

Die Rolle der UV-Vis- und ICP-OES-Spektroskopie bei Verfahren für das Recycling von Lithium-Ionen-Batterien

Unterstützung eines einstufigen hydrometallurgischen Recycling-Verfahrens zur Auslaugung von Metallen aus Kathodenmaterialien



Autoren

Huifan Li und
Professor Wei Tang Center
for High-Entropy Energy and
Systems, Beijing Institute of
Nanoenergy and Nanosystems,
Chinese Academy of Sciences

Jianhua Song und
Wesam Alwan
Agilent Technologies, Inc.

Zusammenfassung

Die steigende Nachfrage nach Lithium-Ionen-Batterien (LIB) zeigt den Bedarf an nachhaltigen Recyclinglösungen. Diese Studie untersucht einen einstufigen hydrometallurgischen Prozess unter Einsatz der Kontakt-Elektro-Katalyse-Technologie (Contact-Electro-Catalysis, CEC), die Vorbehandlung und Auslaugung zur Rückgewinnung wichtiger Metalle wie Li, Co, Ni und Mn umfasst. Dieser umweltfreundliche Ansatz verwendet ein Verfahren zur ultraschallunterstützten Auslaugung mit SiO_2 als recycelbarem Katalysator, der die Metallauflösung durch Elektronentransfer unterstützt.

Die UV-Vis-Spektroskopie und die optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) spielen eine wichtige Rolle bei der Optimierung und Überwachung des Prozesses. UV-Vis ermöglicht die Nachverfolgung der Radikalaktivität und Metallauflösung in Echtzeit, während die ICP-OES eine präzise Quantifizierung der Metallrückgewinnung und der Verunreinigungsgehalte sicherstellt. Die Ergebnisse bestätigen, dass das CEC-gestützte Recycling hohe Metallrückgewinnungsquoten aus verbrauchten Kathodenmaterialien ermöglicht und somit eine kostengünstige und nachhaltige Alternative gegenüber konventionellen Methoden bietet.

Einführung

Lithium-Ionen-Batterien versorgen tragbare elektronische Geräte seit Jahrzehnten mit Strom. Die steigende Nachfrage durch die Elektrofahrzeug- und Energiespeicherindustrie hat jedoch zu Bedenken geführt, wie die steigenden Mengen von Batterien, die das Ende ihrer Nutzungsdauer erreicht haben, bewältigt werden können. Während die Entsorgung von LIB im Hinblick auf die Umwelt erhebliche Herausforderungen mit sich bringt, bietet sie auch Möglichkeiten zur Rückgewinnung wertvoller Materialien, was den Weg zu nachhaltigeren Praktiken bereiten kann.

LIB-Hersteller sind auf eine stetige Versorgung mit kritischen Elementen wie Lithium (Li), Kobalt (Co), Nickel (Ni) und Mangan (Mn) für den Einsatz in Batteriekomponenten wie beispielsweise Kathoden angewiesen. Das Recycling verbrauchter LIB und die Rückgewinnung von Metallen tragen dazu bei, die wachsende Nachfrage nach diesen Ressourcen zu decken.

Herkömmliche Methoden für das Recycling verbrauchter LIB durch mehrstufige hydrometallurgische oder pyrometallurgische Verfahren sind teuer, energieintensiv und umweltschädlich.^{1,2} Es wurde eine nachhaltigere und kostengünstigere hydrometallurgische Recyclingmethode entwickelt, die den konventionellen mehrstufigen Ansatz durch ein einstufiges Verfahren vereinfacht, in das die Vorbehandlungs- und Auslaugungsphase integriert sind. Diese Methode verwendet die sogenannte Kontakt-Elektro-Katalyse-Technologie (Contact-Electro-Catalysis, CEC), einen umweltfreundlichen Katalyseprozess, der mit einem Verfahren zur ultraschallgestützten Auslaugung mit Siliziumdioxid (SiO_2) als recycelbarem Katalysator arbeitet.^{3,4} CEC-Prozesse nutzen den Elektronentransfer während der Fest-Flüssig-Kontaktelektrisierung, um freie Radikale zur Katalyse chemischer Reaktionen zu erzeugen.

Analytische Methoden wie die UV-Vis-Spektroskopie und ICP-OES liefern wertvolle Daten, die verwendet werden können, um die Effizienz des CEC-Prozesses zu optimieren und zu überwachen. Diese Methoden sind für die Messung der Erzeugung von Radikalen, Überwachung der Metallauflösung, Beurteilung der Prozessleistung und Überprüfung der Reinheit von zurückgewonnenen Materialien von grundlegender Bedeutung.

