

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/278031074>

Recycling von Lithium-Ionen-Batterien – das Projekt LithoRec

Chapter · January 2012

CITATIONS

18

READS

5,413

3 authors:



[Christian Hanisch](#)

No Canary GmbH

24 PUBLICATIONS 883 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)



[Wolfgang Haselrieder](#)

Technische Universität Braunschweig

64 PUBLICATIONS 3,265 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)



[Arno Kwade](#)

Technische Universität Braunschweig

639 PUBLICATIONS 14,307 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)

All content following this page was uploaded by [Christian Hanisch](#) on 12 June 2015.

The user has requested enhancement of the downloaded file.

Recycling von Lithium-Ionen-Batterien – das Projekt LithoRec

Christian Hanisch, Wolfgang Haselrieder und Arno Kwade

1.	Die Lithium-Ionen-Batterie und ihre Inhaltsstoffe	691
2.	Recycling von Lithium-Ionen-Batterien	692
3.	LithoRec – Ein Ansatz zum Recycling mit hoher Lithium-Rückgewinnung	694
4.	Schlussfolgerungen	697
5.	Literatur	697

Die Umstellung der Fahrzeug-Antriebskonzepte von Verbrennungsmotoren auf elektrische Antriebssysteme und damit die Elektromobilität wird als eine wichtige und sehr viel versprechende Möglichkeit angesehen, sich aus der Abhängigkeit vom Erdöl zu lösen, den CO₂-Ausstoß zu vermindern, das Abgasproblem der aufstrebenden Mega-Cities insbesondere in Asien zu lösen und über lange Sicht die Energieeffizienz zu verbessern.

Grundbaustein und Schlüsseltechnologie der Elektromobilität ist die Batterie. Auf Grund ihrer Energie- und Leistungsdichte sind nach heutigem Stand der Technik nur Lithium-Ionen-Batterien geeignet, die hohen Anforderungen der Elektromobilität zu erfüllen. Lithium ist zwar überall auf der Erde in Erzen, Sedimentgesteinen, Gesteinen, Salzseen und im Meerwasser zu finden, jedoch ist eine kommerzielle Gewinnung derzeit hauptsächlich in geopolitisch weniger stabilen Regionen in Südamerika, im wirtschaftlich stark national eingestellten China und in Australien wirtschaftlich sowie technisch möglich.

Die derzeitige weltpolitische Relevanz des Lithiums lässt beispielsweise sich an der euphorischen Berichterstattung über mögliche große Lithiumvorkommen in Afghanistan erkennen [1, 2]. Nach einer eingehenden Studie über den prognostizierten Verbrauch gegenüber den abgeschätzten Reserven und Ressourcen postulieren [3], es gelte den stark wachsenden Bedarf für Lithium und Lithium-Komponenten künftig teilweise aus dem Recycling zu decken.

1. Die Lithium-Ionen-Batterie und ihre Inhaltsstoffe

Zellen aus Lithium-Ionen-Batterien bestehen aus vielen Schichten von Kathoden und Anoden, welche durch einen permeablen Separator elektrisch voneinander isoliert sind. Zahlreiche dieser Elektroden-Separator-Schichtungen sind in einem Batteriegehäuse untergebracht, wobei die Elektroden und Separatoren je nach Hersteller gestapelt oder gewickelt werden. Die Gehäuse können aus Aluminium bestehen (Hard case) oder aber aus einem flexiblen Aluminium-Kunststoff-Gehäuse (soft case oder auch coffee bag). Die Gehäuse sind zwischen den Elektroden mit organischem Elektrolytlösungsmittel und Lithiumsalz gefüllt. Dieser Elektrolyt ermöglicht den Austausch der Lithium-Ionen zwischen den Elektroden. Während des Endladens wandern Lithium-Ionen von der Kathode zur Anode, wo sie sich

in die Metallgitterstruktur einlagern und ein Elektron aufnehmen. Die Elektronen werden durch die partikuläre Kompositstruktur der Elektrodenbeschichtung zum Stromsammel geleitet (Anode-Kupfer, Kathode-Aluminium), welcher mit dem elektrischen Kontakt der Batterie verbunden ist.

