

Sachbericht zum Verwendungsnachweis

Teil 2 – Eingehende Darstellung (max. 20 Seiten)

Vorhabenbezeichnung: ecoLiga – Recycling und Resynthese von Kohlenstoffmaterialien aus Lithium - Batterien: Rückgewinnung, Aufbereitung, Wiedereinsatz und angepasstes Zelldesign	
Zuwendungsempfänger: IME Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling Institut und Lehrstuhl der RWTH Aachen University Intzestr. 3, 52056 Aachen	Förderkennzeichen 03XP0326A
Projektleiter*in Prof. Dr. Ing. Dr. h.c. Bernd Friedrich M.Sc Paul Sabarny (01.11.2020 – 31.10.2022) M.Sc Hanwen Chung (01.11.2022 – 31.01.2024)	Laufzeit 01.11.2020 - 31.01.2024

1. Durchgeführte Arbeiten und erzielte Ergebnisse des Teilvorhabens

1.1.AP 2: Entwicklung einer optimalen Vorbehandlung zur sicheren Deaktivierung

In Arbeitspaket 2 (AP 2) steht die Entwicklung und Durchführung eines geeigneten Vorbehandlungsprozesses für entladene Batteriezellen im Vordergrund. Ziel ist es, eine optimale Vorkonditionierung der ecoLiga-Zellen zu erreichen, wobei auf die Kompetenz des IME mit verschiedenen Optionen zur thermischen und mechanischen Vorbehandlung zurückgegriffen wird.

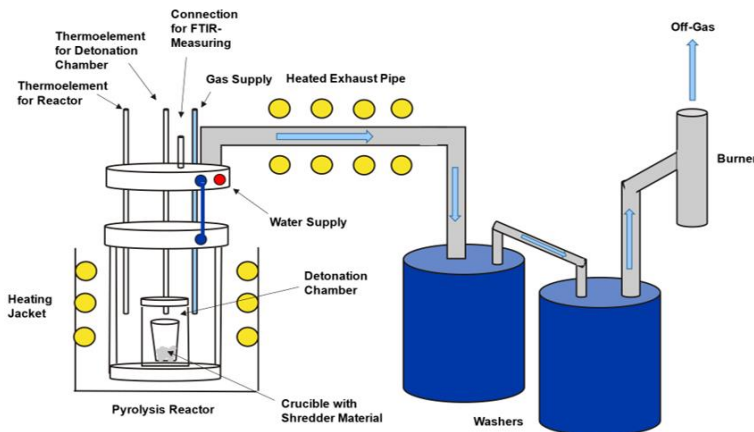
Für das Projekt werden Pouchzellen der Firma LITACELL® vom Typ LC-40 verwendet. Ihr Gewicht beträgt 963 ± 12 g. Die Abmaße der Zelle belaufen sich auf $249 \pm 2 \times 154 \pm 2 \times 12 \pm 0.5$ mm (L x B x H). Sie besteht aus einer NMC-Kathode mit PVDF-Binder, einer LITARION® Graphitanode und einem SEPARION® Separator. Der Separator besteht aus einem Polymervlies mit einer keramischen Beschichtung. Die Zellen haben eine Kapazität von 40 Ah, eine Spannung von 3,65 V und eine Energiedichte von 150 Wh/kg. Abbildung 1 zeigt die verwendete Pouchzelle.



Abbildung 1: LC-40 LIB Pouchzelle der Firma LITACELL ®

1.1.1. UAP 2.1 : Auswahl von Set-Ups für die thermische Vorbehandlung.

Die Pyrolyse wird eingesetzt, um organische Verbindungen aus Elektrolyten, Bindern, Kabeln und Dichtungen abzutrennen, die Zellen somit zu deaktivieren und eine effizientere Rückgewinnung der Metalle in anschließenden hydrometallurgischen Prozessen zu gewährleisten. Die Temperaturerhöhung sorgt durch Entstehen von Pyrolysegas für einen Druckanstieg innerhalb der Zelle und führt zum Öffnen des Batteriecasings. Der Pyrolyseofen muss entsprechend die zu erwartenden Druckanstiege und



korrosiven, organikhaltigen Abgase aushalten und sicher abführen können. Ein entsprechender Aufbau ist folgend Abbildung 2 dargestellt.

Abbildung 2: Versuchsaufbau der Pyrolyse: Pyrolyseofen (1), Abgasrohr (2), Gaswäscher eins (3), Gaswäscher zwei (4), katalytische Nachverbrennungsanlage (5), Abgasanlage (6) und Ofensteuerung (7)

UAP 2.2: Durchführung der thermischen Vorbehandlung

Die entladenen Batterien werden zum Abtrennen der organischen Bestandteile und zur thermischen Deaktivierung einer Pyrolyse unterzogen. Die Literatur und vorhergegangene Studien am IME empfehlen eine Temperatur von ~ 600°C, um alle Kohlenwasserstoffe aus der Batterie zu entfernen.

Für ein kontrolliertes Entweichen der Gase während des Prozesses werden die Zellen vor der Pyrolyse entladen. Insgesamt werden vier Pyrolyseversuche gefahren. Im ersten Versuch wird eine Zelle pyrolysiert, danach wird die Anzahl der Zellen kontinuierlich gesteigert. Die Anzahl der pyrolysierten Zellen und die jeweilige Pyrolysetemperatur der Versuche kann Tabelle 6 entnommen werden.

Tabelle 1 : Übersicht der pyrolysierten Zellen der Versuche V1-V4

Pyrolyseversuch	Anzahl der Zellen	Pyrolysetemperatur
V1	1	550 °C
V2	2	600 °C
V3	3	625 °C
V4	5	625 °C

Zu Beginn der Pyrolysevorgang wird der Reaktor verschlossen und mit 14 l/min geflutet Stickstoff, um ungewünschte Sauerstoffanteile aus der Atmosphäre zu entfernen. Die Zieltemperatur wird auf 550°C (V1), 600°C (V2), 625°C (V3, V4) eingestellt, wobei die Aufheizrate 300 °C/h beträgt. Nach Erreichen der Zieltemperatur innerhalb des Ofens und dem Ablauf der Haltezeit von 150 min wird das Steuerelement der Ofenheizung abgeschaltet. Die Wasserkühlung und die katalytische Nachverbrennung sowie die Abgasrohrheizung bleiben aktiv. Wenn die Reaktorauswandtemperatur auf 150°C abgekühlt ist, und somit eine gefahrlose Öffnung der Anlage möglich ist, wird diese abgeschaltet.

Abbildung 3 veranschaulicht die pyrolysierten Zellen. Das Casing der Zellen ist aufge- rissen, sodass die Cu-/Al-Elektrodenfolien offen liegen. Sie sind durch die thermische Behandlung gut vom restlichen System separierbar. Die Kunststoffbeschichtung der Batterie- hülle ist zum Teil abgelöst und zersetzt und die Überreste liegt auf dem Boden der Schale zusammen mit der Aktivmasse vor. Die restliche Aktivmasse befindet sich zwischen den Folien. Sie ist spröde, bricht schnell und lässt sich leicht von den Folien entfernen.



Abbildung 3 : Geöffneter Ofen mit drei pyrolysierten Zellen (links), pyrolysierte Zelle auf Schale (Mitte), Seitenansicht pyrolysierte Zelle (rechts)

Die Zellen werden dem Ofen entnommen, gewogen und für die mechanische Aufbe- reitung vorbereitet. Abschließend erfolgt ein Reinigungsprozess des Reaktors und des Reaktordeckels von Organikresten, welche während der Pyrolyse entstanden sind.

Die mechanische Weiterverarbeitung der Zellen mit dem Ziel der Abtrennung der graphithaltigen Aktivmasse umfasst die Schritte Zerkleinerung und Siebung. Die Zerkleinerung wird im Probenvorbereitungslabor des IMEs mit einer Schneidmühle (*Pulverisette 25*, Fritsch) durchgeführt. Nachdem die Batterien vollständig geschreddert wurden, wird die Maschine ausgeschaltet und die geschredderte, pyrolysierte LIB entnommen.

