

Li İyon Pil Katot Nitrik Asitte Çözünme Koşullarının Belirlenmesi

Selçuk YEŞİLTEPE^{1*}

¹ Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, 80010, Osmaniye

¹<https://orcid.org/0000-0002-0982-3439>

*Sorumlu yazar: selcukyesiltepe@osmaniye.edu.tr

Araştırma Makalesi

ÖZ

Makale Tarihiçesi:

Geliş tarihi: 16.02.2022

Kabul tarihi:08.09.2022

Online Yayınlanma: 10.03.2023

Anahtar Kelimeler:

Geri dönüşüm

Li-iyon pil

Atık pil

Liç

Bu çalışmada atık lityum-iyon pil katot malzemesinin nitrik asit çözeltisinde çözülerek metalik malzemeler ile grafitin geri kazanım koşulları belirlenmiştir. Yapılan çalışmada atık Li-iyon katot malzemesi farklı molaritelere sahip nitrik asit çözeltisinde liç edilmiş ve metallerin çözünme verimi araştırılmıştır. Çözünme verimini etkileyen katı-sıvı oranı, çözünme süresi, H₂O₂ katkısı parametrelerinin çözünme verimi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Yapılan incelemeler sonucunda en uygun çözme koşullarının 2 saat liç süresi, 100 g/L katı-sıvı oranı ve 3M nitrik asit çözeltisi olduğu tespit edilmiştir. H₂O₂ katkısının incelendiği 2M nitrik asit çözeltisinde H₂O₂ katkısının olumlu etkisinin olmasına karşılık yeterli çözünme verimine ulaşamadığı görülmüştür.

Evaluation of Dissolution Conditions of Li-Ion Battery Cathode Material in Nitric Acid

Research Article

ABSTRACT

Article History:

Received: 16.02.2022

Accepted: 08.09.2022

Published online: 10.03.2023

Keywords:

Recycling

Li-ion battery

Waste battery

Leaching

In this study, recycling conditions of metallic materials and graphite from waste Li-ion cathodes are evaluated by using nitric acid solution. Li-ion cathode material is leached in nitric acid solution and leaching efficiency is studied in the present study. Parameters that affect the leaching efficiency, solid-liquid ratio, leaching time, H₂O₂ addition are investigated by relationship with leaching efficiency. Investigations show that optimal leaching conditions are 2 hours leaching time, 100 g/L solid-liquid ratio and 3M nitric acid solution. In 2M nitric acid solution addition of H₂O₂ is found to increase the efficiency however a satisfying leaching efficiency could not be reached.

To Cite: Yeşiltepe S. Li İyon Pil Katot Nitrik Asitte Çözünme Koşullarının Belirlenmesi. Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi 2023; 6(1): 900-907.

1. Giriş

Li-iyon piller yeniden şarj edilebilir piller veya sekonder piller olarak adlandırılırlar (Arthur von Wald Cresce ve Kang Xu, 2021). Lityum iyon pillerin yeniden şarj edilebilir olması, yüksek kapasiteye sahip olması ve yüksek çevrim sayıları ile çalışabilir olması lityum iyon pillerin diğer yeniden şarj edilebilir piller arasında avantajlı olmasını sağlamıştır (Chu Liang ve ark., 2013). Bu özelliklerinden

dolayı lityum iyon piller pil pazarında kendilerine geniş bir yer bulmuşlardır (Chu Liang ve ark., 2013).

Lityum iyon pillerin geniş çapta üretimi ve yaygın olarak kullanılması, yüksek miktarda lityum iyon pil atığı oluşmasına neden olmuştur (Gratz ve ark., 2014). Lityumun sınırlı bir kaynak olması ve lityum iyon pillerde bulunan Co, Mn, Ni, grafit gibi malzemelerin yüksek ekonomik değer içermesinden dolayı atık pillerin geri dönüştürülmesi ihtiyacı doğmuştur (Kader ve ark., 2021). Geri dönüşüm işlemlerinde pirometalurjik yöntemlerin kullanılması yüksek sıcaklık işlemlerinde lityumu metalik olarak elde etmenin mümkün olmamasından ve lityumun cürufa geçmesinden dolayı kısıtlıdır (Kader ve ark., 2021). Oksijen afinitesinin yüksek olmasından dolayı lityumun karbon veya hidrojen kullanarak indirgenmesi termodinamik olarak çok yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmektedir (Windisch-Kern ve ark., 2021). Pirometalurjik işlem sonucunda üretilen malzemede cüruftan lityum kazanımı ve diğer metallerin metal veya cüruf fazdan ayrıştırılarak ayrı ayrı kazanımı gerekmektedir (Windisch-Kern ve ark., 2021).

