentando sustancialmente la densidad de energía y teniendo en cuenta eficazmente los altos estándares de seguridad y fiabilidad. Y partiendo del electrolito, uno de los cuatro materiales principales de las baterías de iones de litio, hemos desarrollado con éxito una variedad de aditivos funcionales, que reducen eficazmente la generación de calor de reacción entre la interfaz sólido-líquido mejorando la genética del electrolito, mejorando significativamente la temperatura de resistencia al calor y la seguridad térmica de la batería. Otra tecnología estrella de CATL es la batería de iones de sodio. Aunque todavía no se dan las condiciones para su comercialización a gran escala, en la presentación se afirmó que se espera que la industria de las baterías de iones de sodio forme una cadena industrial en 2023, y se espera que la tecnología y se mejore aún más. Para la ruta de la tecnología de iones de sodio se afirma y apoya por los departamentos estatales pertinentes para apoyar el desarrollo y la planificación de la industria de baterías de iones de sodio y acelerar el proceso de comercialización.

10. Conclusiones

Ante el agotamiento de las reservas de combustibles fósiles y la contaminación ambiental que provoca su uso, se buscan activamente fuentes alternativas de energía renovable. Las baterías recargables (especialmente las de litio) como sistemas de almacenamiento de energía se han convertido en la dirección de la investigación y el desarrollo futuros. El importante aumento de la producción de vehículos eléctricos dará lugar a un gran número de residuos de baterías de litio en un futuro próximo. Debido a su alto nivel de sustancias tóxicas y a la reducción del consumo de recursos, su reciclaje es un tema en el que debemos centrarnos ahora.

1. Se han desarrollado varios procesos para extraer metales preciosos de las baterías de litio usadas, algunos de los cuales ya se han industrializado. Un proceso de reciclaje ideal es recuperar todos los componentes de las baterías de litio usadas con un bajo consumo y sin contaminación ambiental. Hasta ahora, algunas tecnologías han sido capaces de cumplir con los requisitos anteriores, sin embargo, debido a la diversidad de las baterías de litio, casi todas ellas requieren complejos pasos de procesamiento y costosos reactivos, por lo que se necesitan más esfuerzos en la investigación y desarrollo de tecnologías de reciclaje más robustas.

2. El reciclaje de las baterías de litio puede recuperar eficazmente el coste de las baterías de litio, que tiene una fuerte economía. El núcleo eléctrico en el coste de las baterías de iones de litio de potencia supuso el 36%, si se deduce del beneficio bruto entonces el núcleo supuso hasta el 49%; en las baterías de consumo el coste del núcleo supuso un porcentaje aún mayor. El coste de los materiales catódicos ricos en níquel, cobalto, manganeso y otros elementos metálicos del núcleo supone un 45%. Mediante el reciclaje de las materias primas, los elementos metálicos como el níquel, el cobalto y el manganeso pueden alcanzar una tasa de recuperación superior al 95%, mientras que la tasa de recuperación de los elementos de litio es también superior al 70%, con importantes beneficios económicos.

3. La industria del reciclaje se ha visto fuertemente influenciada por esta política. Sin políticas fuertes de energías renovables y directivas estrictas de gestión del fin de la vida útil de las baterías, la industria no será sostenible. Para aplicar la gestión, hay que formular claramente las políticas, no sólo para reducir el consumo de otros recursos durante el reciclaje y reducir la contaminación ambiental, sino también para evitar las ganancias financieras ilegales de los recicladores. Al mismo tiempo, se pueden incorporar incentivos financieros a las políticas para facilitar el establecimiento de redes de recogida y aumentar las tasas de reciclaje.

En conclusión, el desarrollo sostenible de la industria del reciclaje es un reto y requiere una participación activa y una estrecha cooperación entre los organismos gubernamentales, los fabricantes, los recicladores y los usuarios. Cada departamento tiene una parte diferente de responsabilidad, y para el gobierno, su responsabilidad es principalmente desarrollar, implementar y facilitar la aplicación de las políticas. Los fabricantes y los recicladores son responsables de la parte más importante, la aplicación del enfoque "fabricar-vender-reciclar-reproducir" del gobierno para el reciclaje ecológico de baterías de litio.

