

Možnosti recyklace lithium-iontových baterií

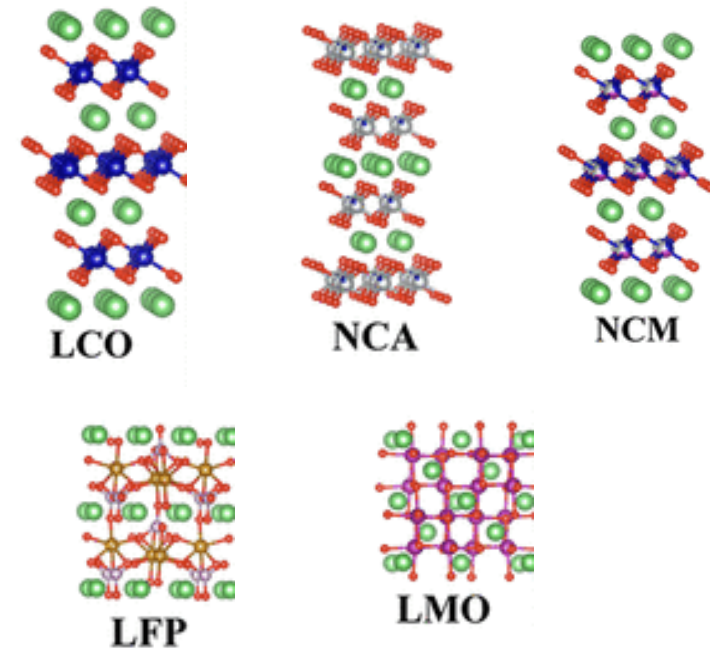
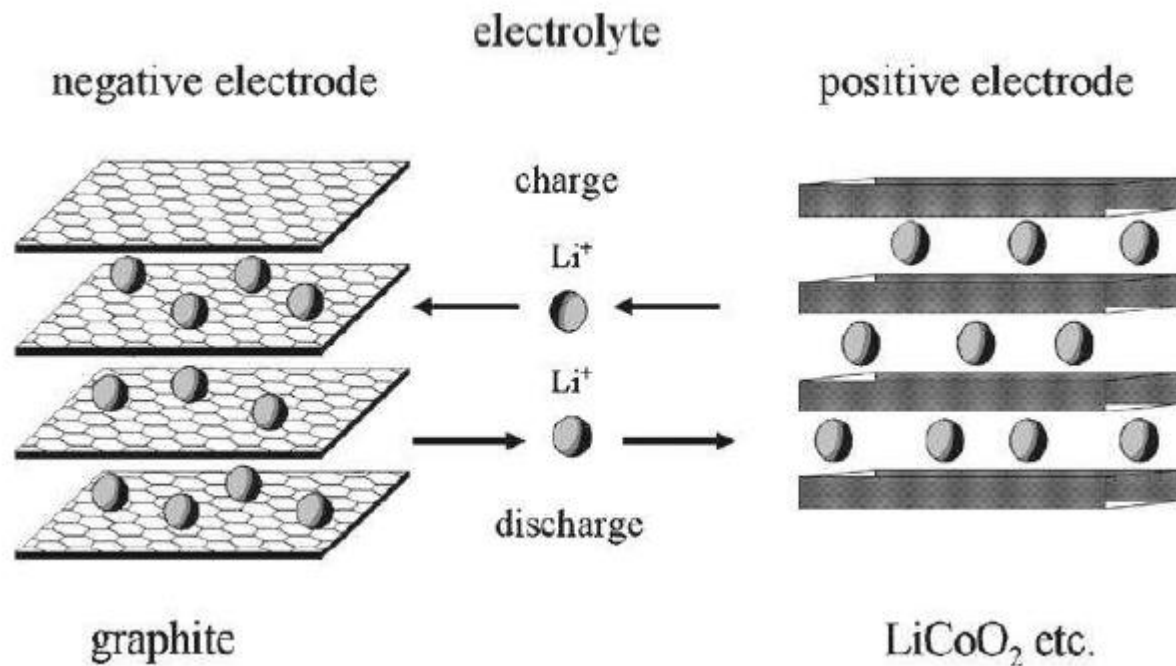
Petra Kameníková, Michal Šyc, Václav Gruber, Héctor Muñiz Sierra

