



Herausforderung

Reproduzierbare und verlässliche Bestimmung des elementaren und organisch-gebundenen Kohlenstoffs in Schwarzmasse, die beim Recycling von Lithium-Ionen-Batterien anfällt und weiterverwertet wird

Lösung

Sichere, vollautomatisierte Differenzierung verschiedener Kohlenstoffspezies mittels Pyrolysemethode

Zielpublikum

Recyclingsektor der Batterieindustrie und Auftragslabore

Recycling von Lithium-Ionen-Batterien (LIB) - Bestimmung des Elementaren und Organisch-gebundenen Kohlenstoff in Schwarzmasse mittels Pyrolysemethode

Einleitung

Erinnern Sie sich noch an die Zeiten, in denen leistungsschwache Akkus dem unbeschwerten Alltag im Wege standen? Die Nickelmetallhydrid-Akkus in den ersten Digitalkameras hielten gefühlt für 20 Bilder, der GAME BOY™ war nach ca. 3 Stunden leer. In den letzten 20 Jahren sind energiedichte Akkus zu einem Grundpfeiler unserer mobilen Gesellschaft geworden. Ohne sie wäre an mobiles Arbeiten und Freizeitvergnügen nicht zu denken. Von Smartwatch, Handy und Laptop bis hin zu E-Bikes und E-Autos, überall liefern wiederaufladbare Batterien auf Lithiumbasis die elektrische Energie. Sie haben eine höhere Lebensdauer, sind für deutlich mehr Ladezyklen ausgelegt und speichern bei vergleichbarem Gewicht und Größe, mehr Energie als andere Batterietypen. Lithium-Ionen-Batterien können aufgrund ihrer Zusammensetzung in verschiedene Typen eingeteilt werden, z.B. auf Lithium-Eisenphosphat-Basis (LFP) oder basierend auf einer Kombination aus

Lithium, Nickel, Kobalt und Mangan (NCM). Durch die drastisch ansteigende Menge genutzter Akkus, gerade auch mit Blick auf die E-Mobilität, steigt die Notwendigkeit an effektiven Recyclingverfahren. Zukünftig sollen in der Europäischen Union bis zu 65 Masse-% der Lithium-basierten Akkus recycelt werden^[1].

Beim Recyclingprozess von Altbatterien entsteht durch deren Zerlegung, Zerkleinerung und teils thermische Aufbereitung ein körniges oder pulverförmiges dunkles Gemisch, die so genannte „Schwarzmasse“ (black mass) an. Sie besteht je nach Batterietyp aus verschiedenen Metallen (z.B. Lithium, Kobalt, Kupfer, Nickel, Mangan) und elementarem Kohlenstoff, wie beispielsweise Graphit, welcher als Anodenmaterial ein typischer Bestandteil jedes Akkus ist. Separatoren, oder aus Lösungsmitteln, welche ebenfalls in Akkus enthalten sind.

Je nach Aufarbeitungsschritt im Recyclingprozess sind jedoch auch organische Kohlenstoffverbindungen (OC) in der Schwarzmasse enthalten, z.B. aus Kunststoffbestandteilen, wie den Separatoren, oder aus Lösungsmitteln, welche ebenfalls in Akkus enthalten sind.

Zur fortlaufenden Überprüfung der unterschiedlichen Kohlenstoffparameter während des Recyclingprozesses eignet sich der multi EA 4000 sehr gut. Der Analysator ist mit hohem Automatisierungsgrad für die gezielte Bestimmung unterschiedlichster Kohlenstoff-Bindungsformen nach der VGB-Pyrolysemethode^[2] und der DIN EN 15936 Feststoff-TOC-Methode^[3] ausgelegt. Für eine Bestimmung des elementaren Kohlenstoffes (EC = elemental carbon) eignet sich besonders die Vorbehandlung der Probe bei erhöhten Temperaturen in einer Inertgasatmosphäre.