Die verschiedenen Fraktionen des Schredders sind deutlich zu erkennen. Teile des Gehäuses und Folienmaterial liegen als 4x4 mm Stücke vor. Die schwarze Aktivmasse mit hohem Graphitgehalt liegt als feinere Pulverfraktion vor. Abbildung 4 zeigt die unterschiedlichen Fraktionen in der Auffangschale des Schredders.



Abbildung 4 : Die pyrolysierte und geschredderte LIB

Die unterschiedlichen Bestandteile werden im nächsten Schritt der mechanischen Aufbereitung voneinander getrennt: die Siebklassierung. Es wird für die Siebklassierung ein Unwucht-betriebener Siebturm verwendet, welcher auf einer Rüttelplatte (*AS 200*, Retsch) steht. Das Ziel der Siebklassierung ist die Abtrennung des pulverförmigen Aktivmassenmaterials von der stückiger Folien- und Gehäusefraktion. Der Siebturm besteht aus vier verschiedenen Sieben mit den Siebschnitten 2,5 mm, 1 mm, 500 μm und 125 μm . Für die weiteren Versuche wird die kleinste Fraktion < 125 μm verwendet. Die größeren Siebstufen wirken zusätzlich als Schutzsieb gegenüber den kleineren Siebschnitten, da ein Zusetzen der feinmaschigen Siebböden mit größeren Folienstücken verhindert wird. Die Siebdauer pro Durchgang beträgt 300 s bei einer Siebampplitude von 2 mm. Die unterschiedlichen Fraktionen sind in Abbildung 5 dargestellt. Die Fraktion < 125 μm mit dem höchsten Graphitgehalt wird für die weiteren Versuche verwendet.



Abbildung 5 : Die unterschiedlichen Siebfraktionen nach der Siebklassierung

1.1.1. UAP 2.3: Bewertung der Recyclingschritte

Während der Pyrolyse werden die Temperaturverläufe der Thermoelemente im Ofen und im Reaktorraum aufgezeichnet. Der Temperaturverlauf der zweiten Pyrolyse mit einer Zieltemperatur (T_z) von 600°C ist im Folgenden exemplarisch dargestellt (vgl.

Abbildung 6). Nach 215 Minuten beträgt die Temperatur im Reaktorraum 200°C ($T_{O, 215 \text{ min}} = 300^{\circ}\text{C}$). In den folgenden Minuten steigt T_R sprunghaft an und erreicht nach 235 Minuten 380°C ($T_{O, 235 \text{ min}} = 407^{\circ}\text{C}$). Die Temperaturdifferenz ist von 100°C bei 215 min auf 27°C bei 235 min gefallen. Nach 360 Minuten wird die Zieltemperatur im Ofenraum von 600°C erreicht. Beim Erreichen der Zieltemperatur wird die Temperatur für mindestens 120 min gehalten und der Temperaturverlauf ist konstant. Die finale Temperaturdifferenz beträgt somit 120°C . Während des Abkühlvorgangs nimmt die Temperatur des Ofens und des Reaktorraumes exponentiell ab.

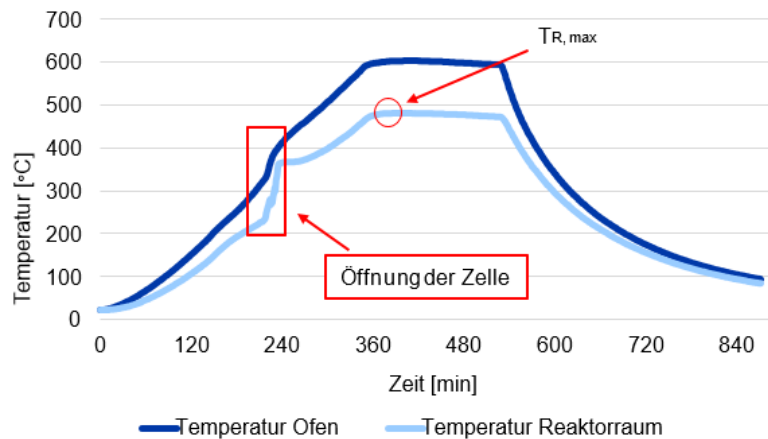


Abbildung 6 : Temperaturverlauf des Ofens und des Reaktorraumes während der zweiten Pyrolyse mit 600°C Zieltemperatur

Im ersten Pyrolyseversuch mit einer Batteriezelle wird keine Temperaturdifferenz zwischen Ofen- und Reaktorraum festgestellt. Es wird eine Reaktorraumtemperatur von $512,4^{\circ}\text{C}$ erreicht und für 155 Minuten gehalten. Der dritte Pyrolyseversuch zeigt einen ähnlichen Temperaturverlauf zu dem oben dargestellten. Die maximale Reaktorraumtemperatur beträgt $552,1^{\circ}\text{C}$ und wird für 161 Minuten gehalten. Eine Zusammenfassung der Zieltemperatur, des Reaktorraumtemperaturmaximums und der Haltedauer aller Pyrolyseversuche ist in Tabelle 2 dargestellt. Das mittlere Ausgangsgewicht der Zelle vor der Pyrolyse beträgt $942,38 \text{ g}$. Nach der Pyrolyse wiegen die Zellen im Durchschnitt $766,16 \text{ g}$. Daraus resultiert eine durchschnittliche Massenabnahme von 23%.

Tabelle 2 : Übersicht der Temperaturen bei den Pyrolyseversuchen

Pyrolyseversuch	Zieltemperatur (T_z)	Max. Reaktorraumtemperatur ($T_{R, \text{max}}$)	Temperaturdifferenz ($T_z - T_{R, \text{max}}$)	Haltedauer
V1	550°C	$512,4^{\circ}\text{C}$	$37,6^{\circ}\text{C}$	155 min
V2	600°C	$481,5^{\circ}\text{C}$	$119,5^{\circ}\text{C}$	167 min
V3	625°C	$552,1^{\circ}\text{C}$	$72,1^{\circ}\text{C}$	161 min

Bei allen Pyrolyseversuche konnten die Zellen geöffnet werden und die Aktivmasse für die Abtrennung durch die mechanische Aufbereitung vorbereitet werden. Die Zieltem-

peratur wurde systematisch während der Versuche erhöht, da eine Abweichung zwischen Zieltemperatur und der Reaktorraumtemperatur vorlag. Die Abweichung lässt sich aus der räumlichen Distanz zwischen dem Thermoelement, welches den Ofen steuert, und dem Thermoelement in der Nähe zur Batterie erklären.

Im Verlauf der Versuche wurden die Zellen unterschiedlich im Reaktorraum positioniert. Je nachdem wie weit das Thermoelement von der Zelle entfernt war, ändert sich die maximale Temperaturdifferenz zwischen T_Z und $T_{R, \max}$. Während V2 lag das Thermoelement vermutlich direkt neben der Zelle, sodass das Thermoelement von der Zelle isoliert wurde und die hohe Temperaturdifferenz im Vergleich zu den anderen Versuchen erklärt. Zusätzlich kann die Menge an eingesetzten Zellen und damit die Masse an aufzuheizendem Material einen Einfluss auf die Temperaturdifferenz haben. Die Öffnung der Zelle, welche im Diagramm gekennzeichnet ist, wird als kritischer Punkt der Pyrolyse betrachtet. Es kommt zu dem gewünschten Öffnen der Zelle und der Elektrolyt, sowie andere organische Bestandteile können entweichen.

Der Temperaturanstieg in diesem Bereich ist durch das Entweichen heißen Gases, sowie das Freiwerden von Energie zu erklären. Die mittlere Massendifferenz (23 %) während der Pyrolyse zeigt die Abtrennung von organischen Bestandteilen des Elektrolyten, Separators, sowie des Binders der LIB, welche während der Pyrolyse verdampft werden. Zusätzlich sind Materialverluste durch Verstaubung und Abplatzungen des spröden Materials in der Differenz enthalten. Es wird angenommen, dass Reste des Elektrolyten zu Pyrolysekoks umgewandelt werden und somit einen Teil der Aktivmasse darstellen. Elektrolytbestandteile wie Lithium und Fluor reichern sich in der aktiven Masse an, da Lithium nicht gasförmig aus dem System abgeleitet wird und das Fluor wird nur teilweise als HF ausgetragen. Die erreichte Temperatur (Minimum: V2, $T_{R, \max} = 481,5^\circ\text{C}$) bei einer Haltedauer von mindestens 120 Minuten sollte eine fast vollständige Abtrennung der organischen Bestandteile gewährleisten haben.