Hidrometalurjik yöntemde ise atık pil tozu asit veya baz çözeltisi içerisinde çözündürülür (Chagnes ve Pospiech, 2013). Mekanik olarak parçalanmış ve ayıklanmış lityum iyon pil tozu çözücü ortamda çözündürülerek kalıntılar filtrelenerek ayıklanır (Chagnes ve Pospiech, 2013). Uygun şartlar altında tüm metal ve metal oksitlerin çözeltiye geçmesi grafit tozunun ise filtre keki olarak elde edilmesi beklenmektedir (Sun ve Qui, 2012). Farklı lityum iyon pil katotları için geliştirilmiş olan geri dönüşüm prosesleri bulunmaktadır. Katot malzemesindeki farklı metallerin çözünme ve çökeltme farklılıklarından faydalanılarak ayrıştırma yapılmaktadır (Liu ve ark., 2019). Asitte çözme, pH ayarlama, çökeltme ve filtrasyon adımları uygulanarak farklı metallerin ayrıştırılması uygulanabilmektedir. Solvent ekstraksiyon işlemi uygulanarak çözeltiden belirli metallerin organik fazda zenginleştirilip, sonrasında saflaştırılması da hidrometalurjik olarak uygulanabilen bir diğer geri dönüşüm prosesidir.

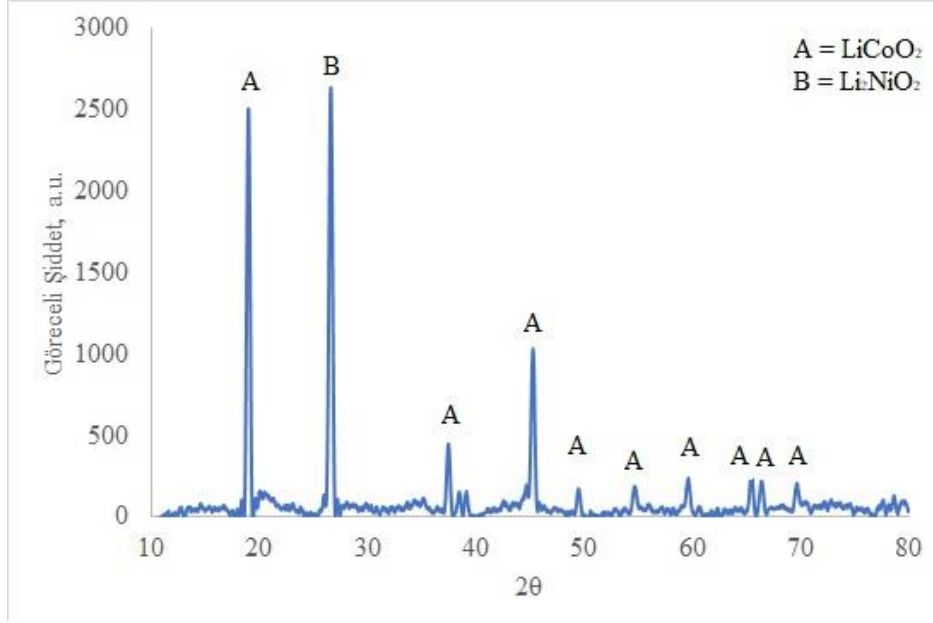
Bu çalışmada nitrik asit kullanılarak atık lityum iyon pil tozunun çözeltiye alınması ve çözeltiye alma şartlarının belirlenmesi hedeflenmiştir.

