



Lithium-Ionen-Technologie

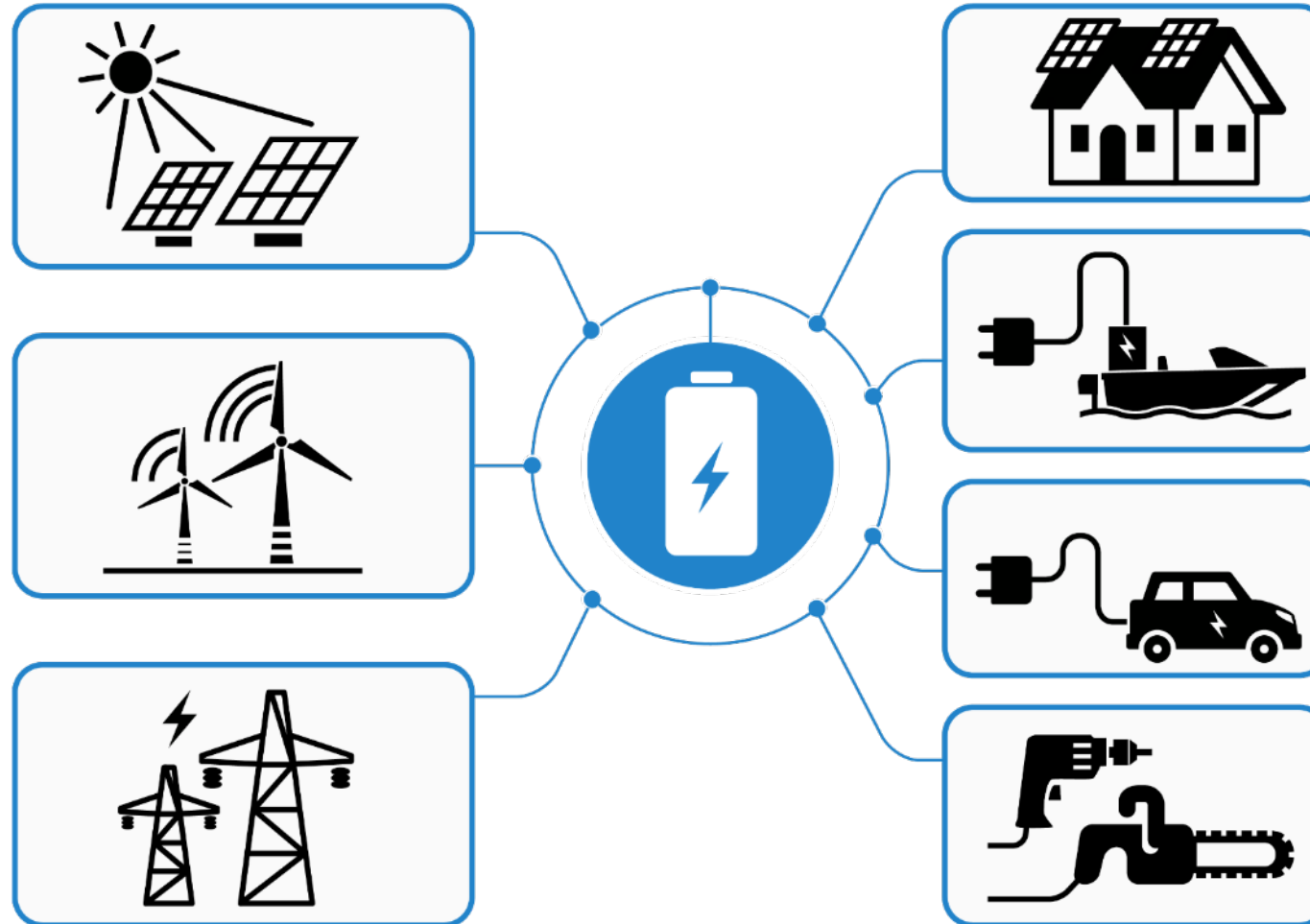
Chancen und Herausforderungen für einen nachhaltigen
Lebenszyklus von Lithium-Ionen Zellen

M. Börner, S. Nowak, M. Winter

Münster, den 05.10.2020



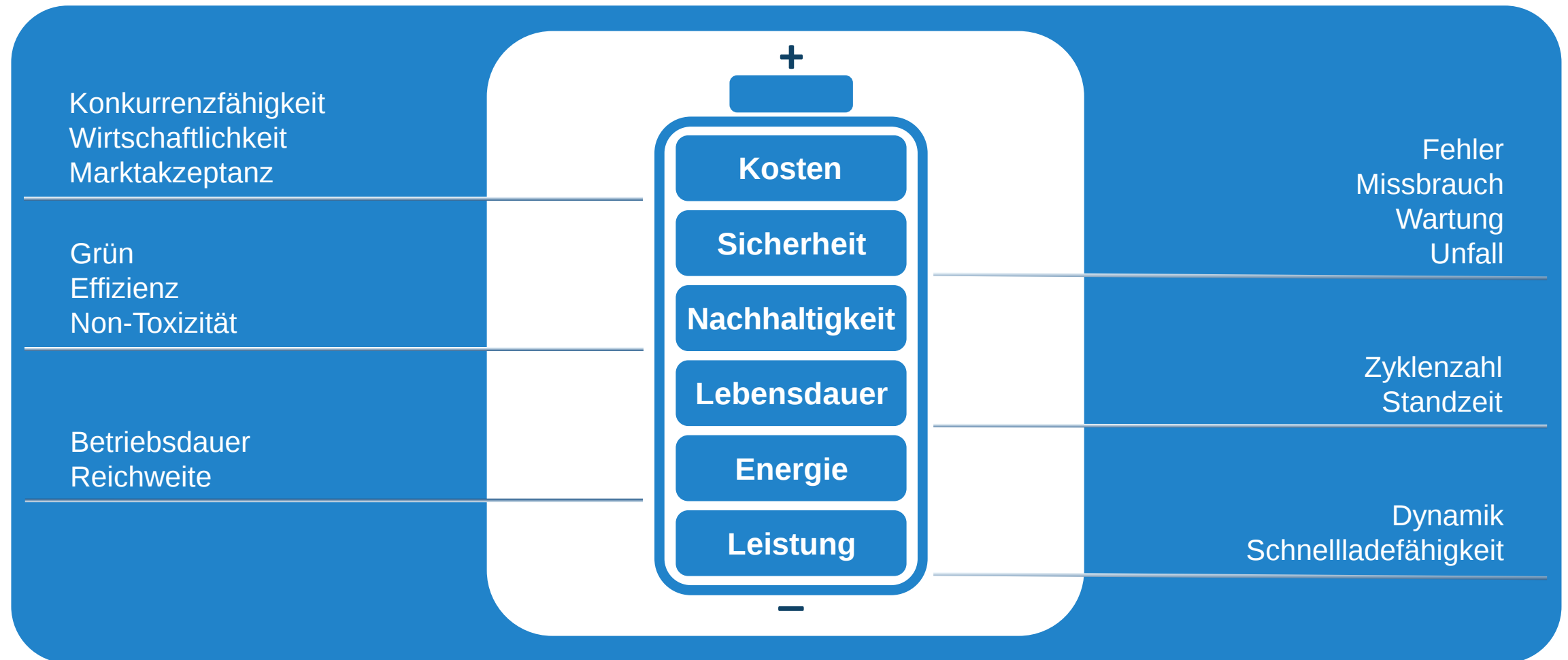
Die Batterie im Zentrum der (zukünftigen) Energieversorgung