Die Zersetzungstemperaturen typischer Elektrolytmischungen liegen in einem Bereich zwischen $250 - 300^\circ\text{C}$ [1]. Die PE- bzw. PP-Membran des Separators zersetzt sich bei 260°C bzw. 280°C [1]. Die höchste Zersetzungstemperatur der organischen Bestandteile hat der PVDF Binder (480°C) [1]. Diese Zersetzungstemperaturen liegen unter der erreichten Pyrolysetemperatur. Nichtsdestotrotz können lokale Temperaturunterschiede in der Batterie auftreten, durch Kontakt der Batterien zueinander oder mit der Ofenwand. Dies kann dazu führen, dass einige organische Bestandteile der Batterie nicht verdampfen und in der Zelle verbleiben. Dies könnte vor allem für den PVDF Binder aufgrund seiner hohen Zersetzungstemperatur gelten. Zusätzlich kann die keramische Beschichtung des Separators die Zersetzungstemperatur der innenliegenden Kunststoffmembran erhöhen. Chao *et al.* [2] fanden heraus, dass eine TiO_2 Beschichtung auf einer Polymermembran zu einer signifikanten Erhöhung der Zersetzungstemperatur führt. Die Metalloxidverbindung bewirkt eine thermische Isolation des Polymers und fungiert als Barriere für den Massentransfer der Zersetzungsprodukte aufgrund der mikroporösen Struktur [2], [3]. Die Zersetzungstemperatur steigt auf

450°C [2]. Dies liegt allerdings weiterhin unter der verwendeten Pyrolysetemperatur. Zur Sicherstellung einer vollständigen Pyrolyse und Vermeidung von lokalen Temperaturunterschieden könnte die Pyrolysetemperatur oder die Verweilzeit der Zellen erhöht werden. Eine Erhöhung der Temperatur sollte vermieden werden, denn das Aufschmelzen der Aluminium Elektrodenfolien bei 660,3°C muss in jedem Fall vermieden werden [4].

Nach der Pyrolyse wiegen die Zellen im Durchschnitt 766,16 g. Das Batteriegehäuse, welches vor den Schreddern entfernt wurde, beläuft sich auf 14,69 g (2%) der Masse. Die pyrolysierten Zellen werden geschreddert und mittels Siebklassierung in unterschiedliche Fraktionen aufgeteilt. Das Gewicht der einzelnen Fraktionen wird aufgenommen, um den Anteil am Gesamtgewicht zu bestimmen. Die Fraktionsverteilung zeigt, dass die Feinfraktion < 125 µm ein Drittel der Gesamtbatterie ausmacht: > 2,5 mm: 89,17 g (9 %), > 1 mm: 63,17 g (7 %), > 500 µm: 16,12 g (2 %), > 125 µm: 230,56 g (24 %) und < 125 µm: 320,4 g (34 %). Die Massenanteile sind in Abbildung 7 verdeutlicht.

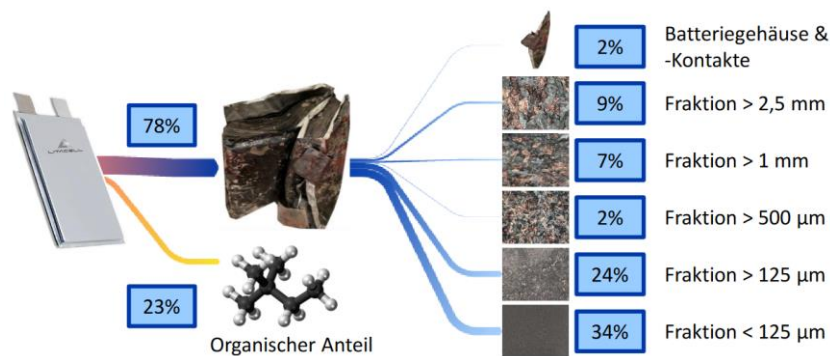


Abbildung 7 : Massenübersicht der Ausgangsbatterie nach Pyrolyse, Schreddern und Siebklassierung

Die Summe der Fraktionen mit Korngröße < 500 µm, bestehend aus NMC, Graphit und kleinen Anteilen von Kathodenkupfer und Anodenaluminium, bildet den Großteil der erhaltenen Fraktionen. 58 % der klassierten Masse fällt darunter. Diese Fraktionen wurden mittels ICP-OES Analyse untersucht um die Elementarverteilung in Gew.-% zu bestimmen. Die Zusammensetzung ist in Abbildung 8 dargestellt.

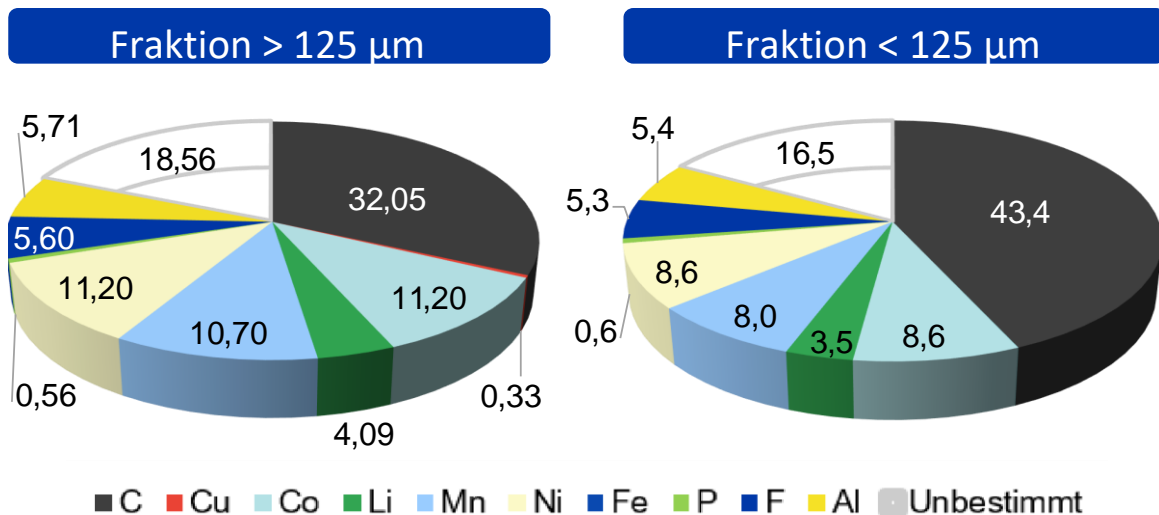


Abbildung 8 : Chemische Zusammensetzung der Fraktionen in Gew.-%

Der Kohlenstoffanteil der Fraktion < 125 µm ist mit 43,4 Gew.-% am höchsten, weswegen diese Proben als Inputmaterial für die weiteren Versuche verwendet werden. Das Ziel der folgenden Versuche wird sein den Kohlenstoffgehalt möglichst hoch anzureichern und andere Elemente aus der Aktivmasse abzutrennen.

Der hohe Anteil an unbestimmten Elementen in der chemischen Analyse der Feinfraktionen legt nahe, dass es sich hierbei um Sauerstoff aus Oxidverbindungen handelt. Im Folgenden wird der theoretische Anteil an Sauerstoff aus den Oxidverbindungen der vorliegenden Metalle berechnet. Dafür wird angenommen, dass die Metalle vollständig in den angenommenen Oxidverbindungen vorliegen. Es wird angenommen, dass Kupfer und Eisen nicht oxidiert vorliegen. Die Tabelle 13 beschreibt die Berechnung.