Bei diesem sogenannten Pyrolyseverfahren unterliegen die organischen Kohlenstoffverbindungen einer thermischen Zersetzung, durch die sie von der Probe abgetrennt werden. Zurück bleibt der pyrolysebeständige, elementare Kohlenstoff. Dieser wird bei einer anschließenden Verbrennung in reinem Sauerstoff vollständig zu CO₂ umgesetzt und direkt detektiert. Über eine zusätzliche Messung des Gesamtkohlenstoffs (TC = total carbon) kann der Anteil an organisch gebundenem Kohlenstoff (OC = organic carbon) berechnet werden. Über diese Parameter kann auf die Effektivität der großtechnisch genutzten thermischen Aufbereitungs- und Pyrolyseprozesse zur Generierung der Schwarzmasse beim Recycling von Lithium-Ionen-Batterien geschlossen werden.

Material und Methoden

Die Bestimmung des organisch gebundenen Kohlenstoffs mittels Pyrolyseverfahrens erfolgte nach einer Differenzmethode:

$$OC = TC - EC$$

Hierfür werden zwei Probenaliquote pro Bestimmung in Keramikschieffchen eingewogen. Für die EC-Messung wird die Ofentemperatur des multi EA 4000 auf 850 °C geregelt und das Verbrennungsrohr mit einem konstanten Argon-Fluss gespült. Das mit Probe befüllte Keramikschieffchen wurden mit Hilfe des Feststoffprobengebers FPG 48 in den Ofen überführt. Nach Ablauf der 360 Sekunden langen Pyrolysezeit wurde über die automatische Ventilschaltung von Argon auf Sauerstoff umgeschaltet, um mit der heißen Probe reagieren zu können. Dabei wird der noch vorhandene EC vollständig zu CO₂ umgesetzt und nach entsprechender Aufreinigung und Trocknung mittels NDIR-Spektrometrie detektiert. Ein zweites Probenaliquot wird zur Bestimmung des TC direkt, ohne vorherigen Pyrolyseschritt, in den heißen Ofen überführt, wo die enthaltenen Kohlenstoffverbindungen im reinen Sauerstoffstrom zu CO₂ umgesetzt werden. Die Ermittlung der EC- und TC-Gehalte auf deren Basis der OC-Gehalt errechnet werden kann, erfolgt automatisch durch die Steuer- und Auswertesoftware.

Proben und Reagenzien

Pyrolysierte Schwarzmasse (LFP) mit unterschiedlicher Partikelgröße:

- Probe 1: LFP Schwarzmasse, Filterfraktion
- Probe 2: LFP Schwarzmasse, fein (Partikelgröße 0 - 0,25 mm), V1
- Probe 3: LFP Schwarzmasse, grob (Partikelgröße 0,25 - 0,5 mm)
- Probe 4: LFP Schwarzmasse, fein (Partikelgröße 0 - 0,25 mm), V3
- Glaskohlenstoff, pulverförmig, 99,95% (Sigma-Aldrich) - Kalibrierung und Systemtest

Probenvorbereitung

Die 4 untersuchten Proben waren homogene, feine schwarze Pulver von unterschiedlicher Körnung. Eine Probenvorbereitung war deshalb nicht erforderlich.

Tabelle 1: Prozessparameter multi EA 4000

Parameter	Einstellung
FPG Programm	EC/TC_inorg_without_TIC_auto
Ofentemperatur	850 °C
Pyrolysezeit	360 s
Sauerstoff	2,5 l/min
Argon (Pyrolyse)	1,5 l/min
Saugfluss Pumpe	1,7 l/min

Methodeneinstellungen

Für die Analyse von Proben und Kontrollstandard wurde eine Methode für die automatische Bestimmung der Parameter EC und TC gewählt. Die Prozess- und Detektionsparameter dieser Methode sind in Tabelle 1 und 2 zusammengefasst.