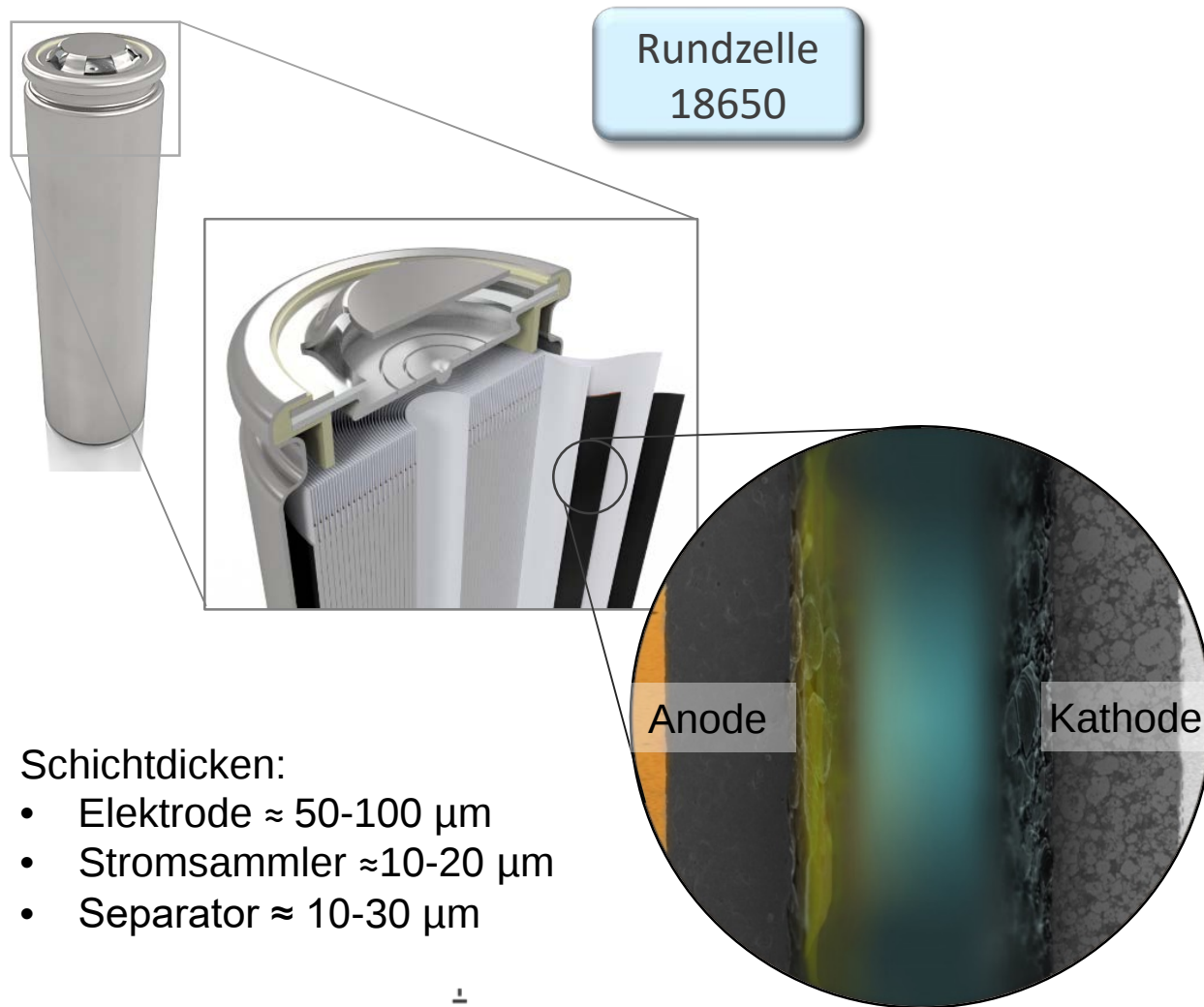
2019



John B. Goodenough
Stanley Wittingham
Akira Yoshino

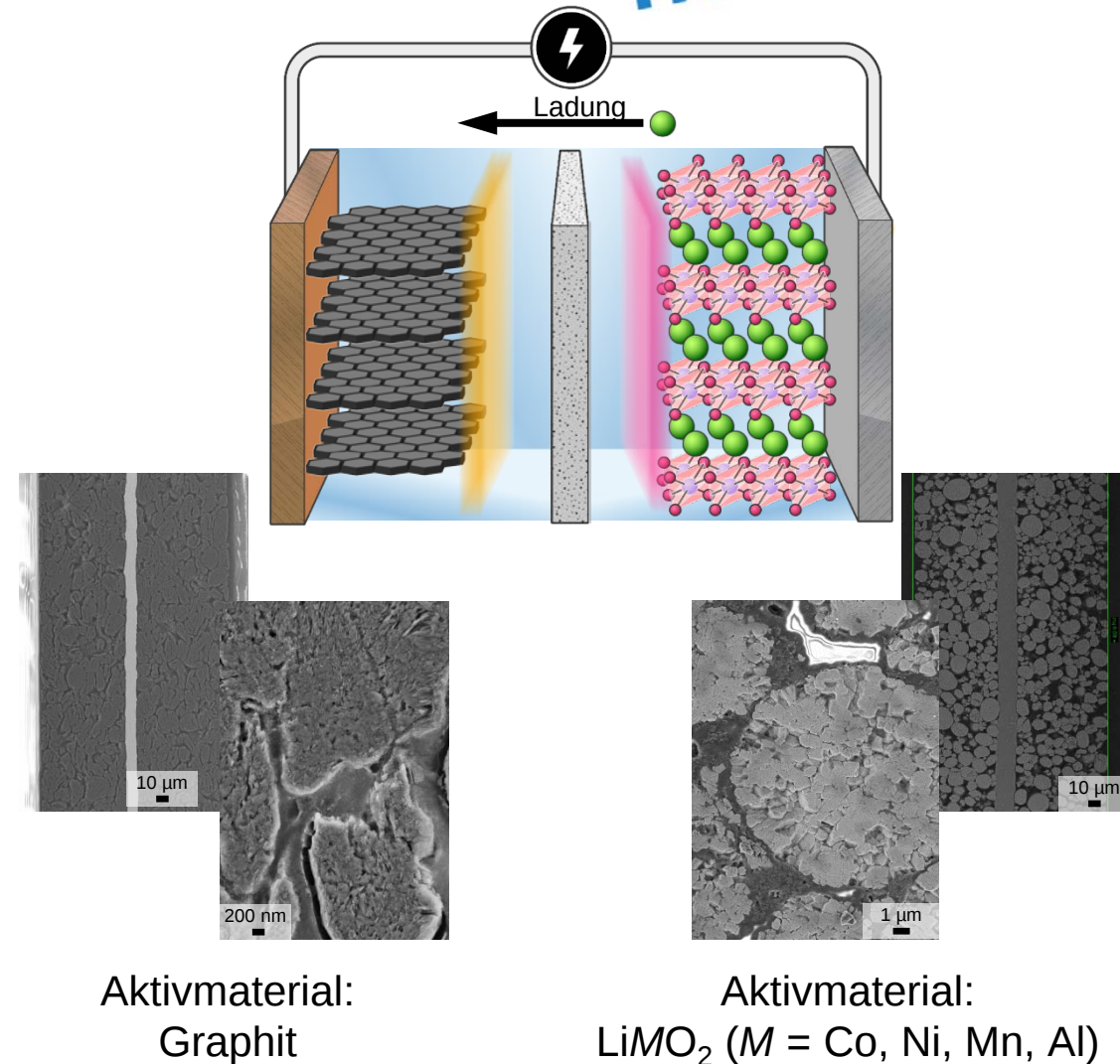


Lithium-Ionen-Zellen – Aufbau und Funktionsweise

