

Anreicherung von Aktivmaterialien aus Elektrodenbeschichtungen von Li-Ionen-haltigen Akkumulatoren

Martha Gellner, Lutz Wuschke, Hans-Georg Jäckel und Urs A. Peuker

1.	Einleitung	233
2.	Material und Methoden	235
3.	Ergebnisse und Diskussion	238
3.1.	NMC- und LiMn_2O_4 -Zelltyp	239
3.1.1.	Metallische Hauptkomponenten des Aktivmaterials der Kathode und C der Graphitbeschichtung der Anode (Elektrodenbeschichtungen)	239
3.1.2.	Elektrodenfolien Aluminium und Kupfer	243
3.2.	LiCoO_2 -Zelltyp	245
4.	Schlussfolgerung und Ausblick	245
5.	Literatur	246

In den kommenden Jahren ist mit steigenden Rücklaufmengen an Li-Ionen-haltigen Akkumulatoren (Li-Ionen-Zellen) aus Elektrofahrzeugen zu rechnen. Diese müssen im Zuge der Ressourcenschonung recycelt und die enthaltenen Wertkomponenten zurückgewonnen werden. Eine Möglichkeit ist hierfür das mechanische Zerkleinern der Zellen und die anschließende Sortierung der Produkte. Dabei fällt eine Feinfraktion an, deren Komponenten mit hoher massebezogener Suszeptibilität durch Magnetscheidung angereichert werden können. Die Suszeptibilität sowie die Präsenz von Materialverbunden beeinflussen dabei den Erfolg der Anreicherung.

1. Einleitung

Die Bundesregierung sieht bis 2020 die Einführung mindestens einer Million Elektrofahrzeuge vor. Daraus ergibt sich ein zunehmender Einsatz an HV-Energiespeichern (Traktionsbatterien), welcher nach Ablauf der Nutzungsdauer in einer Zunahme der Rücklaufmengen resultiert. Das Recycling dieser Traktionsbatterien wird daher mittelfristig eine besondere Bedeutung erlangen. Die Elektrofahrzeuge unterliegen zudem der EU-Altfahrzeugrichtlinie, gemäß der ab 2015 die gesetzlich vorgeschriebene Verwertungsquote von 85/95 Prozent (stoffliche/energetische Verwertung) für Elektro-Altfahrzeuge einzuhalten ist. Bisherige Verfahren zum Recycling von Li-Ionen-Zellen sind kosten- bzw. energieintensiv oder beschränken sich auf die Rückgewinnung einzelner bis weniger enthaltener Komponenten [2, 3].

Die Traktionsbatterien bestehen aus mehreren, teilweise bis zu 50 Modulen, in denen insgesamt wiederum bis zu mehrere 100 Einzelzellen untergebracht sind. Diese Einzelzellen besitzen ein Gehäuse, in dem die Elektroden der Zelle schichtweise vorliegen (Bild 1 und Bild 2). Die Elektroden sind zum einen die Anode, die aus einer Cu-Folie mit einer Graphitbeschichtung (C) besteht, und zum anderen die Kathode. Diese setzt sich aus einer Al-Folie zusammen, die mit einem Aktivmaterial aus Li-Metall-Oxid beschichtet ist (Bild 3). Beispiele für das Li-Metall-Oxid sind LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiFePO_4 und $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$ (kurz: NMC). Innerhalb der Beschichtung befindet sich zudem als Binder Polyvinylidenfluorid (PVDF) sowie Ruß, um die Leitfähigkeit des Li-Metall-Oxids zu erhöhen.

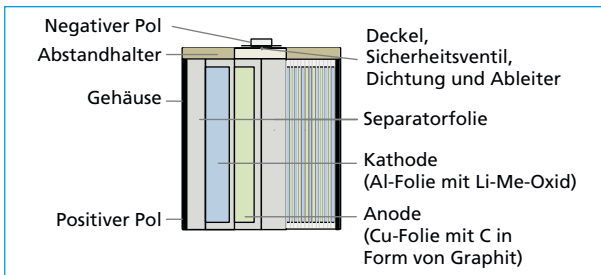


Bild 1:

Aufbau einer Li-Ionen-Zelle

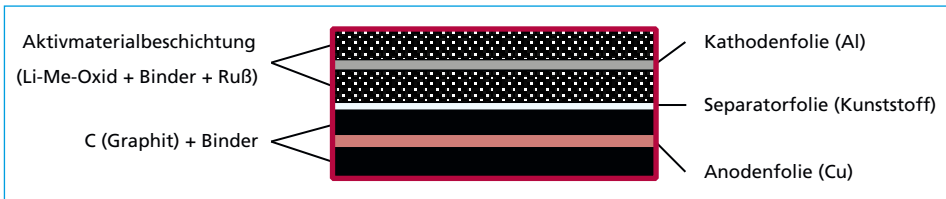


Bild 2: Schematische Darstellung geschichteter Elektrodenfolien

Zwischen den beschichteten Elektrodenfolien befindet sich eine Separatorfolie, die aus einem mikroporösen Kunststoff (PE, PP) gefertigt ist. Diese Separatorfolie verhindert Kurzschlüsse, ermöglicht dabei aber den Ionen- bzw. Ladungstransport. Der Ladungstransport selbst erfolgt mit Hilfe eines Elektrolyts, welcher aus teilweise leichtflüchtigen organischen Lösungsmitteln (DMC, EC, ...) und einem Leitsalz (LiPF_6) besteht [1, 5, 6].

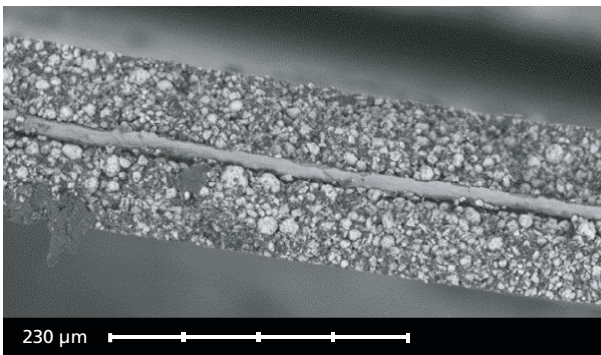


Bild 3:

REM-Aufnahme des Querschnitts einer Kathoden-Elektrodenfolie mit NMC-Aktivmaterialbeschichtung (helle Partikel) in PVDF-Binder-Matrix

Bei der mechanischen Aufschlusszerkleinerung der Zellen aus den HV-Speichern und anschließenden Siebklassierung der Zerkleinerungsprodukte fällt neben den

Gehäuse- und Elektrodenwerkstoffen (> 1 mm) sowie der Elektrolyt-Fraktion auch eine sogenannte Schwarzmasse-Fraktion (< 1 mm) an. Diese stellt die Feinfraktion der Zerkleinerungsprodukte dar und macht einen Anteil von 20 bis 30 Prozent der Gesamtmasse aus. Zum Erreichen der gesetzlich vorgeschriebenen Recyclingquote müssen auch die Wertstoffkomponenten der Schwarzmasse zurückgewonnen werden. Da es sich um Wertstoffe hoher magnetischer Suszeptibilität handelt, wird im Folgenden der Versuch dokumentiert, mit Hilfe der Magnetscheidung Konzentrate für die metallurgische Weiterverarbeitung herzustellen.