Der CEC-Recyclingprozess

Der CEC-Recyclingprozess beinhaltet zunächst die Trennung der Hauptkomponenten von verbrauchten LIB. Metalle wie Lithiumkobalt (III)-Oxid (LCO) oder Lithium-Nickel-Mangan-Kobaltoxide (NCM) können aus Kathodenmaterialien ausgelaut werden. Wie in Abbildung 1 gezeigt, wird das Kathodenmaterial mit organischen Säuren wie Äpfelsäure ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$) oder Zitronensäure ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) gemischt. Anschließend wird ein SiO_2 -Katalysator zugegeben und für eine Reaktionszeit von 6 Stunden Ultraschall angewendet.^{3,4} Die UV-Vis-Spektroskopie ist eine ideale Technik für die Überwachung von CEC-generierten Radikalen und die Optimierung der Auslaugungsbedingungen. Die extrahierten Metalle werden dann mit Präzipitationsmethoden oder per Sol-Gel-Synthese und Hochtemperaturkalzination bei 850 bis 900 °C zu LiCoO_2 -, NCM622- und NCM712-Kathodenpulver zurückverarbeitet. Die ICP-OES kommt häufig zum Einsatz, um Metalle und andere Elemente in LIB-Materialien zu bestimmen, einschließlich regenerierter aktiver Kathodenmaterialien.⁵ Abschließend kann der SiO_2 -Katalysator durch Filtration zurückgewonnen werden.

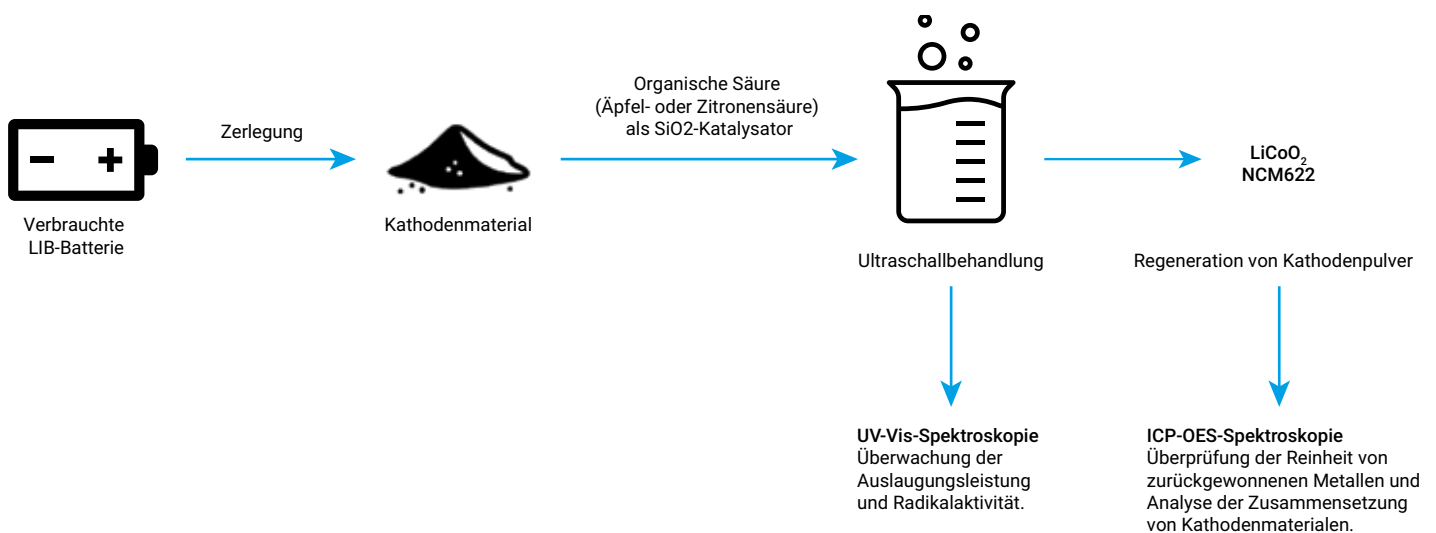


Abbildung 1. Prozessflussdiagramm: Illustration der Rollen von UV-Vis und ICP-OES im Arbeitsablauf für das CEC-Recycling.

