

Untersuchung zum Recycling von Aktivmaterial Nickel-Mangan-Cobaltoxid und des Elektrolyten aus Lithiumbatterien



Tom Tschimmel, Prof. Jörg Feller; Hochschule für Technik und Wirtschaft (HTW) Dresden

Zielstellung

Mit dem erwarteten Anstieg der Fahrzeuganzahl im Bereich der Elektromobilität [2] geht auch ein steigendes Aufkommen an ausgedienten Lithium-Batterien einher. Daher stellt das Recycling von Aktivmassen wie Lithium-Nickel-Mangan-Cobaltoxid (NMC) und das Recycling des Elektrolyten aus NMC- und Lithium-Eisenphosphat-Batterien (LFP-Zellen) eine erforderliche Forschungsaufgabe dar.

Experimentelles

Es wurde die in Abb. 1 dargestellte Recyclingstrategie entwickelt. Die Altbatteriezellen vom Typ 18650 wurden geöffnet und die enthaltenen Folienbündel entnommen (Abb 2). Anschließend wurde der Elektrolyt im Folienbündel durch eine **Soxhlet-Extraktion** mittels Aceton entfernt. Die verbliebenen Folien wurden mit Säure (**Auslaugung**) behandelt, um die Aktivmasse zu lösen. Die erhaltene Lösung wurde schließlich auf einen pH-Wert von 11 eingestellt (**Basische Fällung**). Der erhaltene Feststoff wurde einer thermischen Behandlung bei 850 °C unterzogen.