2. Material und Methoden

Ausgangsmaterial für die Versuche stellen die Schwarzmassen ($x_{50,3} = 0,34$ bis $0,43$ mm) von drei verschiedenen Li-Ionen-Zellen mit Unterschieden in der Energiedichte, den äußeren Abmaßen sowie dem Aktivmaterial dar. Diese Schwarzmassen unterscheiden sich hinsichtlich ihrer stofflichen und der anteiligen Zusammensetzung (Tabelle 1). Primäres Aktivmaterial ist laut Hersteller [8, 9] für den ersten Zelltyp NMC, für den zweiten LiMn_2O_4 , beide Zelltypen werden in Elektrofahrzeugen eingesetzt. Der dritte Zelltyp entstammt einer Mischung unterschiedlicher Typen aus Mobiltelefonen. Dadurch ist die primäre Aktivmaterialkomponente nicht bekannt und wird aufgrund des hohen Anteils an Cobalt (Co) auf LiCoO_2 zurückgeführt.

Tabelle 1: Zusammensetzung der Schwarzmassen aus drei vorzerkleinerten Li-Ionen-Zelltypen

Zelltyp	NMC-Typ (Elektrofahrzeug)	LiMn_2O_4 -Typ (Elektrofahrzeug)	LiCoO_2 -Typ (Mobiltelefon)
Primäres Aktivmaterial	$\text{Li}(\text{Ni}_x \text{Mn}_y \text{Co}_z)\text{O}_2$ (NMC)	LiMn_2O_4	LiCoO_2
Einzelkomponente	Gehalte in Schwarzmasse in Ma.-%		
Aluminium (Al)	1,5	1	2,5
Kupfer (Cu)	2	5,5	2
Lithium (Li)	1,5	2,5	2
Nickel (Ni)	3	2,5	1
Mangan (Mn)	7,5	10,5	3
Kobalt (Co)	1	3,5	24
Sonstiges (O, C, ...)	83,5	74,5	65,5

In den Schwarzmassen des NMC-Typs bestätigen die chemischen Analysen mittels Optischer Emissionsspektrometrie (ICP-OES) erwartungsgemäß hohe Konzentrationen an Ni, Mn und Co, im LiMn_2O_4 -Typ hohe Konzentrationen an Mn. Weiterhin finden sich in allen Schwarzmassen Anteile $\leq 2,5$ Ma.-Prozent bzw. $\leq 5,5$ Ma.-Prozent an Al und Cu (aus den Elektrodenfolien), ein Li-Gehalt zwischen 1,5 und 2,5 Prozent sowie Anteile von in Summe über 65 Prozent Kohlenstoff (Graphitbeschichtung der Anode) und Sauerstoff (als Bestandteil des Aktivmaterials).

Die drei Schwarzmassen der unterschiedlichen Li-Ionen-Zellen werden mittels Analysensieben klassiert (Maschenweite $w = 0,1$ mm; $0,2$ mm; $0,315$ mm; $0,5$ mm; $0,8$ mm). Anschließend werden die einzelnen Größenklassen i auf einen Bandringmagnetscheider (Fa. VEB Schwermaschinenbau E. Thälmann Magdeburg, $H_{\text{max}} = 106$ A/m, Aushebeprinzip [7]) aufgegeben. Dabei wird eine Trennung durch stufenweise

Erhöhung der magnetischen Feldstärke H_j ($H = 5 \cdot 10^5$ bis $10 \cdot 10^5$ A/m) bei konstanter Spaltweite von 2 mm untersucht. Das nicht-magnetische Produkt (NMP_{i,j}) beim Versuch mit einer magnetischen Feldstärke H_j stellt dabei jeweils das Ausgangsmaterial für die sich anschließende Trennung bei der nächsthöheren Feldstärke $j+i$ dar. Von allen Ausgangsmaterialien und Produkten werden die Massen sowie die Gehalte der Einzelkomponenten über ICP-OES ermittelt. Der Versuchsablauf für die Versuche am Magnetscheider wird in Bild 4 verdeutlicht. Anschließend werden das Masseausbringen R_m für die Produkte der Magnetscheidung berechnet, das Ausbringen $R_{\text{Einzelkomp.}}$ für die Einzelkomponenten Al, Cu, Kohlenstoff und der metallischen Hauptkomponenten des jeweiligen primären Aktivmaterials sowie deren Anreicherungsfaktor A .

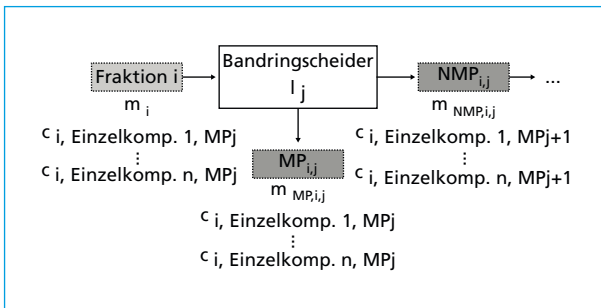


Bild 4:

Prinzip des allgemeinen Versuchsablaufs nach der Siebklasierung

Die Ergebnisse der Konzentrationen des Al und Cu sowie des Kohlenstoffs werden relativ zu den Konzentrationen c_n^* des Aktivmaterials der jeweiligen Zelltypen dargestellt. Diese relative Konzentration c_n^* ist definiert als

$$c_n^* = c_n / c_{Me} \quad (1)$$

mit $n = C, Al, Cu$.