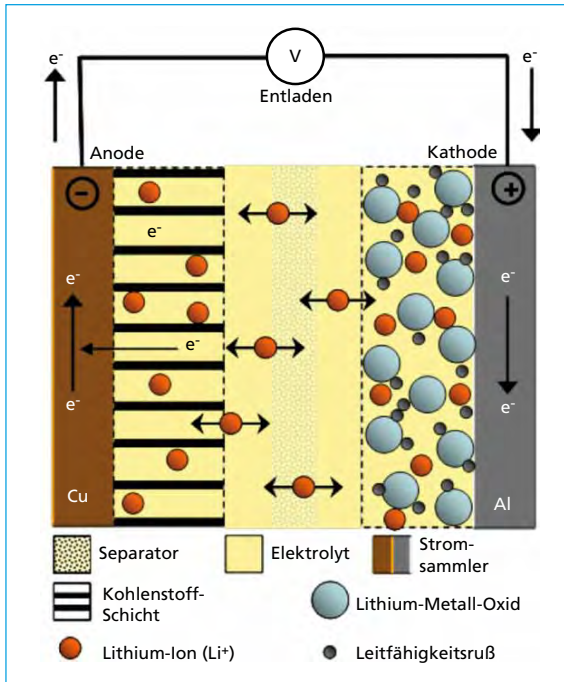


Bild 1:

Aufbau einer Lithium-Ionen-Batterie

Die Lade- und Entladeprozesse verursachen elektrochemische, chemische und mechanische Alterungseffekte mit großem Einfluss auf die Batterieperformance. In Anbetracht der Tatsache, dass die Batterien in einem Elektrofahrzeug zehn bis fünfzehn Jahre ihren Dienst entsprechend 4.000 bis 5.000 Lade- und Entladezyklen leisten sollen, sind diese Effekte von großer Bedeutung.

Anodenseitig sind poröse Graphite auf einen Kupferstromsammel beschichtet, während auf der Kathodenseite Lithiummischoxide (z.B. $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$, NMC) Stand der Technik sind. Diese werden somit die ersten zu recycelnden Materialien sein. Es werden jedoch große Anstrengungen unternommen, die teuren Übergangsmetalle Kobalt und Nickel in der Batteriechemie zu substituieren, um die Rohstoffkosten für Batterien zu senken. Beispielsweise werden schon heute Batteriezellen auf Basis von Lithiumeisenphosphat industriell gefertigt und eingesetzt. Somit ist zu erwarten, dass sich ein späterer Recycling-Prozess nicht mehr aus dem Recycling der wertvollen Metalle Kobalt und Nickel finanzieren kann.

2. Recycling von Lithium-Ionen-Batterien

Es gibt vielfältige Forschungs- und Entwicklungsaktivitäten und auch Erfahrungen in der industriellen Umsetzung im Bereich des Lithium-Batterie-Recyclings. Jedoch konzentrierten sich bisherige Ansätze vorwiegend auf die Wiedergewinnung der Wertmetalle Kobalt und

Nickel aus Kleinbatterien. In diesen Verfahren werden zumeist die kompletten Batteriesysteme mechanisch oder thermisch aufgeschlüsselt, um die Wertmetalle im Anschluss in Kombinationen pyro- und hydrometallurgischer Verfahren wiederzugewinnen. Da Traktionsbatterien jedoch einen wesentlich größeren Anteil an Aktivmaterialien haben, können die gezielte Demontage der Batteriesysteme, die folgende gesonderte Separation der Aktivmaterialien von den Elektroden und die hydrometallurgische Aufarbeitung der zurückgewonnenen Beschichtung ökonomisch und ökologisch sinnvoll sein.

