



NatLab

MITMACH- & EXPERIMENTIERLABOR
FACHBEREICH BIOLOGIE, CHEMIE, PHARMAZIE
FREIE UNIVERSITÄT BERLIN

Freie Universität  Berlin

NatLab - FU Berlin
FB Biologie, Chemie, Pharmazie
Fabeckstraße 34-36, 14195 Berlin
Homepage: <http://www.natlab.de>
FB Chemie: chemie@natlab.fu-berlin.de

Sekretariat
Katrin Wegner
+49 (0)30 838-59858
info@natlab.fu-berlin.de

Koordination Chemie
Dr. Katharina Kuse
+49 (0)30 838-72896
katharina.kuse@fu-berlin.de

StR Carolin Garbe Abgeordnete
Lehrkraft Dreilinden Gymnasium
+49 (0)30 838-54643
c.garbe@fu-berlin.de

Schülerskript

Dein Akku ist defekt? Perfekt!

Wir zerlegen und recyceln ihn mit dir.



<https://www.sandiego.gov/environmental-services/ep/hazardous/battrecycle>

Publikationsjahr: 2020
Autorin: Dr. Carmen Lawatscheck
Beteiligte: Dr. Katharina Kuse

Alle Inhalte des vorliegenden Skriptes können nach CC BY-NC-SA 4.0 DE verwendet werden.

gefördert durch



Deutsche
Bundesstiftung Umwelt

www.dbu.de

Einleitung

Lithium-Ionen-Akkus: Jeder kennt sie und fast jeder nutzt sie tagtäglich in Smartphones, Laptops, iPads, E-Fahrzeugen und vielem mehr. Doch was steckt hinter der unglaublichen technischen Erfindung eines Lithium-Ionen-Akkus? Und wie kann man damit sorgsam, gezielt und nachhaltig umgehen, sodass wertvolle Ressourcen eingespart werden können? Diesen Fragen gehen wir gemeinsam mit euch am Beispiel von Smartphone-Akkus nach. Unter Anleitung sollt ihr die chemischen Elemente Lithium und Cobalt aus defekten Lithium-Ionen-Akkus zurückgewinnen. Diese Rohstoffe werden unter schwierigen Bedingungen für Mensch und Umwelt gefördert. Deshalb lohnt es sich, auf die Probleme der Akkutechnologie aufmerksam zu werden und das Recycling von Lithium-Ionen-Akkus aktiv zu unterstützen. Mal ganz ehrlich – fast jeder hat zu Hause ein oder mehrere alte Handys (Schubladen-Handys), die eigentlich recyclet werden könnten. Diese Geräte zu Recyclingstellen zu bringen wäre schon ein erster Schritt zur Verbesserung der aktuellen Recyclinglage. Mit unserem Versuch wollen wir euch unterstützen, kreativ zu werden und Ideen zu sammeln, was man noch alles unternehmen kann.

Derzeit erfolgt das Recycling von Lithium-Ionen-Akkus in etwa 50 Firmen weltweit. China und Südkorea recyceln mit Abstand die größten Mengen an Akkus und haben die höchsten Recycling-Effizienzen. Oft arbeiten die Firmen direkt mit Produzenten von Lithium-Ionen-Akkus zusammen und stellen bereits Vorläufer von Kathoden für neue Akkus her. Europa hat ca. 10 Akku-Recyclingbetriebe und weniger gute Rückgewinnungsquoten im Vergleich zu China und Südkorea, da meist viel kleinere Mengen von Akkus bearbeitet werden. Daher ist es in Europa nicht rentabel, alle wertvollen Rohstoffe aus Akkus zurückzugewinnen. Außerdem werden die Kapazitäten der Firmen meist nicht voll ausgeschöpft. Die USA, Kanada und Japan befinden sich in der Pionierphase des Akku-Recyclings, weil die größten Mengen an Recycling-Materialien nach China und Südkorea exportiert werden. Wachsende Recyclingmärkte sind Malaysia, Indonesien, die Philippinen und Singapur. Sie importieren Recyclingmaterial aus Europa und liefern die bearbeiteten Güter nach China.^[1]

Wenn nun allgemein berichtet wird, dass nur geringe Prozentsätze von Lithium-Ionen-Akkus recyclet werden, ist es wichtig zu schauen, von welcher Region der Welt hier die Rede ist. Klar, die Recycling-Umsätze in Europa sind gering, das heißt aber nicht, dass das weltweit so ist. Wichtig ist, zu ergründen, warum die Recyclinglage in Europa ist, wie sie ist und was man daran ändern kann. In diesem Sinne: Viel Spaß beim Versuch und beim Neugierig-Werden auf die Akku-Recycling-Technologie!