Die relative Anreicherung A_n^* zur Beschreibung der Bildung von Materialverbunden mit den Aktivmaterialien in den magnetischen Produkten wird mit

$$A_n^* = c_{n,MP}^* / c_{n,0}^* = A_n / A_{Me} \quad (2)$$

definiert. Dabei gelten folgende Grenzfälle:

$A_n^* = 1$ starke Bildung von Materialverbunden mit der Komponente n

$A_n^* \rightarrow 0$ oder ∞ keine Bildung von Materialverbunden mit der Komponente n

Umso stärker die relative Anreicherung in den einzelnen Größenklassen eines Zelltyps voneinander abweichen, desto stärker unterscheiden sich die Verhalten zur Bildung von Materialverbunden bezüglich der Komponente n in den Partikelklassen dieses Zelltyps. Der Verbundfaktor α ermöglicht anschließend den Vergleich der Bildung von Materialverbunden in den Klassen der Zelltypen m untereinander.

$$\alpha_n = A_{n,m}^* / A_{n,m+1}^* \quad (3)$$

Hier steht $\alpha_n = 1$ für ein identisches Verhalten der Bildung von Materialverbunden bezüglich der Komponente n. Je weiter die Verbundfaktoren α der verschiedenen Klassen voneinander abweichen, desto stärker unterscheidet sich das Verhalten zur Bildung von Materialverbunden in den Partikelklassen der verschiedenen Zelltypen.

Zur Ermittlung der Konzentrationen des Kohlenstoffs in den magnetischen Produkten wird die Massebilanz aus dem Kohlenstoff-Gehalt in der Ausgangsklasse und dem Kohlenstoff-Gehalt in den nicht-magnetischen Produkten genutzt. Um eine Einordnung vornehmen zu können, in welchem Produkt (MP oder NMP) die einzelnen Komponenten (Al, Cu, Kohlenstoff, Aktivmaterial) der Schwarzmassen zu erwarten sind, wurden deren massebezogene Suszeptibilität (Stärke der Magnetisierbarkeit) ermittelt. Diese sind in Tabelle 2 aufgeführt und wurden teilweise über Messungen an den reinen Materialien (Fa. Sigma Aldrich, Fa. Carl Roth GmbH & Co. KG, gekennzeichnet durch ¹⁾) und/oder den manuell von den Elektrodenfolien (gekennzeichnet durch ²⁾) entfernten Beschichtungen ermittelt. Teilweise wurden auch Werte aus der Literatur (gekennzeichnet durch ³⁾) herangezogen.

Tabelle 2: Massebezogene Suszeptibilität der einzelnen Komponenten und Erwartung hinsichtlich der Einordnung bei der Magnetscheidung (MP: Magnetprodukt, NMP: nichtmagnetisches Produkt)

	Komponente	χ_M in $10^{-9} \text{ m}^3/\text{kg}$	Produkt Magnetscheidung
Kathode	NMC	411,8 ¹ / 475,8 ²	MP
	LiMn ₂ O ₄	625,2 ¹ / 566,7 ²	
	LiCoO ₂	13,8 ¹	MP/NMP
	Al	7,8 ³ *	
	C	-0,5 ³ **	
Anode / Kathode	PVDF (Binder)	-23,66 ¹	NMP
Anode	Cu	-0,8 ³ *	
	C	-0,5 ³ **	

Quellen:

* Schubert, H.: Aufbereitung fester Stoffe. Band II: Sortierprozesse. 4 ed. 1992, Stuttgart: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Stuttgart

** Lide, D.R.: Physical Constants of Organic Compounds in CRC Handbook of Chemistry and Physics 2005: Internet Version 2005

Die massebezogenen Suszeptibilitäten der Aktivmaterialien sind positiv aufgrund ihres Paramagnetismus und nehmen in der Reihenfolge $\chi_{M, \text{LiCoO}_2} < \chi_{M, \text{NMC}} < \chi_{M, \text{LiMn}_2\text{O}_4}$ zu. Die massebezogene Suszeptibilität von Al ist ebenfalls positiv, jedoch wie auch bei LiCoO₂ sehr gering. Dadurch können abhängig von den Prozessbedingungen beide Komponenten im magnetischen oder auch nicht-magnetischen Produkt ausgetragen werden. Die Aktivmaterialien NMC und LiMn₂O₄ werden im magnetischen Produkt erwartet. Die weiteren Komponenten (Kohlenstoff, PVDF und Cu) weisen negative massebezogene Suszeptibilitäten auf (Diamagnetismus) und werden daher ebenfalls im nicht-magnetischen Produkt erwartet.

Unterschiede zwischen den massebezogenen Suszeptibilitäten der reinen Materialien und der manuell entfernten Beschichtungen der Kathode können Folgen von Messungenauigkeiten, aber auch Abweichungen in der tatsächlich vorliegenden Zusammensetzung der Aktivmaterialien sein (Tabelle 1). Des Weiteren sind in den manuell entfernten Beschichtungen neben den Aktivmaterialien Zusätze wie der PVDF-Binder und Ruß enthalten, welche die massebezogene Suszeptibilität beeinflussen.

3. Ergebnisse und Diskussion

In den Siebklassen 0,1 bis 0,8 mm werden keine der enthaltenen Komponenten selektiv angereichert. Aufgrund des unterschiedlichen Zerkleinerungsverhaltens der Komponenten kommt es in den Klassen < 0,1 mm und 0,8 bis 1,0 mm jedoch zu Anreicherungseffekten. In der Klasse < 0,1 mm wird ein höherer Anteil an Kohlenstoff aus der Anodenbeschichtung angereichert, die Gehalte der Wertkomponenten sind dadurch geringer. In der Klasse 0,8 bis 1,0 mm reichern sich die Wertkomponenten, insbesondere die Elektrodenfolien Al und Cu, an. Diese sind duktiler und weisen dadurch ein schlechteres Zerkleinerungsverhalten als der Kohlenstoff auf.

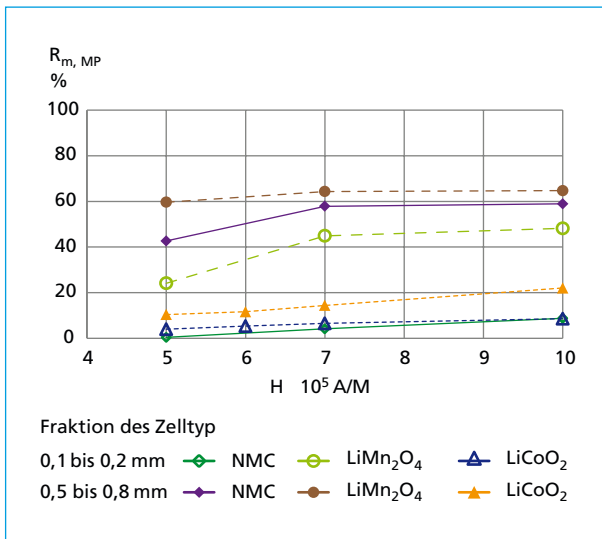


Bild 5:

Masseausbringen der magnetischen Produkte mit Zunahme der Feldstärke für die Schwarzmassen der drei Zelltypen

