



Herausforderung

Es ist eine Methode zur Bestimmung des Li_2CO_3 in Recyclingwässern des Batterierecyclings erforderlich

Lösung

Die TIC-Messung mit dem multi N/C bietet eine vollautomatisierte Möglichkeit, den Carbonatanteil des in Lösung gebrachten Lithiums schnell und genau zu bestimmen

Zielpublikum

Batterierecycling-Unternehmen, Verfahrensentwicklung zur Lithiumrückgewinnung im Lithium-Ionen-Batterie-Akku-Recycling

Nutzen der TIC-Analytik beim Lithium-Akku-Recycling zur Lithium-Rückgewinnung

Einleitung

Die Rückgewinnung von Lithium aus Lithium-Ionen-Batterien (LIB) erlangt auf Grund des Ausbaus der Elektrifizierung, insbesondere des Mobilitätssektors, eine immer größere Bedeutung. Die Einstufung als kritischer Rohstoff durch die EU^[1], steigende Rohstoffpreise und Nachfrage sowie gesetzliche vorgegebene Recyclingquoten führen aktuell zu hoher Forschungstätigkeit und zum Aufbau industrieller Recyclinganlagen. Diese Vorhaben fokussieren sich neben den übrigen werthaltigen Komponenten einer Batterie auch auf die Rückgewinnung von Lithium. Ein mögliches Zielprodukt, welches als Rohstoff in der Batterieproduktion zum Einsatz kommt, ist Lithiumcarbonat. Die Lithiumrückgewinnung ist in bisherigen Recyclingprozessen noch sehr herausfordernd und erfolgt nicht oder nur mit geringen Rückgewinnungsraten. Um diese Problematik zu umgehen, wird am Institut für Metallurgische Prozesstechnik (IME) der RWTH Aachen University^[2] der Ansatz einer frühzeitigen Lithiumrückgewinnung aus der

sogenannten Aktiven Masse erforscht. Dazu wird das zu recycelnde Batteriematerial^{[3][4]} (ganze Zellen oder bereits geschredderte Batterien) einer definierten thermischen Vorbehandlung unterzogen. Diese dient zum einen der Entfernung enthaltener Organik aus Elektrolyten, Bindern und Separatoren der Batteriezellen und wird zum anderen durch gezielte Prozessparametereinstellung für Phasenumwandlungen des in der Batterie enthaltenen Lithiums genutzt. Eine Zielphase für das Lithium ist hierbei das Lithiumcarbonat, welches durch ablaufende Reduktionsreaktionen gebildet wird. Im Anschluss erfolgt zur selektiven Rückgewinnung des Lithiums ein Auswaschvorgang aus der Aktiven Masse mit entionisiertem Wasser. Hierbei wird das gebildete Lithiumcarbonat in Lösung gebracht. Da es bei der thermischen Vorbehandlung jedoch auch zur Bildung von Lithiumfluorid kommt, wird, in Abhängigkeit der gewählten Prozessparameter, auch ein gewisser Teil dieses Salzes in Lösung gebracht. Aus der

Lösung wird, beispielsweise durch Verdampfung des Wassers, das Lithiumsalzprodukt zurückgewonnen. Für die Bewertung der Prozessparameter von thermischer Vorbehandlung, Laugung und die Bewertung des erzeugten Produktes ist neben der Reinheit auch die vorliegende Verbindung des Lithiums entscheidend. Da es sich im beschriebenen Fall bei der Zielphase um Lithiumcarbonat handelt, bildet die TIC-Messung (total inorganic carbon) mit dem multi N/C-Analysator eine zuverlässige und schnelle Möglichkeit innerhalb einer Versuchsreihe die Carbonatanteile zu vergleichen und Rückschlüsse über das Verhältnis von Lithiumfluorid zu Lithiumcarbonat zu ziehen. Zusätzlich ist über die Messung des TOC-Wertes (total organic carbon) die Möglichkeit gegeben, die unerwünschte Kontamination der

Probe mit organischen Rückständen aus dem thermischen Behandlungsprozess zu überprüfen.