11. Referencias bibliográficas

1. Yang, F., Zhang, Y., Xubo, G.E., (2011). Electric vehicle development tendency and characteristics in China, USA and Japan. *Energy Technol. Econ.* 23, 40–44.
2. République française.(2019). LOI n° 2019-1428 du 24 décembre 2019 d'orientation des mobilités [Loi 2019-1428 du 24 décembre 2019 relative à l'orientation du développement dans le domaine des voyages.].[https://www.legifrance.gouv.fr/affichTexte.do?categorieLien=id&cidTexte=](https://www.legifrance.gouv.fr/affichTexte.do?categorieLien=id&cidTexte=JORFTEXT000039666574&dateTexte=)
3. Cámara de Diputados de España.(2019). Proposición de Ley sobre Cambio Climático y Transición Energética [Cambio climático Ley de Cambio Climático y Transición Energética (Proyecto)]. http://www.congreso.es/public_oficiales/L13/CONG/BOCG/B/BOCG-13-B-48-1.PDF.
4. Chen, Q., (2013). Current status and development trend of Russian electric vehicles. *Glob. Sci., Technol. Econ. Outlook* 28, 9–11.
5. Song, J.L., Yan, W.Y., Cao, H.B., Song, Q.B., Ding, H., Lv, Z., Zhang, Y., Sun, Z., (2019). Material flow analysis on critical raw materials of lithium-ion batteries in China. *J. Clean.* 215, 570–581.
6. Qiao,D.H.,Wang,G.S.,Gao,T.M.,Wen,B.J.,Dai,T.,(2020).Potential impact of the end-of-life batteries recycling of electric vehicles on lithium demand in China: 2010–2050, *Science of The Total Environment*, 764,142835.
7. Gavin Harper,Roberto Sommerville,Emma Kendrick,Laura Driscoll,Peter Slater,Rustam Stolkin,Allan Walton,Paul Christensen,Oliver Heidrich,Simon Lambert,Andrew Abbott,Karl Ryder,Linda Gaines & Paul Anderson,(2019).Recycling lithium-ion batteries from electric vehicles, *Nature* 575, 75–86.
8. Alexandru Sonoca and Jack Jeswieta, Vi Kie Soob,(2015).Opportunities to Improve Recycling of Automotive Lithium Ion Batteries.*Procedia CIRP* , 29, 752 – 757.
9. HUANG Xue-Jie,(2014).Electric vehicles and Li-ion batteries. <https://doi.org/10.7693/wl20150101>
10. AnttiVäyrynen,JustinSalminen,(2012).Lithium ion battery production.*The Journal*

of *Chemical Thermodynamics*, 46, 80-85.

11. M.M. Thackeray, W.I.F. David, P.G. Bruce, J.B. Goodenough, (1983). Lithium insertion into manganese spinels. *Materials Research Bulletin*, 18(4), 461-472.
12. Joo-Seong Kim, KyungSu Kim, Woosuk Cho, Weon Ho Shin, Ryoji Kanno, and Jang Wook Choi, (2012). A truncated manganese spinel cathode for excellent power and lifetime in lithium-ion batteries, *Nano Lett.*, 12, 6358–6365.
13. Yongxia Yang, Xiangqi Meng, Hongbin Cao, Xiao Lin, Chenming Liu, Yong Sun, Yi Zhanga and Zhi Sun, (2018). Selective recovery of lithium from spent lithium iron phosphate batteries: a sustainable process, *Green Chemistry*, 20, 3121-3133.
14. CHEN Xiaoxuan, LI Sheng, HU Yonggang, ZHENG Shiyao, CHAI Yunxuan, LI Dongjiang, ZUO Wenhua, ZHANG Zhongru, YANG Yong, (2019). Failure mechanism of $\text{Li}_{1+x}(\text{NCM})_{1-x}\text{O}_2$ layered oxide cathode material during capacity degradation. *Energy Storage Science and Technology*, 8(6), 1003-1016.
15. Xianlai Zeng, Jinhui Li & Narendra Singh, (2014). Recycling of Spent Lithium-Ion Battery: A Critical Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44(10).
16. Dennis Doerffel, Suleiman AbuSharkh, (2006). A critical review of using the Peukert equation for determining the remaining capacity of lead-acid and lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 155(2), 395-400.
17. J. Xu, H.R. Thomas, R.W. Francis, K.R. Lum, J. Wang, B. Liang, (2008). A review of processes and technologies for the recycling of lithium-ion secondary batteries. *Power Sources*, 177, 512-527
18. Shun Myung Shin, Nak Hyung Kim, Jeong Soo Sohn, Dong Hyo Yang, Young Han Kim, (2005). Development of a metal recovery process from Li-ion battery wastes. *Hydrometallurgy*, 79(3–4), 172-181.
19. Churl Kyoung Lee, Kang-In Rhee, (2002). Preparation of LiCoO_2 from spent lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 109(1), 17-21.
20. Jinhui Li, Pixing Shi, Zefeng Wang, Yao Chen, Chein-Chi Chang, (2009). A combined recovery process of metals in spent lithium-ion batteries. *Chemosphere*, 77(8), 1132-1136.
21. Xuehu Zhong, Wei Liu, Junwei Han, Fen Jiao, Wenqing Qin, Tong Liu, (2020). Pretreatment for the recovery of spent lithium ion batteries: theoretical and practical aspects. *Journal of Cleaner Production*, 263, 121439.