Tabelle 13: Berechnungen zum theoretischen Sauerstoffgehalt mit angenommenen Oxidverbindungen

Element	Fr. > 125 µm [Gew-%]	Fr. < 125 µm [Gew-%]	Molare Masse	Angenommene Oxidverbindung	Ox-
Cobalt	11,2	8,6	58,93	Co ₂ O ₃	
Lithium	4,09	3,5	6,94	Li ₂ O	
Mangan	10,7	8	54,94	MnO ₂	
Nickel	11,2	8,6	58,69	NiO	
Aluminium	5,71	5,4	26,98	Al ₂ O ₃	
Phosphor	0,56	0,6	30,97	P ₂ O ₅	

Die Stoffmenge der Oxidverbindung wird aus den Gew.-% des jeweiligen Metalls und deren Molaren Masse berechnet. Mit der Stoffmenge wird auf den Sauerstoffanteil in

Gew-% zurückgerechnet. Dafür wird die Stoffmenge mit der jeweiligen Anzahl an Sauerstoffatomen der Oxidverbindung und der molaren Masse von Sauerstoff multipliziert. Der Sachverhalt ist in Tabelle 14 aufgelistet.

Tabelle 14: Berechnung zum theoretischen Sauerstoffgehalt: Gew.-% der Oxidverbindungen

Oxidverbindung	Stoffmenge Fr. > 125 µm [mol]	Stoffmenge Fr. < 125 µm [mol]	Sauerstoff der Verbindung < 125 µm [Gew-%]	Sauerstoff der Verbindung > 125 µm [Gew-%]
Co ₂ O ₃	0,068	0,052	3,241	2,489
Li ₂ O	0,137	0,117	2,190	1,874
MnO ₂	0,123	0,092	3,938	2,945
NiO	0,150	0,115	2,399	1,842
Al ₂ O ₃	0,056	0,053	2,688	2,542
P ₂ O ₅	0,004	0,004	0,316	0,338

Die Summe der berechneten Werte ist der theoretisch berechnete gesamte Sauerstoff aus Oxidverbindungen in der Aktivmasse. Bei der Fraktion > 125 µm sind dies 14,81 Gew.-% und bei der Fraktion < 125 µm 12,03 Gew.-% Sauerstoff. Der Vergleich mit den von der Analytik unbestimmten Elemente zeigt, dass weiterhin 3,75 Gew.-% (Fraktion > 125 µm) bzw. 4,47 Gew.-% (Fraktion < 125 µm) nicht Sauerstoff zugerechnet werden können. Dies können verbleibende Rest nicht verbrannter Organik und die keramische Beschichtung des Separators sein, falls in Ergänzung zu Al₂O₃ eine andere Oxidkeramik eingesetzt wurde (SiO₂, ZrO₂).

Die weitere Charakterisierung der Feinfraktionen erfolgt mit Mikroskopieaufnahmen. Die Pulverfraktion wurde mit verschiedenen Vergrößerungen betrachtet. Abbildung 9 zeigt eine Aufnahme der Feinfraktion > 125 µm. Es sind zwei verschiedenen Teilchenarten erkennbar, schwarze mit weißen Punkten und bräunliche. Die Teilchen haben unsymmetrische und brüchige Kanten.



Abbildung 9 : Mikroskopieaufnahme von Aktivmasse: Feinfraktion > 125 µm (200-fache Vergrößerung)

Die Abbildung 10 zeigt die Fraktionen $> 125 \mu\text{m}$ (links) und $< 125 \mu\text{m}$ (rechts) im Vergleich zueinander. Es ist zu erkennen, dass die schwarzen brüchigen Partikel bei einer kleineren Siebung als kleinere sphärische Partikel vorliegen. Die braunen Partikel behalten in beiden Siebstufen ihre längliche Plattenstruktur bei. Die weißen Partikel liegen im rechten Bild, wie in Abbildung 9, auf den schwarzen Partikeln vor und sind in der feineren Fraktion in der Aktivmasse verteilt.

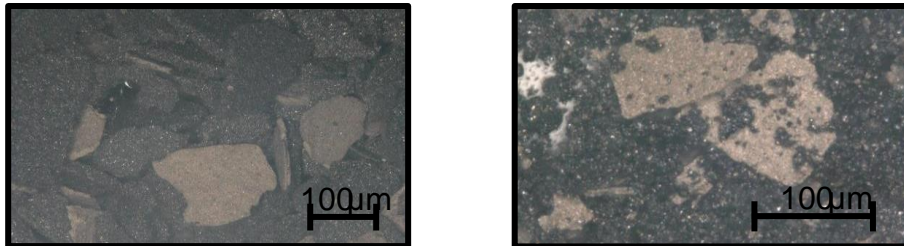


Abbildung 10 : Mikroskopieaufnahmen von Aktivmasse: Links 200-fache Vergrößerung, Fraktion $> 125 \mu\text{m}$; Rechts 600-fache Vergrößerung, Fraktion $< 125 \mu\text{m}$

Auf den Abbildungen können verschiedene Partikel erkannt werden. Es wird angenommen, dass es sich bei den schwarzen und braunen brüchigen Teilchen um die Elektrodenbeschichtung der Batterie handelt. Die Kupfer- und Aluminiumelektrodenfolien wurden in den gröbereren Siebstufen abgesiebt. Dies belegt der niedrige Kupfergehalt der beiden Siebstufen (339 ppm bzw. 0,33 Gew.-%). Bei den schwarzen Teilchen handelt es sich vermutlich um die graphithaltige Anodenbeschichtung. Dies bestätigt die Tatsache, dass die schwarzen Teilchen in der kleinsten Fraktion $< 150 \mu\text{m}$ als sphärische Partikel vorliegen. Bei den weißen Partikeln, welche in der gröbereren Fraktion auf dem Graphit vorliegen kann, es sich um Aluminiumoxid des keramisch beschichteten Separators handeln. Der Separator liegt in räumlicher Nähe zu den Elektrodenbeschichtungen und die keramische Al_2O_3 Beschichtung zeichnet sich durch eine weiße Farbgebung aus [5], [6].

Ausgehend von diesen Überlegungen wird angenommen, dass es sich bei den braunen Partikeln um die NMC-haltige Kathodenbeschichtung handelt. Durch die unterschiedliche Partikelgröße ist davon auszugehen, dass sich die Flotationsverhalten im weiteren Prozessverlauf stark unterscheiden werden. Um die sphärischen Graphitpartikel genauer zu untersuchen, wurde eine Messung von neun verschiedenen Partikeldurchmessern vorgenommen (Abbildung 11). Der mittlere Durchmesser beträgt $11,32 \mu\text{m}$. Das kleinste Partikel hat einen Durchmesser von $6,47 \mu\text{m}$ und das Größte von $16,77 \mu\text{m}$. Durch die hohe Vergrößerung im Lichtmikroskop wird eine starke Fokussierung des Lichtstrahles erreicht, wodurch die schwarzen Graphitpartikel glänzend erscheinen. Die hohe Lichtintensität wurde gewählt, um ausreichend Kontrast für die Charakterisierung der Oberfläche zu schaffen.

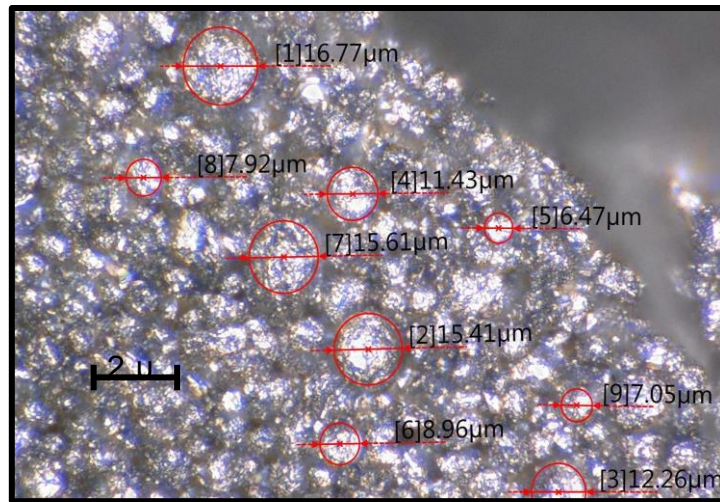


Abbildung 11 :Die Messung der Partikeldurchmesser in der Aktivmasse (Feinfraktion

1.2. AP 3: Planung und Durchführung der Flotationsversuche

Im AP3 wird eine Flotationsbehandlung spezifisch auf die in AP2 vorbehandelten, unterschiedlichen Zellsysteme vom Projektpartner HIF durchgeführt.

