

Papel de la espectroscopia UV-Vis y la ICP-OES en los métodos de reciclaje de baterías de iones de litio

Soporte a un método de reciclaje hidrometalúrgico en un solo paso para la lixiviación de metales a partir de materiales catódicos



Autores

Huifan Li y Prof. Wei Tang
Centro de Energía y Sistemas
de Alta Entropía, Instituto
de Nanoenergía y
Nanosistemas de Pekín,
Academia China de Ciencias
Jianhua Song y Wesam Alwan
Agilent Technologies, Inc.

Resumen

La creciente demanda de baterías de iones de litio subraya la necesidad de soluciones de reciclaje sostenibles. Este estudio analiza un proceso hidrometalúrgico de un solo paso que utiliza tecnología electrocatalítica de contacto (CEC), que integra el pretratamiento y la lixiviación para recuperar metales críticos como el Li, Co, Ni y Mn. Este enfoque ecológico emplea la lixiviación asistida por ultrasonidos con SiO_2 como catalizador reciclable, lo que mejora la disolución del metal mediante la transferencia de electrones.

La espectroscopia UV-Vis y la espectroscopia de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) desempeñan un papel fundamental en la optimización y monitorización del proceso. La espectroscopia UV-Vis permite el seguimiento en tiempo real de la actividad de los radicales y la disolución de los metales, mientras que la ICP-OES garantiza una cuantificación precisa de la recuperación de metales y las concentraciones de impurezas. Los resultados confirman que el reciclaje por CEC permite obtener altos índices de recuperación de metales a partir de materiales catódicos gastados, lo que supone una alternativa rentable y sostenible a los métodos convencionales.

Introducción

Las baterías de iones de litio han alimentado los dispositivos electrónicos portátiles durante décadas. Sin embargo, la creciente demanda de los sectores de los vehículos eléctricos y el almacenamiento de energía ha generado preocupación por la gestión del volumen cada vez mayor de baterías que llegan al final de su vida útil. Si bien la eliminación de las baterías de iones de litio plantea importantes retos medioambientales, también ofrece oportunidades para recuperar materiales valiosos, allanando el camino para prácticas más sostenibles.

Los fabricantes de baterías de iones de litio dependen de un suministro constante de elementos críticos como el litio (Li), el cobalto (Co), el níquel (Ni) y el manganeso (Mn) para su uso en componentes clave de las baterías, como el cátodo. El reciclaje de baterías de iones de litio gastadas y la recuperación de metales ayudan a satisfacer la creciente demanda de estos recursos.

Los métodos convencionales para reciclar baterías de iones de litio gastadas se basan en procesos hidrometalúrgicos o pirometalúrgicos de varios pasos que son caros, consumen mucha energía y son peligrosos para el medio ambiente.^{1,2} Se ha desarrollado un método de reciclaje hidrometalúrgico más sostenible y rentable, que simplifica el enfoque convencional de varios pasos en uno solo, integrando las etapas de pretratamiento y lixiviación. Este método emplea la tecnología electrocatalítica por contacto (CEC), un proceso catalítico ecológico que utiliza la lixiviación de metales asistida por ultrasonidos con dióxido de silicio (SiO_2) como catalizador reciclable.^{3,4} Los procesos de CEC utilizan la transferencia de electrones durante la electrificación por contacto líquido-sólido para generar radicales libres que catalizan las reacciones químicas.

Las técnicas analíticas, como la espectroscopia UV-Vis y la ICP-OES, proporcionan datos valiosos que pueden utilizarse para optimizar y monitorizar la eficiencia del proceso de CEC. Estas técnicas son esenciales para determinar la generación de radicales, monitorizar la disolución de metales, evaluar el rendimiento de los procesos y verificar la pureza de todos los materiales recuperados.