Experimentelles

Materialien und Probenvorbereitung

Kathodenmaterialabfälle aus NCM wurden in Batterie-Recyclinganlagen in China getrennt gesammelt. Die NCM-Kathodenmaterialien wurden in 4 x 4 cm große Stücke geschnitten. Ein Stück wurde in eine Glasflasche mit 99,99%igem SiO_2 (Macklin, China) und 40 ml 99,5%iger Äpfelsäure (Macklin) gegeben. Die Flasche wurde für 6 Stunden bei $80 \pm 2^\circ\text{C}$ in einem Ultraschall-Reinigungsbad (40 kHz, 300 W) platziert, um die simultane Metallauslaugung und Zersetzung des organischen Bindermaterials zu ermöglichen.

UV-Vis-Spektroskopie-Analyse

Zur Überwachung der Freisetzung von Metall-Ionen und Erzeugung von Radikalen wurde ein **Agilent Cary 3500 Multiküvetten-Peltier-UV-Vis-Spektralphotometer** (Abbildung 2) mit Agilent Cary UV Workstation verwendet. Der Fokus der Spektrenanalyse lag auf der Detektion von Metall-Ionen und freien Radikalen, die die Auflösung von Metallen fördern. Die folgenden spezifischen Absorptionspeaks wurden überwacht, um die Auslaugung zu bestätigen: 390 nm für Ni^{2+} , 508 nm für Co^{2+} und 660 nm für Mn^{2+} .

Tests mit Radikalfängern (Antioxidantien) (unter Verwendung von *p*-Benzochinon, Silbernitrat (AgNO_3) und *tert*-Butanol ($(\text{CH}_3)_3\text{COH}$)) bestätigten das Vorhandensein von Superoxid sowie von Elektronen und Hydroxylradikalen, die für die Oxidation von Bindermaterial und Metallreduktion entscheidend sind. Die UV-Vis-Spektroskopie ermöglicht die Echtzeit-Überwachung von Radikalen, die die Effizienz der Auslaugung fördern. Dank ihrer zerstörungsfreien Natur eignet sie sich ideal für die kontinuierliche Prozesssteuerung.

ICP-OES-Analytik

Zur Beurteilung der Effizienz der Metallrückgewinnung kam ein Agilent 730 ICP-OES zum Einsatz, das inzwischen durch das Agilent 5800 Vertical Dual View (VDV) ICP-OES abgelöst wurde. Die ICP-OES ermöglicht die Detektion mehrerer Elemente mit hoher Empfindlichkeit und bietet damit eine präzise Quantifizierung von Metallkonzentrationen. Um sicherzustellen, dass die zurückgewonnenen Materialien Industriestandards erfüllen, ist eine hohe Genauigkeit erforderlich. Das ICP-OES-Gerät wurde mithilfe von zertifizierten Standards kalibriert, um eine genaue Quantifizierung sicherzustellen. Die Konzentrationen an Li, Ni, Co und Mn in den Auszügen wurden gemessen, um die Auslaugungsleistung und Verunreinigungsgehalte zu beurteilen.



Abbildung 2. Ein Agilent Cary 3500 Multiküvetten-Peltier-UV-Vis mit dem Multizone-Software-Add-on; es können bis zu vier unabhängige Temperaturzonen konfiguriert werden, was simultane Experimente bei unterschiedlichen Temperaturen für jedes Küvettenpaar ermöglicht.

Ergebnisse und Diskussion

UV-Vis-Spektroskopie: Überwachung der Auslaugungsleistung und Radikalaktivität

Für das Recycling von LIB und um Metalle von anderen Komponenten wie organischem Bindermaterial zu trennen, wie z. B. Polyvinylidenfluorid (PVDF), müssen Superoxid ($\text{O}_2^{\cdot-}$) und Hydroxyl ($\text{OH}^{\cdot}$)-Radikale erzeugt werden. Diese reaktiven Spezies spielen eine wichtige Rolle bei der Zersetzung von organischen Stoffen und der Metallreduktion. Hydroxylradikale können zu Wasserstoffperoxid (H_2O_2) rekombinieren, was die Metallauslaugung und PVDF-Oxidation weiter fördert.