Ústav chemických procesů AV ČR, v. v. i



Lithium-iontové baterie

- nabíjecí baterie využívající schopnost materiálů tzv. *interkalace* Li^+



M. Yoshio, R. J. Brodd a A. Kozawa, (Eds), *Lithium-Ion Batteries*, Springer New York, 2009.

Zachary J. Baum, Robert E. Bird, Xiang Yu, and Jia Ma, *Lithium-Ion Battery Recycling—Overview of Techniques and Trends*, ACS Energy Letters 2022 7 (2), 712-719

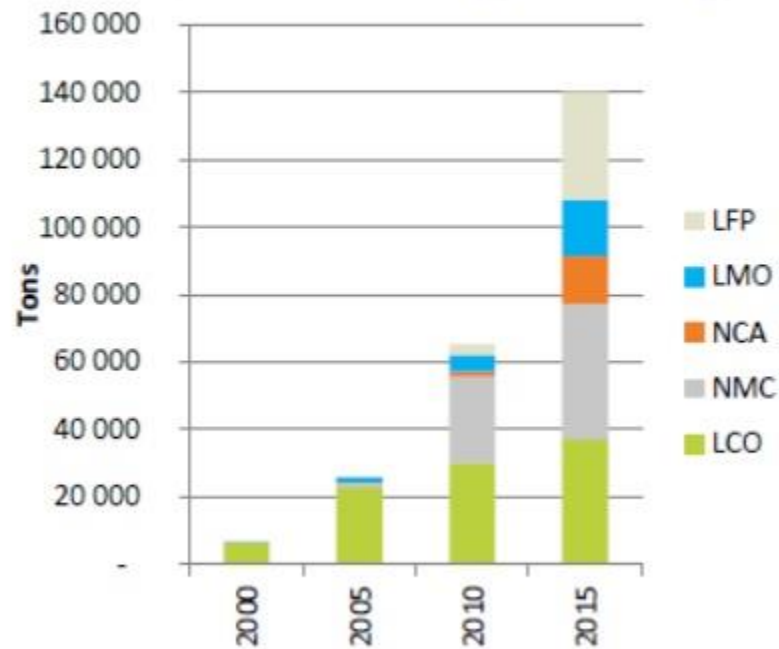
Lithium-iontové baterie

- výhody oproti starším typům akumulátorů (Ni-Cd a Ni-MH):
 - vysoká energetická hustota
 - vysoký okamžitý výkon
 - vysoký počet nabíjecích cyklů
- ➔ rozvoj přenosných a nositelných elektronických zařízení, akumulátorového nářadí, elektromobility