Für diese Applikationsschrift wurde der multi N/C 2100S* von Analytik Jena verwendet, um Karbonatkonzentrationen zu messen. Die Messungen erfolgten an wässrigen Proben aus einer Versuchsreihe des IME^[3]. Sie stammen aus dem Wasser-Waschprozess von vier Aktivmassen, die unterschiedliche thermische Vorbehandlung durchlaufen haben.

Außerdem wurden zur Verifikation Fluor-Messungen vorgenommen, sowie XRD-Aufnahmen der gefällten Salze aufgenommen. Diese erlauben ebenfalls qualitative Rückschlüsse auf die Phasenanteile von Lithiumfluorid und Lithiumcarbonat.

*) der multi N/C 2100S ist das weitgehend baugliche Vorgängermodell zum multi N/C 2300

Material und Methoden

Die TIC-Bestimmung wurde entsprechend der in DIN EN 1484 beschriebenen Methode mit dem multi N/C 2100S in Kombination mit dem Autosampler AS 60 durchgeführt.

Proben und Reagenzien

- 4 Proben nach dem Wasser-Waschprozess von Aktivmasse aus 4 verschiedenen thermischen Vorbehandlungsprozessen (610 °C, 1 h Haltezeit, unter N₂-Atmosphäre, N₂+ 2,5 % O₂, N₂+ 5 % O₂, bzw. CO₂-Atmosphäre)
- 10 %ige Phosphorsäure für die automatische TIC-Bestimmung
- TIC-Kalibrationsstandard-Lösungen (Natriumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat in Wasser)

Probenvorbereitung und Messung

Die Flüssigproben wurden im Verhältnis 1:8 mit deionisiertem Wasser verdünnt, um Matrixeffekte durch Metall-Kationen zu minimieren. Die Proben wurden in Probengefäße gefüllt und auf das Probentablett gestellt. Für die direkte TIC-Messung wurde ein repräsentatives Probenaliquot von 500 µl über den Autosampler AS 60 mit einer Mikroliterspritze in den TIC-Reaktor des Analysegeräts dosiert. Ein Aliquot von 10 %iger Phosphorsäure wurde automatisch in den TIC-Reaktor gegeben. Durch die Säure wird HCO₃⁻ in CO₃²⁻ (die gelöste Form von CO₂) umgewandelt. Das gelöste CO₂ wird durch Ausblasen mit Trägergas (reiner Sauerstoff oder kohlenwasserstoff- und CO₂-freie synthetische Luft) aus der Lösung ausgetrieben. Das Messgas wurde nach entsprechender Trocknung und Aufreinigung in den Detektor geleitet. Die Quantifizierung erfolgte mittels nichtdispersiver Infrarotspektrometrie in einem Fokusradiation NDIR-Detektor.

Kalibrierung

Der multi N/C Analysator wurde mit Natriumcarbonat- und Natriumhydrogencarbonat-Standardlösungen (50:50-Mischung) für den Konzentrationsbereich von 0,25 bis 25 mg/l TIC kalibriert.

Alle Kalibrierlösungen wurden gemäß DIN EN 1484 hergestellt. Es wurde eine lineare Kalibrierfunktion verwendet.