Bild 2 zeigt die praktisch möglichen Kombinationen von unterschiedlichen Verfahren zum Recycling von Lithium-Ionen-Batterien, bei denen am Ende auch reines Lithiumsalz für den erneuten Einsatz in Batterien wieder gewonnen wird. Die unterschiedlichen Prozesswege sind dabei immer eine Kombination aus mechanischer Behandlung, Hydrometallurgie und/oder Pyrometallurgie. Bei den sehr großen Fahrzeugbatterien muss nach dem Stand der Technik immer eine Demontage auf Modul- oder Zellebene erfolgen, bevor die Materialien dem pyrometallurgischen Prozess zugeführt werden können. Die konventionellen Verfahren zum Batterierecycling fokussieren dabei auf die Rückgewinnung der Wertmetalle Kobalt und Nickel durch ein im Wesentlichen pyrometallurgisches Verfahren und müssen zur Rückgewinnung des Lithiums mit hydrometallurgischen Verfahren kombiniert werden (dargestellt durch die rechts dargestellten Varianten in Bild 2). Die Rückgewinnung eines signifikanten Anteils an Lithium ist mit diesen Verfahren nur mit sehr hohem Aufwand möglich [4, 5, 6, 7], so dass heute die aus dem pyrometallurgischen Prozess abfallende Lithiumhaltige Schlacke anderen Anwendungen insbesondere in der Bauindustrie zugeführt wird. In LithoRec konnte hingegen im Labormaßstab ein Verfahren entwickelt werden, in welchem auf rein mechanischem und hydrometallurgischem Wege (Auslaugen und anschließendes Ausfällen des Lithiums) neben Kobalt und Nickel auch ein Großteil des Lithiums direkt wiedergewonnen werden kann. Ein weiterer Vorteil des *LithoRec*-Prozesses ist, dass die zurückgewonnenen Materialien bei mechanischer Aufbereitung im Labormaßstab nachgewiesenermaßen Batteriequalität aufweisen und somit ein geschlossener Kreislauf der strategisch wichtigen Batterierohstoffe [8] erfolgt. So wurde von aus Lithiumeisenphosphat Lithiumhydroxid gefällt und aus Lithiumnickelmangankobaltoxid (NCM) wieder neues NCM in Batteriequalität hergestellt.

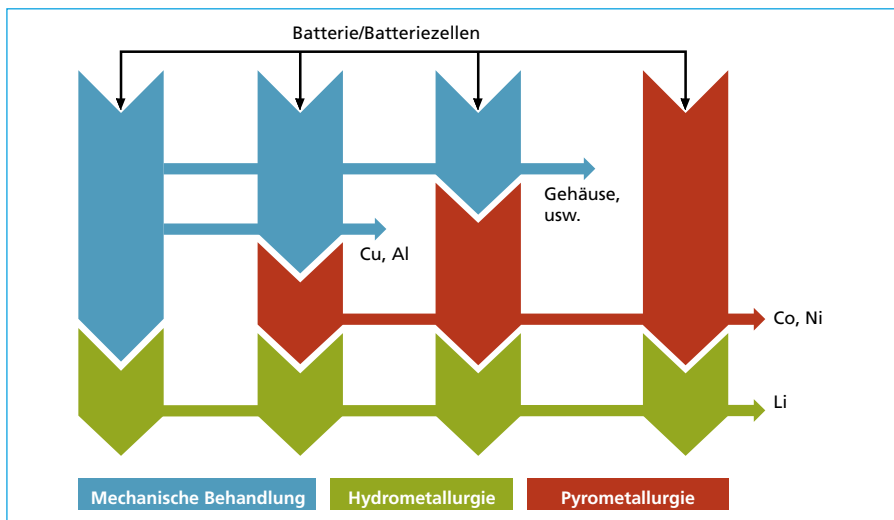


Bild 2: Grundoperationen und Prozesswege zum Lithium-Batterie-Recycling

3. LithoRec – Ein Ansatz zum Recycling mit hoher Lithium-Rückgewinnung

Traktionsbatterien für automobiler Anwendungen lassen sich in mehrere Systemebenen gliedern und somit auch auf verschiedenen Ebenen demontieren, wie in Bild 3 dargestellt:



Bild 3: Mechanische Demontageebenen einer Lithium-Ionen-Batterie

Das aus dem Automobil ausgebaute Batteriesystem muss zunächst in seine Module und Einzelzellen zerlegt werden. Die Planung der Demontage der Batteriesysteme auf Batteriezellebene umfasste in LithoRec neben der reinen Systemplanung [9, 10] auch erste Untersuchungen der Automatisierbarkeit der Demontageschritte [11], u.a. mit der prototypischen Realisierung eines Greifersystems zur Entnahme von Batteriezellen [12]. Die Automatisierung der Demontage von Lithium-Ionen-Batteriesystemen wurde ebenfalls in LithoRec theoretisch untersucht. Es konnte hierbei gezeigt werden, dass einzelne dedizierte Demontageschritte wie z.B. die Entnahme der Batteriezellen ein ausgeprägtes Automatisierungspotenzial aufweisen. Ferner wurde beispielhaft ein Greifer zur Zellhandhabung mit integrierter Zustandsbestimmung (Spannungsmessung und Innenwiderstandsbestimmung) entwickelt [13]. Eine durchgängige Automatisierung von Demontagesequenzen von Batteriesystemen ist jedoch aufgrund der Umgebungsbedingungen in Demontagefabriken, der Variantenvielfalt bzw. fehlender Standardisierung der Systeme und der Qualifikationsvoraussetzungen wahrscheinlich nicht realisierbar.