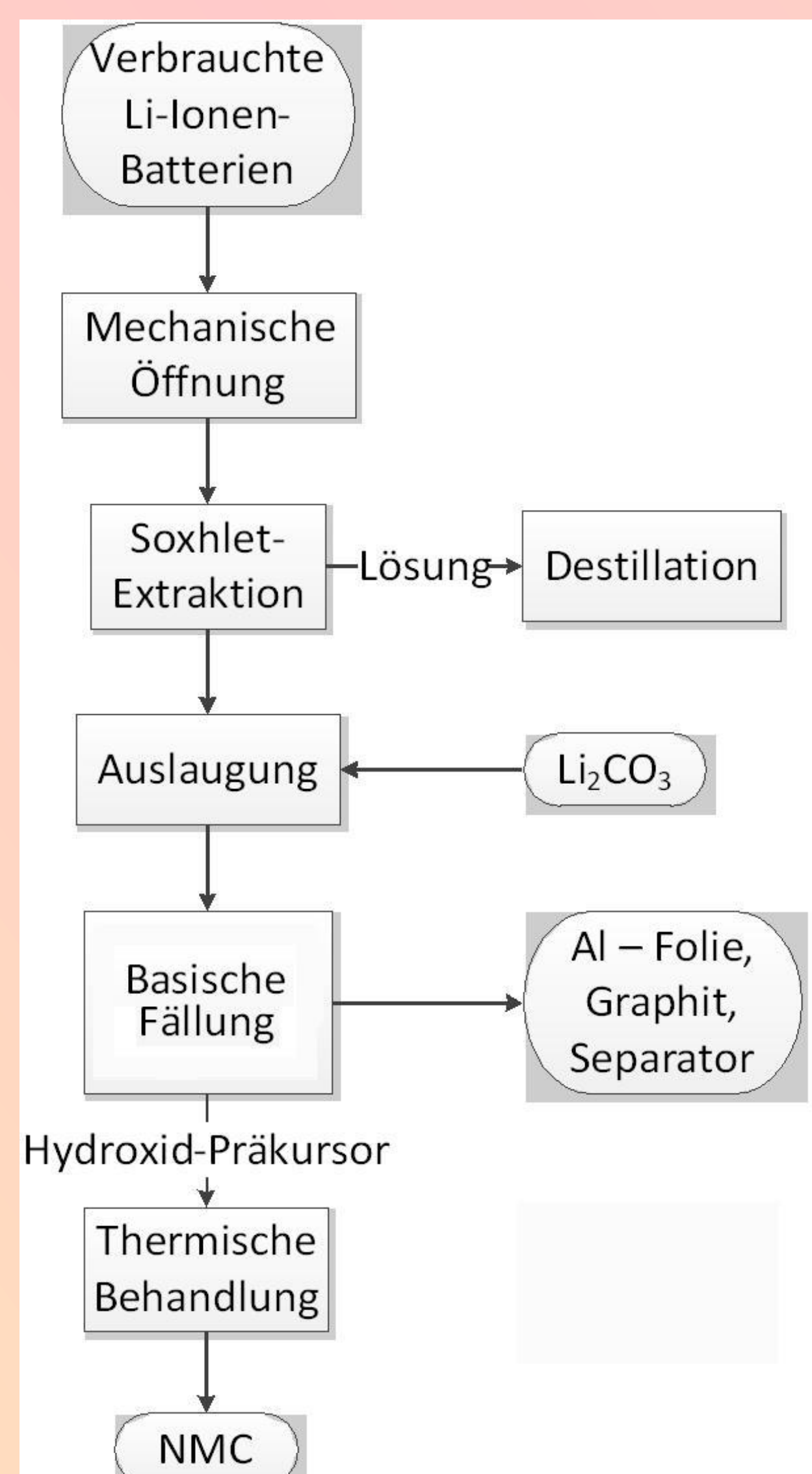


Abbildung 1: Fließbild der Recyclingstrategie



Abbildung 2: Verwendete Zellen mit Größenvergleich (links), geöffnet (mitte) und enthaltenes Folienbündel (rechts)

Recycling der Aktivmasse

In Abb. 4 sind vergleichend Röntgenbeugungsbilder einer durch Festkörperreaktion hergestellten Probe NMC (blau), einer kommerziellen Probe NMC (grün) und einer aus dem Fällprodukt hergestellten Probe NMC (rot) dargestellt. Grundsätzlich ist Herstellung von NMC-Aktivmaterial über den Recyclingweg möglich.