Vývoj trhu s bateriemi

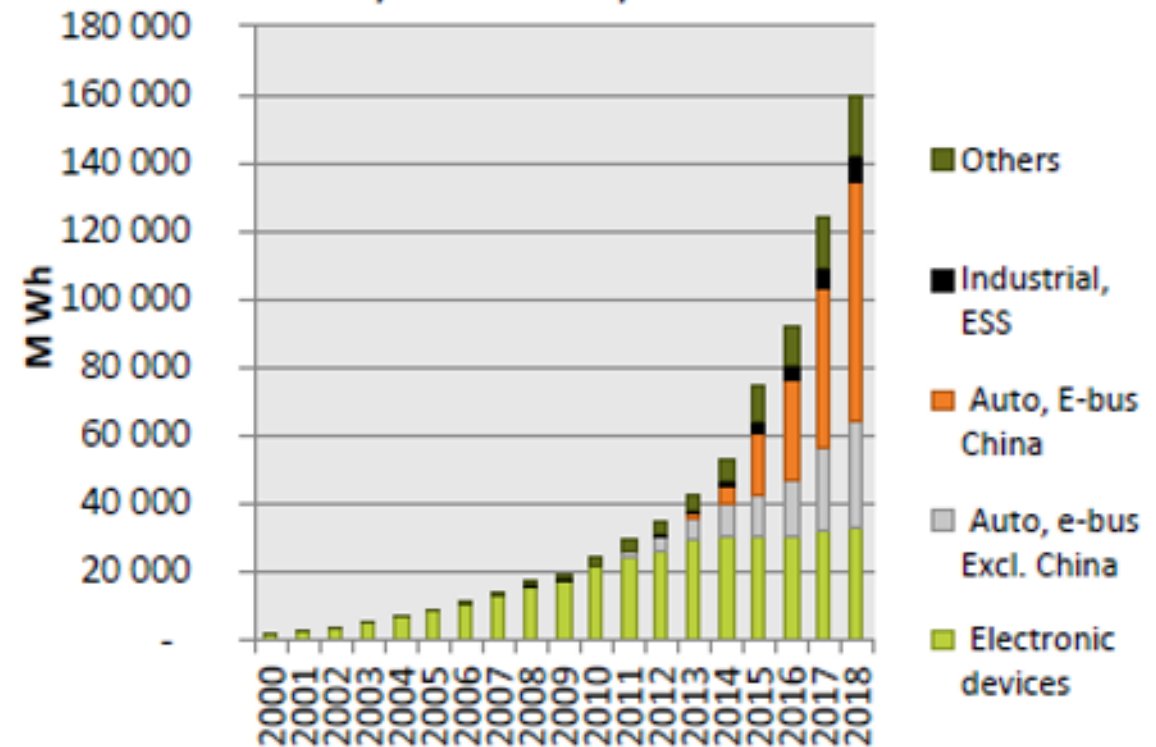
podle katod. materiálu

Cathode active materials for LIB in Tons, 2000-2015 (Demand)



podle využití

Li-ion Battery sales, MWh, Worldwide, 2000-2017

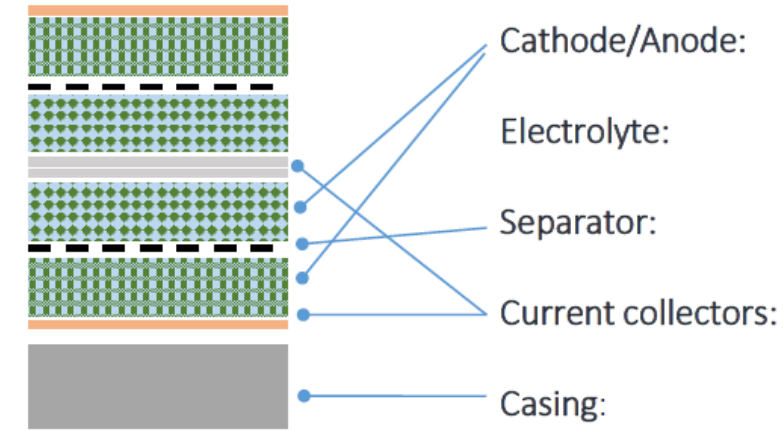


Zdroj: AVICENNE Energy 2019

Lithium-iontové baterie

Složení:

- Katoda – Al fólie + aktivní materiál (např. LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$, LiNiCoAlO_2 , LiFePO_4)
- Anoda – Cu fólie + aktivní materiál (grafit)
- Elektrolytický systém – soli lithia + org. rozpouštědlo
- Vnější plášť (ocel, hliník nebo plast)



Jednotlivé články jsou dále propojeny do modulů a battery-packů – další komponenty (vodiče, chlazení, elektronika pro řízení nabíjení)

Komponenty a složení článku

Složka baterie	Chemické složení	hm. %	
Vnější plášť	Ocel (Fe, Ni)	20–26	
	Al	10	
Katoda		25–30	
Hliník	Al Vodivá fólie	5–8	
Nosič	Obvykle PVDF	1–2	
Oxidy kovů	Li	1,5–7	
	Co LCO (LiCoO ₂)	5–20	
	Ni LNO (LiNiO ₂)	NCA (LiNi _{0.8} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂)	5–10
		Mn LMO (LiMnO ₂)	5–11
	NMC (LiNi _x Co _y Mn _z O ₂)		
Polymerní separátor	Mikroporézní PP, PE nebo PP/PE	4–10	
Elektrolyt		10–15	
Soli lithia	LiPF ₆ , LiAsF ₆ , LiClO ₄ , LiBF ₄		
Organické rozpouštědlo	DMC-EC, PC-DME, BL-THF		
Anoda		15–25	
Měď	Cu Vodivá fólie	8–10	
Nosič	Obvykle PVDF	1–2	
Grafit		13–23	