In Bild 5 dargestellt ist das Masseausbringen R_m der magnetischen Produkte der verschiedenen Zelltypen über der Feldstärke für die Klassen mit Partikelgrößen zwischen $x = 0,1$ bis $0,2$ mm und $0,5$ bis $0,8$ mm. Die Ergebnisse dieser Klassen dienen im weiteren Verlauf zur exemplarischen Darstellung der Ergebnisse aller untersuchten Klassen. Das Masseausbringen der magnetischen Produkte steigt für alle drei Zelltypen mit Zunahme der Feldstärke und der Partikelgröße. Für den Zelltyp LiMn_2O_4 werden für die Klasse $0,5$ bis $0,8$ mm Masseausbringen > 60 Prozent bei einer Feldstärke von $H = 10 \cdot 10^5$ A/m erreicht. Mit steigender Partikelgröße nimmt das Ausbringen für den NMC-Typ am stärksten zu ($\Delta R_m > 50$ Prozent bei $H = 10 \cdot 10^5$ A/m), das vom LiCoO_2 -Typ am geringsten. Grund hierfür sind die Unterschiede der massebezogenen Suszeptibilität im Aktivmaterial (Tabelle 2),

weshalb beispielsweise im stärkermagnetischen LiMn_2O_4 -Zelltyp bereits bei geringeren Feldstärken ein hohes Masseausbringen erreicht wird. Aufgrund der deutlich geringeren massebezogenen Suszeptibilität von LiCoO_2 liegt das Masseausbringen hier nur knapp über 20 Prozent. Diese im Vergleich zu den anderen Zelltypen geringen, aber in Anbetracht der Suszeptibilität hohen Werte sind auf Spurenstoffe an Aktivmaterialien zurückzuführen. Diese sind neben dem LiCoO_2 in der Mischung zerkleinerter Mobiltelefonzellen enthalten und weisen eine höhere massebezogene Suszeptibilität als dieses auf (Tabelle 1).

Im Folgenden wird die Bildung von Materialverbunden der Aktivmaterialien mit dem Kohlenstoff der Graphitbeschichtung und den Elektrodenfolien (Al und Cu) beurteilt sowie deren Anreicherungseffekte gezeigt.

Zur Beschreibung der Anreicherungseffekte der Aktivmaterialien in den Produkten der Magnetscheidung wird die Konzentration und das Ausbringen der jeweiligen metallischen Hauptkomponenten Ni, Mn und Co herangezogen. Bei mehr als einer Hauptkomponente werden diese aufsummiert (Tabelle 3). Eine Berechnung der Konzentration und des Ausbringens des jeweiligen gesamten Aktivmaterials ist hier aus nachfolgenden Gründen nicht durchführbar. Aufgrund anhaftenden Lithiums an den Komponenten der Schwarzmasse aus dem Leitsalz LiPF_6 des Elektrolyts sowie möglichen Lithium-Interkalationen im Graphit der Anode können keine eindeutigen Rückschlüsse auf die Konzentration oder Masse des Lithiums, welches sich im Aktivmaterial der Kathode befindet, gezogen werden. Während der Synthese der (Haupt)-Aktivmaterialien entstehen zudem Nebenprodukte, welche sich ganz oder teilweise aus den Elementen des Aktivmaterials zusammensetzen. Die Konzentration und auch die Zusammensetzung dieser Nebenprodukte sind nicht hinreichend genau bekannt. Eine Ermittlung des Sauerstoffgehalts, welcher sich ausschließlich im betrachteten (Haupt)-Aktivmaterial befindet, ist daher ebenfalls nicht möglich [5, 6, 8].

Aktivmaterial	Metallische Komponente
LiMn_2O_4	Mn
$\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$ (NMC)	Ni, Mn, Co
LiCoO_2	Co

Tabelle 3:

Metallische Hauptkomponenten der verschiedenen Aktivmaterialien

3.1. NMC- und LiMn_2O_4 -Zelltyp

3.1.1. Metallische Hauptkomponenten des Aktivmaterials der Kathode und C der Graphitbeschichtung der Anode (Elektrodenbeschichtungen)

Die Ausgangskonzentrationen der Aktivmaterialien in den für die Magnetscheidung vorgelegten Siebklassen nehmen für den NMC- und den LiCoO_2 -Zelltyp mit der Partikelgröße x_0 zu (Bild 6), was auf eine selektive Zerkleinerung hindeutet. Die Mn-Konzentration in den Siebklassen des LiMn_2O_4 -Zelltyps verläuft nahezu konstant um die 10 Prozent, eine selektive Zerkleinerung des Materialverbunds findet somit nicht statt.

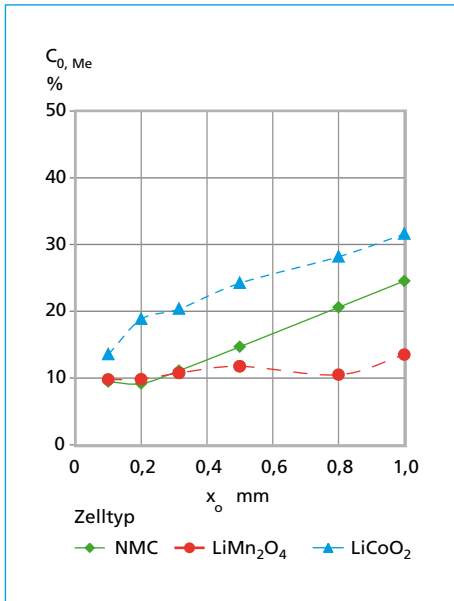


Bild 6: Konzentration des Aktivmaterials der drei Zelltypen im Aufgabematerial für die Magnetscheidung

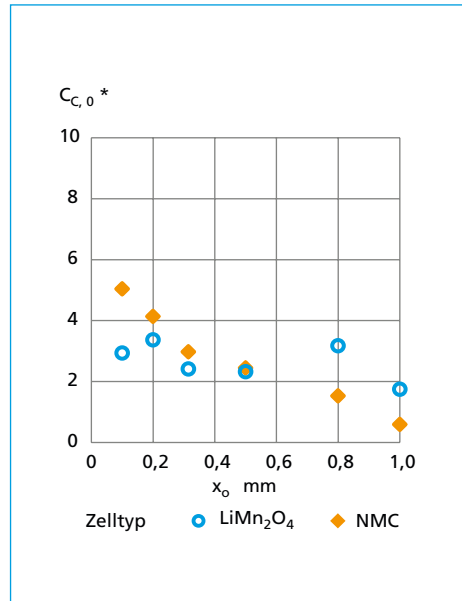


Bild 7: Relative Kohlenstoffkonzentration in den Ausgangsklassen der Magnetscheidung des NMC- und des LiMn₂O₄-Zelltyps

Die relative Konzentration von Kohlenstoff c_c^* sinkt beim NMC-Zelltyp mit Zunahme der Partikelgröße von 5 auf < 1 , die des LiMn₂O₄-Zelltyp schwankt stochastisch zwischen 1,75 und 3,5 (Bild 7).