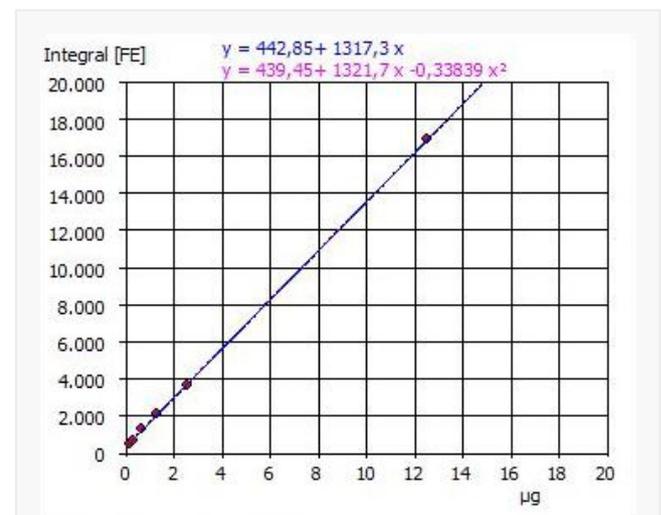


Abb. 1: Beispiel einer TIC-Kalibrierkurve 0,25 - 25 mg/l

Methodenparameter

Tabelle 1: Methodenparameter für den multi N/C 2100S bzw. multi N/C 2300

| Parameter | Einstellungen |
|--------------------------------------|---|
| Bestimmungsverfahren | TIC |
| Aufschlussmethode | 10 % H ₃ PO ₄ |
| Anzahl der Wiederholmessungen | min. 2, max. 3 |
| Autosampler, Tablett und Gefäßgrößen | AS 60, Tablett 60 Positionen, 8 ml Probengefäße |
| Spülzyklen mit Probe | 3 |
| Proben-Injektionsvolumen | 500 µl |
| Integrationszeit | 240 s |