Versuchsdurchführung

Heizen Sie vor Beginn des Versuchs das Ölbad bereits auf 150°C. Sie benötigen es in Schritt 3, um die Reaktionsmischung auf 100°C erhitzen zu können.

1. Wahl eines geeigneten Li-Ionen-Akkus

Material

Messer, Multimeter (VOLT CRAFT VC130-1), roter und schwarzer Messfühler

Durchführung

Um das Gefahrenpotential beim Zerlegen des Akkus zu minimieren, wählt der Betreuende des Versuchs zuvor einen Li-Polymer-(LiPo)-Akku aus. Bei dieser Akkuart ist der Elektrolyt in Form einer Folie enthalten, sodass der Kontakt mit einem potentiell gefährlichen Flüssigelektrolyten ausgeschlossen ist. Vor Beginn des Versuchs entlädt der Betreuer den Akku, sodass Sie direkt mit der Entmantelung des Akkus beginnen können. Zu Ihrer Information ist im Folgenden beschrieben, wie die verbliebene Spannung am Akku bestimmt werden kann.

Information: Der Akku sollte so weit wie möglich entladen sein, damit im Falle eines Kurzschlusses beim Zerlegen des Akkus möglichst wenig Energie frei werden kann. Eine Entzündungsgefahr des Akkus besteht nur, wenn Plus- und Minuspol miteinander in Berührung kommen. Daher dürfen die beiden Kontakte niemals gleichzeitig mit einem stromleitenden Stoff berührt werden. Vor allem beim Messen der Leerlaufspannung muss auf ein richtiges Anlegen der Messfühler geachtet werden. Die Leerlaufspannung des Akkus kann mithilfe eines Multimeters (VOLT-CRAFT VC130-1) bestimmt werden. Dazu wird das Messgerät auf Gleichstrom und einen Messbereich von 20 V eingestellt. Sollte in diesem Messbereich keine Anzeige einer Spannung erfolgen, wird der nächstkleinere Messbereich von 2 V ausgewählt. Mithilfe eines Messers wird vorsichtig der Plus- und der Minuspol des Akkus freigelegt. Anschließend werden der rote Spannungsmessfühler an den Pluspol des Akkus und der schwarze Messfühler an den Minuspol angelegt. Der Akku sollte eine Leerlaufspannung von 0-1.4 V aufweisen, bevor er entmantelt wird.

2. Entmantelung des Akkus

Material

Stahlblechwanne, Tiegelzange, Feuerschutzhandschuhe, Nitrilhandschuhe, Messer, Schere, Pinzette

Durchführung

Treffen Sie die folgenden Sicherheitsvorkehrungen, bevor Sie mit der Entmantelung des Akkus beginnen: Stellen Sie mindestens eine mit kaltem Wasser gefüllte Stahlblechwanne in den hinteren Teil des Abzugs. Sorgen Sie dafür, dass eine lange Tiegelzange, feuerfeste Schutzhandschuhe und Löschgranulat griffbereit liegen. Für den Fall, dass sich der Akku während der Entmantelung entzündet, informieren Sie sofort Ihren Betreuer, der die folgenden Schritte durchführt: Ziehen Sie die feuerfesten Handschuhe an und umfassen Sie den brennenden Akku mit der Tiegelzange. Geben Sie ihn in das Wasser der Stahlblechwanne.

Ziehen Sie vor der Entmantelung des Akkus Nitrilhandschuhe an. Vermeiden Sie eine Berührung der Kontakte des Akkus während der gesamten Entmantelungsprozedur. Schneiden Sie zunächst die Plastikfolie, die den Akku umhüllt, mit einem scharfen Messer vorsichtig an. Beachten Sie dabei, dass die verschiedenen Schichten des Akkus nicht durchstoßen werden dürfen, da sonst die Gefahr eines Kurzschlusses besteht. Schneiden Sie daher nur entlang der Akkuoberfläche, ohne die inneren Schichten des Akkus zu beschädigen. Entfernen Sie die äußere Plastikfolie vorsichtig. Im Anschluss trennen Sie unter Zuhilfenahme des Messers die darunterliegende, mit schwarzem Pulver beschichtete Aluminiumfolie ab. Unter der Aluminiumfolie befindet sich eine beschichtete Kupferfolie, die Sie ebenfalls abwickeln. Anschließend können Sie die Kontakte des Akkus mit einer Schere abtrennen.^[2]

Isolieren Sie den Großteil der Kathodenstücke, d. h. die Aluminiumstücke, die mit schwarzem LiCoO_2 -Pulver beschichtet sind (**Abb. 1**). Entsorgen Sie die restlichen Anoden und Separatorstücke (**Abb. 1**) im Feststoffabfall.