Bild 8 zeigt unabhängig vom Ausbringen eine konstante Konzentration des Aktivmaterials des NMC- und des LiMn₂O₄-Zelltyps im magnetischen Produkt. Die relative Anreicherung des Aktivmaterials im magnetischen Produkt beträgt 1,5 (A_{NMC}^*) und 1,6 ($A_{LiMn_2O_4}^*$). Die maximale Konzentration wird im magnetischen Produkt des LiMn₂O₄-Zelltyps erreicht. Die massebezogene Suszeptibilität des NMC liegt unterhalb der des LiMn₂O₄ (Tabelle 2) und ist offensichtlich nicht ausreichend hoch, um das Aktivmaterial im magnetischen Produkt auszutragen.

In der Klasse 0,1 bis 0,2 mm (Bild 8) sind die Konzentrationen des Aktivmaterials im magnetischen Produkt ebenfalls für beide Zelltypen in Abhängigkeit vom Ausbringen konstant. Das Aktivmaterial des NMC-Zelltyps reichert sich somit im magnetischen Produkt an ($A_{NMC} = 2,8$), ein vollständiges Ausbringen wird nicht erreicht. Beim LiMn₂O₄-Zelltyp wird das Aktivmaterial kaum angereichert ($A_{LiMn_2O_4} = 1,2$). Das Wertstoffausbringen $R_{Me,MP}$ liegt diesbezüglich < 26 Prozent (NMC), und < 60 Prozent (LiMn₂O₄), begründet durch die im Vergleich zu LiMn₂O₄ geringere massebezogene Suszeptibilität des NMC.

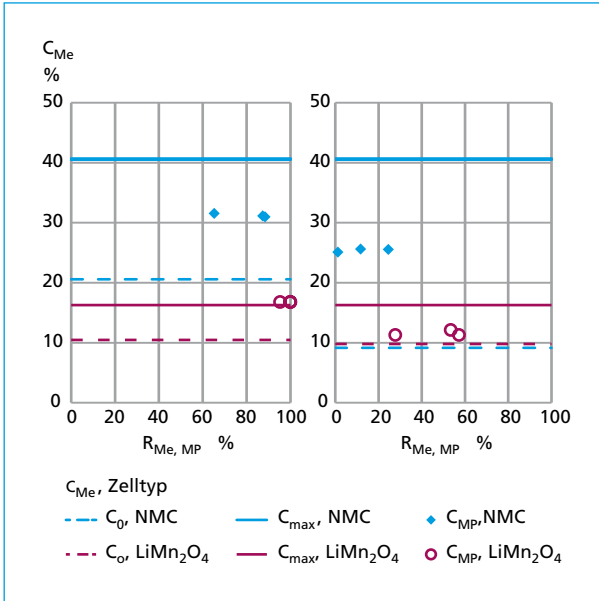


Bild 8:

Konzentration des Aktivmaterials im magnetischen Produkt abhängig vom Ausbringen der Komponente für die Klasse 0,5 bis 0,8 mm (li) und 0,1 bis 0,2 mm (re) des NMC- und des $LiMn_2O_4$ -Typs

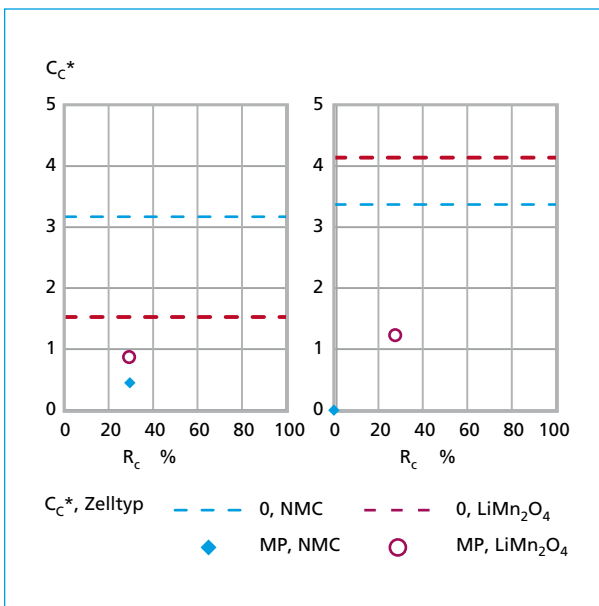


Bild 9:

Relative Kohlenstoffkonzentration in den magnetischen Produkten ($H = 10 \cdot 10^5$ A/m) der Klasse 0,5 bis 0,8 mm (li) und 0,1 bis 0,2 mm (re) über dem Ausbringen an Kohlenstoff für den NMC- und den $LiMn_2O_4$ -Zelltyp

Das $LiMn_2O_4$ -Aktivmaterial liegt im magnetischen Produkt stark mit dem Kohlenstoff der Anodenbeschichtung agglomeriert vor (Bild 9 und Tabelle 4). Durch die Bildung von Verbunden ergibt sich für das jeweilige im magnetischen Produkt auszutragende Partikel eine massebezogene Mischsuszeptibilität, die geringer ist als die der reinen Aktivmaterialien (Tabelle 2). Die relative Konzentration des Kohlenstoffs im

magnetischen Produkt des LiMn_2O_4 -Zelltyps variiert zudem mit Zunahme der Partikelgröße und liegt für die Klasse 0,1 bis 0,2 mm höher als für die Klasse 0,5 bis 0,8 mm ($c_{\text{C,MP}}^* = 1,23$ bzw. 0,04) (Bild 10). Die Spaltweite des Magnetscheiders ist zusätzlich konstant. Die magnetische Kraft des inhomogenen Magnetfeldes ist, wie im Fall des NMC-Zelltyps, daher nicht ausreichend hoch, um die Partikel dieser Klasse im magnetischen Produkt auszutragen. Die relativen Konzentrationen des Kohlenstoffs der magnetischen Produkte $c_{\text{C,MP}}^*$ ($H = 10 \cdot 10^5 \text{ A/m}$) für beide Zelltypen liegen in der Partikelklasse 0,5 bis 0,8 mm sowie auch in der Klasse 0,1 bis 0,2 mm für den NMC-Zelltyp (bei $R_c < 30$ Prozent) unterhalb der relativen Kohlenstoffkonzentration $c_{\text{C},0}^*$ der Ausgangsklassen vor der Magnetscheidung. Aufgrund der geringen Konzentration an Kohlenstoff in der letzteren Klasse ist hier der Verbundfaktor $\alpha_{\text{C,NMC-LiMn}_2\text{O}_4} = 0$ ($\alpha_{\text{C,NMC-LiMn}_2\text{O}_4} = 1,07$ in der Klasse 0,5 bis 0,8 mm).