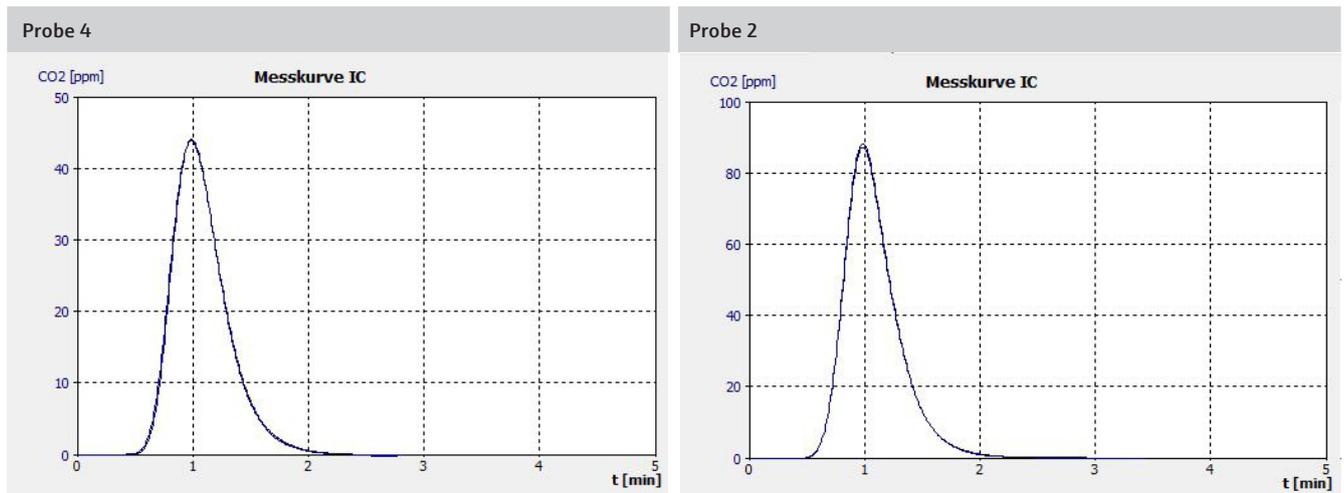
Ergebnisse und Diskussion

In Tabelle 2 und Abbildung 2 sind einige Beispiele der analytischen TIC-Ergebnisse aufgeführt. Die Messungen wurden jeweils als Mehrfachinjektion aus einem Probengefäß durchgeführt. Zum Vergleich der qualitativen Aussage wurden zusätzlich Fluor-Analysen mit ionenselektiver Elektrode sowie semiquantitative Bestimmungen des Lithiumcarbonat- und Lithiumfluoridanteils aus dem gefällten Lithiumsalz mittels XRD-Messung vorgenommen. Die Bestimmung des Carbonatanteils mittels XRD-Messung birgt jedoch einige Nachteile. Zum einen ist sie wesentlich zeitaufwendiger, da ein zusätzlicher Prozessschritt zur Fällung des Lithiumsalzes notwendig ist. Zudem dauert eine XRD-Messung inklusive Probenvorbereitung länger als die TIC-Bestimmung aus der Lösung. Weiterhin handelt es sich bei der Phasenanteilsbestimmung mittels XRD um eine semiquantitative Methodik. Hier bietet die TIC-Messung aus der Lösung den Vorteil, dass es sich um eine sehr genaue Messmethode mit geringer Standardabweichung und kurzer Messzeit handelt.

Tabelle 2: Vergleich der Ergebnisse von TIC- und Fluor-Bestimmung bezogen auf unverdünnte Originalprobe und semiquantitativer XRD-Auswertung des Fällungsproduktes

| Probennummer | Atmosphäre der thermischen Vorbehandlung | Ergebnis TIC ± SD [mg/l] | Fluor-Bestimmung [mg/l] | Li ₂ CO ₃ in gefälltem Salz [%] (XRD) | LiF in gefälltem Salz [%] (XRD) |
|--------------|--|--------------------------|-------------------------|---|---------------------------------|
| 1 | N ₂ | 47,5±0,46 | 36,6 | 81,5 | 18,5 |
| 2 | CO ₂ | 60,2±0,54 | 27,9 | 86,4 | 13,6 |
| 3 | N ₂ + 2,5 % O ₂ | 38,4±0,01 | 34,8 | 73,3 | 26,7 |
| 4 | N ₂ + 5 % O ₂ | 29,5±0,26 | 30,0 | 79,2 | 20,8 |

Abb. 2: Beispiele für Messkurven von Proben mit unterschiedlichem Carbonatanteil



Die beispielhaften Messkurven in Abbildung 2 verdeutlichen die gute Reproduzierbarkeit der Messwerte innerhalb einer Mehrfachinjektion aus einem Probengefäß. Im Ergebnis lässt sich durch die TIC-Bestimmung die Lithium-Rückgewinnungsrate in der wässrigen Eluat-Lösung quantitativ bestimmen. Im Vergleich zur semiquantitativen XRD-Bestimmung der Anteile an Lithiumfluorid und Lithiumcarbonat im späteren Fällungsprodukt kann folgender Zusammenhang klar aufgezeigt werden: Proben mit höherem Lithiumcarbonatanteil im Salzprodukt weisen in der Lösung höhere TIC-Messwerte auf als Proben mit geringerem Carbonatanteil. Für den Vergleich der Proben untereinander und zur Abschätzung des Prozessergebnisses hinsichtlich Lithiumcarbonaterzeugung in der thermischen Vorbehandlung und entsprechender Lithiumrückgewinnung im Elutionsschritt bietet die TIC-Messung somit eine geeignete und zeitsparende Alternative im Vergleich zur semiquantitativen Phasenbestimmung mittels XRD.

Zusammenfassung

Die TIC-Bestimmung mit der multi N/C x300 Serie ist eine geeignete Methode für den Vergleich der Lithiumcarbonaterzeugung im Rahmen des Batterierecyclings. Wie die Messdaten zeigen, wird mit dieser Methode der qualitative Vergleich der Lithiumcarbonatrückgewinnung zuverlässig ermöglicht. Dabei bietet die Messung eine hohe Zeitersparnis zur semiquantitativen Phasenanalytik mittels XRD aus dem Salzfallungsprodukt. Der TOC-Analysator multi N/C 2300 mit Direktinjektionstechnik und dem Autosampler AS 60 bietet den Vorteil eines sehr geringen Probenverbrauchs pro Analyse. Weniger als 5 ml Probe reichen in der Regel für eine Dreifachbestimmung des TIC-Parameters aus. Ein zusätzlicher Mehrwert besteht in der Möglichkeit die Probe auf in Lösung gebrachte Organikreste (TOC) zu untersuchen, die wiederum die Produktqualität des Lithiumsalzes negativ beeinflussen würden.