2. Materyal ve Metod

Çalışmada kullanılan atık pil tozu Türkiye’de lisanslı atık pil toplama hizmeti veren Exitcom Geri Dönüşüm firmasından alınmıştır. Atık pil tozu kral suyunda 2 saat süreyle kaynatılarak süzölmüş ve kalan çözelti Atomik Absorpsiyon Spektrometresi(Agilent 200 Series AA) ile elementel kimyasal analizine tabi tutulmuştur. Malzemenin kimyasal kompozisyonu Tablo 1’de verilmiştir. Malzemeye 2°/dakika hızında Cu K α radyasyonu ($\lambda=0,154$ nm) kullanılarak XRD (Bruker D8) faz analizi gerçekleştirilmiştir. Yapılan faz analizi sonuçları Şekil 1’de verilmiştir.

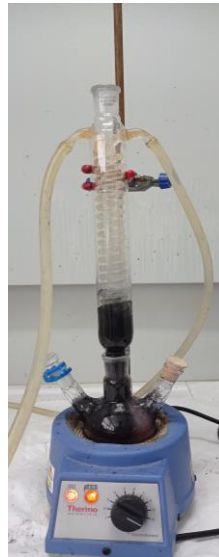
Tablo 1. Atık pil tozunun kimyasal analizi.

Element	%
Li	5,58
Co	60,05
Ni	4,08
Grafit	30,02



Şekil 1. Atık pilin XRD analizi sonucu.

Farklı molaritelere sahip nitrik asit çözeltileri %65'lik stok HNO₃ (Merck) kullanılarak hazırlanmıştır. Tüm deneylerde distile su kullanılmıştır. Peroksit katkısının incelendiği deneylerde %35'lik H₂O₂ (Merck) kullanılmıştır. Çözeltiye alma deneylerinde reflux sistemi ile 3 boyunlu balonda çözündürme yapılmış, buharlaşma kayıplarının önüne geçmek için reflux soğuk su ile deney süresince sürekli soğutulmuştur. Deneylerde kullanılan reflux sisteminin görüntüsü Şekil 2'de verilmiştir.



Şekil 2. Reflux sisteminin resmi.

Çalışmada molarite, liç süresi, katı - sıvı oranı ve peroksit katkısının etkisi incelenmiştir. Bu amaçla 4 farklı deney seti hazırlanmıştır. Hazırlanan deney setlerinde molaritenin etkisinin ölçülmesi için 1, 2, 3, ve 4 M nitrik asit çözeltileri kullanılarak 100 g/L katı-sıvı oranında pil tozu çözeltileri hazırlanmış ve 2 saat süre boyunca çözündürme yapılmıştır. Molarite etkisinin belirlenmesinden sonra 3M nitrik asit çözeltisi kullanılarak 60 dakika ve 90 dakika çözündürme yapılarak sürenin etkisi belirlenmiştir. Katı - sıvı oranının belirlenmesi için 200 g/L ve 300 g/L olacak şekilde 3M nitrik asit çözeltisinde deneyler tekrarlanmıştır. H₂O₂ katkısının etkisini belirlemek amacıyla %1, %2,5 ve %5 hacimce olacak şekilde 2 M nitrik asit çözeltisi 100 g/L katı-sıvı oranı kullanılarak hazırlanmıştır. Deneylerin tamamlanmasından sonra tüm çözeltiler filtre kağıdı kullanılarak süzülmüş, filtre keki süzme sonrasında distile su ile yıkanarak kurutulmuştur.

3. Bulgular ve Tartışma

Molariteye bağlı olarak yapılan deney sonuçları Tablo 2’de verilmiştir. Verilen sonuçlarda AAS analizi sonucunda elde edilen konsantrasyonlar gram olarak ifade edilmiştir. Tabloda gram olarak çözünen madde miktarının yanında çözeltiliye alma verimi % olarak ifade edilmiştir.

Tablo 2. Molariteye bağlı olarak çözme verimleri.