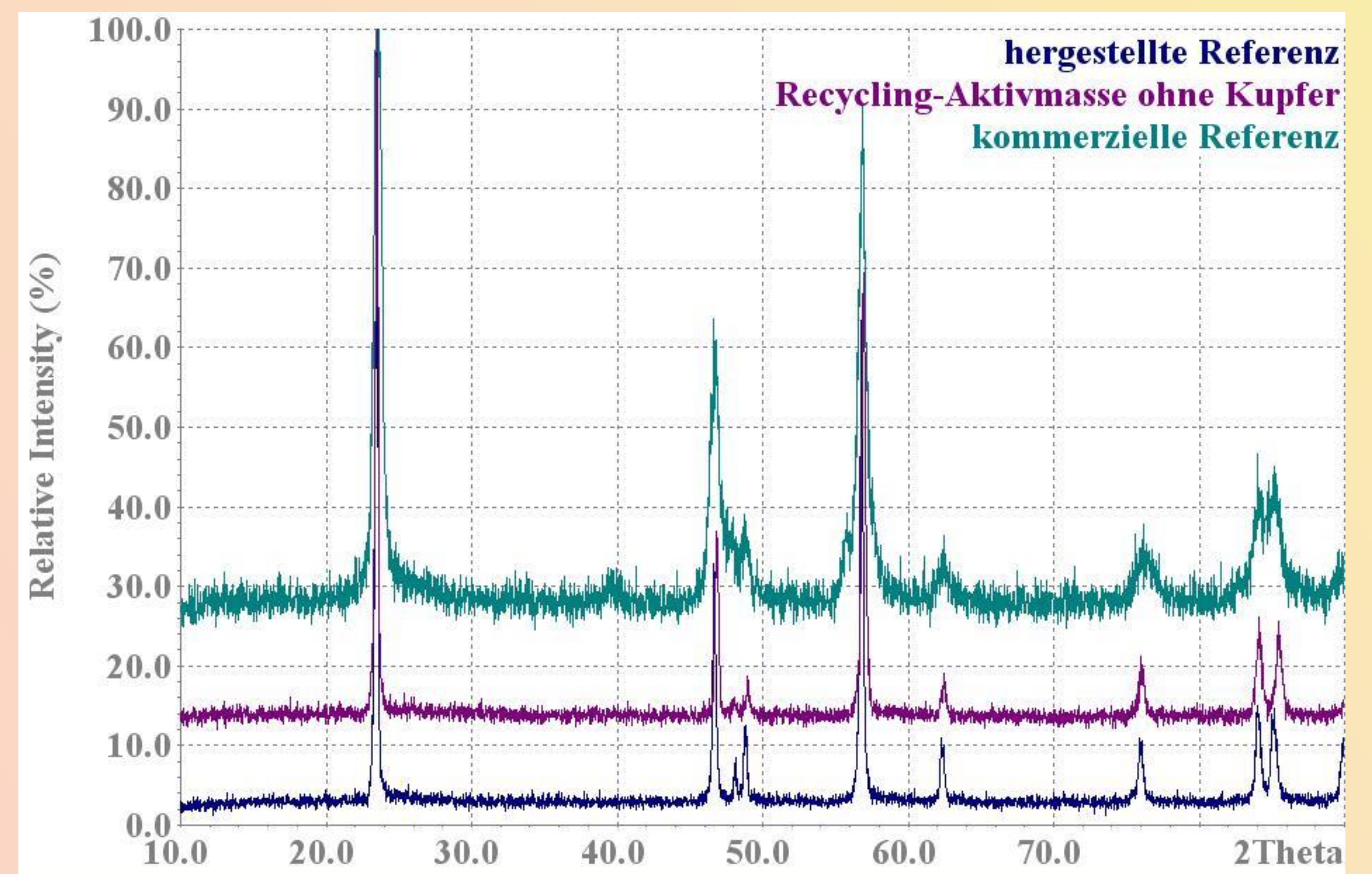


Abbildung 4: Beugungsbilder von Referenzen und Recycling-Aktivmasse, Fe-Strahlung

Die Zusammensetzung der Aktivmassen wurde mittels ICP OES ermittelt. In Tab. 2 sind die Zusammensetzungen der calcinierten Fällprodukte als Formel ausgewiesen. Auffällig ist, dass gegenüber den Referenzmaterialien ein relativ höherer Gehalt an Lithium und ein deutlich verminderte Gehalt an Cobalt festgestellt werden muss. Ferner lässt sich in den durch Recycling hergestellten Aktivmassen Aluminium in erheblichem Maße nachweisen, welches in die Lösung durch Auflösung der Aluminiumfolie gelangt. Wird die Kupferfolie vor dem Lösen nicht entfernt, führt dies zur Bildung von Kupfer(II)-oxid als Nebenphase.

Der Bau von Testzellen für elektrochemische Analyse mit dem System El-Cell wie folgt ausgeführt: Anode Li-Streifen, Kathode 70 Gew.% Aktivmaterial, 25 Gew.% Graphit, 5 Gew.% PTFE-Bindemittel, Elektrolyt DMF mit LiClO₄, Potentiostat/Galvanostat/ZRA Fa. Gamry Instruments Reference 3000 (Abb. 5).

Tabelle 2: Zusammensetzung und Elektrochemische Charakterisierung

	Summenformel	Kapazität [mAh/g] 1. Entladung	Davon erhalten nach 4. Entladung	Verhältnis zu tabellierten Werten
kommerzielle Referenz	Li _{0,92} [Ni _{0,29} Mn _{0,40} Co _{0,31}]O ₂	74,5	44 %	41 %
hergestellte Referenz	Li _{1,04} [Ni _{0,35} Mn _{0,32} Co _{0,33}]O ₂	109	23 %	61 %
Recycling-Aktivmasse	Li _{1,34} [Al _{0,35} Ni _{0,20} Mn _{0,36} Co _{0,09}]O ₂ + 0,2 CuO	42,9	17 %	25 %
Recycling Aktivmasse	Li _{1,37} [Al _{0,18} Ni _{0,25} Mn _{0,46} Co _{0,11}]O ₂	87,7	64 %	52 %

Recycling des Elektrolyten

Durch die Extraktion mit Aceton gelang es, den Elektrolyten vollständig aus den Folienbündeln von NMC- und LFP-Batterien zu entfernen. Die Extrakte wurden mittels Gaschromatographie und der Methode des inneren Standards quantitativ analysiert (Abb. 3).