Reaktive Spezies wie Superoxid können mit Nitroblautetrazolium (NBT) detektiert werden, das bei einer Reaktion seine Farbe von Gelb zu Blau/Violett wechselt und ein Formazan bildet. Die Intensität dieser Farbverschiebung korreliert mit der vorhandenen Menge an Superoxid, was die UV-Vis-Spektroskopie zu einer idealen Methode für die Überwachung dieser Reaktionen und Optimierung der Auslaugungsbedingungen macht.

Um die Effizienz bei der Metallauslaugung des NCM-CEC-Arbeitsablaufs zu analysieren, wurde UV-Vis zur Untersuchung der folgenden Schlüsselp Parameter verwendet:

- **SiO₂-Katalysator:** Wie in Abbildung 3A gezeigt, verbessert SiO₂ die Effizienz bei der Auslaugung signifikant, indem es den Elektronentransfer unter Ultraschall ermöglicht und zur Bildung von aktiven Substanzen wie H₂O₂ führt, die wiederum die Metallreduktion fördern. Die optimale SiO₂-Menge waren 80 mg, da überschüssiger Katalysator zur Streuung des Ultraschalls führte und die Effizienz reduzierte (Abbildung 3B).
- **Säurekonzentration:** Die Erhöhung der Konzentration an Äpfelsäure von 0,2 auf 1 M steigerte die Effizienz, indem der Reaktionsgradient erhöht wurde (Abbildung 3C). Höhere Säurekonzentrationen reduzierten die Effizienz aufgrund von Ion-Screening-Effekten.
- **Temperatur:** Da die Reaktion endotherm ist, fördern höhere Temperaturen die Auslaugung. Wie in Abbildung 3D gezeigt, wurden 80 °C als optimale Temperatur identifiziert.
- **Reaktionszeit:** Die Peakintensitäten für Mn²⁺ und Co²⁺ stabilisierten sich nach 5 Stunden, während Ni²⁺ die höchste Peakintensität nach 6 Stunden erreichte (Abbildung 3E), sodass dies die ideale Reaktionsdauer darstellt.
- **UV-Vis-Monitoring:** Peaks bei 390, 508 und 660 nm entsprechen Ni²⁺, Co²⁺ bzw. Mn²⁺, was die Echtzeit-Nachverfolgung der Metall-Auslaugung ermöglicht.

Unter optimierten Bedingungen (80 mg SiO₂, 1 M Äpfelsäure, 10 g/l Feststoff-Flüssigkeit-Verhältnis, 80 °C für 6 Stunden) betrug die erreichte Auslaugungseffizienz für NCM 99,6 % (Li), 98,3 % (Ni), 99,4 % (Co) und 97,4 % (Mn). Diese Ergebnisse belegen die Wirksamkeit der einstufigen CEC-Methode für das Recycling von LIB.

Darüber hinaus zeigen die Ergebnisse die Flexibilität des Cary 3500 Multiküvetten-Peltier-UV-Vis-Spektralphotometers für die eingehende Untersuchung der Reaktionskinetik unter verschiedenen Bedingungen. Die Vorteile der Geräte für diese Applikation umfassten:

- Eine „Multizonen“-Funktion, die die Datenerfassung optimiert und im Vergleich zu Einzelküvettengeräten eine schnellere und effizientere Analyse gestattet. Das Cary 3500 Multizone ermöglichte eine schnelle Analyse von sieben Proben in etwa 15 Sekunden, was die Beurteilung der Effektivität der Auslaugung über zahlreiche Proben hinweg signifikant beschleunigte.
- Ein vereinfachtes Experimentdesign, das die Ermittlung optimaler Bedingungen und Zeitpunkte für die Bildung komplexer Spezies ermöglichte.
- Eine präzise Temperaturkontrolle von -5 bis 110 °C ohne Wasser, Lärm oder Kabelsalat dank eines vollständig integrierten, luftgekühlten Peltier-Systems. Dieses System erhält stabile Temperaturen über acht Küvettenpositionen innerhalb von vier Zonen für eine gleichmäßige und zuverlässige Leistung aufrecht.