Im Anschluss an die Demontage müssen die Batteriezellen mechanisch in Zerkleinerungsprozessen (Shredder) aufgeschlossen werden, um in der Folge mit aufbereitungstechnischen Verfahren in die Fraktionen Zellhüll-/Gehäusematerial (10 bis 15 %), Elektrolyt (10 bis 20 %), weitere Bauteile (2 bis 5 %), Separator/Folien (etwa 3 %) und Elektroden (etwa 65 %) aufgeteilt zu werden. Eine Herausforderung bei diesem Aufbereitungsschritt stellt der Elektrolyt dar, der sich durch Kurzschlüsse, die beim Zerkleinern von nicht ausreichend entladenen Zellen entstehen, schnell entzünden kann. Neben einer sicheren vollständigen Entladung stellt die Inertisierung des Shredders eine Möglichkeit dar, eine sichere Zerkleinerung der Zellen zu gewährleisten.

Die Elektrodenfraktion besteht insgesamt aus Anodenverbünden (15 % Kupferfolie und 31 % organische Beschichtung) und Kathodenverbünden (8 % Aluminiumfolie und 46 % Aktivmaterial-Beschichtung – zum Beispiel LithiumNickelManganKobaltOxid (NMC)). Zur weiteren hydrometallurgischen Aufarbeitung des Aktivmaterials müssen diese Verbünde voneinander separiert werden (Bild 4). Zur Elektrodenseparation wurden zwei alternative oder kombinierbare Prozesse entwickelt: Einerseits ein nasschemischer Prozess und andererseits ein mechanischer Prozess.

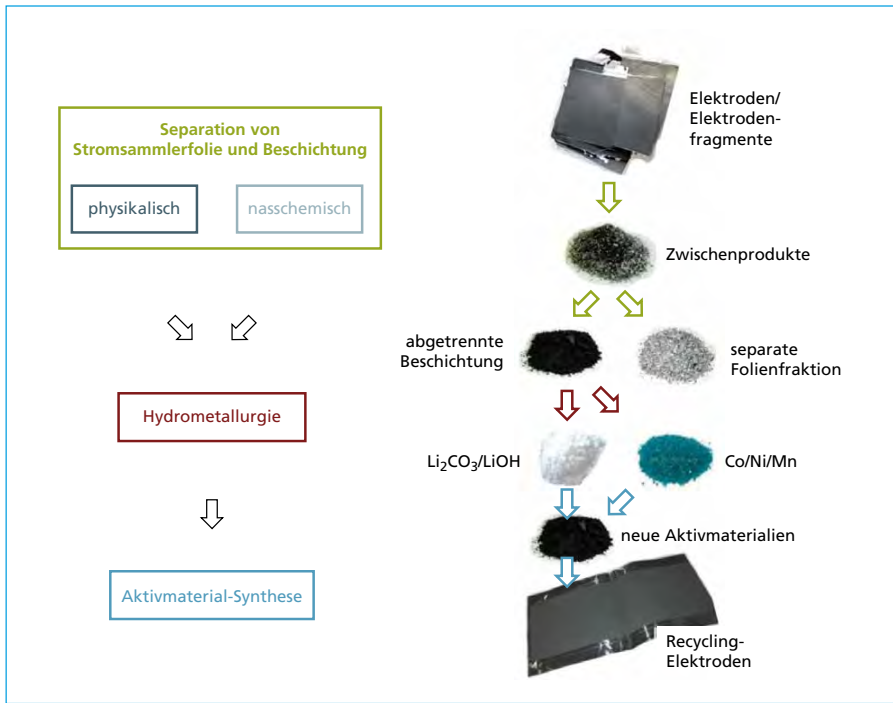


Bild 4: Prozessweg zum hydrometallurgischen Recycling von Lithium-Ionen-Elektrodenmaterialien

