

Untersuchungen zum nasschemischen Recycling von Aktivmassen aus Lithiumeisenphosphat-Sekundärzellen



Martin Lehmann, Jörg Feller; Hochschule für Technik und Wirtschaft (HTW) Dresden

Zielstellung

Über eine Säurebehandlung von Lithiumeisenphosphat-Sekundärzellen soll das Aktivmaterial herausgelöst, gefällt, calciniert und mit gleichwertigen elektrochemischen Eigenschaften wie neuwertiges Material eingesetzt werden. Hierfür standen Rundzellen aus Altbatterien vom Typ IFR-18650 EC der Firma Valence Technology und Prismazellen des Herstellers GWL Power mit der Bezeichnung SE60AHA zur Verfügung.

Darstellung einer Referenz

Zur Darstellung von LiFePO_4 (LFP) aus wässriger Lösung ist ein Einengen erforderlich, um die Stöchiometrie im Produkt vorzugeben. Hierbei war der Einsatz eines Rotationsverdampfers zielführend. Die anschließende Temperung unter Formiergas führte zu einem phasenreinem Produkt (Abb. 1). Zur Analyse kam dabei die Röntgendiffraktometrie zum Einsatz.

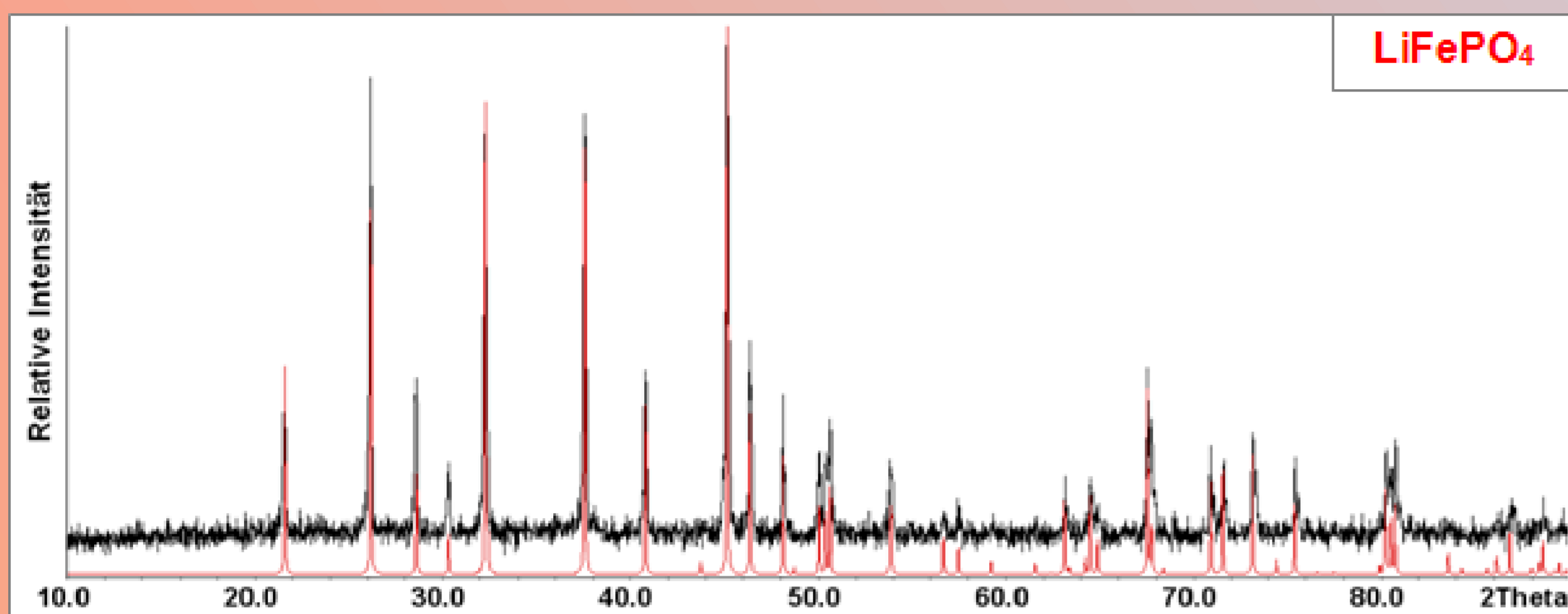


Abbildung 1: Diffraktogramm für synthetisierte Referenz

Recycling der Rundzellen

Bei der Wiedergewinnung des Aktivmaterials aus den Rundzellen (Abb. 2) wurde zunächst der Einsatz verschiedener 1 M Säuren untersucht und die gelösten Elemente qualitativ mittels ICP-OES-Messungen bestimmt.