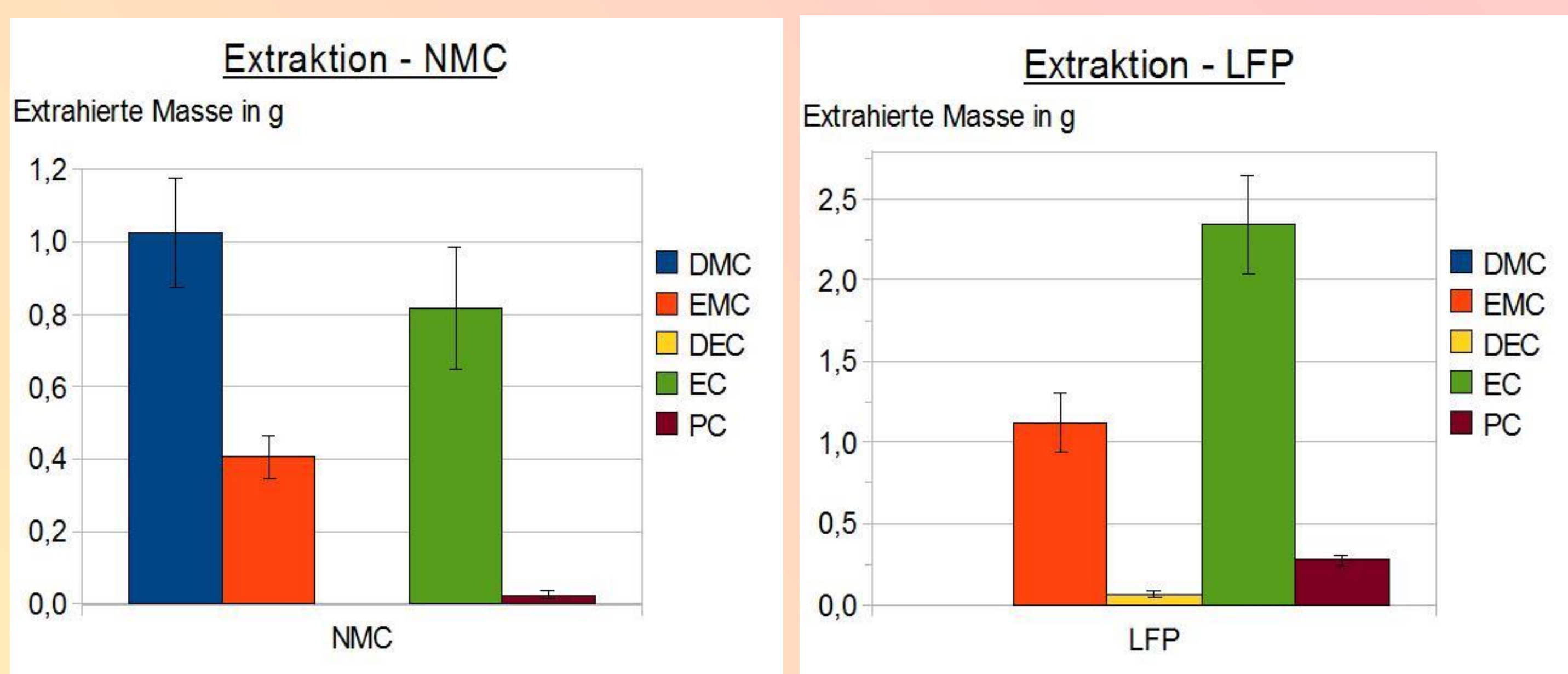


Abbildung 3: Zusammensetzung der extrahierten Elektrolyt-Lösungen

Um den Elektrolyten zurückzugewinnen, wurden die Extrakte durch eine Vakuumdestillation bei 80 °C und unterschiedlichen Druckstufen vom Lösungsmittel getrennt. Es wurden zwei Fraktionen erhalten. Die gaschromatographische Analyse zeigt EMC als Hauptbestandteil der erhaltenen Fraktionen (Tab. 1). Weiterhin treten Zersetzungsprodukte mit einem Anteil von ca. 20 % auf.