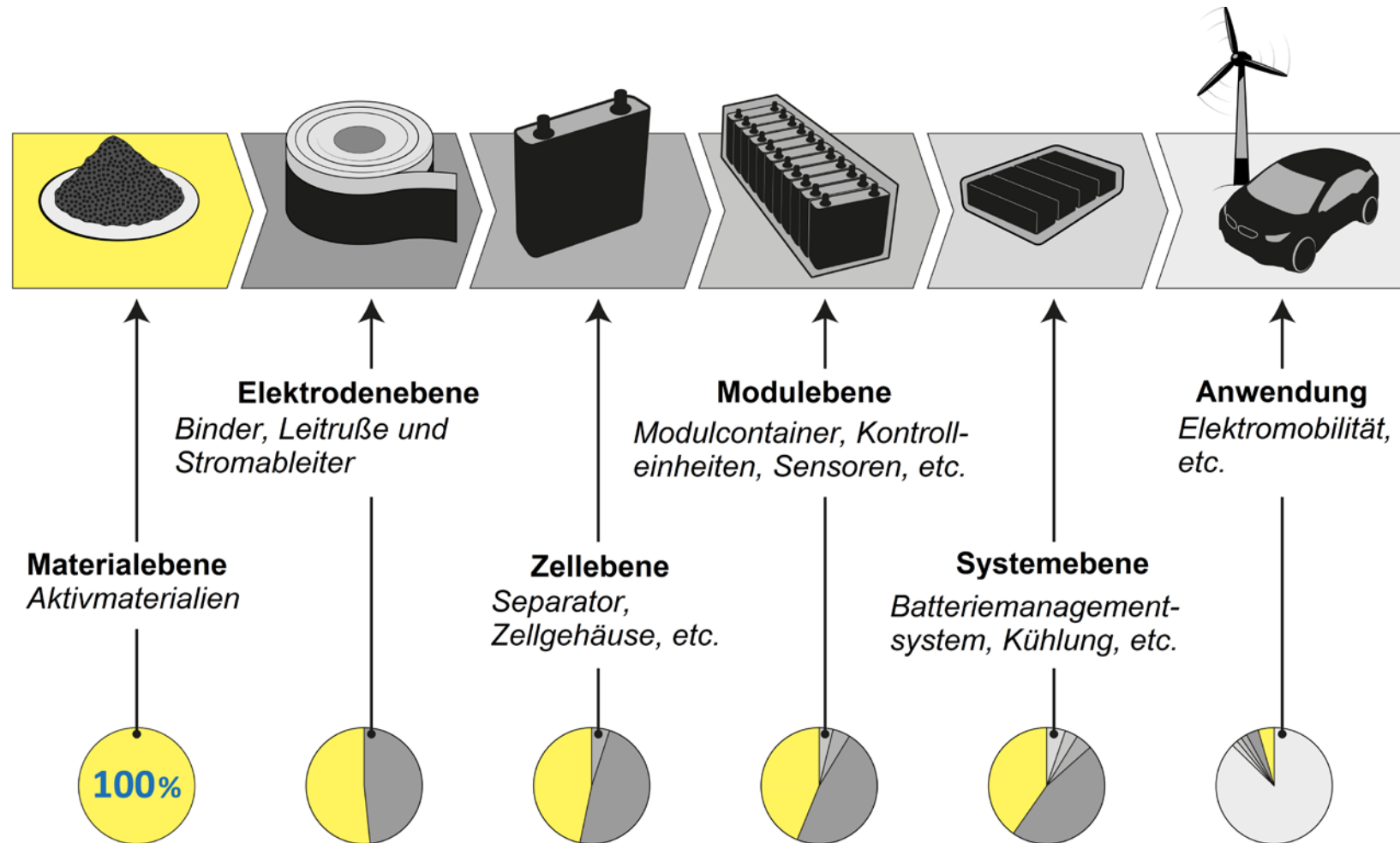


Schichtdicken:

- Elektrode $\approx 50\text{-}100\ \mu\text{m}$
- Stromsammler $\approx 10\text{-}20\ \mu\text{m}$
- Separator $\approx 10\text{-}30\ \mu\text{m}$