Proceso de reciclaje por CEC

El proceso de reciclaje por CEC consiste, en primer lugar, en separar los componentes principales de las baterías de iones de litio gastadas. A continuación, los metales pueden lixivarse a partir de materiales catódicos, como el óxido de litio y cobalto (III) (LCO) o los óxidos de litio, níquel, manganeso y cobalto (NCM). Como se muestra en la Figura 1, el material catódico se mezcla con ácidos orgánicos como el ácido málico ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$) o el ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$), se añade un catalizador de SiO_2 y se aplica ultrasonidos durante aproximadamente 6 horas de tiempo de reacción.^{3,4} La espectroscopia UV-Vis es una técnica ideal para monitorizar los radicales generados mediante CEC y optimizar las condiciones de lixiviación. Los metales extraídos se procesan de nuevo para obtener polvos del cátodo de LiCoO_2 , NCM622 y NCM712 mediante métodos de precipitación o síntesis sol-gel y calcinación a alta temperatura, entre 850 y 900 °C, respectivamente. La ICP-OES se utiliza ampliamente para el análisis de metales y otros elementos en materiales de baterías de iones de litio, incluidos los materiales activos catódicos regenerados.⁵ Por último, el catalizador de SiO_2 se puede recuperar mediante filtración.

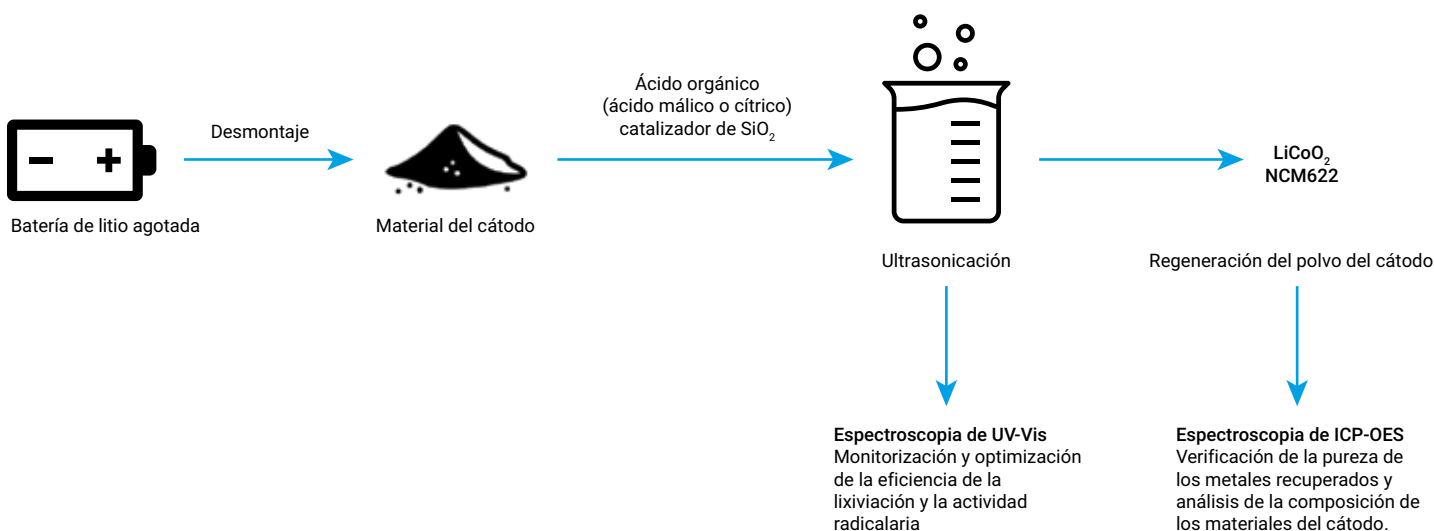


Figura 1. Diagrama de flujo del proceso: ilustra las funciones de la espectroscopia UV-Vis y la ICP-OES en el flujo de trabajo del reciclaje por CEC.

Experimento

Materiales y preparación de muestras

Las láminas catódicas de NCM se recogieron por separado en plantas de reciclaje de baterías en China. Las láminas catódicas de NCM se cortaron en trozos de 4 × 4 cm. Se añadió una lámina a una botella de vidrio con 99,99 % de SiO_2 (Macklin, China) y 40 ml de ácido málico al 99,5 % (Macklin). La botella se colocó en un baño de ultrasonidos (40 kHz, 300 W) durante 6 horas a $80 \pm 2^\circ\text{C}$, lo que facilitó la lixiviación simultánea del metal y la degradación del aglutinante orgánico.

Análisis por espectroscopia UV-Vis

Se utilizó un espectrofotómetro **UV-Vis Agilent Cary 3500 Multicell Peltier** (Figura 2) con el software Agilent Cary UV Workstation para monitorizar la liberación de iones metálicos y la generación de radicales. Análisis espectral centrado en la detección de iones metálicos y radicales libres que facilitan la disolución de los metales. Se detectaron los siguientes picos de absorción específicos para confirmar la lixiviación: 390 nm para Ni^{2+} , 508 nm para Co^{2+} y 660 nm para Mn^{2+} .