Abbildung 2: Rundzellen vor und nach Recycling

Dabei zeigte die schwefelsaure Recyclinglösung vielversprechende Ergebnisse, weshalb weiterführende Untersuchungen mit H_2SO_4 geringerer Konzentration (Abb. 3) durchgeführt wurden.

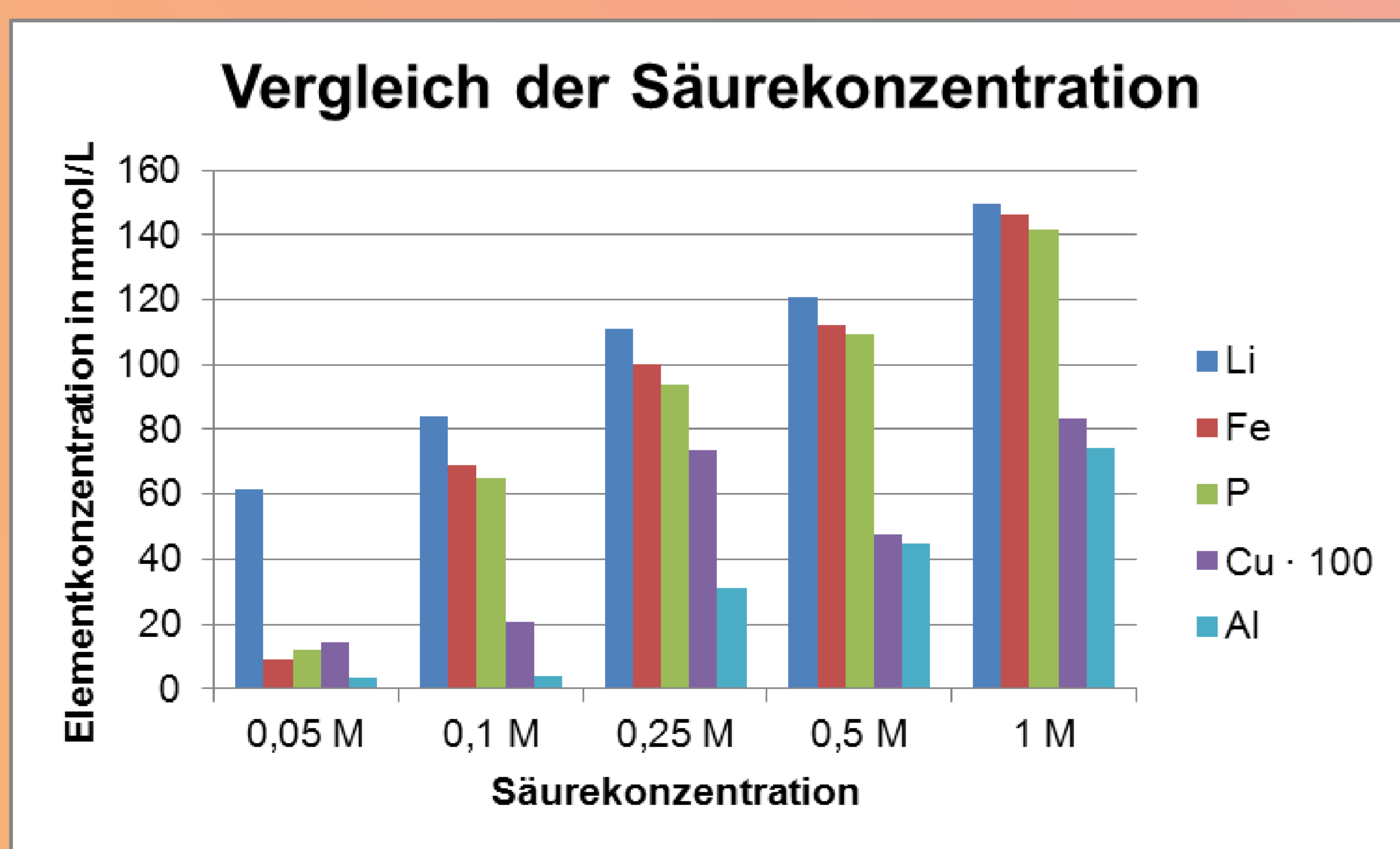


Abbildung 3: Vergleich der Konzentrationen der gelösten Elemente in Abhängigkeit von der Konzentration an H_2SO_4

Über die Verwendung einer 0,1 M H_2SO_4 wurde der Anteil an gelöstem Verunreinigungen minimiert, sodass LFP ohne erkennbare Fremdphasen (Röntgendiffraktogramm in Abb. 4) recycelt werden konnte.