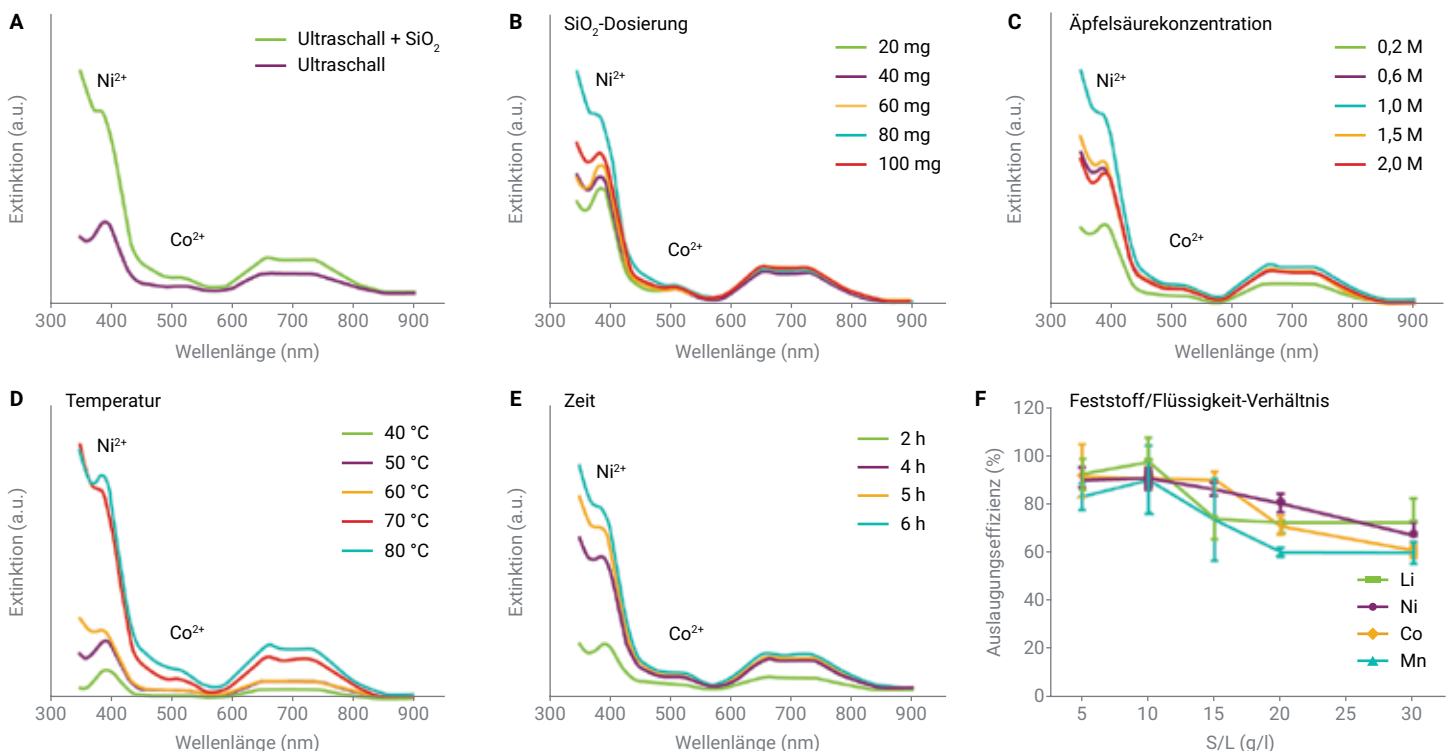


Abbildung 3. UV-Vis-Spektren zur Illustration von Metall-Ionen-Absorptionspeaks unter wechselnden Bedingungen zur Optimierung der Effizienz bei der CEC-Auslaugung, einschließlich (A) Zugabe von SiO₂ als Katalysator, (B) SiO₂-Dosierung, (C) Konzentration der Äpfelsäure, (D) Temperatur und (E) Zeit. (F) Das Feststoff-Flüssigkeit-Verhältnis, das mittels ICP-OES optimiert wurde.³

ICP-OES: Hohe Rückgewinnungsraten und Reinheitsbewertung

Die ICP-OES-Analytik zeigte hohe Effizienzen bei der Metallrückgewinnung unter optimierten Bedingungen: 99,6 % (Li), 98,3 % (Ni), 99,4 % (Co) und 97,4 % (Mn). Zusätzlich wurde zur Bestätigung, dass das synthetisierte Elektrodenpulver NCM622 entspricht, das Elementverhältnis von Lithium, Nickel, Mangan und Kobalt in dem synthetisierten Pulver analysiert. Wie in Tabelle 1 gezeigt lag das Molverhältnis von Li:Co:Ni:Mn bei 10,1:2,1:6:2, was den Anforderungen an die Zusammensetzung von NCM622 entspricht.