Abb. 3: multi N/C 2300

Empfohlene Gerätekonfiguration

Tabelle 3: Übersicht benötigter Geräte, Zubehöre und Verbrauchsmaterialien

| Artikel | Artikelnummer | Beschreibung |
|-----------------------------|---------------|--|
| multi N/C 2300 | 450-500.100-2 | TOC-Analysator mit Direktinjektionstechnik |
| AS 60 | 450-126.682 | Probengeber für multi N/C 2300 |
| Alternativ: | | |
| multi N/C 3300 | 450-500.500-2 | TOC-Analysator mit Fließinjektionstechnik |
| AS vario | 450-900.140 | Probengeber für multi N/C 3300 |
| Probentablett 72 Positionen | 450-900.141 | Zubehör für AS vario |

Referenzen

- [1] Blengini GA, El Latunussa C, Eynard U et al.: Study on the EU's list of critical raw materials (2020): Final report. Publications Office of the European Union, Luxembourg <https://doi.org/10.2873/11619>
- [2] Harper GDJ, Kendrick E, Anderson PA et al. (2023) Roadmap for a sustainable circular economy in lithium-ion and future battery technologies. J Phys Energy 5:21501. <https://doi.org/10.1088/2515-7655/aca57>
- [3] C. Stallmeister, B. Friedrich: Influence of Flow-Gas Composition on Reaction Products of Thermally Treated NMC Battery Black Mass, Metals 2023, 13(5), 923 <https://doi.org/10.3390/met13050923>
- [4] Stallmeister C, Schwich L, Friedrich B (2020) Early-Stage Li-Removal - Vermeidung von Lithiumverlusten im Zuge der Thermischen und Chemischen Recyclingrouten von Batterien. In: Holm O, Thomé-Kozmiensky E, Goldmann D et al. (eds) Recycling und Rohstoffe. Thomé-Kozmiensky Verlag GmbH, Neuruppin, pp 544-557

Danksagung

Die vorgestellte Methode und Messungen wurden vom Institut für Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling (IME) der RWTH Aachen University mit Unterstützung von Analytik Jena entwickelt und durchgeführt. Wir bedanken uns besonders bei Christin Stallmeister, Mohammad Ate, Sampath Gunawardena und Jan Kröll für ihre Beiträge. Die Verwendung des multi N/C 2100S hat die Prozessbewertung hinsichtlich Lithiumcarbonaterzeugung im Batterierecycling wesentlich vereinfacht.



Dieses Dokument ist zum Zeitpunkt der Veröffentlichung wahr und korrekt; die darin enthaltenen Informationen können sich ändern. Dieses Dokument kann durch andere Dokumente ersetzt werden, einschließlich technischer Änderungen und Korrekturen.

Markenrechtlicher Hinweis: Die in der Applikationsschrift genannten Markennamen von Drittprodukten sind in der Regel eingetragene Marken der jeweiligen Unternehmen.

Unternehmenshauptsitz

Analytik Jena GmbH+Co. KG
Konrad-Zuse-Straße 1
07745 Jena · Deutschland

Tel. +49 3641 77 70
Fax +49 3641 77 9279

info@analytik-jena.com
www.analytik-jena.com

Version 1.1 · Autor: ChSt / BeBl
de · 01/2024

© Analytik Jena GmbH+Co. KG | Bilder ©: iStock/Wirestock