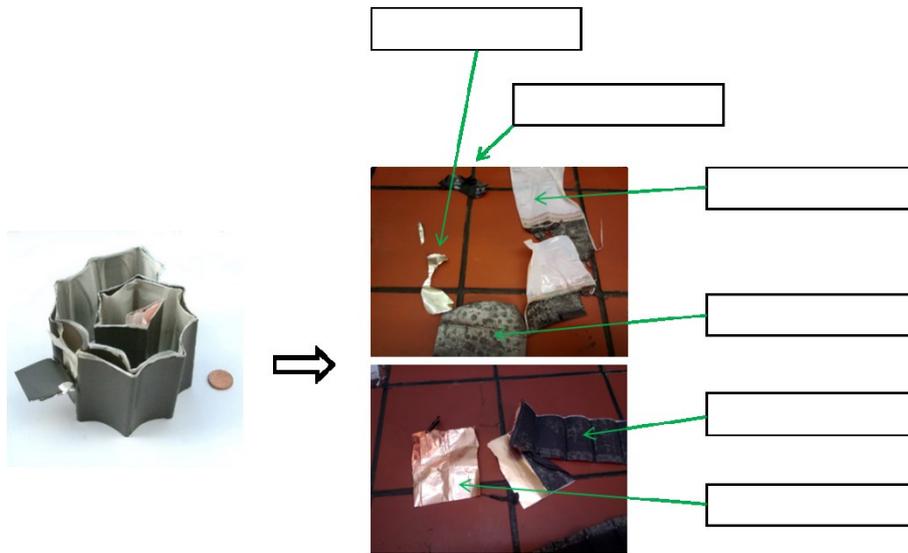


Abb. 1. Bestandteile eines Lithium-Polymer-Akkus.^[3]

3. Gewinnung von Lithiumcobaltoxid (LiCoO_2)

Versuchsaufbau

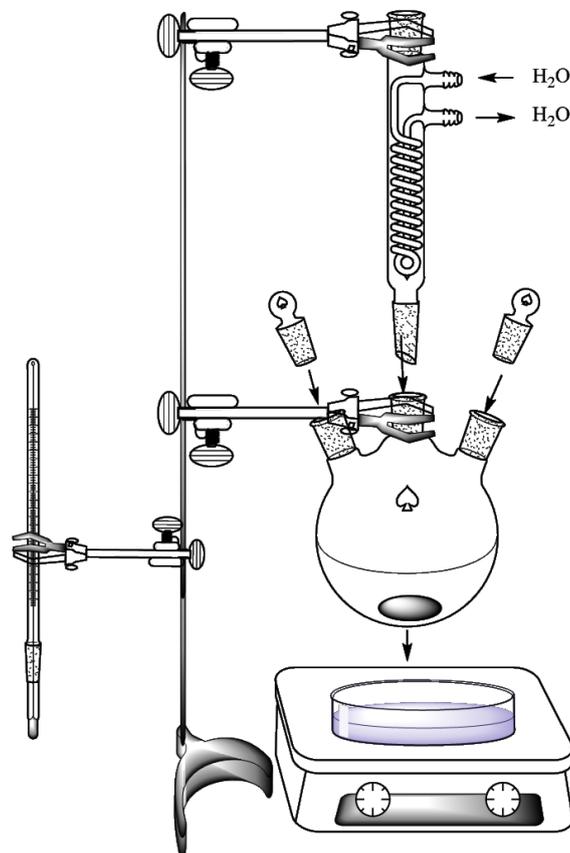


Abb. 2. Versuchsaufbau zur Gewinnung von aktivem Kathoden-Material.

Material/Chemikalien

Schere, Feststofftrichter, 500-mL-Dreihalskolben, 2 Stopfen + Klammern, Thermometer, 2 Heizrührplatten, Hebebühne, Temperaturfühler, Rückflusskühler, großer Wal-Rührfisch, 250 mL-Becherglas, großer Trichter, Ölbad, Eisbad, Büchnertrichter (ohne Filterpapier!), 3 500-mL-Erlenmeyerkolben, Vakuumpumpe, Büchnertrichter (mit Filterpapier), 100-mL-Erlenmeyerkolben, Nitrilhandschuhe, 3 Stativklammern, Pipette

Dimethylsulfoxid (DMSO)		keine H-Sätze keine P-Sätze
-------------------------	--	--------------------------------

Durchführung

Im nächsten Schritt soll Lithiumcobaltoxid (LiCoO_2), das aktive Material der Kathode, isoliert werden. Dieses ist für gewöhnlich mit dem Klebemittel Polyvinylidenfluorid (PVDF) auf der Aluminiumfolie befestigt. PVDF kann gut im Lösungsmittel Dimethylsulfoxid (DMSO) gelöst werden.