Lithium-Ionen-Zellen – Anteil der Aktivmaterialien – vom Pulver zum EV

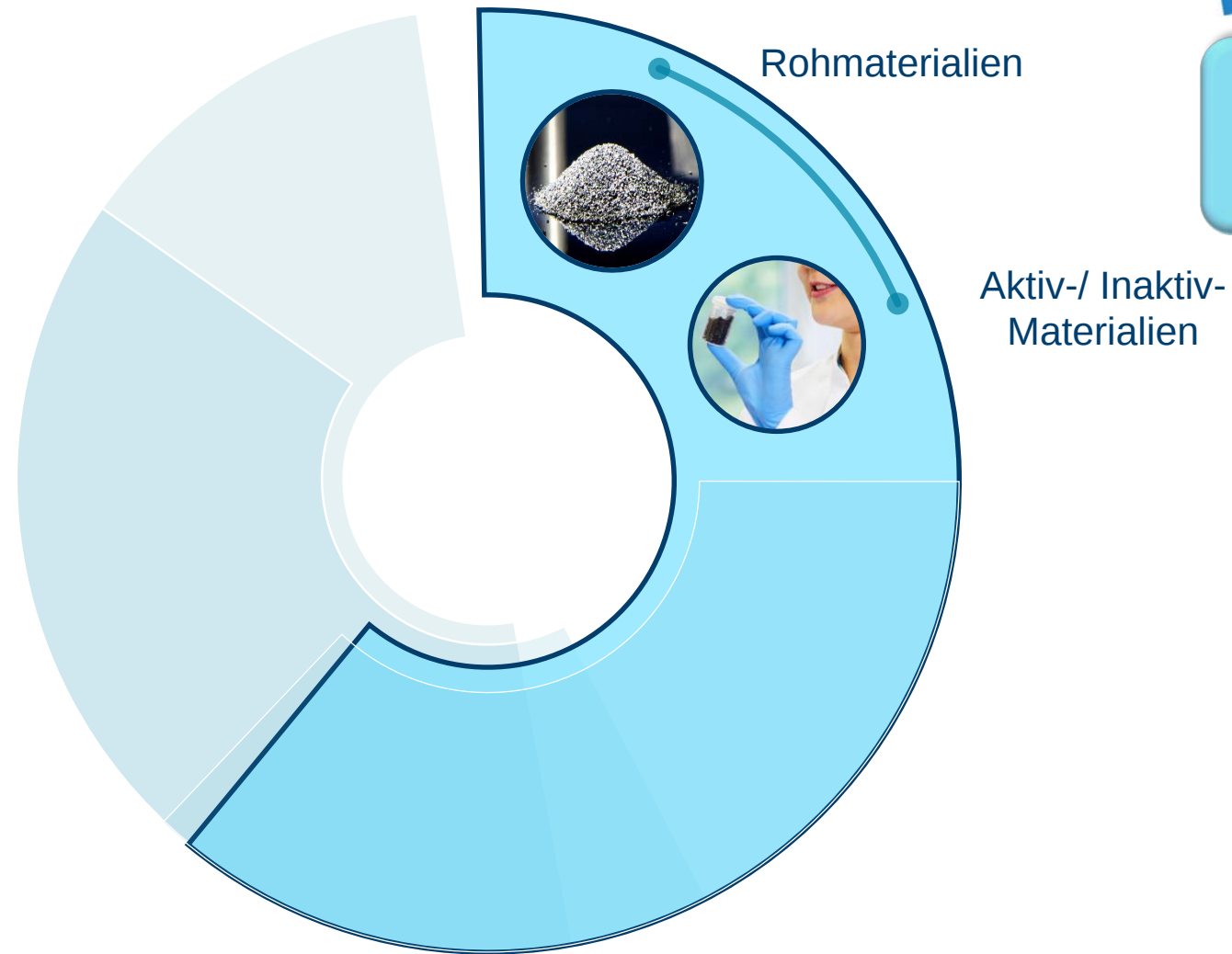


...nicht nur bei den Aktivmaterialien sollte auf Nachhaltigkeit geachtet werden.

Rolle der Materialien im Lebenszyklus von Lithium-Ionen-Zellen



Rolle der Materialien im Lebenszyklus von Lithium-Ionen-Zellen



Materialien in der Lithium-Ionen-Technologie – Worüber reden wir?



1

H

Hydrogen

1.008

2

He

Helium

4.003

3

Li

Lithium

6.941

4

Be

Beryllium

9.012

5

B

Boron

10.811

6

C

Carbon

12.011

7

N

Nitrogen

14.007

8

O

Oxygen

15.999

9

F

Fluorine

18.998

10

Ne

Neon

20.180

11

Na

Sodium

22.990

12

Mg

Magnesium

24.305

13

Al

Aluminum

26.982

14

Si

Silicon

28.086

15

P

Phosphorus

30.974

16

S

Sulfur

32.066

17

Cl

Chlorine

35.453

18

Ar

Argon

39.948

19

K

Potassium

39.098

20

Ca

Calcium

40.078

21

Sc

Scandium

44.956

22

Ti

Titanium

47.867

23

V

Vanadium

50.942

24

Cr

Chromium

51.996

25

Mn

Manganese

54.938

26

Fe

Iron

55.845

27

Co

Cobalt

58.933

28

Ni

Nickel

58.693

29

Cu

Copper

63.546

30

Zn

Zinc

65.38

31

Ga

Gallium

69.723

32

Ge

Germanium

72.631

33

As

Arsenic

74.922

34

Se

Selenium

78.972

35

Br

Bromine

79.904

36

Kr

Krypton

84.798

37

Rb

Rubidium

85.468

38

Sr

Strontium

87.62

39

Y

Yttrium

88.906

40

Zr

Zirconium

91.224

41

Nb

Niobium

92.906

42

Mo

Molybdenum

95.95

43

Tc

Technetium

98.907

44

Ru

Ruthenium

101.07

45

Rh

Rhodium

102.906

46

Pd

Palladium

106.42

47

Ag

Silver

107.868

48

Cd

Cadmium

112.411

49

In

Indium

114.818

50

Sn

Tin

118.711

51

Sb

Antimony

121.760

52

Te

Tellurium

127.6

53

I

Iodine

126.904

54

Xe

Xenon

131.294

55

Cs

Cesium

132.905

56

Ba

Barium

137.328

57-71

</

© 2015 Todd Helmenstine

...seltene Erden? Nein, danke. Wozu?