Der Ansatz des nasschemischen Prozess war die Auflösung des Polyvinylidenfluorid-Binders im Lösemittel N-Methyl-2-pyrrolidon und eine anschließende Trennung der aktivmaterialbeladenen Suspension von der Folienfraktion. In diesem Prozess wurde eine Trenneffizienz von 96 % des eingetragenen Aktivmaterials erreicht, welche in Prozessen mit kreislaufgeführtem Lösungsmittel noch optimiert werden kann [14]. Die Kontamination der Aktivmaterialfraktion mit Aluminium aus Folienfragmenten konnte mittels Atomabsorptionsspektroskopie auf unter 0,1 Gew.-% bestimmt werden.

Das parallel entwickelte trockene Separationsverfahren ist eine Kombination aus Materialvorbehandlung, mechanischer Beanspruchung, Sortierung und Klassierung. Es hat im Labormaßstab eine Trenneffizienz von über 99 % des Aktivmaterials, bei einer Aluminium-Kontamination des zurück gewonnenen Lithiumsalzes von unter 0,1 Gew.-%.

Zur hydrometallurgischen Aufbereitung der separierten Beschichtungspulver aus Lithium-Ionen-Batterien wurde von der Firma Chemetall in LithoRec eine Pilotanlage am Standort Langelsheim realisiert. Je nach Aktivmaterial können hier 85 bis über 95 % des Lithiums aus dem separierten Kathodenmaterial zurückgewonnen werden.

Die Übergangsmetalle Kobalt, Nickel und Mangan wurden innerhalb des Projektes LithoRec als aufkonzentrierte Lösungen an die Firma H.C. Starck geliefert, welche daraus versuchsweise durch Fällungs-, Mahl- und Kalzinierungsprozesse wieder Batterieaktivmaterialien herstellte. Ökologische und ökonomische Bilanzen auf Basis der im Labor- oder Technikumsmaßstab durchgeführten Untersuchungen zeigten positive Ergebnisse [15].

Zur Bewertung der Verfahren diente einerseits die Analyse der Produkte und Ausbeuten der einzelnen Prozessschritte, andererseits die Kontrolle der elektrochemischen Performance der gefertigten Recyclingelektroden. So wurden die Aluminiumverunreinigungen der separierten Beschichtungen und deren elementare Zusammensetzungen mittels Atomspektroskopie festgestellt und ein Verfahren zur Bindergehaltbestimmung mittels thermogravimetrischer Analyse entwickelt. Die wiedergewonnenen Materialien sowie Schnitte der gefertigten Elektroden wurden mittels Sekundärelektronenmikroskop inklusive energiedispersiver Röntgenspektroskopie betrachtet. Des Weiteren wurden die Partikelgrößenverteilungen der zurückgewonnen Beschichtungspulver mittels Beugungsspektrometrie bestimmt.

Die Betrachtung der Aluminiumkontaminationen in den Aufbereitungsprodukten war dabei von besonderer Bedeutung: Bei der maschinellen Zerlegung, insbesondere der Zerkleinerung der Batteriesysteme, -zellen und -elektroden, treten – abhängig vom Aufbereitungsverfahren – Verunreinigungen in den zurückgewonnenen Aktivmaterialien auf, die Probleme bei der Synthese neuer Aktivmaterialien bereiten können. So zeigten sich in LithoRec bei der Synthese von Lithiumnickelkobaltoxid aus gezielt mit einer nennenswerten Menge an Aluminium (1 Gew.-% Aluminium) verunreinigten Lösung Prozessschwierigkeiten: Das im hydrometallurgischen Prozess bei der Übergangsmetallabtrennung mitgefällte Aluminiumhydroxid führte zum Verkleben der sphärischen Übergangsmetallhydroxid-Partikel, die nach der Kalzination stark aggregiert vorlagen und ohne Zerstörung der vorher gezielt eingestellten Morphologie nicht mehr aufzumahlen waren. Zudem wurde eine verunreinigungsbedingte Veränderung der Partikelmorphologie nach der erneuten Ausfällung aus verunreinigten Übergangsmetallsalzlösungen registriert.