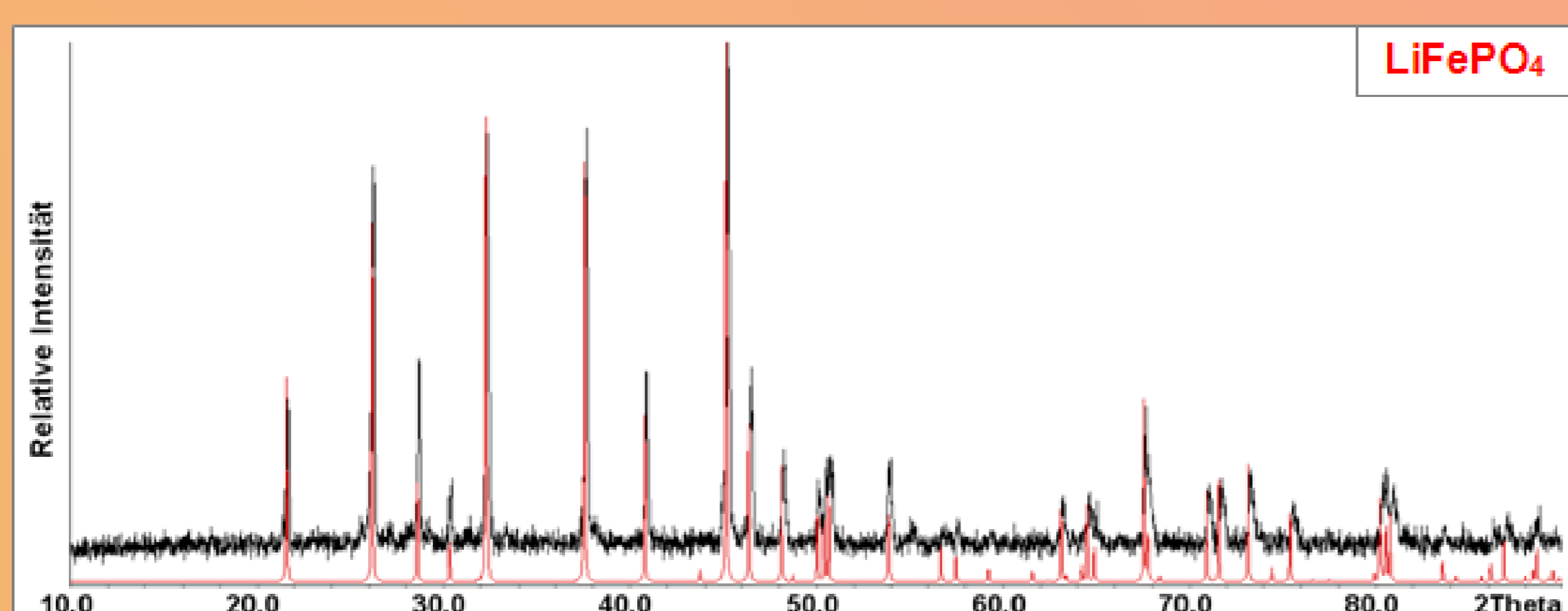


Abbildung 4: Recyclingmaterial aus Rundzellen

Recycling der Prismazellen

Das nasschemische Recycling der Aktivmassen aus den Prismazellen (Abb. 5) wurde durch flächige Cu-Ablagerungen auf den mit Aktivmaterial beschichteten Al-Folien erschwert, sodass im recycelten Produkt mehrere Fremdphasen identifiziert wurden.



Abbildung 5: Prismazelle, Al-Folie mit Cu-Ablagerungen und Separatorfolie

Elektrochemische Charakterisierung

Zur Untersuchung der elektrochemischen Eigenschaften der hergestellten Proben wurden Testzellen der Firma EI-Cell genutzt und diese zyklisch geladen und entladen.