Vorkommen^[3] in Analogie zur Höhe

8.848 m

7 m

2,2 m

2.713 m

Al: 82 g kg⁻¹ $\triangleq$ Mount Everest

$\approx 1/4$

Mg: 23 g kg⁻¹ $\triangleq$ Watzmann

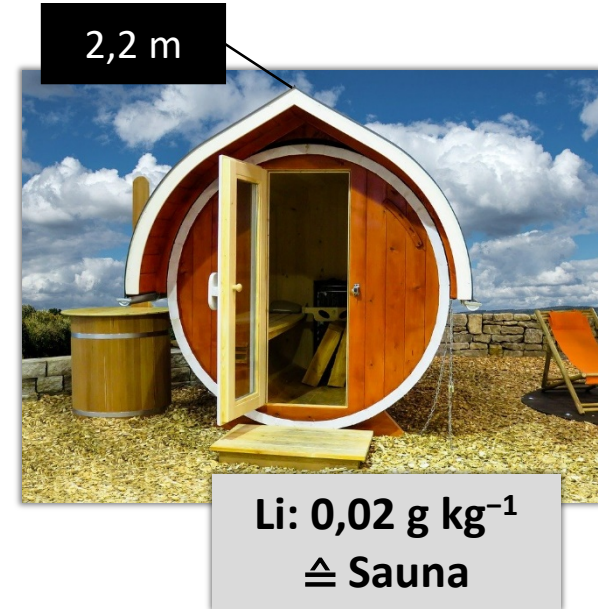
$\approx 1/330$

Zn: 0,07 g kg⁻¹
 $\triangleq$ Großer Termitenbau

$\approx 1/4$

Li: 0,02 g kg⁻¹
 $\triangleq$ Sauna

...<70% des Lithium-Vorkommens für 1 Mrd. E-Fahrzeuge und Speicherung der weltweit erzeugten Elektrizität für 24 h (ca. 120 TWh) ^[4-6]



Vorkommen^[7] in Analogie zum Volumen



Elemente	Konzentration / mg L ⁻¹	Molare Konzentration / mmol L ⁻¹
Li	0,19	0,03
Na	9.450	411
Mg	946	38,9
Al	0,002	0,0001
K	404	10,3
Ca	412	10,3
Zn	0,005	0,0001

Li ≈ 370x höheres Vorkommen als Zn

- Aktivmaterialien (Positive Elektrode)

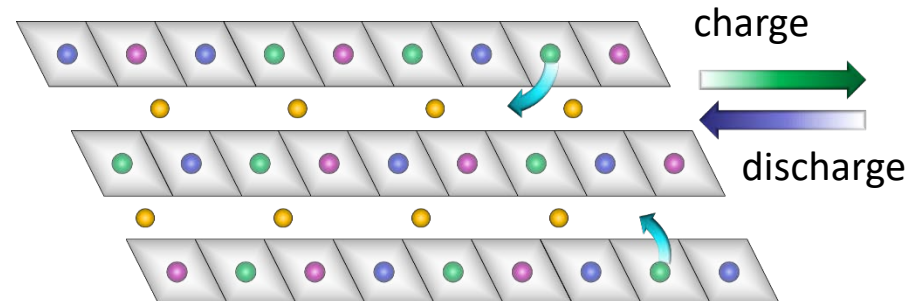
- Lithium-Kobalt-Oxid $\rightarrow \text{LiCoO}_2$ (Markteinführung Sony 1991)

- Weiterentwicklung: Substitution von Kobalt durch Nickel, Mangan, Aluminium

- $\text{LiNi}_{x \rightarrow 1} \text{M}_{y \rightarrow 0} \text{O}_2$ ($M = \text{Kobalt, Mangan, Aluminium, etc.}$)

- Z.B. $\text{LiNi}_{0.6} \text{Co}_{0.2} \text{Mn}_{0.2} \text{O}_2$

- Co-Gehalt $\downarrow$ Kapazität $\uparrow$ Lebensdauer & Sicherheit für hohe Ni-Gehälter $\downarrow$

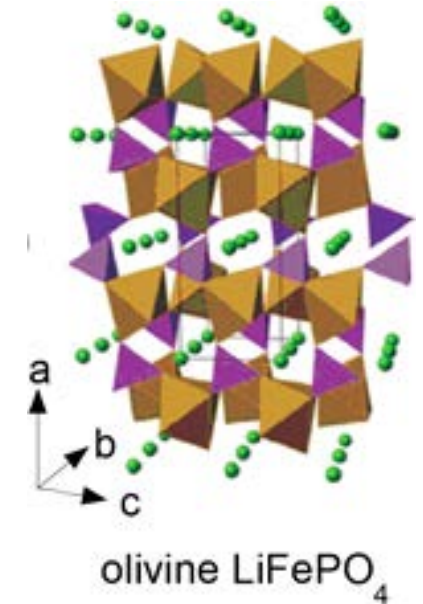


Bei wachsenden Märkten wird der Bedarf an Kobalt hoch bleiben. Gibt es Alternativen?

Positive Aktivmaterialien – Es geht auch ohne Kobalt



- Co-freie Aktivmaterialien (Positive Elektrode)
 - **Lithium-Eisen-Phosphat → LiFePO_4**
 - Geringere Energiedichte und spezifische Energie
 - Geringere Reichweite vs. mehr Platz & Gewicht
 - Erhöhte Sicherheit und Lebensdauer
 - Einsatz in E-Bussen, aber auch EVs (v.a. China)
 - Weiterentwicklung: Substitution von Eisen durch Mangan
 - **Lithium-Mangan-Eisen-Phosphat → $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$**



olivine LiFePO_4

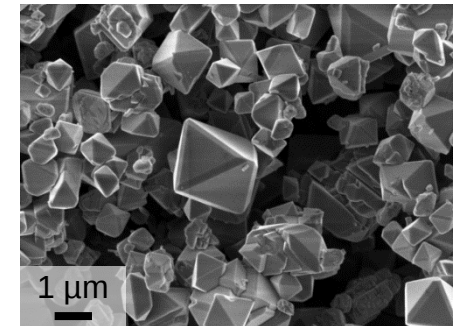
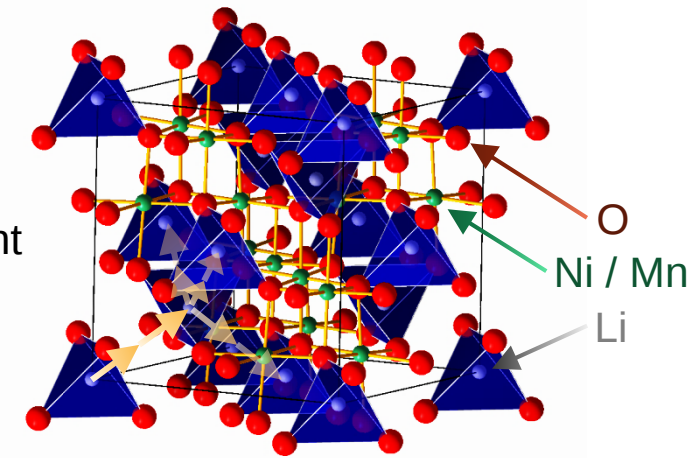


...man muss keine neuen Strukturen erfinden um vielversprechende Alternativen zu finden.