Tabelle 1. ICP-OES-Daten. Konzentrationsanalyse der regenerierten NCM.

Metall	Li	Co	Ni	Mn
Konzentration (mmol)	5036,8	1067,3	2992,3	997,4

Mittels ICP-OES wurde eine Analyse auf Spurenebene durchgeführt, um die Konzentrationen von Al, Ca, Mg, Na, Li, Co, Ni und Mn in dem Auszug zu messen, wie in Tabelle 2 gezeigt. Die Ergebnisse weisen darauf hin, dass die Konzentrationen von Metallverunreinigungen wie Al, Ca, Mg und Na unter den Standardwerten lagen (0,03 %). Diese Ergebnisse zeigen die Effizienz und Umweltfreundlichkeit des CEC-Recyclingprozesses sowie seine Fähigkeit zur Rückgewinnung von Materialien hoher Reinheit für die Verwendung in der Herstellung neuer LIB-Materialien auf.

Tabelle 2. Qualitätsanalyse von regeneriertem NCM622 mittels ICP-OES.

Metall	Massenfraktion (Gew.-%)
Al	0,009700
Ca	0,002267
Mg	0,003405
Na	0,000533
Li	0,062680
Co	0,102300
Ni	0,293200
Mn	0,090700

Die Fähigkeit der ICP-OES, mehrere Elemente gleichzeitig zu messen, optimiert Qualitätskontrolltests, indem sichergestellt wird, dass zurückgewonnene Materialien die Spezifikationen für die Batteriequalität erfüllen.

Fazit

Diese Studie stellt die entscheidende Rolle der UV-Vis-Spektroskopie und ICP-OES bei der Optimierung und Überwachung von Kontakt-Elektro-Katalyse (CEC)-gestützten, hydrometallurgischen einstufigen Recyclingprozessen heraus, die eine Kreislaufwirtschaft für Lithium-Ionen-Batterien unterstützen. UV-Vis ermöglichte die Nachverfolgung der Radikalaktivität und Metallauflösung in Echtzeit, während die ICP-OES eine präzise Quantifizierung der Effizienz bei der Metallrückgewinnung und von Verunreinigungsgehalten sicherstellte. Die Ergebnisse bestätigen, dass umweltfreundliche, kostengünstige CEC-Recyclingmethoden eine hohe Metallrückgewinnung aus verbrauchten aktiven Kathodenmaterialien (Cathode Active Materials, CAMs) wie LiCoO_2 und NCM ermöglichen, indem sie die Materialreinheit von regenerierten CAMs sicherstellen.

Referenzen

1. Zhu, A.; Bian, X.; Han, W.; Cao, D.; Wen, Y.; Zhu, K.; Wang, S. The Application of Deep Eutectic Solvents in Lithium-Ion Battery Recycling: A Comprehensive Review. *Resources, Conservation and Recycling Advances* **2023**, 188, 106690. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2022.106690>
2. Jin, S.; Mu, D.; Lu, Z.; Li, R.; Liu, Z.; Wang, Y.; Tian, S.; Dai, C. A Comprehensive Review on the Recycling of Spent Lithium-Ion Batteries: Urgent Status and Technology Advances. *J. Clean. Prod.* **2022**, 340, 130535. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.130535>
3. Li, H.; et al. One-Step Green Hydrometallurgical Recycling of Spent Lithium-Ion Batteries' Cathode. *J. Haz. Mat.* **2025**, 484, 136769. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2024.136769>
4. Li, H.; Berbille, A.; Zhao, X.; et al. A Contact-Electro-Catalytic Cathode Recycling Method for Spent Lithium-Ion Batteries. *Nat Energy* **2023**, 8, 1137–1144. <https://doi.org/10.1038/s41560-023-01348-y>
5. A Practical Guide to Elemental Analysis of Lithium-Ion Battery Materials Using ICP-OES, *Agilent Technologies guide*, publication number **5994-5489EN**, **2023**.

Weitere Informationen

- Cary 3500 Multiküvetten-UV-Vis-Spektralphotometer
- Cary UV Workstation-Software
- Häufig gestellte Fragen zur UV-Vis-Spektroskopie und zu UV-Vis-Spektralphotometern

www.agilent.com/chem/cary3500uv-vis

DE-004535

Änderungen vorbehalten.

© Agilent Technologies, Inc. 2025
Gedruckt in den USA, 6. Mai 2025
5994-8195DEE