Typy baterií

Označení	Materiál katody	Výhody	Nevýhody	Použití
LCO	LiCoO_2	Vysoká objemová kapacita (>500 Wh/l), životnost >500 cyklů	Nebezpečí požáru, cena a dostupnost Co	Spotřební elektronika
LMO	LiMn_2O_4	Levné, bezpečné	Objemová kapacita do 300 Wh/l, životnost 300 cyklů, nevhodné pro vysoké teploty	Spotřební elektronika, aku náradí, EV (ve směsi s NMC)
LFP	LiFePO_4	Bezpečné, levné, životnost až 2000 cyklů, použitelné za vyšších teplot	Objemová kapacita 210 Wh/l	Aku náradí, RC modely, elektrokola, medicína, EV a E-bus v Číně, úložiště energie
NMC	$\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$	Vysoká objemová kapacita, bezpečnost	Vysoká cena Co a Ni, patentová ochrana	EV, aku náradí, úložiště energie
NCA	$\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$	Vysoká objemová kapacita	Nebezpečí požáru, cena Co a Ni	EV (Tesla), spotřební elektronika, aku náradí
LNO	LiNiO_2	Bezpečné, použití při nízkých teplotách, životnost až 1500 cyklů	Objemová kapacita do 300 Wh/l	EV, HEV, málo rozšířené

Obsah vybraných materiálů

Složení – vybrané prvky (závisí na použitém aktivním materiálu katody):

- Hliník 5–20 hm.%
- Měď 8–20 hm.%
- Lithium 1–2 hm.%
- Kobalt 5–20 hm.% (v případě baterií typu LCO)
- Nikl 5–15 hm.% (v případě baterií typu NCA nebo NMC)
- Mangan 5–15 hm.% (v případě baterií typu NMC nebo LMO)

Perspektivní pro recyklaci – Cu, Co, Ni – cena, Li – pokrytí předpokládaných nároků

Metody pro recyklaci LIB

Pyrometalurgické

- tavení ve vysokoteplotní peci
 - oxidy Co, Cu, Fe, Ni redukovány a získány jako slitina - zpracování
 - Li, Al, Mn – nerecyklovány
 - org. látky – rozklad – nutnost čištění plynů
- výhody – jednoduché, není nutná předúprava
- nevýhody – spotřeba energie, ztráta Li, čištění plynů

Hydrometalurgické

- loužení aktivních materiálů (black mass) ve vodných roztocích (minerální kyseliny)
 - separace a čištění cenných kovů
- výhody – získání čistých kovů včetně Li s vyšším výtěžkem
- nevýhody – složitost procesu separace, náročná mechanická předúprava, produkce odpadních vod