Kalibrierung

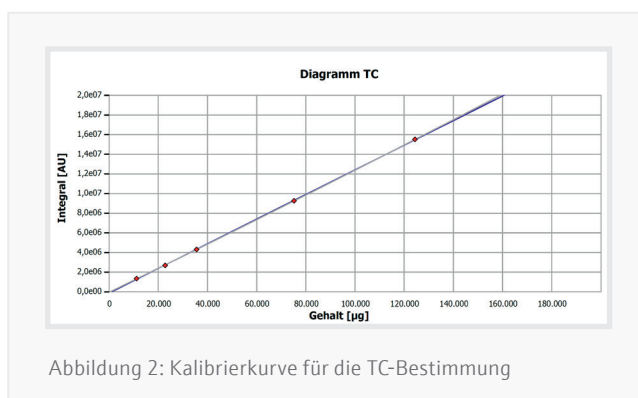
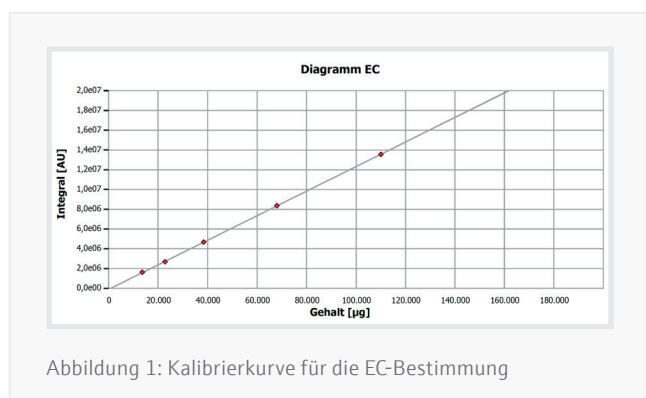
Vor der Analyse der Proben wurde der multi EA 4000 mit Glaskohlenstoff (99,95 % C) kalibriert. Die verwendeten Standardmengen und kalibrierten Bereiche sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Die dazugehörigen Kurven sind in Abbildung 1 und 2 dargestellt. Die Qualität der erzeugten TC- bzw. EC-Kalibrierung wurde mit Hilfe eines weiteren Kohlenstoffstandards überprüft.

Tabelle 2: Detektionsparameter – Kohlenstoffbestimmung (NDIR)

Parameter	Einstellung
Max. Integrationszeit	1800 s
Start	0,12 ppm
Basisannäherung	3 ppm
Stabilität	3

Tabelle 3: Kalibrierstandards und -bereiche

Parameter	Standard	C-Gehalt (%)	Einwaagen (mg)	Kalibrierter Bereich
EC	Kohlenstoff	99,95	13 – 110	13 – 110 mg C abs.
TC	Kohlenstoff	99,95	11 – 125	11 – 125 mg C abs.



Ergebnisse und Diskussion

Alle Proben wurden als Dreifach-, alle Standards als Doppelbestimmung durchgeführt. Die resultierenden Messkurven für die EC/TC-Bestimmung sind beispielhaft in den Abbildungen 3 bis 10 dargestellt. Die Messergebnisse sind Mittelwerte aus den Mehrfachbestimmungen für TC und EC, auf deren Basis der OC-Wert mittels Differenzmethode errechnet wurde. Diese sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Bei der im Vorfeld erfolgten Prüfung der Proben auf mögliche TIC-Anteile (anorganisch-gebundener Kohlenstoff) wurde keine signifikante Menge detektiert. Deshalb wurde dieser Parameter hier nicht berücksichtigt.

Tabelle 4: Ergebnisse der EC-, TC- und OC-Bestimmung

Probenbezeichnung	EC ± SD (g/kg)	TC ± SD (g/kg)	OC* (g/kg)
Probe 1 (Filterfraktion)	758,7 ± 5,06	772,8 ± 6,39	14,1
Probe 2 (0 – 0,25 mm), V1	512,8 ± 3,61	522,4 ± 12,8	9,61
Probe 3 (0,25 – 0,5 mm)	241,9 ± 1,74	237,3 ± 0,39	0*
Probe 4 (0 – 0,25 mm), V3	223,3 ± 1,70	232,6 ± 4,48	9,32
Standard, 99,95% C	998,3 ± 0,54	985,2 ± 17,1	0*

* berechnete Werte, negative Werte = 0 gesetzt

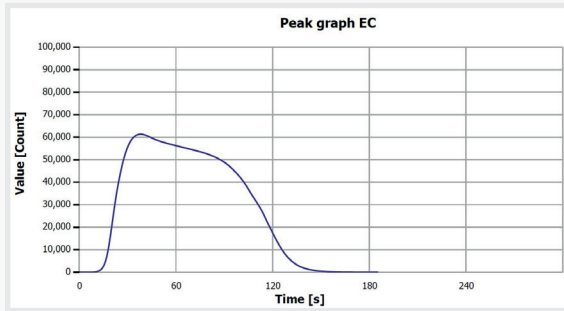


Abbildung 3: EC-Bestimmung Probe 1 (Filterfraktion)