Tabelle 4: Relative Anreicherung und Verbundfaktoren für den Kohlenstoff der magnetischen Produkte des NMC- und LiMn_2O_4 -Zelltyp

C	$A_c^*(H = 10 \cdot 10^5 \text{ A/m})$		
	NMC	LiMn_2O_4	$\alpha_{\text{C,NMC-LiMn}_2\text{O}_4}$
0,5 bis 0,8 mm	0,29	0,27	1,07
0,1 bis 0,2 mm	0	0,36	0

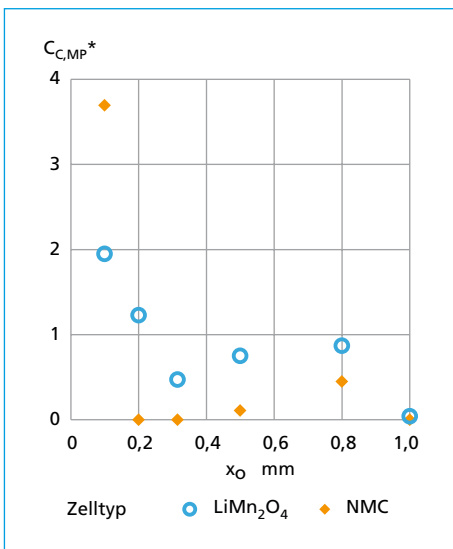


Bild 10: Relative Konzentration von Kohlenstoff in den magnetischen Produkten der Klassen des NMC- und des LiMn_2O_4 -Zelltyps

Insgesamt liegt die relative Konzentration an Kohlenstoff in den magnetischen Produkten des NMC-Zelltyps in den Klassen $> 0,1$ mm mit maximal $< 0,5$ unterhalb denen des LiMn_2O_4 -Zelltyps ($c_{\text{C,MP}}^* = 0,04$ bis 2,0) bzw. ist gleich (Klasse 0,8 bis 1,0 mm). In der Klasse $< 0,1$ mm ist sie deutlich höher als für den LiMn_2O_4 -Typ ($c_{\text{C,MP}}^* = 4$ bzw. 2). Hier kommt es vermehrt zu Partikel-Partikel-Wechselwirkungen, welche ab Partikelgrößen $< 250 \mu\text{m}$ auftreten [7]. Die relative Anreicherung A_c^* von Kohlenstoff mit dem Aktivmaterial ist in allen Fällen $\leq 0,36$. Der Kohlenstoff wurde für beide Zelltypen und Klassen jeweils im nicht-magnetischen Produkt angereichert ($A_c < 1$ für die magnetischen Produkte) (Tabelle 5).

C	A_c (bei $H = 10 \cdot 10^5 \text{ A/m}$)	
	NMC	LiMn_2O_4
MP der Klasse/Zelltyp		
0,5 bis 0,8 mm	0,44	0,44
0,1 bis 0,2 mm	0,0	0,43

Tabelle 5:

Anreicherungs-faktoren des Kohlenstoffs im magnetischen Produkt der untersuchten Klassen für den Zelltyp NMC und LiMn_2O_4

3.1.2. Elektrodenfolien Aluminium und Kupfer

Die relative Konzentration von Al c_{Al}^* ist im Verhältnis zur Konzentrationen des Aktivmaterials in den Ausgangsklassen der Magnetscheidung für den NMC- und den $LiMn_2O_4$ -Zelltyp annähernd für alle untersuchten Größenklassen konstant ($c_{Al}^* < 0,13$, Bild 11). Die relative Konzentration an Cu ist in den Klassen des $LiMn_2O_4$ -Zelltyps ($c_{Cu}^* = 0,35$ bis $0,6$) deutlich höher als der des NMC-Typs ($c_{Cu}^* < 0,21$). Die Aufschlusszerkleinerung der Al-Kathodenfolien (Aktivmaterialbeschichtung) beider Zelltypen sowie der Cu-Anodenfolien (C-Beschichtung) des NMC-Zelltyps erfolgt somit in ähnlicher Weise. Die Cu-Folien des $LiMn_2O_4$ -Typs werden im Vergleich dazu stärker zerkleinert. Sie liegen, wie auch schon im Ausgangsmaterials (Tabelle 1), zu einem höheren Anteil in allen Klassen der Schwarzmasse vor.

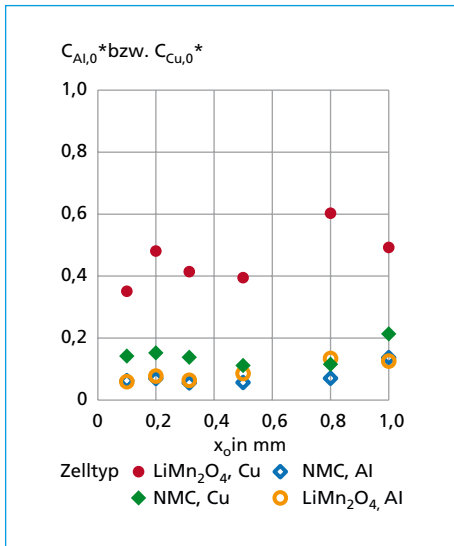


Bild 11: Relative Al- bzw. Cu-Konzentrationen in den Ausgangsklassen der Magnetscheidung für die Zelltypen NMC und $LiMn_2O_4$

Die relative Anreicherung von Al mit den Aktivmaterialien A_{Al}^* der zwei Zelltypen liegt in beiden Klassen nahe 1 ($A_{Al}^* =$ mit $0,59$ bis $1,08$) und ist damit hoch (Tabelle 6). Der etwas geringere Wert von $0,59$ für die Klasse $0,1$ bis $0,2$ mm des NMC-Zelltyps weist auf eine bessere Abtrennung des Aktivmaterials von der Al-Folie hin. Die Verbundfaktoren $\alpha_{Al,NMC-LiMn_2O_4}$ für die zwei Klassen sind < 1 und liegen nah beieinander. Für die Klasse $0,1$ bis $0,2$ mm ist dieser aufgrund der besseren Aufschlusszerkleinerung des Al-NMC-Verbunds geringer als für die Klasse $0,5$ bis $0,8$ mm.