Los análisis de neutralizadores de radicales (utilizando *p*-benzoquinona, nitrato de plata (AgNO_3) y *tert*-butanol ($(\text{CH}_3)_3\text{COH}$)) confirmaron la presencia de radicales superóxido, electrones y radicales hidroxilo, que son cruciales para la oxidación del aglutinante y la reducción del metal. La espectroscopia UV-Vis permite monitorizar en tiempo real los radicales que favorecen la eficiencia de la lixiviación. Su carácter no destructivo hace que sea ideal para el control continuo de procesos.

Análisis ICP-OES

Para evaluar la eficiencia de la recuperación de metales se utilizó un sistema de ICP-OES Agilent 730, que había sido sustituido por un ICP-OES Agilent 5800 Vertical Dual View (VDV). Mediante ICP-OES se pueden detectar múltiples elementos con una alta sensibilidad y lograr una cuantificación precisa de las concentraciones de metales. Se necesita un alto nivel de exactitud para garantizar que los materiales recuperados cumplan los estándares de la industria. El sistema de ICP-OES se calibró con patrones certificados para garantizar la exactitud de la cuantificación. Se determinaron las concentraciones de Li, Ni, Co y Mn en los lixiviados para evaluar el rendimiento de la lixiviación y las concentraciones de impurezas.



Figura 2. Espectrofotómetro UV-Vis Agilent Cary 3500 Multicell Peltier con el complemento de software Multizone; se pueden configurar hasta cuatro valores de temperatura independientes, lo que permite realizar experimentos simultáneos a diferentes temperaturas dentro de cada par de cubetas.

Resultados y comentarios

Espectroscopia UV-Vis: monitorización de la eficiencia de la lixiviación y la actividad de los radicales

Para reciclar las baterías de iones de litio gastadas y separar los metales de otros componentes, como los aglutinantes orgánicos como el difluoruro de polivinilideno (PVDF), es necesario generar radicales superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$) y radicales hidroxilo ($\text{OH}^{\cdot}$). Estas especies reactivas desempeñan un papel fundamental en la degradación de compuestos orgánicos y la reducción de metales. Los radicales hidroxilo pueden recombinarse para formar peróxido de hidrógeno (H_2O_2), lo que facilita aún más la lixiviación de los metales y la oxidación del PVDF.

Las especies reactivas, como el superóxido, pueden detectarse con nitroazul de tetrazolio (NBT), que cambia de color de amarillo a azul/violeta al reaccionar, formando formazán. La intensidad de este cambio de color se correlaciona con la cantidad de superóxido presente, lo que hace que la espectroscopia UV-Vis sea una técnica ideal para monitorizar estas reacciones y optimizar las condiciones de lixiviación.

Para analizar la eficiencia de la lixiviación de metales en el flujo de trabajo NCM CEC, se investigaron los siguientes parámetros clave mediante espectroscopia UV-Vis:

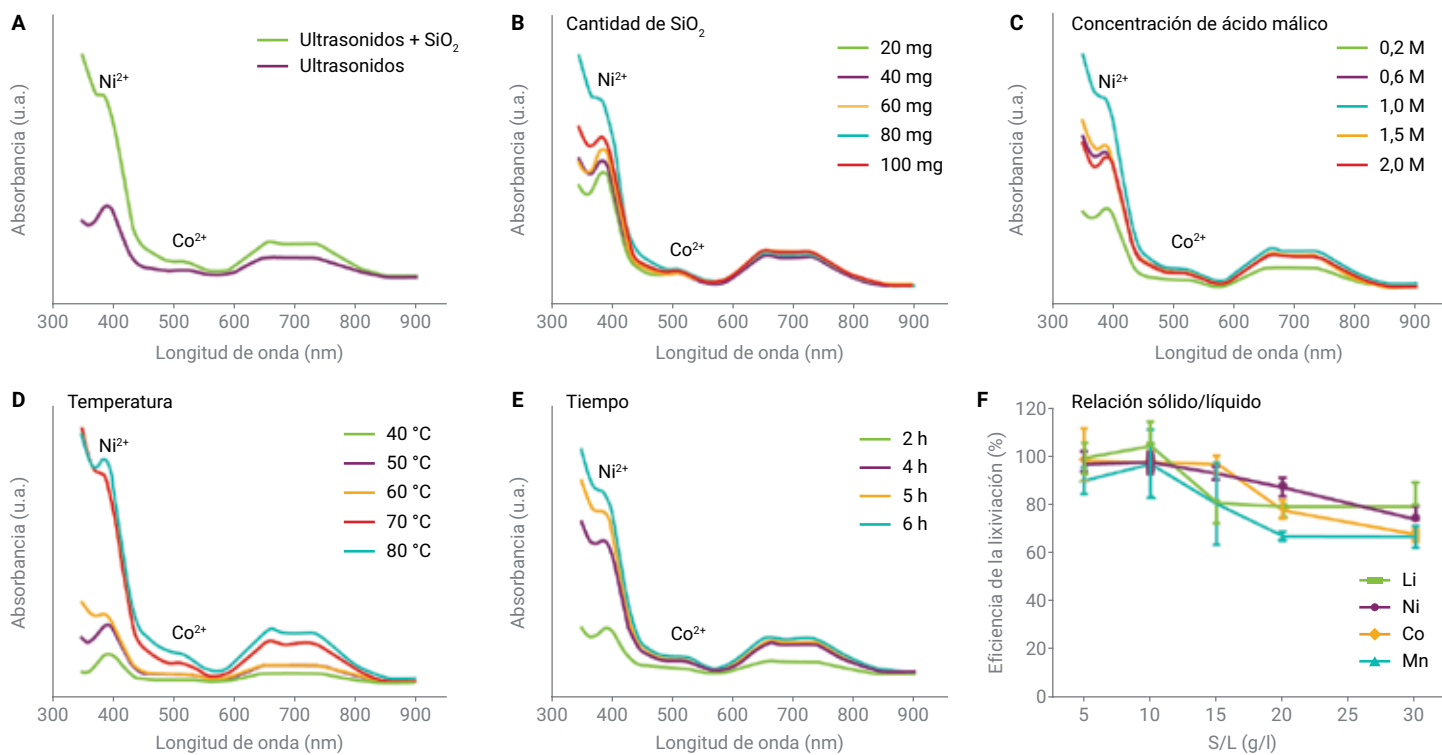
- **Catalizador de Si_2 :** Como se muestra en la Figura 3A, el SiO_2 mejora significativamente la eficiencia de la lixiviación al facilitar la transferencia de electrones al aplicar ultrasonidos, lo que conduce a la formación de especies activas, como el H_2O_2 , que favorecen la reducción de metales. La cantidad óptima de SiO_2 fue de 80 mg, ya que un exceso de catalizador provocaba la dispersión de los ultrasonidos y reducía la eficiencia (Figura 3B).
- **Concentración de ácido:** El aumento de la concentración de ácido málico de 0,2 M a 1 M incrementó la eficiencia al mejorar el gradiente de reacción (Figura 3C). Las concentraciones de ácido por encima de estos valores redujeron la eficiencia debido a los efectos de apantallamiento iónico.
- **Temperatura:** Dado que la reacción es endotérmica, la lixiviación se ve favorecida a temperaturas más altas. Como se muestra en la Figura 3D, se identificó que 80 °C era la temperatura óptima.
- **Tiempo de reacción:** Las intensidades máximas de Mn^{2+} y Co^{2+} se estabilizaron tras 5 horas, mientras que Ni^{2+} alcanzó su máximo a las 6 horas (Figura 3E), por lo que esta es la duración ideal de la reacción.

- **Monitorización por UV-Vis:** Los picos a 390, 508 y 660 nm corresponden a Ni^{2+} , Co^{2+} y Mn^{2+} , respectivamente, lo que permite el seguimiento en tiempo real de la lixiviación de metales.

En condiciones optimizadas (80 mg de SiO_2 , ácido málico 1 M, 10 g/l de relación sólido-líquido, 80 °C durante 6 horas), la eficiencia de la lixiviación alcanzada para NCM fue del 99,6 % (Li), 98,3 % (Ni), 99,4 % (Co) y 97,4 % (Mn). Estos resultados demuestran la eficacia del método de CEC, de un solo paso, para el reciclaje de baterías de iones de litio.