Positive Aktivmaterialien – Ohne Kobalt und voll unter Spannung



- Co-freie Aktivmaterialien (Positive Elektrode)
 - **Lithium-Mangan-Oxid → LiMn_2O_4**
 - Geringere Energiedichte und spezifische Energie
 - Geringere Reichweite vs. mehr Platz & Gewicht
 - Erhöhte Sicherheit
 - Lebensdauer begrenzt
 - Weiterentwicklung: Substitution von Mangan durch Nickel
 - **Lithium-Nickel-Mangan-Oxid → $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$**

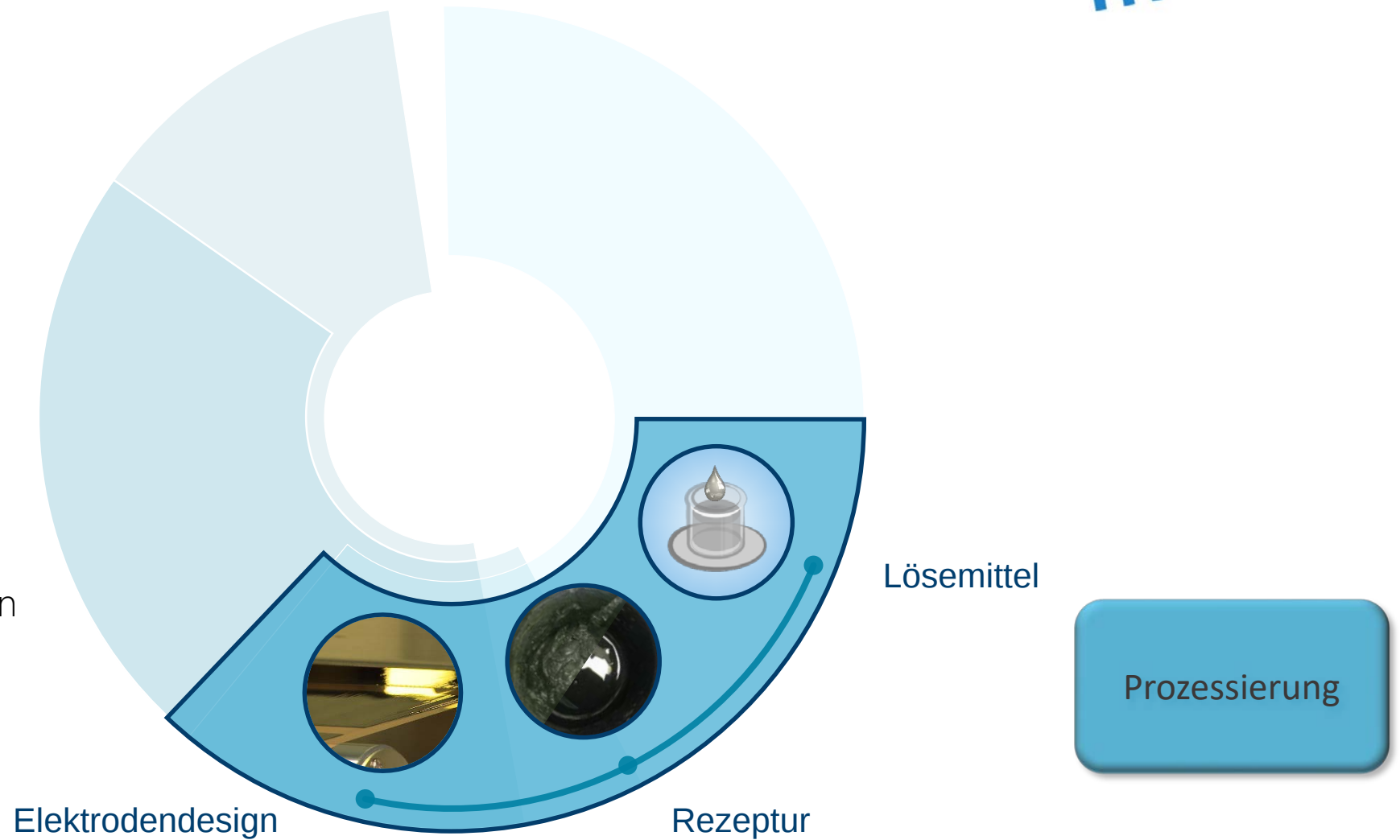


...Hochvoltmaterialien wie LNMO könnten den nächsten Schritt der evolutionären Materialentwicklung darstellen.



Wie so oft: Auf die Mischung kommt es an

...ob Kekse oder Elektroden,
auf die Rezeptur kommt es an



- Binder für positive Elektroden
 - Gehalt: 1 - 3 Gew.% der Kathode
 - Bindersystem bestimmt das Prozesslösemittel und hat somit weitreichenden Einfluss auf die gesamte Elektroden- und Zellfertigung
 - Polyvinylidendifluorid (PVdF) Binder in *N*-methyl-2-pyrrolidone (NMP)
 - Erhöhter Arbeitsschutz und Lösemittelrückgewinnung
 - Lösemittelbedarf bei 1 GWh/a in etwa 1030 t/a



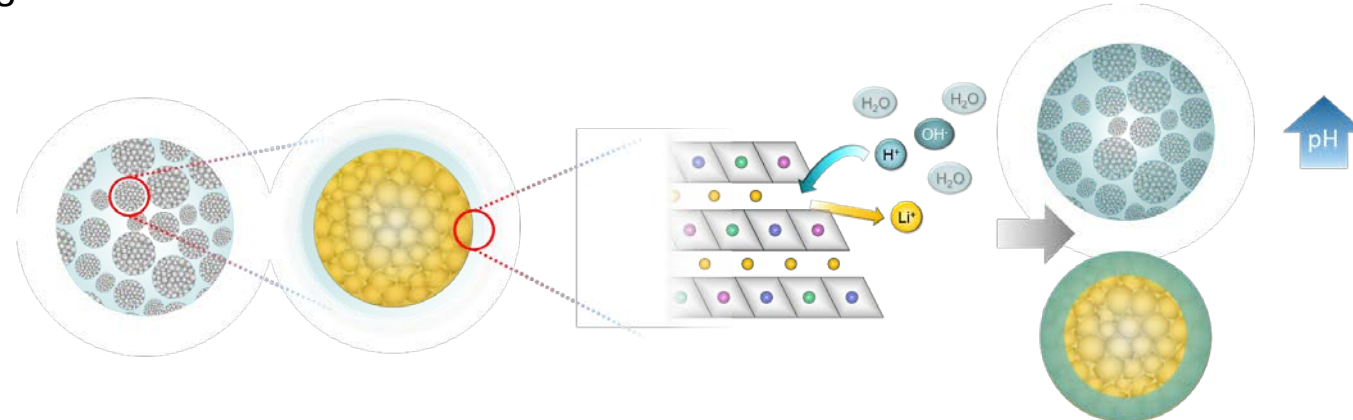
16 m (20 GWh)