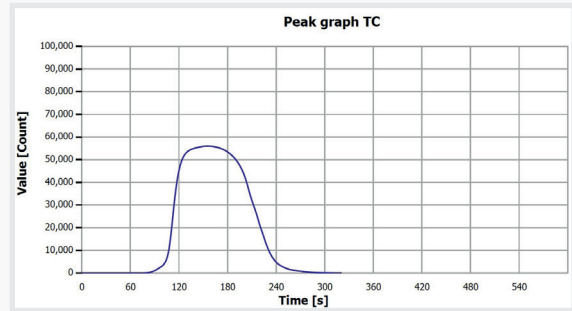


Abbildung 4: TC-Bestimmung Probe 1 (Filterfraktion)

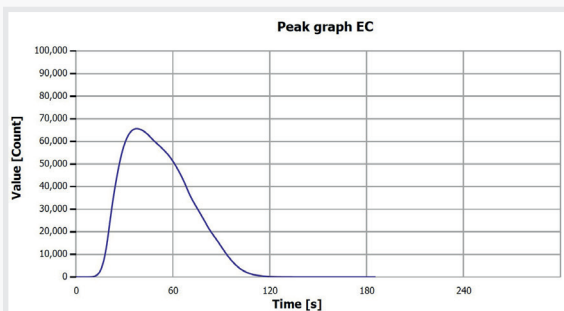


Abbildung 5: EC-Bestimmung Probe 2 (0 - 0,25 mm), V1

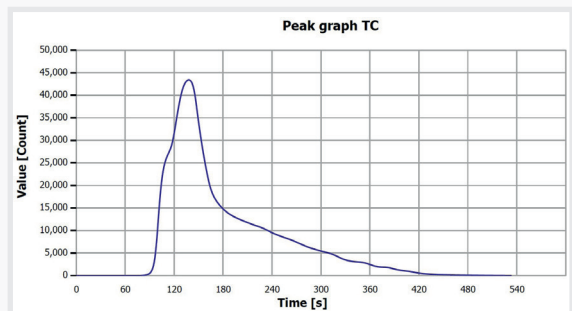


Abbildung 6: TC-Bestimmung Probe 2 (0 - 0,25 mm), V1

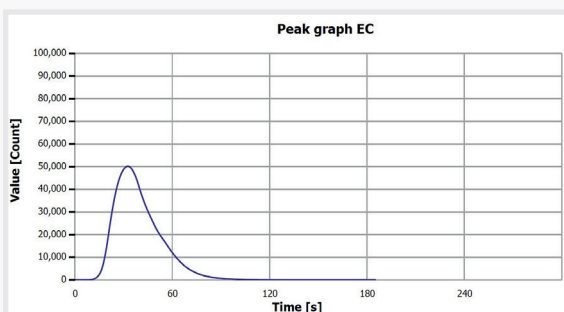


Abbildung 7: EC-Bestimmung Probe 3 (0,25 - 0,5 mm)

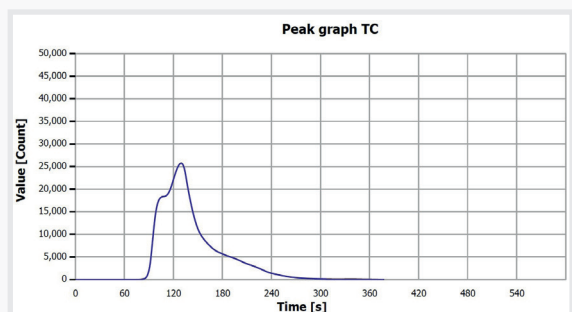


Abbildung 8: TC-Bestimmung Probe 3 (0,25 - 0,5 mm)