Aufgrund der geringen Leitfähigkeit von LiFePO_4 wird in der Literatur die Zugabe von Saccharose bei der Synthese empfohlen, welche einen homogenen Kohlenstoffüberzug der LFP-Partikel im Produkt bewirkt. Bezogen auf die Masse an Produkt brachte die Zugabe von 75 % Saccharose bei der Referenz und 150 % Saccharose beim Recycling die beste elektrochemische Performance. In nachfolgender Abbildung ist neben der synthetisierten Referenz und den recycelten Proben vergleichend das elektrochemische Verhalten einer industriellen Referenz (Fa. Clariant) dargestellt.

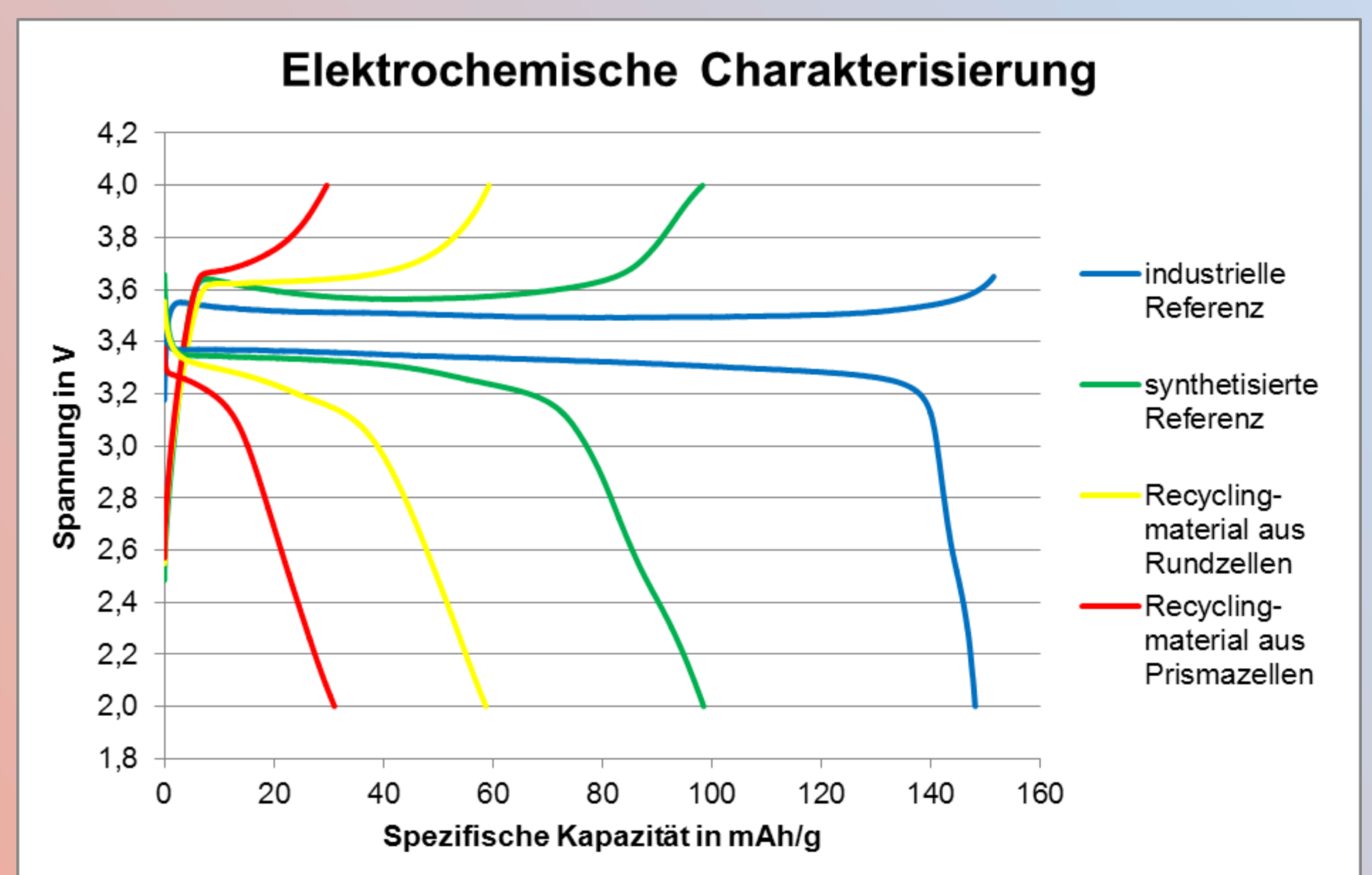


Abbildung 6: Elektrochemische Charakterisierung der Referenz- und recycelten Aktivmaterialien