Molarite	Element	Çözünen Miktar, g	% Verim
1 M	Li	0,259	46,42
	Co	2,346	39,07
	Ni	0,114	27,72
2 M	Li	0,297	52,97
	Co	4,149	69,10
	Ni	0,221	54,02
3 M	Li	0,522	93,25
	Co	6,004	99,99
	Ni	0,407	99,45
4 M	Li	0,557	99,59
	Co	6,004	99,99
	Ni	0,402	98,21

Katı-sıvı oranına bağlı olarak gerçekleştirilen çözme verimi deneylerinin sonuçları Tablo 3’te verilmiştir. Toplam çözünen madde miktarına bağlı olarak çözünen madde miktarı gram olarak, çözme verimi % olarak ifade edilmiştir.

Tablo 3. Katı-sıvı oranına bağlı olarak çözme verimleri.

Katı-Sıvı Oranı, g/L	Toplam Çözünen Miktar, g	% Verim
100	6,973	99,41
200	10,824	65,78
300	11,732	56,07

Süreye bağlı olarak çözeltiliye alma verimi 3M nitrik asit çözeltisi ile gerçekleştirilmiştir. Toplam çözünen malzeme miktarına bağlı olarak çözündürme süresinin incelendiği deney sonuçları Tablo 4’te verilmiştir. Tüm deneyler 100 g/L katı-sıvı oranında gerçekleştirilmiştir.

Tablo 4. Süreye bağlı olarak çözme verimleri.

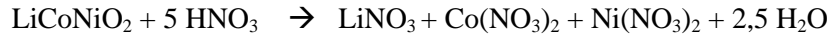
Süre, dakika	Toplam Çözünen Miktar, g	% Verim
60	3,903	55,78
90	6,095	87,42
120	6,973	99,41

Hidrojen peroksit katkısının incelendiği deney setinde yapılan AAS analizinde elde edilen bulgular Tablo 5'te verilmiştir. Hidrojen peroksit katkılanan 2 M nitrik asit çözeltileri ile birlikte, hidrojen peroksit katkısının bulunmadığı 2 M nitrik asit ile çözündürme sonuçları birlikte değerlendirilmiştir.

Tablo 5. H₂O₂ katkısına bağlı 2M nitrik asitte çözme verimleri.

H ₂ O ₂ katkısı, % hacimce	Element	Çözünen Miktar, g	% Verim
0	Li	0,297	52,97
	Co	4,149	69,10
	Ni	0,221	54,02
1	Li	0,288	51,61
	Co	5,393	89,80
	Ni	0,368	90,19
2,5	Li	0,295	52,87
	Co	5,926	98,68
	Ni	0,346	84,80
5	Li	0,285	51,07
	Co	5,237	87,21
	Ni	0,367	89,95

Deney sonuçları incelendiğinde nitrik asit ile liç edilen atık katot materyalinin en yüksek çözünme verimine 3 M nitrik asit çözeltisinde ulaştığı görülmektedir. Nitrik asit ile çözündürme işleminin kimyasal dengesi şu şekilde belirtilmiştir:



Lityum iyon pillerin katot malzemesi farklı asit veya baz çözeltileri ile liç edilebilmektedir. Hidroklorik asit (Guo ve ark., 2016), okzalik asit (Sun ve Qui, 2012), metasulfonik asit (Wang ve ark., 2019), amonyak (Ku ve ark., 2016), sülfürik asit (Wang ve Friedrich, 2015) farklı araştırmacılar tarafından araştırılmıştır. Nitrik asit ile lityum iyon pillerin katot malzemelerinin geri dönüşüm amaçlı çözündürülmesi (Lee ve Rhee, 2003) farklı asit konsantrasyonları ve proses parametreleri ile çalışılmıştır. 20 g/L katı-sıvı oranında 1 M nitrik asit konsantrasyonunda etkili kabul edilebilecek liç oranına ulaşılabildiği belirtilmiştir (Lee ve Rhee, 2003). Bu çalışmada kullanılan (Lee ve Rhee, 2003) çözündürme prosesinde karıştırma hızının da çözünme hızına etkisi olduğu rapor edilmiştir. Bizim çalışmamızda ısıtma sisteminin karıştırmaya uygun olmamasından dolayı karıştırma yapılmamıştır. Asit konsantrasyonunun etkili çözündürme için daha yüksek miktara ihtiyaç duyması yüksek katı-sıvı oranının kullanılmasından kaynaklıdır.