Los resultados también demuestran la flexibilidad del espectrofotómetro UV-Vis Cary 3500 Multicell Peltier para el estudio exhaustivo de la cinética de la reacción en diferentes condiciones. Las ventajas de la instrumentación para esta aplicación incluyen:

- Capacidad «multizona» que optimiza la recogida de datos, lo que permite un análisis más rápido y eficiente en comparación con los instrumentos de una sola cubeta. El sistema Cary 3500 Multizone permite analizar rápidamente siete muestras en aproximadamente 15 segundos, lo que acelera significativamente la evaluación de la eficacia de la lixiviación en múltiples muestras.
- Diseño experimental simplificado que permite identificar las condiciones y los momentos óptimos para la formación de especies complejas.



- Control preciso de la temperatura de -5 a 110 °C sin agua, ruido ni cables molestos, gracias a un sistema Peltier refrigerado por aire totalmente integrado. Este sistema mantiene temperaturas estables en ocho posiciones de celdas dentro de cuatro zonas, logrando un desempeño constante y fiable.

ICP-OES: Altas tasas de recuperación y evaluación de la pureza

El análisis por ICP-OES demostró una alta eficiencia en la recuperación de metales en condiciones optimizadas, como se indica a continuación: 99,6 % (Li), 98,3 % (Ni), 99,4 % (Co) y 97,4 % (Mn). Además, para confirmar adicionalmente que el polvo de electrodo sintetizado corresponde al NCM622, se analizó la proporción de los elementos litio, níquel, manganeso y cobalto en el polvo sintetizado. Como se muestra en la Tabla 1, la relación molar de Li:Co:Ni:Mn fue de 10,1:2,1:6:2, lo que se ajusta a los requisitos de composición del NCM622.

Tabla 1. Datos de ICP-OES. Análisis de la concentración del NCM regenerado.

Metal	Li	Co	Ni	Mn
Concentración (mmol)	5036,8	1067,3	2992,3	997,4

Se realizó un análisis de trazas mediante ICP-OES para determinar las concentraciones de Al, Ca, Mg, Na, Li, Co, Ni y Mn en el lixiviado, como se muestra en la Tabla 2. Los resultados indican que las concentraciones de impurezas metálicas, como Al, Ca, Mg y Na, estaban por debajo de los valores estándar (0,03 %). Estos resultados ponen de relieve la eficiencia y el carácter ecológico del proceso de reciclaje de CEC, así como su capacidad para recuperar materiales de alta pureza aptos para su reutilización en la producción de nuevos materiales para baterías de iones litio.

Tabla 2. Análisis de calidad del NCM622 regenerado mediante ICP-OES.

Metal	Fracción másica (% en peso)
Al	0,009700
Ca	0,002267
Mg	0,003405
Na	0,000533
Li	0,062680
Co	0,102300
Ni	0,293200
Mn	0,090700

La capacidad de la ICP-OES para cuantificar múltiples elementos simultáneamente agiliza las pruebas de control de calidad, garantizando que los materiales recuperados cumplan las especificaciones de calidad para baterías.

www.agilent.com/chem/cary3500uv-vis

DE-004535

Esta información está sujeta a cambios sin previo aviso.

© Agilent Technologies, Inc. 2025
Impreso en EE. UU., 6 de mayo de 2025
5994-8195ES

Conclusión

Este estudio destaca el papel fundamental de la espectroscopia UV-Vis y la ICP-OES en la optimización y monitorización de los procesos de reciclaje hidrometalúrgico en un solo paso asistidos por electrocatálisis de contacto (CEC), lo que favorece una economía circular para las baterías de iones de litio. La espectroscopia UV-Vis proporcionó un seguimiento en tiempo real de la disolución de los metales y la actividad de los radicales, mientras que la ICP-OES garantizó una cuantificación precisa de la eficiencia de recuperación de los metales y las concentraciones de impurezas metálicas. Los resultados confirman que los métodos de reciclaje de CEC, ecológicos y rentables, pueden lograr altas tasas de recuperación de metales a partir de materiales activos de cátodos usados (CAM), como LiCoO₂ y NCM, garantizando la pureza de los CAM regenerados.

Referencias

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.

Más información

- [Espectrofotómetro UV-Vis Agilent Cary 3500 Multicell](#)
- [Software Cary UV Workstation](#)
- [Preguntas frecuentes sobre la espectroscopia y los espectrofotómetros UV/VIS](#)