Elektronenmikroskopie

Neben der homogenen Verteilung eines Leitfähigkeitsadditivs spielt die Korngrößenverteilung im synthetisierten Produkt eine entscheidende Rolle bei den elektrochemischen Eigenschaften, weshalb Untersuchungen mit einem Rasterelektronenmikroskop diesbezüglich durchgeführt wurden.

Dabei konnte festgestellt werden, dass die Partikel im industriellen Material (Abb. 7, links) eine Größe von zumeist unter $1 \mu\text{m}$ haben, wohingegen in den synthetisierten Materialien (Abb. 7, rechts) deutlich größere Ausmaße zu finden sind.

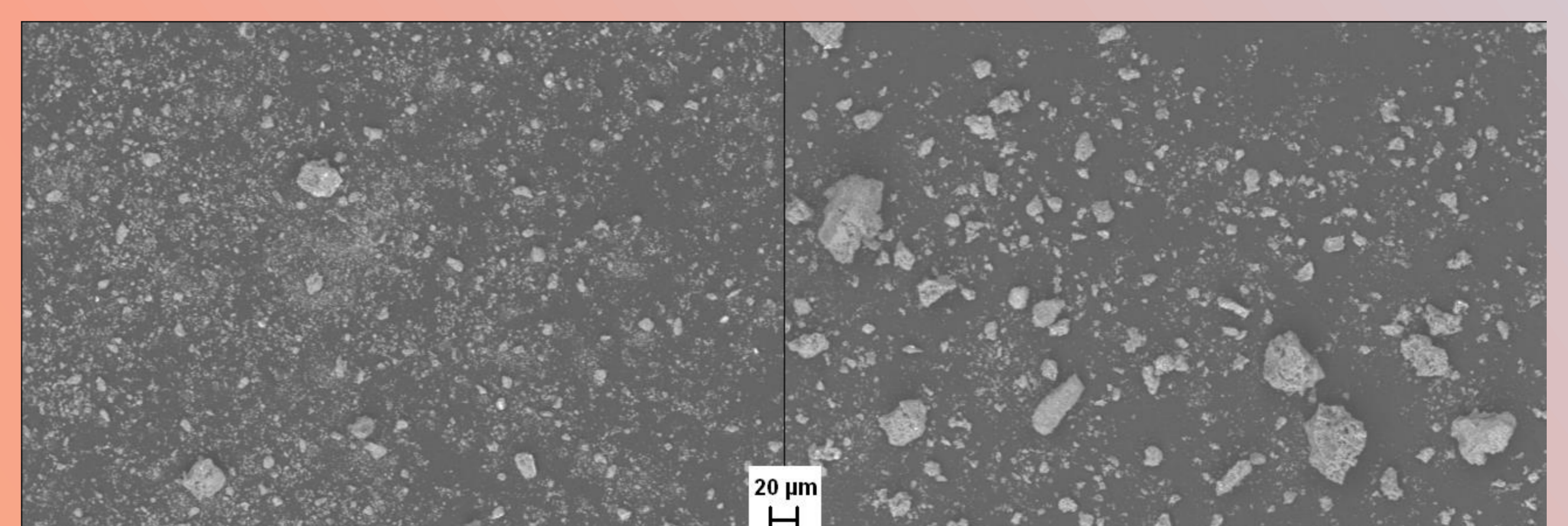


Abbildung 7: Elektronenmikroskopische Aufnahme von Aktivmaterialien

Zusammenfassung und Ausblick

Aus den Rundzellen konnte LFP in phasenreiner Form wiedergewonnen werden. Beim Recycling der Prismazellen sind weitere Untersuchungen zur Minimierung der gelösten Verunreinigungen erforderlich.

Die nasschemische Synthese der Aktivmaterialien sollte durch einen intensiven Homogenisierungsschritt ergänzt werden, um die elektrochemische Performance zu verbessern. In der Literatur wird hierfür der Einsatz einer Kugelmühle empfohlen.