0.8 m (1 GWh)



Olympisches
Schwimmbecken
50 m x 25 m

- Wässrige Prozessierung von positiven Aktivmaterialien
 - Gibt es Möglichkeiten die hohe Reaktivität der Aktivmaterialien gegenüber Wasser und damit Performance-Verluste zu minimieren?

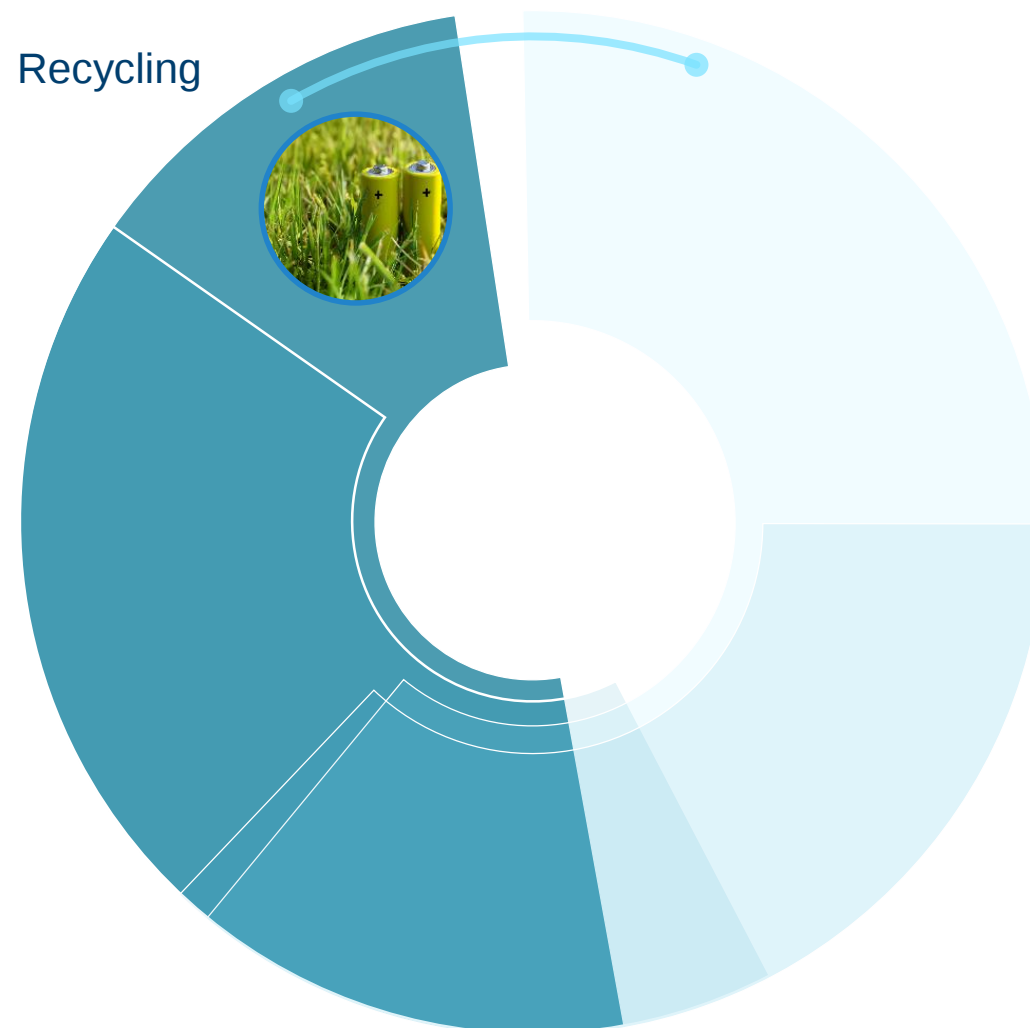


- Über Kenntnis der Reaktionen an der Partikeloberfläche, können Prozessbedingungen gezielt eingestellt werden
- Große Vielfalt an Bindersystemen
 - Carboxymethylcellulose (CMC )
 - Etc.

Mehr Chemie als viele
sich wünschen, aber es
lohnt sich!

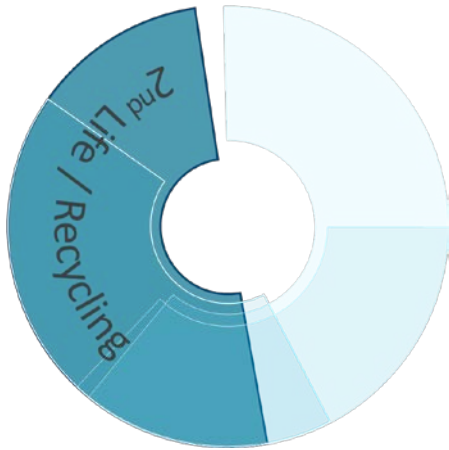
Recycling von Lithium-Ionen Batterien – Können wir den Kreislauf schließen?