1.2.1. UAP 3.2 Bewertung des Flotationsprodukts.

In AP 3 wurden durch Flotation oder Nassabscheidung zwei Fraktionen aus der schwarzen Masse getrennt. Beide Fraktionen des flotierten Materials werden in diesem Arbeitspaket 4 gelaugt, um mögliche Wertstoffe (wie Co, Ni, Li) abzutrennen. Sie werden unterteilt in "Konzentrat" für die Überlaufprodukte und "Tailings" für die Unterlaufprodukte. Die Materialien wurden mittels ICP-OES-Analyse auf ihre chemische Zusammensetzung untersucht. Die Ergebnisse der Materialien sind in Tabelle 7 dargestellt.

Tabelle 3 : Chemische Zusammensetzung der Materialien

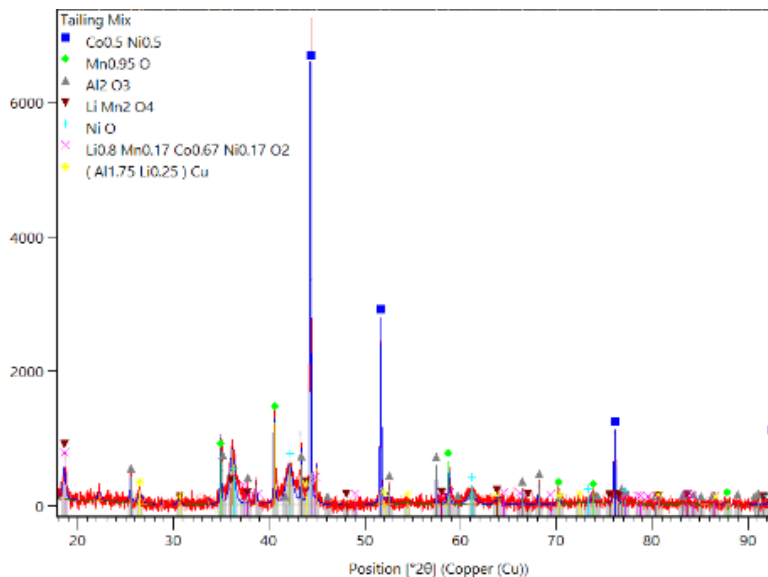
Probe	C (%)	Al (%)	Cu (%)	Co (%)	Mn (%)	Ni (%)	Fe (%)	F (%)	Li (%)	S (%)
Tailing 1. Charge	3,07	3,81	0,2	20,7	19,6	20,9	<50ppm	5,31	3,08	0,09
Konzentrat 1. Charge	82,4	0,78	0,07	3,13	3	3,15	<50ppm	1,76	0,18	0,07
Tailing 2. Charge	6,39	4,46	0.098	19,7	18,7	19,8	<50ppm	4,74	2,53	0,07
Konzentrat 2. Charge	86	1,44	67 ppm	1,16	1,07	1,17	<50ppm	1,27	0,88	0,05

Aus Tabelle 3 : Chemische Zusammensetzung der Materialienggeht klar hervor, dass die Trennung des Anodenmaterials, das hauptsächlich aus Graphit besteht, und des aktiven Kathodenmaterials mittels Flotationsanlage erfolgreich durchgeführt wurde. In gewisser Weise wurde jedoch keine optimale und effiziente Trennung erreicht, da sich

nur wenig Graphit (3,07 %) in der Rückstandsfraktion absetzte und gleichzeitig einige Metalle in dem Konzentrat erfasst wurden. Dies verdeutlicht die Notwendigkeit einiger Verbesserungen, die für den Betrieb der Flotationsanlage in Zukunft durchgeführt werden müssen.

Kupfer und Aluminium sind in einer geringen Menge vorhanden, die aus dem Batteriestromabnehmer stammt. Diese Metalle sollten unter Einfluss ihrer Duktilitätseigenschaften durch Zerkleinerung und Siebung mit dem Mehrschalenbrecher effizient getrennt werden. Aluminium bildet jedoch im Vergleich zu Kupfer leicht Oxide, und die Oxidbildung vermindert die Duktilitätseigenschaften der Metalle. Es wird vermutet, dass dies der Grund dafür ist, dass Aluminium bei der Zerkleinerung mehr im Ausgangsmaterial enthalten war als Kupfer. Anschließend wird bei der ICP-Analyse sowohl in den Tailings als auch in dem Konzentrat wenig Eisen festgestellt. Dieses kann als Verunreinigung entweder aus dem Batteriegehäuse, während der Pyrolyse oder der Flotationsanlage in Form von Oxidverunreinigungen vorhanden sein. Lithium ist in geringen Mengen sowohl in den Tailings als auch in dem Konzentrat enthalten, was hauptsächlich auf die Flotationsbehandlung zurückzuführen ist. Wie bereits erwähnt, wird Lithium während der Flotationsbehandlung direkt im Wasser gelöst, wenn es nach dem Pyrolyseprozess als Karbonat vorliegt.

Das Tailing- und das Konzentratmaterial werden einer XRD-Analyse unterzogen, um ihre Phasen zu bestimmen. Abbildung 12 zeigt sowohl das Erscheinungsbild des Materials als auch die XRD-Phasenbeobachtungen für das Tailing- und das Konzentratmaterial.



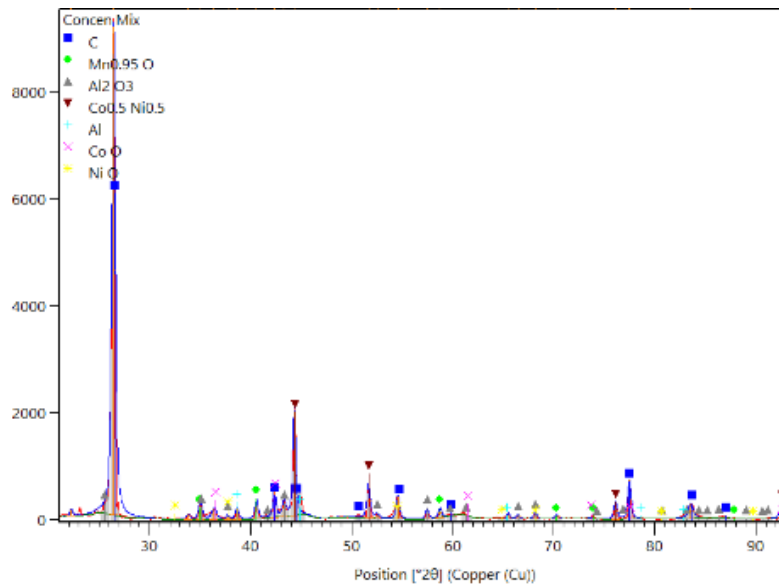


Abbildung 12 : Ausgangsmaterial und XRD-Phasenanalyse für (oben) Tailings und (unten) Konzentrat

Der XRD-Analyse zufolge enthalten die Tailings hauptsächlich Mischungen von Kobalt und Nickel als Metall ($\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$), Lithium und Mangan dagegen als verschiedene Oxide. Im Gegensatz dazu enthält das Konzentrat-Einsatzmaterial hauptsächlich Graphit und Aluminiumoxid mit wenigen Einschlüssen von Metalloxiden. Dieses Ergebnis stützt die vorherige chemische Analyse der ICP-OES-Methode.

1.3.AP 4: Reinigung der Flotationsprodukte und Entwicklung eines Recyclingkonzepts

In diesem AP soll die Aufreinigung der flotierten Kohlenstoffmaterialien und die Prozessierung eines Recyclingverfahrens untersucht werden. Die Konzentrat werden hauptsächlich zur Rückgewinnung von Kohlenstoff verwendet, und die Tailing ermöglichen die Abtrennung der Wertstoffe (wie Co, Ni, Li).. Darüber hinaus können die über gezielt ausgelegte Laugungsprozesse in Lösung gebrachten Wertmetalle über selektive Fällungsmechanismen wieder in marktfähige Produkte überführt werden.