Zur Bewertung der Recycling-Materialien wurden Testzellen gefertigt, die anschließend elektrochemischen Tests unterzogen wurden. In Bild 5 ist die elektrochemische Energiespeicherkapazität der Testzellen über der Anzahl der Lade- und Entladezyklen aufgetragen. Es wird deutlich, dass das Referenzmaterial und das gering verunreinigte Recyclingmaterial näherungsweise eine gleiche Zyklenstabilität aufweisen. Bei dem künstlich stärker mit 1 Gew.-% Aluminium verunreinigten Material zeigt sich eine reduzierte Stromspeicherkapazität und vor allem eine deutlich schlechtere Zyklenstabilität.

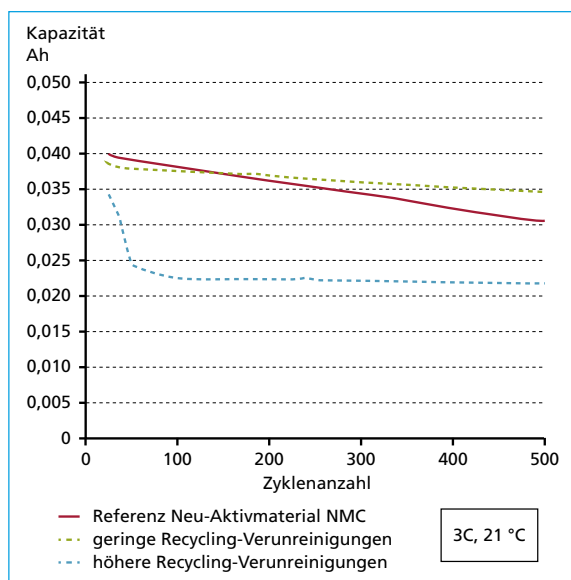


Bild 5:

Elektrochemische Performance von Recycling-Materialien

Erste ökologische Bewertungen geben einen Überblick über die vollständige Prozesskette (Cradle-to-grave) mit Fokus auf Lithium-Ionen Batterien [16, 17]. Im Rahmen der beiden gerade abgeschlossenen BMU-geförderten Projekte LIBRI und LithoRec wurden die Recyclingtechnologien für Lithium-Ionen-Batterien ökologisch bewertet [15]. Des Weiteren konnte die potentielle Wirtschaftlichkeit des Recyclings großer Mengen Altbatterien in LithoRec nachgewiesen werden [18, 19].

4. Schlussfolgerungen

Im Rahmen des vom Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit durchgeführten Forschungsprojektes *LithoRec* konnte gezeigt werden, dass das Recycling von Lithium-Ionen-Batterien auf Basis von mechanischen und hydrometallurgischen Prozessen technisch mit hoher Ausbeute und Reinheit möglich und ökologisch wie auch ökonomisch sinnvoll ist. Je mehr die Übergangsmetalle Kobalt und Nickel durch andere Materialien bei den Batterieaktivmaterialien substituiert werden, desto interessanter wird diese Alternative zur im Wesentlichen pyrometallurgischen Aufbereitung. Sehr wichtig für die Nutzung des zurück gewonnenen Lithiumsalzes und der Übergangsmetalllösung als Rohstoff für die Herstellung von neuem Aktivmaterial ist, dass die Verunreinigung mit Aluminium sehr klein gehalten wird. Unter dieser Voraussetzung können aus den zurück gewonnenen Metallen Batteriematerialien synthetisiert werden, die auf Basis von ersten Tests die gleichen Eigenschaften, insbesondere zyklische Lebensdauer, wie Standard-Batteriematerialien aus primären Rohstoffen aufweisen.

Danksagung

Die Autoren danken dem Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit für die Förderung des Forschungsprojektes *LithoRec* und den Projektpartnern Chemetall, Audi, VW, Electrocycling, Recylex, Evonik, H.C. Starck, Lars Walch, Südchemie sowie I+ME Actia, WWU Münster und TU Braunschweig für die gute Zusammenarbeit.