Die relative Anreicherung von Al mit den Aktivmaterialien A_{Al}^* der zwei Zelltypen liegt in beiden Klassen nahe 1 ($A_{Al}^* =$ mit $0,59$ bis $1,08$) und ist damit hoch (Tabelle 6). Der etwas geringere Wert von $0,59$ für die Klasse $0,1$ bis $0,2$ mm des NMC-Zelltyps weist auf eine bessere Abtrennung des Aktivmaterials von der Al-Folie hin. Die Verbundfaktoren $\alpha_{Al,NMC-LiMn_2O_4}$ für die zwei Klassen sind < 1 und liegen nah beieinander. Für die Klasse $0,1$ bis $0,2$ mm ist dieser aufgrund der besseren Aufschlusszerkleinerung des Al-NMC-Verbunds geringer als für die Klasse $0,5$ bis $0,8$ mm.

Tabelle 6: Relative Anreicherung und Verbundfaktoren vom Aktivmaterial des NMC- und $LiMn_2O_4$ -Zelltyps mit dem Al der Kathode in den magnetischen Produkten

Al	$A_{Al}^*(H = 10 \cdot 10^5 \text{ A/m})$		
Klasse/Komponente	NMC	$LiMn_2O_4$	$\alpha_{Al,NMC-LiMn_2O_4}$
0,5 bis 0,8 mm	0,87	1,08	0,81
0,1 bis 0,2 mm	0,59	0,86	0,69

Das Cu der Anodenfolie bildet weniger stark als Al Verbunde mit dem Aktivmaterial der Zellen (Tabelle 7). Die relativen Anreicherungen von Cu sind mit $A_{Cu}^* \leq 0,34$ deutlich geringer als die relativen Anreicherungen von Al ($A_{Al}^* \geq 0,59$). Der Verbundfaktor $\alpha_{Cu,NMC-LiMn_2O_4}$ der Klasse $0,1$ bis $0,2$ mm ist ebenfalls geringer als für die Klasse $0,5$ bis $0,8$ mm. Die Bildung von Materialverbunden bzw. deren Festigkeit ist hier, wie

auch mit Al, für den LiMn_2O_4 -Zelltyp deutlich höher als für den NMC-Zelltyp ($A_{\text{Cu}}^* = 0,34$ bzw. $0,17$). Insgesamt liegen die Verbundfaktoren für die zwei Klassen jedoch nahe 1 beieinander.

Tabelle 7: Relative Anreicherung und Verbundfaktoren der metallischen Komponenten des NMC- und LiMn_2O_4 -Zelltyps mit dem Cu der Anode in den magnetischen Produkten der Klassen 0,1 bis 0,2 mm und 0,5 bis 0,8 mm

Cu	A_{Cu}^* (bei $H = 10 \cdot 10^5$ A/m)		
	NMC	LiMn_2O_4	$\alpha\text{Cu,NMC-LiMn}_2\text{O}_4$
0,5 bis 0,8 mm	0,17	0,16	1,06
0,1 bis 0,2 mm	0,25	0,34	0,74

Aufgrund der hohen Verbundbildung zwischen dem Al und dem Aktivmaterial wird das Al trotz geringer massebezogener Suszeptibilität mit in den magnetischen Produkten ausgetragen (R_{Al} bis zu 100 Prozent) (Tabelle 8). Eine Anreicherung im magnetischen Produkt findet aufgrund der hohen Verbundbildung mit dem C in der Klasse 0,1 bis 0,2 mm des LiMn_2O_4 -Zelltyps nicht statt.

Tabelle 8: Anreicherungsfaktoren und Ausbringen von Al in den magnetischen Produkten der zwei Zelltypen

Al (bei $H = 10 \cdot 10^5$ A/m)	NMC		LiMn_2O_4	
	A_{Al}	R_{Al} %	A_{Al}	R_{Al} %
0,5 bis 0,8 mm	1,31	77	1,72	100
0,1 bis 0,2 mm	1,64	15	1,02	50

Die Anreicherungsfaktoren von Cu für das magnetische Produkt sind $\leq 0,7$. Eine Anreicherung findet demnach in den nicht-magnetischen Produkten statt, die Kupferausbringen R_{Cu} betragen ≤ 20 Prozent. Geringe Austräge entstehen aufgrund der Bildung von Materialverbunden des Cu mit dem jeweiligen Aktivmaterial.

Tabelle 9: Anreicherungsfaktoren und Ausbringen von Cu in den magnetischen Produkten der zwei Zelltypen

Cu (bei $H = 10 \cdot 10^5$ A/m)	NMC		LiMn_2O_4	
	A_{Cu}	R_{Cu} %	A_{Cu}	R_{Cu} %
0,5 bis 0,8 mm	0,26	15	0,25	17
0,1 bis 0,2 mm	0,7	6	0,4	20

Die relative Anreicherung des Aktivmaterials der zwei Zelltypen mit den Elektrodenfolien Al und Cu sowie dem Kohlenstoff der Graphitbeschichtung der Anode kann in folgender Reihenfolge charakterisiert werden:

$$A_{\text{Al}}^* > A_{\text{C}}^* > A_{\text{Cu}}^*$$

Damit treten Materialverbunde des Aktivmaterials mit dem Al am häufigsten und mit dem Cu am geringsten auf.

3.2. LiCoO₂-Zelltyp

Das Aktivmaterial des LiCoO₂-Zelltyps sowie auch das Cu der Anode werden aufgrund der geringen massebezogenen Suszeptibilität nicht im magnetischen sondern im nicht-magnetischen Produkt angereichert (Tabelle 10). Das Ausbringen in den magnetischen Produkten liegt in beiden Klassen für das LiCoO₂ bei ≤ 3 Prozent und für das Cu bei ≤ 6 Prozent. Anreicherungen und Austräge ≤ 23 Prozent von C und Al in den magnetischen Produkten sind auf Verbundbildungen mit Aktivmaterialien der Mobiltelefonzellen-Mischung zurückzuführen, welche nicht dem LiCoO₂ entsprechen.