1.3.1. UAP 4.1 Durchführung der metallurgischen Reinigung

Das ecoLiga-Verfahren reinigt die flotierten Produkte durch einen hydrometallurgischen Prozess im Labormaßstab mit zweistufigen Laugung unter Verwendung starker anorganischer Säure. Anschließend erfolgt die Extraktion aus der Laugungslösung durch chemische Ausfällung und Solvent Extraktion. Die zweistufige Laugungsmethode umfasst die Laugung der Fraktion mit einem sauren chemischen Reagenz. Die nach der Laugung entstehende Lösung wird für die Laugung der anderen Fraktion wiederverwendet. Hier werden H_2SO_4 und HCl verwendet. Der gesamte Prozess ist in Abbildung 13 dargestellt.

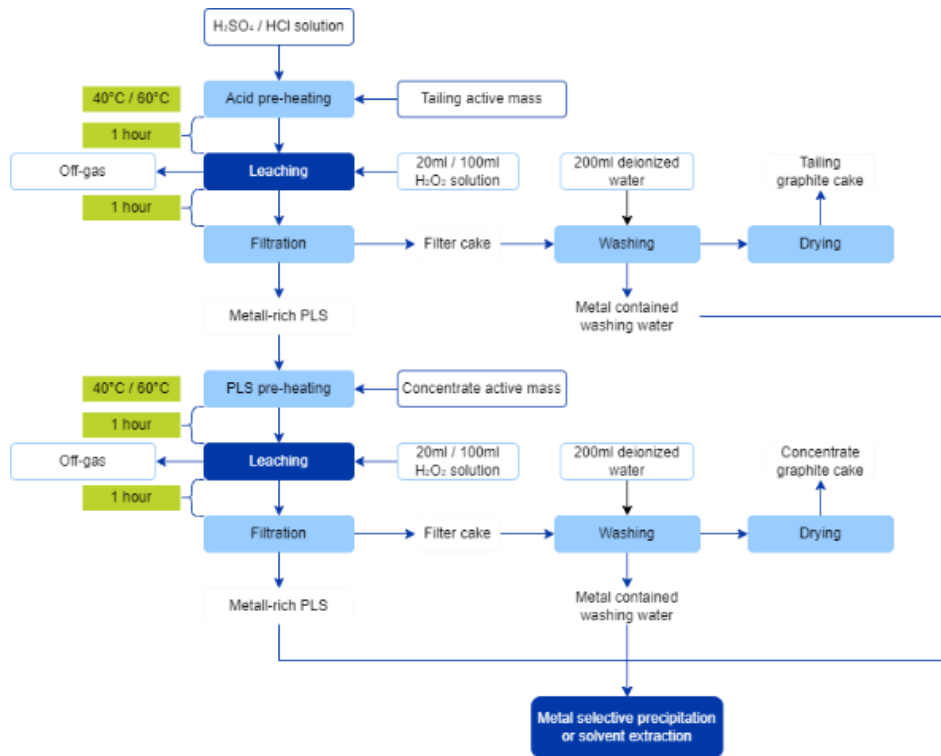
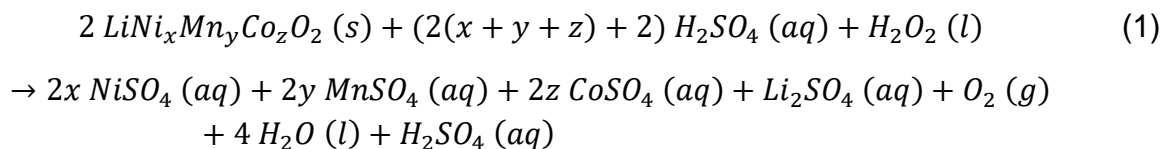


Abbildung 13 : Ablauf des zweistufigen Laugungsversuchs

Die Laugung wird zunächst komplett mit H_2SO_4 und anschließend komplett mit HCl durchgeführt, um Parameter wie Temperatur, Säurekonzentration und H_2O_2 -Menge zu vergleichen. Für jede Versuchsreihe werden jeweils 40 g Tailing-Material und 35 g Konzentratmaterial verwendet. Als Laugungsmedium für die Tailing-Laugung werden 400 ml H_2SO_4 oder HCl verwendet, was einem Fest-Flüssig-Verhältnis von 1:10 entspricht. Darüber hinaus werden sowohl die Laugung des Tailing als auch die des Konzentrats jeweils zwei Stunden lang mit den in Tabelle 4 aufgeführten Parametern durchgeführt. Die Zugabe von H_2O_2 erfolgt nach einer Stunde der Laugung.

Zur Bestimmung der Säurekonzentration, die sowohl für die Laugung der Tailings als auch des Konzentrats erforderlich ist, wird eine Berechnung auf der Grundlage der folgenden chemischen Reaktion durchgeführt



In der Gleichung entsprechen x , y und z dem Verhältnis der jeweiligen Übergangsmetalle der Kathodenmaterialien. Für die Tailing-Laugung sollte in diesem Fall eine hohe Konzentration der Säure gewählt werden, wobei die entstandene Laugungslösung für die Konzentrat-Laugung verwendet werden kann. Insgesamt werden 2 mol/l und 3 mol/l Schwefel- und Salzsäure für das Tailing-Laugungsexperiment verwendet, wobei theoretisch 0,5 mol/l und 0,75 mol/l bei der Laugung mit H_2SO_4 gemäß Reaktion 32 verbleiben. Außerdem wird die Temperatur für die Versuche auf 40°C und 60°C ein-

gestellt. Die Mengen an H₂O₂ werden ebenfalls für 20 ml und 100 ml getestet. Abschließend sind die bei den Versuchen zur Laugung eingestellten Parameteränderungen in Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4 : Parameterreihe für die zweistufige Laugung

Ver-	Laugung-	Konzen-	Tempera-	H ₂ O ₂	S/L ratio
P1	H ₂ SO ₄ /HCl	2 mol/L	40°C	20 ml	1:10,5
P2	H ₂ SO ₄ /HCl	3 mol/L	40°C	20 ml	1:10,5
P3	H ₂ SO ₄ /HCl	2 mol/L	60°C	20 ml	1:10,5
P4	H ₂ SO ₄ /HCl	3 mol/L	60°C	20 ml	1:10,5
P5	H ₂ SO ₄ /HCl	2 mol/L	40°C	100 ml	1:12,5
P6	H ₂ SO ₄ /HCl	3 mol/L	40°C	100 ml	1:12,5
P7	H ₂ SO ₄ /HCl	2 mol/L	60°C	100 ml	1:12,5
P8	H ₂ SO ₄ /HCl	3 mol/L	60°C	100 ml	1:12,5
P9	H ₂ SO ₄ /HCl	2,5 mol/L	50°C	60 ml	1:11,5

1.3.1.1. Laugung mit H₂SO₄

Die durchschnittliche Graphitreinheit aus der Laugung des Tailings scheint gering zu sein, was hauptsächlich auf das Metall zurückzuführen ist, das während der Laugung unvollständig aufgeschlossen wird. Das aus dem Flotationsprozess stammende, relativ graphitreiche Konzentratmaterial wird durch die Laugung weiter gereinigt, was zu einer extrem hohen Graphitreinheit aus der Konzentrat-Laugung führt. Das beste Ergebnis der Graphitreinheit aus der H₂SO₄-Laugung ist in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5 : Durchschnittliche Graphitreinheit aus H₂SO₄-Laugung

Parameter	Tailings-laugung	Konzentratslaugung	Zweistufige laugung
P4	70,84%	99,65%	98,48%

Es zeigt sich, dass die Laugung der Tailings bei 60°C (P3, P4, P7, P8) zu einer höheren durchschnittlichen Graphitreinheit führt als die Laugung bei 40°C (P1, P2, P5, P6). Andererseits wird der Einfluss der Säurekonzentration zwischen 2 mol/l und 3 mol/l H₂SO₄ auf die Laugung des Tailing kaum beobachtet, da es keine signifikanten Unterschiede in der Graphitreinheit zwischen diesen beiden Parametern gibt, die bei jeder Temperatur und H₂O₂-Zugabe durchgeführt wurden.