5. Literatur

- [1] Reilly, M.: Why Lithium Can't Save Afghanistan. s.l.: Discovery News, Jun. 15, 2010
- [2] Massoud, W.: Afghanistan: The Saudi Arabia of Lithium? s.l.: AFP – Discovery News, Jun. 14, 2010
- [3] Angerer, G. et al.: Lithium für Zukunftstechnologien – Nachfrage und Angebot unter besonderer Berücksichtigung der Elektromobilität. s.l.: Fraunhofer ISI, 2009
- [4] Bernardes, A. M.; Espinosa, D. C. R.; Tenório, J. A. S.: Recycling of batteries: a review of current processes and technologies. In: Journal of Power Sources (2004), Vol. 130, pp. 291-298
- [5] Espinosa, D. C. R.; Bernardes, A. M.; Tenório, J. A. S.: An overview on the current processes for the recycling of batteries. In: Journal of Power Sources (2004), Vol. 135, pp. 311-319
- [6] Heegn, H.; Rutz, M.: Rückgewinnung der Rohstoffe aus Li-Ionen-Akkumulatoren. In: Teilvorhaben 3 Batterie- und Schlackenaufbereitung. Freiberg, 2008, p. 35 ff
- [7] Xu, J.; Thomas, H. R.; Francis, R.W.; Lumb, K. R.: A review of processes and technologies for the recycling of lithium-ion secondary batteries. In: Journal of Power Sources (2008), Vol. 177, pp. 512-527
- [8] Angerer, G.; Marscheider-Weidemann, F.; Wendl, M.; Wietschel, M.: Lithium für Zukunftstechnologien – Nachfrage und Angebot unter besonderer Berücksichtigung der Elektromobilität. s.l.: Fraunhofer ISI, 2009

- [9] Herrmann, C.; Thiede, S.; Kara, S.; Hesselbach, J.: Energy oriented simulation of manufacturing systems – Concept and Application. In: CIRP Annals – Manufacturing Technology, Elsevier Ltd. (2011), Vol. 60/1, S. 45-48
- [10] Ohlendorf, M.: Simulationsgestützte Planung und Bewertung von Demontagesystemen. Dissertation, Essen: Vulkan-Verlag, 2006
- [11] von Westernhagen, K.: Planung und Steuerung der Retro-Produktion. Dissertation, Essen: Vulkan Verlag, 2001
- [12] Herrmann, C.; Raatz, A.; Mennenga, M.; Schmitt, J.; Andrew, S.: Assessment of Automation Potentials for the Disassembly of Automotive Lithium Ion Battery Systems, at: 19th CIRP LCE Conference, Berkeley, USA (eingereicht: 07.11.2011), 2012
- [13] Schmitt, J.; Haupt, H.; Kurat, M.; Raatz, A.: Disassembly Automation for Lithium-Ion Battery Systems Using a Flexible Gripper. In: Proc. of the 15th IEEE International Conference on Advanced Robotics (ICAR), Tallinn, Estland, 2011
- [14] Hanisch, C.; Haselrieder, W.; Kwade, A.: Recovery of active materials from spent lithium-ion electrodes and electrode production rejects. In: Hesselbach, J.; Herrmann, C. (Hrsg.): Globalized Solutions for Sustainability in Manufacturing, 2011, S. 85-89
- [15] Buchert, M.; Jenseit, W.; Merz, C.; Schüler, D.: Ökobilanz zum *Recycling von Lithium-Ionen-Batterien* (LithoRec), Öko-Institut e.V., Internet: <http://www.pt-elektromobilitaet.de/projekte/batterierecycling/abschlussberichte-recycling/lca-analyse-lithorec.pdf>, 2011
- [16] Majeau-Bettez, G.; Hawkins, T. R.; Strømman, A. H.: Life Cycle Environmental Assessment of Li-Ion and NiMH Batteries for Plug-in Hybrid and Battery Electric Vehicles. In: Environ Sci Tech 45 (2011), Nr. 10, pp. 4548-4554
- [17] Notter, D. A.; Gauch, M.; Widmer, R.; Wäger, P.; Stamp, A.; Zah, R.; Althaus, H.-J.: Contribution of Li-Ion Batteries to the Environmental Impact of Electric Vehicles. In: Environ. Sci. Tech. 44 (2010), pp. 6550-6556
- [18] Hoyer, C.; Kieckhäfer, K.; Spengler, T.: Strategische Planung des Recyclings von Lithium-Ionen-Traktionsbatterien. In: Sucky, E.; Asdecker, B.; Dobhan, A.; Haas, S.; Wie-Se, J. (Hrsg): Logistikmanagement: Herausforderungen, Chancen und Lösungen, Band II. Tagungsband der Logistikmanagement 2011, University of Bamberg Press, Bamberg, 2011, S. 399-419
- [19] Abschlussbericht des Forschungsprojektes LithoRec, 2011