Tragen Sie während der folgenden Arbeitsschritte Nitrilhandschuhe. Zerschneiden Sie alle Aluminiumfolienteile der Kathodenfraktion in ca. 1 x 1 cm große Stücke und geben Sie diese über einen Feststofftrichter in einen 500-mL-Dreihalskolben, ausgestattet mit einem Rückflusskühler und einem großen Wal-Rührfisch. Geben Sie im Anschluss ca. 200 mL des Lösungsmittels DMSO in den Kolben. Gießen Sie dazu die ungefähr benötigte Menge an Lösungsmittel aus der Flasche in ein Becherglas und dessen Inhalt anschließend mithilfe eines Trichters in den Reaktionskolben. Verschließen Sie die seitlichen Hälse des Kolbens mit Stopfen. Erhitzen Sie den Ansatz unter starkem Rühren für 15 min auf ca. 100°C. Dazu muss das Ölbad eine Temperatur von ca. 120-150°C haben. Lassen Sie die Lösung anschließend im Eisbad abkühlen und filtrieren Sie diese über einen Büchnertrichter (ohne Filterpapier) in einen Erlenmeyerkolben hinein, um die Aluminiumteile von der Lösung zu trennen. Die im Kolben verbliebenen Aluminiumstücke waschen Sie 2 Mal mit ca. 20 mL DMSO.^[4]

Anschließend wird die Lösung vom überwiegenden Teil an schwarzen Partikeln durch Dekantieren getrennt. Nutzen Sie hierzu die 500 mL-Erlenmeyerkolben. Waschen und schwenken Sie die Partikel 3 Mal in destilliertem Wasser und dekantieren Sie nach jedem Waschvorgang das Wasser ab. Die Wasserreste können Sie mithilfe einer Vakuumpumpe entfernen. Nutzen Sie hierfür eine Saugflasche, einen Büchnertrichter und Filterpapier. Für die Weiterverwendung werden ca. 1.5 g LiCoO_2 -Pulver in einen 100 mL Erlenmeyerkolben eingewogen. Die übrigen Partikel werden an der Luft getrocknet und später von den Betreuern des Versuchs gesammelt.

4. Laugung von LiCoO_2

Material/Chemikalien

Dreifuß, Bunsenbrenner, Drahtnetz, Feuerzeug, 50 mL Becherglas + 2 kleine Messzylinder zum Ansetzen der 4 M HCl

Salzsäure (HCl, 20%)		H: 290-314-335 P: 260-280-303+361+353-304+340+310-305+351+338
----------------------	---	--

Durchführung

Ziel des nachfolgenden Schritts ist die möglichst vollständige Auflösung von LiCoO_2 , damit im Anschluss Lithium und Cobalt voneinander getrennt und wiedergewonnen werden können. Lösen Sie dazu das gewonnene LiCoO_2 im Erlenmeyerkolben in ca. 18 mL 4 M HCl (7,6 mL destilliertes Wasser + 12,4 mL 20%ige HCl). Erhitzen Sie die Mischung anschließend für ca. 2 min mit dem Bunsenbrenner.^[4]

Hinweis: Zur Herstellung der 4 M HCl geben Sie zunächst die benötigte Menge an Wasser in ein Becherglas und anschließend die erforderliche Menge an HCl. Vermischen Sie die Lösungen mithilfe von einem Glasstab. Eine Eselsbrücke für die Mischung von Wasser und Säuren lautet: „*Erst das Wasser, dann die Säure, sonst passiert das Ungeheure.*“

5. Ausfällung eines Cobaltsalzes

Material/Chemikalien

Kleiner Filter, Filterpapier, 100 mL-Erlenmeyerkolben, Stabrührfisch, Rührplatte, Pipette, pH-Indikator-Papier, 50 mL Becherglas + 2 kleine Messzylinder zum Ansetzen der 4 M NaOH

Natriumhydroxid- (NaOH) Lösung (4 M)		H: 290-314 P: 280-301+330+331-305+351+338-308+310
---	---	--