H₂O₂ katkısının çözünme üzerinde etkili olduğu farklı asit çözeltileri için belirtilmiştir (Lee ve Rhee, 2003; Wang ve Friedrich, 2015). H₂O₂ içeren sülfürik asit çözeltisinde LiCoO₂ katot malzemesinin çözünme reaksiyonu şu şekilde belirtilmiştir (Honggang Wang, 2015):



H₂O₂ katkısı metallerin oksidasyonunu kolaylaştırarak iyonik halde çözeltiliye geçmesini kolaylaştırıcı etkiye sahip olduğu için çözündürme işlemlerinde kullanılmaktadır (Wang ve Friedrich, 2015). Bu etkiye karşın H₂O₂ ile reaksiyon sonucunda ortama O₂ gazı salınmaktadır. O₂ gazı çalışılan reflux sisteminde çözeltinin kabarmasına ve gaz baloncuklarının oluşmasına sebep olmuştur. Gaz baloncukları ile ince toz formunda olan katot malzemesi reaksiyon kabının farklı bölgelerine taşınarak çözelti ile temasını kesmesine sebep olmuştur. Bundan dolayı 2M nitrik asit çözeltisine eklenen H₂O₂ katkısının %1 ve %2,5 oranında olduğu durumda çözünme verimlerinin artmasına rağmen %5 oranında katılanan durumda artan gaz çıkışına bağlı olarak verimlerin azaldığı görülmektedir. Co ve Ni için H₂O₂ katkısı ile anlamlı oranda verim artışı görülmesine karşın Li için %52 verim oranı aşılamamıştır. 3 M nitrik asit çözeltisi ile karşılaştırıldığında H₂O₂ eklenen 2 M nitrik asit çözeltisinde genel liç verimliliğinin yetersiz olduğu görülmüştür.

Katı-sıvı oranının ve çözünme süresinin kinetik olarak yüzey kimyası ile ilgili olduğu daha önceki çalışmalarda açıklanmıştır (Wang ve Friedrich, 2015; Wang ve ark. 2019). Katı-sıvı oranının artırılması belirli bir noktadan itibaren çözünme verimini olumsuz etkilemektedir (Sun ve Qui, 2012). Reaksiyon süresinin artırılması çözünme verimini artırırken, proses koşullarında ulaşılabilecek en yüksek verim miktarına ulaşıldıktan sonra etkisiz kalmaktadır (Sun ve Qui, 2012). Reflux sisteminde buharlaşan çözeltinin yoğunlaştırılarak tekrar reaksiyon kabına aktarılması kaynama sıcaklığında liç işlemi yapılmasını sağlamaktadır. Bu sistemde manyetik karıştırma mümkün olmamasına rağmen kaynatma ile malzemenin bir miktar karıştırılması sağlanabilmektedir. Ayrıca sıcaklığın liç üzerinde kinetik olarak (Sun ve Qui, 2012; Lee ve Rhee 2003) etkili olduğu bilinmektedir. Sıcaklığın yüksek olması, literatüre oranla daha yüksek katı-sıvı oranlarında yüksek verim elde edilmesini sağlamıştır.

4. Sonuçlar

Sonuçlar değerlendirildiğinde en uygun liç koşullarının 3 M nitrik asit çözeltisi, 100 g/L katı-sıvı oranı, 120 dakika liç süresi olduğu belirlenmiştir. Reflux sisteminin ve kaynatmanın etkisi olarak literatürde çeşitli çalışmalarda verilen katı-sıvı oranından daha yüksek oranlarda çalışma imkanı olduğu görülmüştür. Kaynama-yoğuşma döngüsü ile çözeltiliye geçme veriminde ve katı-sıvı oranında reflux sisteminin avantajlı olduğu ortaya çıkmıştır. H₂O₂ katkısının 2 M nitrik asit çözeltisinin liç verimliliğini Ni ve Co için arttırmasına rağmen Li için verimsiz olduğu ve uygulamada gaz çıkışının çözünme etkinliğini azalttığı gözlemlenmiştir. Çözünme sırasında gaz çıkışının varlığı katı-sıvı temas süresini azaltmakta ve çözünme için gerekli olan temasın gerçekleşmesini engellemektedir.