22. Brian Makuza, Qinghua Tian, Xueyi Guo, Kinnor Chattopadhyay, Dawei Yua, (2021). Pyrometallurgical options for recycling spent lithium-ion batteries: A comprehensive review. *Journal of Power Sources*, 491.
23. S.K. Haldar, (2018). Mineral Processing. *Miner. Explor Elsevier*, 259-290.
24. Jia Kai Mao, Jia Li, Zhengming Xu, (2018). Coupling reactions and collapsing model in the roasting process of recycling metals from LiCoO_2 batteries. *Journal of Cleaner Production*, 205, 923-929.
25. Pengcheng Liu, Li Xiao, Yiwei Tang, Yifeng Chen, Longgang Ye & Yirong Zhu, (2019). 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*, 136, 1323–1332.
26. Jia Li, Guangxu Wang, Zhenming Xu, (2016). Environmentally-friendly oxygen-free roasting/wet magnetic separation technology for in situ recycling cobalt, lithium carbonate, and graphite from spent LiCoO_2 /graphite lithium batteries. *J. Hazard Mater.*, 302, 97-104.
27. Milton E. Wadsworth, Jan D. Miller., (1979). Hydrometallurgical Processes. *Rate Processes of Extractive Metallurgy*, 133-244.
28. M. Chen, X. Ma, B. Chen, R. Arsenault, P. Karlson, N. Simon, et al., (2019). Recycling end-of-life electric vehicle lithium-ion batteries. *Joule*, 3, 2622-2646.
29. Daniel c/o Umicore Cheret, Sven Santén, Battery recycling, EUROPEAN PATENT SPECIFICATION, EP1589121B1, 2008-12-31, <https://data.epo.org/gpi/EP1589121B1> .
30. Liu Yun, Duy Linh, Li Shui, Xiongbin Peng, Akhil Garg, My Loan Phung, Saeed Asghari, Jayne Sandoval, (2018). Metallurgical and mechanical methods for recycling of lithium-ion battery pack for electric vehicles. *Resour. Conserv. Recycl.*, 136, 198-208.
31. Linda Gaines, (2014). The future of automotive lithium-ion battery recycling: charting a sustainable course. *Sustain Mater Technol*, 1-2, 2-7.
32. Xiaoxiao Zhang, Li Li, Ersha Fan, Qing Xue, Yifan Bian, Feng Wu and Renjie Chen, (2018). Toward sustainable and systematic recycling of spent rechargeable batteries. *Chem. Soc. Rev.*, 47, 7239-7302.
33. Mengyuan Chen, Zhangfeng Zheng, Qiang Wang, et., (2019). Closed loop recycling of electric vehicle batteries to enable ultra-high quality cathode powder. *Sci. Rep.*, 9, 1-9.

34. R.C. Massé, E. Uchaker, G. Cao,(2015).Beyond Li-ion: electrode materials for sodium- and magnesium-ion batteries.*Science China Materials*,58,715-766.
35. B. Huang, J. Yang, Y. Li, S. Xiao, Q. Chen,(2018).Carbon encapsulated Sn-Co alloy: A stabilized tin-based material for sodium storage.*Mater. Lett.*,210,321-324.
36. Díaz, José Castro.(2015).*Environmentally Sound Management of End-Of-Life Batteries from Electric-Drive Vehicles in North America*.<http://www3.cec.org/islandora/en/item/11637-environmentally-sound-management-end-life-batteries-from-electric-drive-vehicles-en.pdf>
37. T.Georgi-Maschler,B.Friedrich,R.Weyhe,H.Heegn,M.Rutz,(2012).Development of a recycling process for Li-ion batteries.*J. Power Sources*,207,173-182.
38. Rumbu R.,(2019).*Extractive Metallurgy of Lithium-Lithium-Ion Cells Recycling*. 138-144.
39. Liang An,(2019).*Recycling of Spent Lithium-Ion Batteries: Processing Methods and Environmental Impacts*.Springer International Publishing,Cham, 57-83.
40. Omar Velázquez-Martínez,Johanna Valio,Annukka Santasalo-Aarnio,Markus Reuter and Rodrigo Serna-Guerrero,(2019).A critical review of lithium-ion battery recycling processes from a circular economy perspective.*Batteries*, 5(4),5-7.
41. X. Zeng, J. Li, N. Singh,(2014).Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.,44,1129-1165.
42. Alexandre Chagnes , Jolanta Swiatowska.(2015).*Lithium Process Chemistry:Resources, Extraction, Batteries and Recycling*.Chapter 7 - Lithium Batteries Recycling, 233-267.
43. Joulie M, Laucournet R, Billy E.,(2014).Hydrometallurgical process for the recovery of high value metals from spent lithium nickel cobalt aluminum oxide based lithium-ion batteries. *J Power Sources*,247,551-555.
44. Tsai SL, Lee CH, Chen MJ.(2007).Chapter 6 - Treatment and recycling of scrap lithium battery.*New research on hazardous materials*, 209-224.
45. Zhang P,Yokohama T,Itabashi O,Suzuku TM, Inoue K.,(1998).Hydrometallurgical process for recovery of metal value from spent lithium-ion secondary batteries. *Hydrometallurgy*,47,259.
46. Sakultung S,Pruksathorn K,Hunsom M.(2007).Simultaneous recovery of valuable metals from spent mobile phone battery by an acid leaching process.*Korean J Chem Eng*,24(2),272-277.