Im elektrochemischen Test erbrachten Batterien mit recyceltem Elektrolyt sowohl in Potentiallage als auch Kapazität deutlich verminderte Werte als Batterien mit kommerziellem Elektrolyten.

Tabelle 1: Zusammensetzung der erhaltenen Fraktionen

Fraktion	Druck [mbar]	Nachweis	Anteil EMC	Anteil unbekannter Verbindungen
1	600	EMC, DMC, DEC	62 %	21 %
2	400	EMC, DEC, EC, PC	73 %	12 %

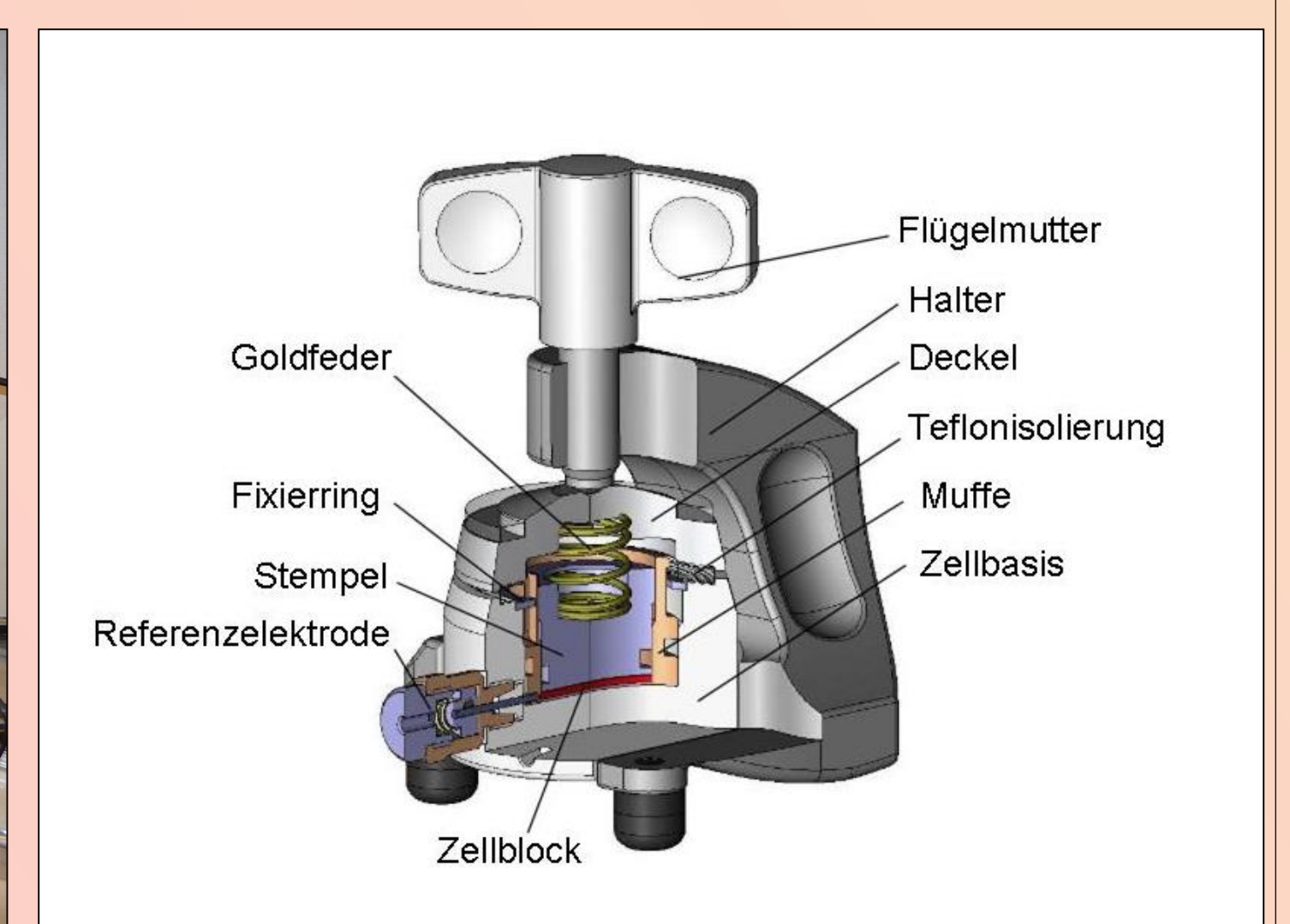


Abbildung 5: Elektrochemischen Charakterisierung