Lityum iyon pillerin atıklarından Li, Co ve Ni yüklü nitrik asit çözeltisi ile filtre keki olarak grafit elde edilmiştir. Lityum iyon pillerin farklı proses parametreleri kullanılarak nitrik asit çözeltisinde geri dönüşüm proseslerine yönelik çözünme verimliliğinin araştırılarak optimum çözünme koşulları belirlenmiştir.

Teşekkür

Yazar bu çalışmada kullanılan pil tozunu sağlayan Exitcom firması ve Murat Ilgar'a, çalışmanın yapılmasında desteklerinden dolayı Doç. Dr. Murat Farsak ve Dr. Öğr. Üyesi Özkan Aydın'a, analizler konusunda yardımlarından dolayı Öğr. Gör. Berna Farsak'a ve OKÜMERLAB çalışanlarına teşekkür eder.

Çıkar Çatışması Beyanı

Çalışmada belirtilecek çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırmacı Katkı Oranı Beyanı Özeti

Yazar bu çalışmaya 100% oranında katkı sağlamıştır.

Kaynakça

- Chagnes A., Pospiech B. A brief review on hydrometallurgical technologies for recycling spent lithium-ion batteries. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 2013; 88: 1191-1199.
- Cresce AW., Xu K. Aqueous lithium-ion batteries. *Carbon Energy* 2021; 3(5): 721-751.
- Gratz E., Sa Q., Apelian D., Wang Y. A closed loop process for recycling spent lithium ion batteries. *Journal of Power Sources* 2014; 262: 255-262.
- Guo Y., Li F., Zhu H., Li G., Huang J., He W. Leaching lithium from the anode electrode materials of spent lithium-ion batteries by hydrochloric acid (HCl). *Waste Management* 2016; 51: 227-233.
- Kader ZA., Marshall A., Kennedy J. A review on sustainable recycling technologies for lithium-ion batteries. *Emergent Materials* 2021; 4: 725-735.
- Ku H., Jung Y., Jo M., Park S., Kim S., Yang D., Rhee K., An E., Sohn J., Kwon K. Recycling of spent lithium-ion battery cathode materials by ammoniacal leaching. *Journal of Hazardous Materials* 2016; 313: 138-146.
- Lee CK., Rhee K. Reductive leaching of cathodic active materials from lithium ion battery wastes. *Hydrometallurgy* 2003; 68(1-3): 5-10.
- Liang C., Gao M., Pan H., Liu Y., Yan M. Lithium alloys and metal oxides as high-capacity anode materials for lithium-ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds* 2013; 575: 246-256.

- Liu C., Lin J., Cao H., Zhang Y., Sun Z. Recycling of spent lithium-ion batteries in view of lithium recovery: A critical review. *Journal of Cleaner Production* 2019; 228: 801-813.
- Sun L., Qiu K. Organic oxalate as leachant and precipitant for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries. *Waste Management* 2012; 32(8): 1575-1582.
- Wang B., Lin X., Tang Y., Wang Q., Leung MKH, Lu X. Recycling LiCoO₂ with methanesulfonic acid for regeneration of lithium-ion battery electrode materials. *Journal of Power Sources* 2019; 436: 226828.
- Wang H., Friedrich B. Development of a highly efficient hydrometallurgical recycling process for automotive li-ion batteries. *Journal of Sustainable Metallurgy* 2015; 1: 168-178.
- Windisch-Kern S., Holzer A., Ponak C., Raupensrauch H. Pyrometallurgical lithium-ion-battery recycling: approach to limiting lithium slagging with the indured reactor concept. *Processes*, 2021; 9(1): 84.