47. Zeng X, Li J, Singh N.,(2014).Recycling of spent lithium-ion battery: a critical review. *Crit Rev Environ Sci Technol*,1129-1165.
48. Li L, Wu F, Chen R, Chen S, Wu B.,(2010).Recovery of cobalt and lithium from spent lithium ion batteries using organic citric acid as leachant.*J Hazard Mater*,176,288-293.
49. X. Chen, Y. Chen, T. Zhou, D. Liu, H. Hu, S. Fan,(2015).Hydrometallurgical recovery of metal values from sulfuric acid leaching liquor of spent lithium-ion batteries.*Waste Manag.*,38,349-356.
50. P. Zhang, T. Yokoyama, O. Itabashi, T.M. Suzuki, K. Inoue,(1998).Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent lithium-ion secondary batteries.*Hydrometallurgy*,47,259-271.
51. J. Myoung, Y. Jung, J. Lee, Y. Tak,(2002).Cobalt oxide preparation from waste LiCO_2 by electrochemical–hydrothermal method.*J. Power Sources*,112,639-642.
52. Xu J, Thomas HR, Francis RW, Lum KL, Wang J, Liang B.,(2008).A review of processes and technologies for the recycling of lithium- ion secondary batteries. *J Power Sources*,177,512-527.
53. D. Mishra, D.-J. Kim, D.E. Ralph, J.-G. Ahn, Y.-H. Rhee,(2008).Bioleaching of metals from spent lithium ion secondary batteries using *Acidithiobacillus ferrooxidans*.*Waste Manag.*,28,333-338.
54. Z. Niu, Y. Zou, B. Xin, S. Chen, C. Liu, Y. Li,(2014).Process controls for improving bioleaching performance of both Li and Co from spent lithium ion batteries at high pulp density and its thermodynamics and kinetics exploration.*Chemosphere*,109,92-98.
55. Rebecca E. Ciez & J. F. Whitacre,(2019).Examining different recycling processes for lithium-ion batteries.*Nat. Sustainability*,2,148-156.
56. Lu Yao, Haisen Yao,Guoxi Xi and Yong Fenga,(2016).Recycling and synthesis of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ from waste lithium-ionbatteries using d,l-malic acid.*RSC Adv.*,6,17947-17954.
57. Steven E Sloop,James E Trevey,Linda Gaines,Michael M. Lerner and W Xu,(2018).Advances in direct recycling of lithium-ion electrode materials.*ECS Trans.*,85,397-403.
58. Ahma Mayyas,Darlene Steward,Margaret Mann,(2019).The case for recycling: overview and challenges in the material supply chain for automotive li-ion batteries.*Sustain. Mater. Technol.*,17,1-13.

59. L Gaines, K Richa, J. Spangenberg,(2018).Key issues for Li-ion battery recycling.*MRS Energy Sustain.*,5,1-14.
60. California legislature. AB 2407- Recycling: lithium-ion vehicle batteries: advisory group. 2407. 2018.
61. State of California. AB 2832- Recycling: lithium-ion vehicle batteries: advisory group. 2832. 2018.
62. Directive 2000/53/EC of the European Parliament and of the Council of 18 September 2000 on end-of-life vehicles Off. J. Eur. (2010), pp. 698-715, 10.1017/cbo9780511610851.046L269.
63. Directive 2006/66/EC of the European Parliament and of the Council of 6 September 2006 on batteries and accumulators and waste batteries and accumulators and repealing Directive 91/157/EEC Off. J. Eur. Union (2006), pp. 1-14,12.12.2013, L 266.
64. J. Z. D. Horn,R. Stauber, and O. Gutfleisch,(2021).New efficient Recycling Process for Li-ion Batteries. <http://mediatum.ub.tum.de/1462984>
65. Q. Tan,J. Li,(2015).Recycling metals from wastes:a novel application of mechanochemistry.*Environmental science & technology*,49(10),5849-5861.
66. S. Kuzuhara, M. Ota, F. Tsugita, R. Kasuya,(2020).Recovering Lithium from the Gathode Active Material in Lithium-Ion Batteries via Thermal Decomposition.*Materials*,10(4),433.