Außerdem führt die Zugabe von 100 ml H₂O₂ (P7, P8) zu einer geringeren Graphitreinheit im Vergleich zur Zugabe von 20 ml H₂O₂ (P3, P4). Dies ist hauptsächlich auf das Aluminiumoxid zurückzuführen, das sich höchstwahrscheinlich aufgrund der starken oxidativen Bedingungen bildet. Das in der Laugung gebildete Aluminiumoxid wird auch durch die XRD-Analyse bestätigt, die anhand des Versuchsparameters P8 durchgeführt wurde (siehe Abbildung 14).

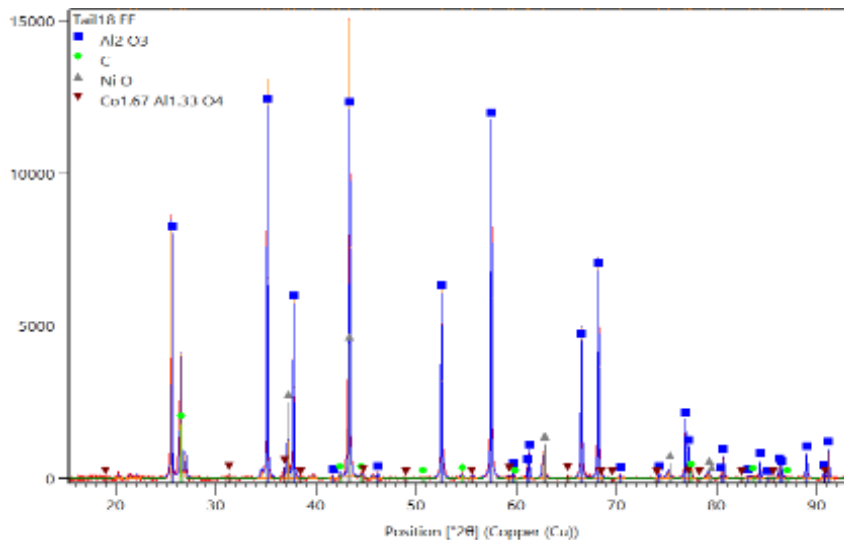


Abbildung 14 : XRD-Rückstandsanalyse für H_2SO_4 -Tailing-Laugung bei 60°C , 3 mol/l H_2SO_4 , 20 Vol% H_2O_2

Bei der Konzentrat-Laugung ist der Einfluss der Säurekonzentration kaum zu beobachten. Alle bei 60°C durchgeführten Versuche zeigen jedoch eine Graphitreinheit von über 96% für alle Temperaturen und H_2O_2 -Zugaben. Andererseits zeigen die Versuche, die unter Zugabe von 100 ml H_2O_2 durchgeführt wurden, eine hohe Graphitreinheit, was im Widerspruch zu den Ergebnissen der Tailing-Laugung steht, die eine geringe Graphitreinheit aufweist. Dies ist hauptsächlich auf die geringen Mengen an Aluminium im Konzentrat zurückzuführen. Daher ist die Wahrscheinlichkeit, dass Aluminium zu Aluminiumoxid oxidiert wird, geringer. Daher kann die Rolle von H_2O_2 als Hilfsmittel für die Laugung des aktiven Materials verbessert werden. Die XRD-Analyse des Konzentrat-Laugungsrückstands von Parameter P8 ist in Abbildung 15 dargestellt. Es zeigt sich, dass der Rückstand eine geringe Menge an Aluminiumoxid enthält, während der Graphit relativ rein ist.

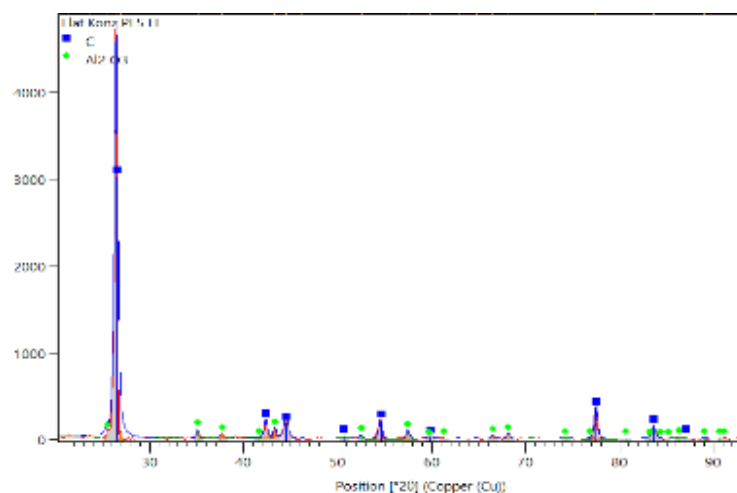


Abbildung 15 : XRD-Rückstandsanalyse für die Konzentrat-Laugung mit H_2SO_4 bei 60°C , 3 mol/l, 20 Vol% H_2O_2

Um sowohl die Tailing- als auch die Konzentrat-Laugung zusammenzufassen, wird die Graphitreinheit auch durch den zweistufigen Laugungsansatz bewertet, der auf der

Grundlage der Gleichung (1) berechnet wird. Die höchste Graphitreinheit wird bei dem Experiment mit dem Parameter P4 (3 mol/l H_2SO_4 , 60°C und 20 ml H_2O_2 -Zugabe) mit einem Wert von 98,48% erreicht.

1.3.1.2. Laugungseffizienz

Die Variation der Temperatur, der Säurekonzentration und der H_2O_2 -Zugabe während der Tailings-Laugung kann ebenfalls die Laugungseffizienz des Metalls beeinflussen. Im Allgemeinen wurde für jedes Metall mit Ausnahme von Aluminium eine hohe Laugungseffizienz erreicht, was durch die Bildung von Aluminiumoxid, wie oben erläutert, verursacht wird. Die Laugung bei 60°C (P3, P4, P7, P8) zeigt einen Vorteil für die Nickel- und Kobaltauflösung im Vergleich zu der bei 40°C (P1, P2, P5, P6) durchgeführten. Die Temperaturvariation hat jedoch nur einen geringen Einfluss auf die Auflösung von Mangan und Lithium. Auch die Säurekonzentration hat einen Einfluss auf die Effizienz der Laugung von Metallen. Der Einfluss ist jedoch nicht sehr signifikant. Die Zugabe von 100 ml H_2O_2 kann die Laugung von Aluminium ebenfalls verringern.

Auch bei der Konzentrat-Laugung wurde für jedes Metall eine Laugungseffizienz von über 95 % erreicht, mit Ausnahme von Lithium. Die Laugungseffizienz der Lithiumlaugung ist bei der Tailing-Laugung hoch und bei der Konzentrat-Laugung niedrig. Dies könnte auf die unterschiedliche Struktur des Graphits im Tailing- und Konzentratmaterial zurückzuführen sein. Das Lithium kann im Graphit des Konzentratmaterials mitgerissen werden. Daher ist Lösung von Lithium gering. Im Allgemeinen ist die Effizienz der Laugung von Aluminium ebenfalls sehr gering. Dies ist verständlich, da der Aluminiumgehalt im Konzentratmaterial sehr gering ist und das gelöste Aluminium in der Laugungslösung nach der Tailing-Laugung höchstwahrscheinlich während der H_2O_2 -Zugabe bei der Konzentrat-Laugung oxidiert wird und nicht in Lösung geht.

Die Effizienz der zweistufigen Laugung der Metalle ist für das beste Ergebnis in Abbildung 16 dargestellt. Die höchste Laugungseffizienz für Lithium, Kobalt, Mangan und Nickel wurde für den Versuch mit den Parametern P4 und P8 bei einer Temperatur von 60°C und einer Säurekonzentration von 3 mol/l H_2SO_4 erreicht. Der Unterschied zwischen diesen beiden Parametern besteht in der zusätzlichen H_2O_2 -Menge, die zu diesem Zeitpunkt keinen Einfluss auf die Auflösung der aktiven Kathodenmaterialien hat. Die Zugabe von mehr H_2O_2 während der Laugung kann jedoch das Oxidationsrisiko für Aluminium erhöhen, und aus wirtschaftlicher Sicht ist es daher auch nicht empfehlenswert, zu viel H_2O_2 zu verwenden.