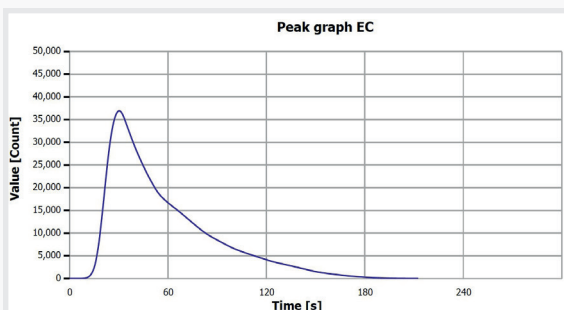


Abbildung 9: EC-Bestimmung Probe 4 (0 - 0,25 mm), V3

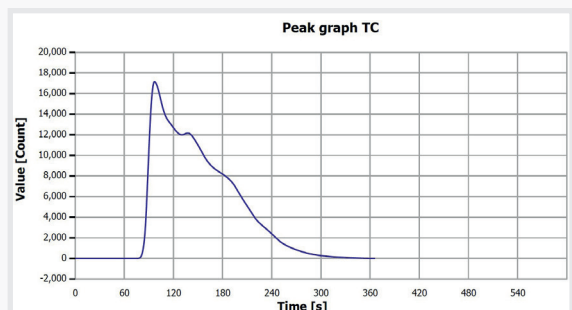


Abbildung 10: TC-Bestimmung Probe 4 (0 - 0,25 mm), V3

Zusammenfassung

Die vorliegenden Schwarzmasse-Proben aus dem Lithium-Batterie-Recycling konnten mit Hilfe eines Elementaranalysators vom Typ multi EA 4000 (Konfiguration siehe Tabelle 5) problemlos und schnell auf ihren Gehalt an elementarem, gesamtem und organisch gebundenem Kohlenstoff untersucht werden. Die Reproduzierbarkeit der TC/EC-Bestimmung für die Realproben ist sehr gut. Durch die zum Teil sehr hohen Gehalte können Messwertstreuungen einen merklichen Einfluss auf die nachfolgende Bestimmung des OC mittels Differenzbetrachtung haben. Durch weitere Wiederholmessungen und Nutzung einer Ausreißerselektierung lässt sich die Streuung (SD) der Messungen verbessern. Dies hat einen positiven Effekt auf die berechneten OC-Werte.

Das vollständig automatisierte Messverfahren ermöglichte die getrennte Bestimmung der verschiedenen Kohlenstoffparameter mit geringstem Aufwand für den Anwender. Dank des weiten Messbereichs des NDIR-Detektors können sowohl sehr kleine (NG: 10 µg C abs.) als auch sehr hohe Gehalte (≤ 500 mg C abs.) schnell und quantitativ erfasst werden. Der multi EA 4000 kann durch den Einsatz von optionalen Zubehörmodulen für weitere interessante Applikationsaufgaben, wie die automatisierte TIC-Bestimmung oder die Ermittlung von Gesamtschwefel (TS) und Gesamthalogen-Gehalt (TX) eingesetzt werden.



Abbildung 11: multi EA 4000 mit Pyrolysefunktion und Feststoffprobengeber FPG 48

Empfohlene Gerätekonfiguration

Tabelle 5: Verwendete Geräte und Zubehöre

Komponente	Artikelnummer	Beschreibung
multi EA 4000 mit Pyrolysefunktion	450-126.568	Elementaranalysator zur Kohlenstoffbestimmung mit Pyrolysefunktion
Festprobengeber FPG 48	450-126.574	Automatischer Probengeber für 48 Feststoffproben

Referenzen

- [1] European Commission; Proposal for a REGULATION OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL concerning batteries and waste batteries, repealing Directive 2006/66/EC and amending Regulation (EU) No 2019/1020, 2020, page 9.
- [2] VGB PowerTech ist eine internationale Interessengemeinschaft von Unternehmen der Strom- und Wärmeversorgungswirtschaft, mehr Informationen unter www.vgbe.energy
- [3] DIN EN 15936:2022-09 Boden, Abfall, behandelter Bioabfall und Schlamm - Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) mittels trockener Verbrennung.

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 1.0 · Autor: SJ

de · 09/2023

© Analytik Jena GmbH+Co. KG |

Bilder ©: iStock/jroballo (S. 1)