2nd Life /
Recycling

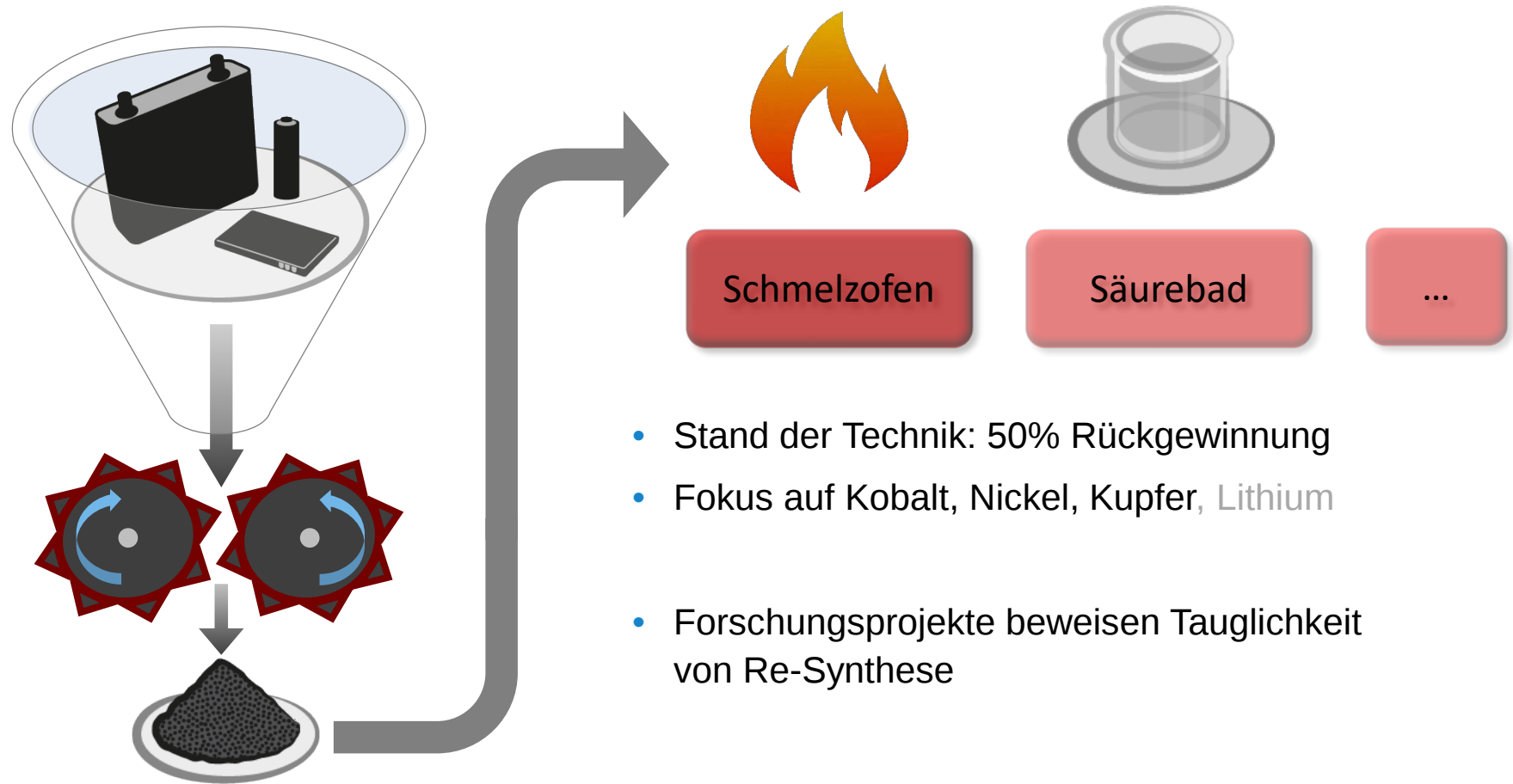


Recycling von Lithium-Ionen Batterien – Können wir den Kreislauf schließen?

- Stand der Technik im Recycling: Pyro-/hydro-metallurgische Verfahren

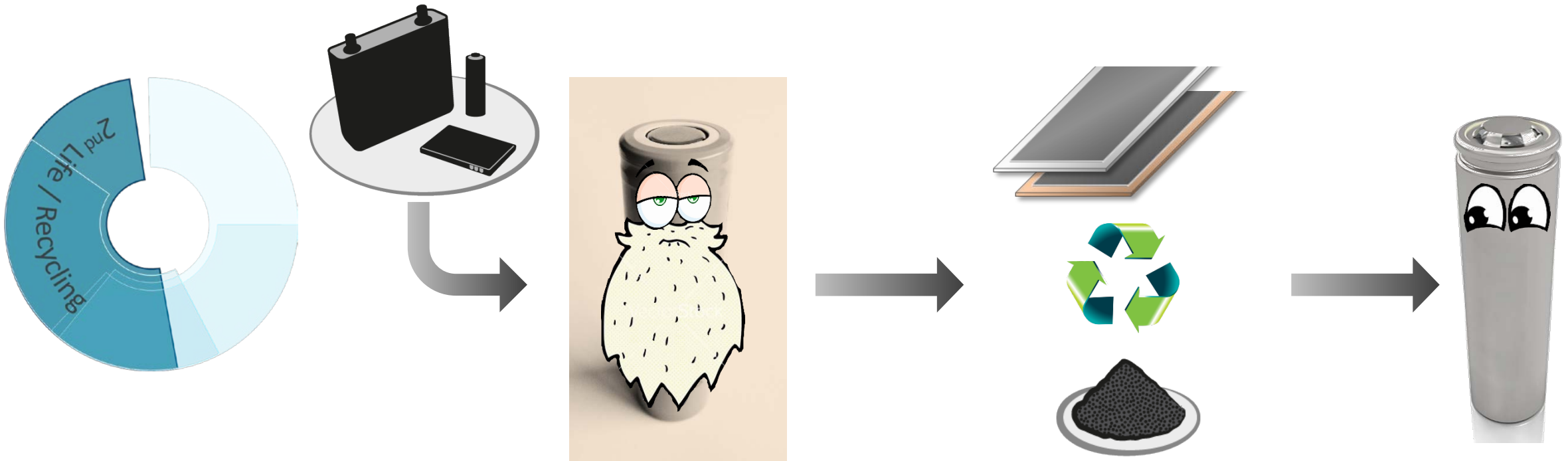


Es existieren große
Recyclingkapazitäten in
Deutschland und Europa!
Also, Hand auf's Herz...



- Stand der Technik: 50% Rückgewinnung
- Fokus auf Kobalt, Nickel, Kupfer, Lithium
- Forschungsprojekte beweisen Tauglichkeit von Re-Synthese

- Wiederbelebung von erschöpftem Elektrodenmaterial als Alternative zu Feuer & Säure



- Voraussetzung: (Saubere) Trennung der Komponenten vor der Re-Synthese

Rolle der Materialien in der Wertschöpfung von Lithium-Ionen-Zellen

Recycling und
Wiederaufbereitung
schonen die
Ressourcen

Alterung /
Sicherheit

Zyklisierung

Elektrodendesign

Recycling

Rohmaterialien

Aktiv-/ Inaktiv-
Materialien

Lösemittel

Rezeptur

Es gibt viel
zu tun

Es gibt
Alternativen zu
Kobalt

Problematische
Lösemittel können
durch Wasser ersetzt
werden

- *Martin Winter*
- *Falko Schappacher*
- *Adrienne Hammerschmidt*
- *Sascha Nowak*
- *Vamos e.V.*

Vielen Dank