Laboratorní testování na ÚChP

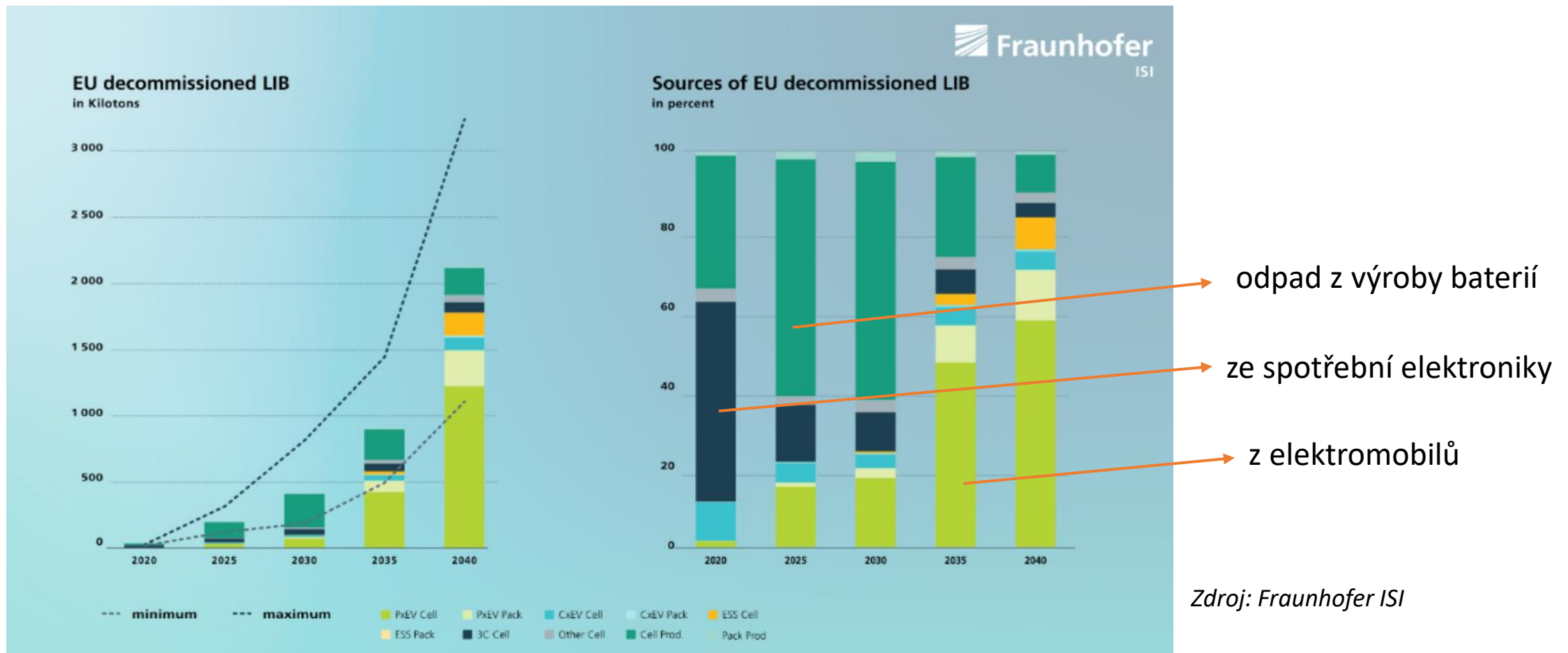
V laboratorním měřítku ověřena hydrometalurgická metoda získání kovů z black-mass

- rozpuštění kys. sírovou
- elektrolýza Cu
- srážení Ni amoniakem
- roztok Li, Co, Al – separace pomocí kapalinové extrakce – selektivně v závislosti na pH