Einzelkomponente im MP der Klasse (H = 10·10 ⁵ A/m)	An	R _{Einzelkomp.} %
Me		
0,5 bis 0,8 mm	0,24	3
0,1 bis 0,2 mm	0,30	1,9
C		
0,5 bis 0,8 mm	0,0	0,0
0,1 bis 0,2 mm	2,71	23
Al		
0,5 bis 0,8 mm	1,39	18
0,1 bis 0,2 mm	1,33	8
Cu		
0,5 bis 0,8 mm	0,21	3
0,1 bis 0,2 mm	0,93	6

Tabelle 10:

Anreicherungs-faktoren A und Ausbringen R der Komponenten in den magnetischen Produkten des LiCoO₂-Zelltyps (Mobiltelefonzellen)

4. Schlussfolgerung und Ausblick

Die Voranreicherung von Aktivmaterialien wie NMC und LiMn₂O₄ aus den Schwarzmassen vorzerkleinerter Li-Ionen-Zellen ist mit Hilfe der Magnetscheidung möglich. Die massebezogene Suszeptibilität der Aktivmaterialien und das Vorhandensein von Verbunden des Aktivmaterials mit Kohlenstoff, Al oder Cu beeinflussen die Anreicherung signifikant. Eine Erhöhung der Feldstärke kann im Fall des NMC-Zelltyps zu einer höheren Anreicherung des Aktivmaterials im magnetischen Produkt führen. Eine Anreicherung des LiCoO₂ im magnetischen Produkt ist aufgrund der geringen massebezogenen Suszeptibilität nicht möglich.

Die Intensität von Materialverbunden ist abhängig vom Zelltyp und der Partikelgröße, wobei die Beschichtung der Al-Elektrode mit dem Aktivmaterial stärker gebunden ist als die Kohlenstoffbeschichtung der Cu-Elektroden. Durch eine Erhöhung des Aufschlussgrades der Zerkleinerung kann vermutlich die Höhe der Verbunde des Aktivmaterials mit den anderen Komponenten verringert werden. Dies nachzuweisen ist Teil laufender Untersuchungen.

Insgesamt sind jedoch die Grenzen der trockenen Magnetscheidung aufgezeigt. Ein Entgegenwirken der Bildung von Materialverbunden mit dem Aktivmaterial (Aufhebung der Partikel-Partikel-Wechselwirkungen), und der damit verbundenen Steigerung von Austrag und Anreicherung, kann im Allgemeinen über eine nasse Magnetscheidung (Matrixscheider, evtl. spezielle Matrizen für den Fein-/Feinstkornbereich) erreicht werden. Von Vorteil ist hier die Erhöhung des Durchsatzes durch Einsatz eines Karussellscheiders. Masse- bzw. volumenbezogene Schleppkräfte des Fluides, welche mit Abnahme der Teilchengröße zunehmen [7], können sich hier jedoch negativ auf das Ergebnis auswirken.

Als mögliche Alternative zur Trennung von Partikeln im Fein-/Feinstkornbereich steht der Magnetscheidung die Flotation gegenüber. Diese stellt auch im Fall einer möglichen Verschiebung der Partikelgrößenverteilung, durch die Anpassung der Aufschlusszerkleinerung, in den Fein-/Feinstkornbereich, eine denkbare Lösung zur Anreicherung der Aktivmaterialpartikel dar. Eine von der Grobfraction (Aufbereitung durch trockene Magnetscheidung) separate Aufbereitung der Fein-/Feinstfraction könnte ebenfalls durch eine flotative Anreicherung erfolgen.

Danksagung

Dieser Beitrag wurde vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) innerhalb des ABattReLife-Forschungsprojektes der Initiative Electromobility⁺ des ERA-Net gefördert.

5. Literatur

- [1] Daniel, C.: Materials and processing for lithium-ion batteries. JOM, 2008. 60(9): S. 43-48
- [2] Georgi-Maschler, T.; et al.: Development of a recycling process for Li-ion batteries. Journal of Power Sources, 2012. 207(0): S. 173-182
- [3] Hanisch, C.; Haselrieder, W.; Kwade, A.: Projekt LithoRec: Recycling von Lithium-Ionen-Akkus. 2014
- [4] Lide, D.R.: Physical Constants of Organic Compounds in CRC Handbook of Chemistry and Physics 2005: Internet Version 2005
- [5] Linden, D.; Reddy, T.B.: Lithium batteries, in Linden's Handbook of Batteries. 2010, S. 1200
- [6] Neumann, G.: Lithium-Akkumulatoren: Stand der Technik und zukünftige Entwicklungen. Chemie Ingenieur Technik, 2011. 83(11): S. 1-10
- [7] Schubert, H.: Aufbereitung fester Stoffe. Band II: Sortierprozesse. 4 ed. 1992, Stuttgart: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Stuttgart
- [8] Sicherheitsinformation SE03 Elektrisches Energiespeichersystem, B. AG, Editor 2011
- [9] Yuasa, G.: Material Safety Data Sheet LEV50 50Ah 3,7V Lithium Ion Cell, G.Y.P.S. Ltd, Editor 2008

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.dnb.de> abrufbar

Karl J. Thomé-Kozmiensky, Daniel Goldmann (Hrsg.):
Recycling und Rohstoffe – Band 8

ISBN 978-3-944310-20-6 TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky

Copyright: Professor Dr.-Ing. habil. Dr. h. c. Karl J. Thomé-Kozmiensky
Alle Rechte vorbehalten

Verlag: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky • Neuruppin 2015
Redaktion und Lektorat: Professor Dr.-Ing. habil. Dr. h. c. Karl J. Thomé-Kozmiensky,
Dr.-Ing. Stephanie Thiel, M.Sc. Elisabeth Thomé-Kozmiensky
Erfassung und Layout: Ginette Teske, Sandra Peters, Carolin Bienert, Janin Burbott,
Max Müller, Cordula Müller
Druck: Mediengruppe Universal Grafische Betriebe München GmbH, München

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, des Vortrags, der Entnahme von Abbildungen und Tabellen, der Funk- sendung, der Mikroverfilmung oder der Vervielfältigung auf anderen Wegen und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen, bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten. Eine Vervielfältigung dieses Werkes oder von Teilen dieses Werkes ist auch im Einzelfall nur in den Grenzen der gesetzlichen Bestimmungen des Urheberrechtsgesetzes der Bundesrepublik Deutschland vom 9. September 1965 in der jeweils geltenden Fassung zulässig. Sie ist grundsätzlich vergütungspflichtig. Zuwiderhandlungen unterliegen den Strafbestimmungen des Urheberrechtsgesetzes.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürfen.

Sollte in diesem Werk direkt oder indirekt auf Gesetze, Vorschriften oder Richtlinien, z.B. DIN, VDI, VDE, VGB Bezug genommen oder aus ihnen zitiert worden sein, so kann der Verlag keine Gewähr für Richtigkeit, Vollständigkeit oder Aktualität übernehmen. Es empfiehlt sich, gegebenenfalls für die eigenen Arbeiten die vollständigen Vorschriften oder Richtlinien in der jeweils gültigen Fassung hinzuzuziehen.