Durchführung

Nach der Abkühlung des Gemisches aus Schritt 4 filtrieren Sie ungelöste Bestandteile mithilfe von einem kleinen Filter- und Filterpapier ab. Fangen Sie das Filtrat in einem 100 mL-Erlenmeyerkolben auf. Waschen Sie den Filtersatz mit ca. 1 mL 4 M HCl nach. Das Filtrat sollte eine intensive, rote Färbung aufweisen. Geben Sie einen kleinen Stabrührfisch in den Erlenmeyerkolben und stellen den Kolben auf eine Rührplatte. Geben Sie unter Rühren tropfenweise ca. 12-18 mL 4 M NaOH-Lösung (4 g NaOH-Plätzchen + 25 mL destilliertes Wasser) mit einer Pipette zum Filtrat, bis Sie einen pH-Wert von 12-14 eingestellt haben.^[4] Prüfen Sie den pH-Wert regelmäßig mit pH-Indikator-Papier. Es bildet sich ein blauer, später ein lilafarbener und abschließend rosafarbener Feststoff. Worum handelt es sich? Der Feststoff ist das gewünschte Cobalt-Endprodukt und soll in Schritt 7 analytisch untersucht werden. Er kann in HCl wieder aufgelöst und durch Zugabe von NaOH erneut ausgefällt werden, wenn Sie das möchten 😊

6. Ausfällung eines Lithiumsalzes

Material/Chemikalien

Kleiner Filter, Filterpapier, 100 mL-Erlenmeyerkolben, Spatel, Dreifuß, Bunsenbrenner, Drahtnetz, Feuerzeug, 50 mL Becherglas + 2 kleine Messzylinder zum Ansetzen der 4 M HCl, kleiner Büchnertrichter, Filterpapier, Vakuumpumpe, kleine Saugflasche, Gummiring

Natriumphosphat-Dodecahydrat ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$)		H: 315-319-335 P: 261-305+351+338
--	---	--------------------------------------

Durchführung

Filtern Sie den Feststoff aus Schritt 5 mithilfe von einem kleinen Filter- und Filterpapier ab. Fangen Sie das Filtrat in einem 100 mL-Erlenmeyerkolben auf. Waschen Sie den Filtersatz mit ca. 6 mL 4 M NaOH nach. Das Filtrat sollte farblos und klar sein. Geben Sie drei Spatelspitzen Natriumphosphatdodecahydrat ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) zum Filtrat und erhitzen Sie die Mischung mit dem Bunsenbrenner. Engen Sie das Filtrat bis zur Trockne ein.^[5]

Überführen Sie den Feststoff-Rückstand in einen Büchnertrichter mit Filterpapier und saugen die Flüssigkeit mit einer Vakuumpumpe in eine 100 mL-Saugflasche ab. Waschen Sie den Feststoff 3 Mal mit destilliertem Wasser, sodass sich Bestandteile wie Natriumhydroxid (NaOH), Natriumchlorid (NaCl) oder Lithiumchlorid (LiCl) lösen und das wasserunlösliche Li_3PO_4 in reiner Form erhalten werden kann.

7. Analytische Untersuchung der Cobalt- und Lithiumsalze

Material/Chemikalien

Magnesiumrinne, Spatel, Bunsenbrenner, Feuerzeug, Tiegelflange

Durchführung

Li_3PO_4 kann durch Erhitzen in der Brennerflamme nachgewiesen werden. Geben Sie den Feststoff mithilfe eines Spatels auf eine Magnesiumrinne und halten Sie diese in die blaue Brennerflamme. Die für Lithiumsalze charakteristische rote Flammenfärbung ist deutlich erkennbar.

Zum Nachweis für das Cobaltsalz wurde bereits ein Röntgenbeugungsspektrum aufgenommen, das Ihnen Ihr Betreuer zeigt und erklärt. Aus zeitlichen Gründen kann das Spektrum nicht innerhalb des Versuchs aufgenommen werden.

8. Literatur

- [1] H. E. Melin, State-of-the-art in reuse and recycling of lithium-ion batteries – A research review. **2019**, abgerufen am 18.02.2020 von <https://www.energimyndigheten.se/globalassets/forskning--innovation/overgripande/state-of-the-art-in-reuse-and-recycling-of-lithium-ion-batteries-2019.pdf>.
- [2] G. Dorella, M. B. Mansur, *Journal of Power Sources* **2007**, 170, 210-215.
- [3] Anton, the electrodes of a discharged (!) lipoly battery. *Fotografie* **2006**, Web. URL <<https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=693682>>, 03.02.2020, abgerufen am 03.02.2020 von <https://de.wikipedia.org/wiki/Lithium-Polymer-Akkumulator>.
- [4] M. Contestabile, S. Panero, B. Scrosati, *Journal of Power Sources* **2001**, 92, 65-69.
- [5] Y. Song, Y. Zhao, *Separation and Purification Technology* **2018**, 206, 335-342.