V další fázi – ověření možnosti zvětšení měřítka

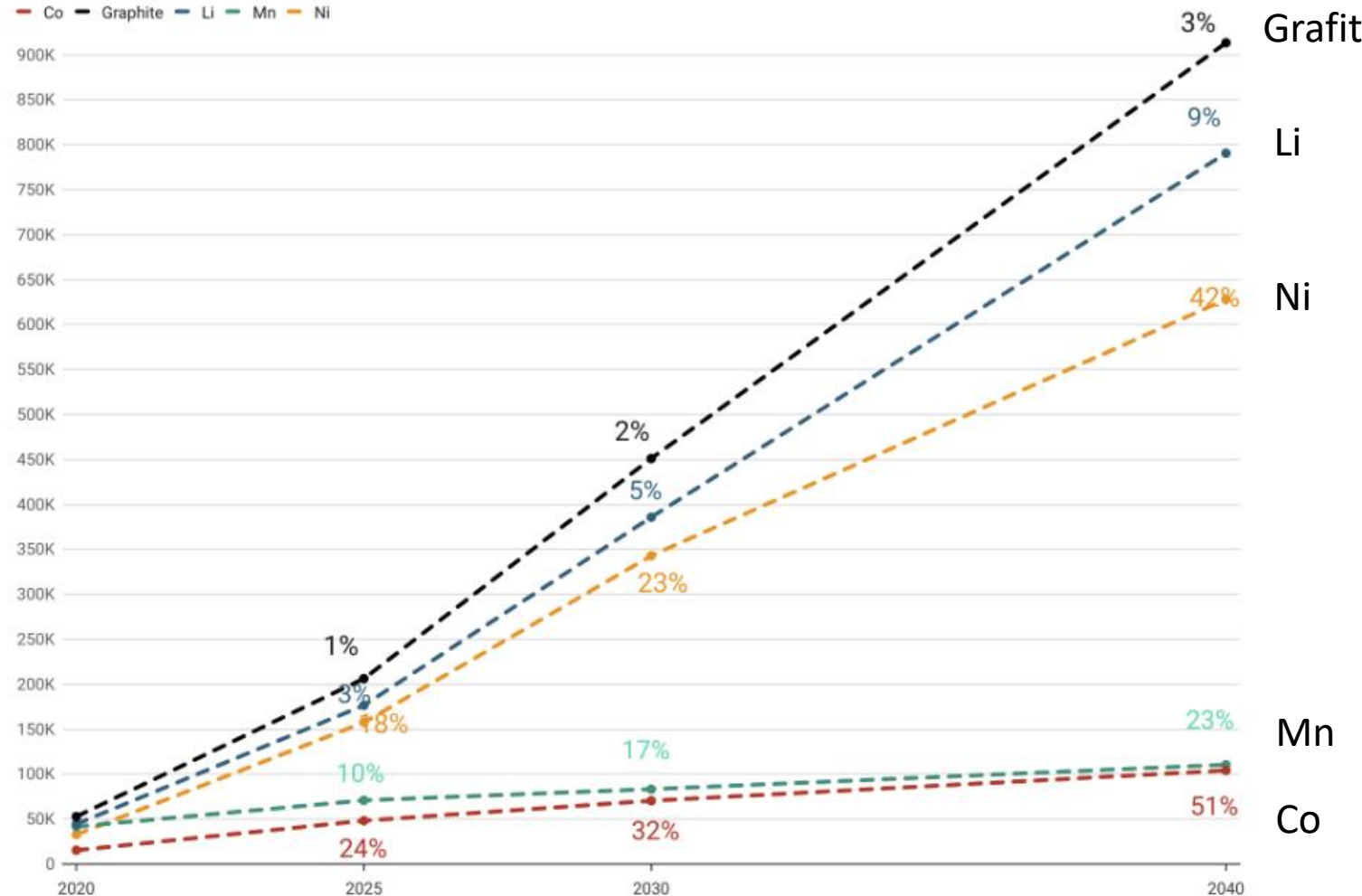
Recyklace LIB - situace v Evropě

- v minulých letech recyklováno cca 50 kt/rok
- předpoklad v r. 2030: 420 kt/rok (200-800)



Zdroj: Fraunhofer ISI

Předpověď vývoje – spotřeba materiálů pro baterie (t) a možný podíl recyklovaných materiálů (%) (Evropa)



Source: JRC analysis.

Recyklace LIB - situace v ČR

Dvě pilotní jednotky o kapacitě cca 200 t/rok

Bariéry pro další rozvoj:

- legislativní – produkty zpracování odpadních LIB klasifikovány jako odpady, black-mass – nebezpečný odpad
- dotace – firmy považují systém dotací za příliš složitý, náročný na vykazování, špatné zkušenosti, uvítaly by sjednocení pravidel v rámci EU
- dostupnost baterií k recyklaci – baterie z elektromobilů budou pravděpodobně recyklovány ve spolupráci s výrobcí (EV nebo baterií)
- ekonomická nejistota – fluktuace kovů na světových trzích – nejistá návratnost, variabilita složení baterií – snižování obsahu cenných složek

Závěr

- poptávka po bateriích stále poroste
 - nárůst elektromobility
 - potřeba bateriových úložišť – obnovitelné zdroje energie
- tlak na spotřebu surovin, zajištění surovinové bezpečnosti
- rostoucí množství baterií po konci životnosti
 - ➔ rostoucí význam recyklace LIB

Děkuji za pozornost.

kamenikova@icpf.cas.cz