Ein Vergleich von REM-Bildern der hergestellten Recycling-Aktivmassen mit der kommerziellen Referenz zeigt, dass in Bezug auf die Oberflächenform (kantig statt rund) und heterogene Verteilung der Elemente, die Recycling-Aktivmassen von der Partikelform noch nicht kommerziellen Produkten entsprechen (Abb. 6).

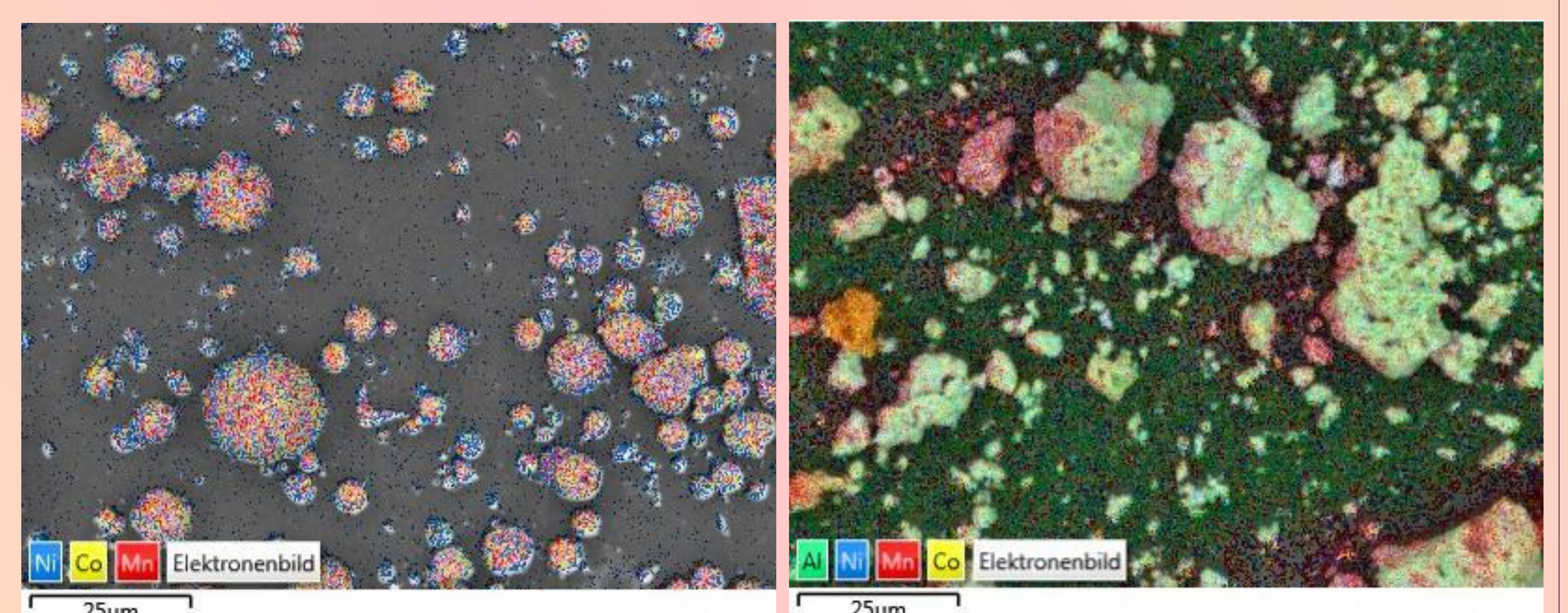


Abbildung 6: REM-EDX Bilder der kommerziellen Referenz (links) und der Recycling-Aktivmasse (rechts)

[1] Elektromobilität; www.bundesregierung.de/Content/DE/Infodienst/2012/10/2012-10-12-elektromobilitaet/2012-10-12-elektromobilitaet.html (2012), aufgerufen am 15.12.2014