Laugungseffizienz -H₂SO₄

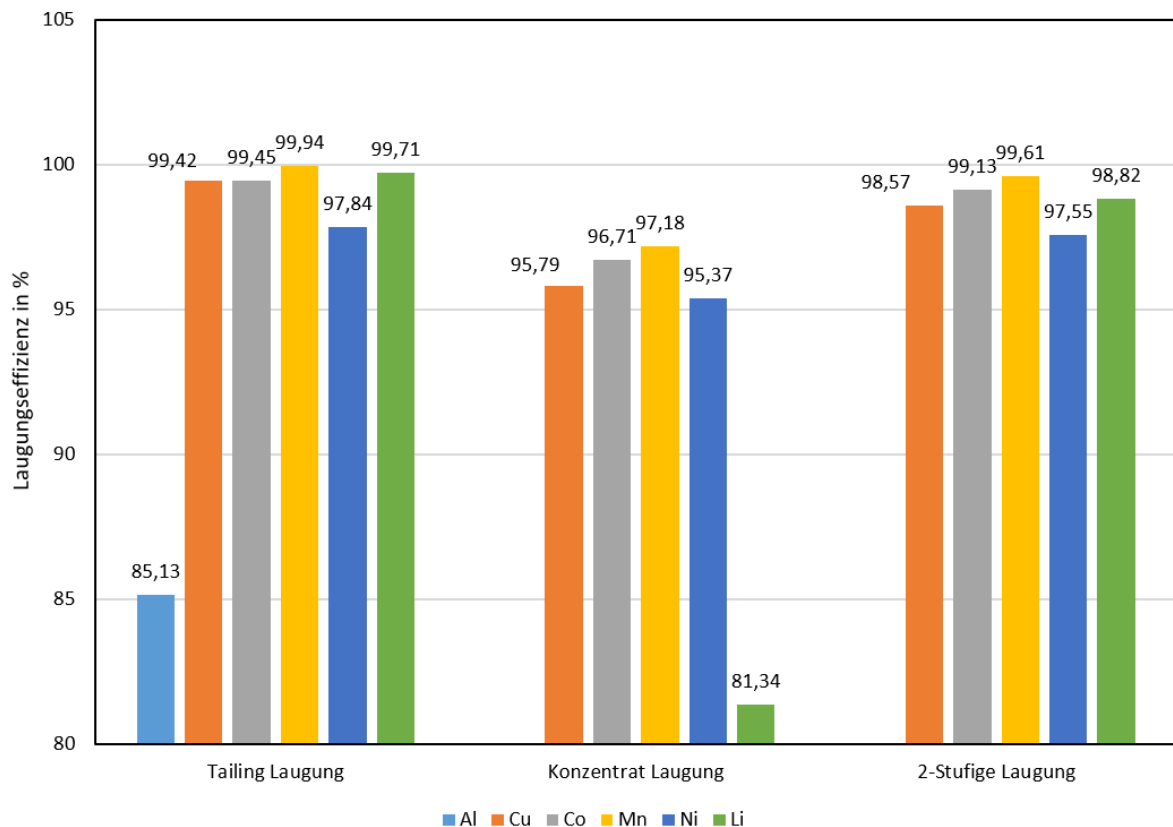


Abbildung 16 : Laugungseffizienz bei P4-Versuchen mit H₂SO₄

Während der Laugung werden die schwarze Masse des Tailing und des Konzentrats mit Säure aufgeschlossen, wodurch der Graphit vom metallhaltigen Pulver separiert wird. Das folgende Beispiel basiert auf dem besten Parameter P4. Für die Laugung wurden 40 g Tailing und 35 g Konzentratmaterial verwendet. Die Ergebnisse sind der Laugungsrückstand und das gelöste Material in der Laugungslösung, wie in Abbildung 17 dargestellt

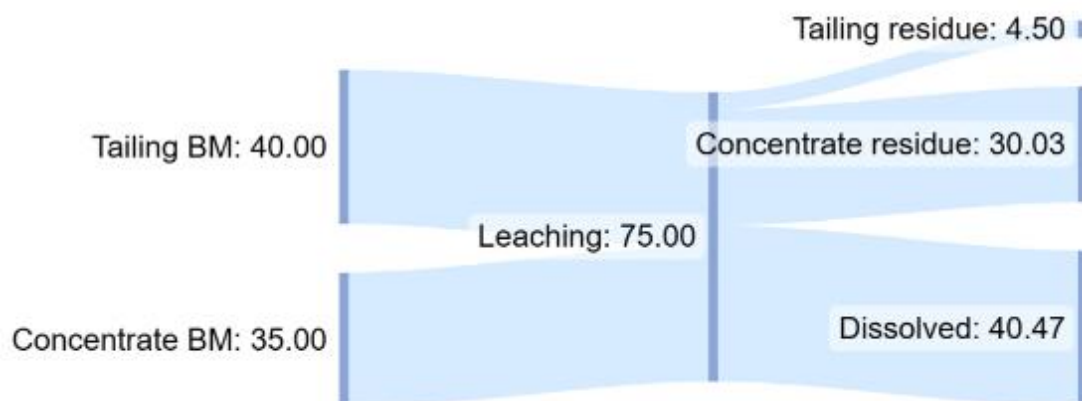


Abbildung 17 : Sankey-Diagramm für zweistufige H₂SO₄-Laugung mit dem besten Parameter P4 (Einheit Gramm)

1.3.1.3. Laugung mit HCl

Die Laugung mit Salzsäure wird ebenfalls mit den gleichen Parametern wie die H₂SO₄-Laugung durchgeführt (siehe Tabelle 4). Die durchschnittliche Reinheit des Graphits wird ebenfalls mit denselben Methoden analysiert, das beste Ergebnis für die Salzsäure-Laugung sind in Tabelle 6 dargestellt.

Tabelle 6 : Durchschnittliche Graphitreinheit aus HCl-Laugung

Parame-	Tailing	Konzen-	Zweistufige
P4	93,10%	>99,00%	>99,00%

Die Laugung mit 3 mol/l HCl zeigt ein vielversprechendes Ergebnis (P2, P4, P6, P8). Im Allgemeinen ist die Reinheit des Graphits aus der Laugung mit Salzsäure höher als die aus der Laugung mit H₂SO₄ gewonnenen Ergebnisse. Die durchschnittliche Graphitreinheit von >90 % wurde bei der Laugung mit 3 mol/l HCl und der Zugabe von 20 ml H₂O₂ bei 40 °C und 60 °C erreicht (P4). Bei der Laugung mit 100 ml H₂O₂ (P6 und P8) wurde eine Graphitreinheit von 80% erreicht. Diese Versuchsergebnisse deuten darauf hin, dass die Laugung der schwarzen Masse des Tailing eine Mindestkonzentration von 3 mol/l HCl erfordert, um das Metall effizient aufzuschließen.

Die durchschnittliche Graphitreinheit aus der Konzentrat-Laugung zeigt einen ähnlichen Trend wie die aus der Tailing-Laugung. Die minimale Graphitreinheit von 97,5 % wurde bei der Konzentrat-Laugung mit der Laugungslösung aus der Tailing-Laugung erreicht, wobei eine Anfangskonzentration von 3 mol/l HCl verwendet wurde. Andererseits wurden bei der Konzentrat-Laugung mit der Laugungslösung aus der Tailing-Laugung mit einer Anfangskonzentration von 2 mol/l HCl geringere Graphitreinheiten (~85%) erzielt. Der Einfluss der Temperatur und der Zugabe von H₂O₂ ist bei der Salzsäure-Laugung nicht sehr deutlich zu sein. Der Einfluss der Säurekonzentration kann jedoch deutlich hervorgehoben werden.

1.3.1.4. Laugungseffizienz

Im Allgemeinen zeigen alle Experimente, die für jeden Parameter durchgeführt wurden, ein gutes Auflösungsverhalten von Mangan und Lithium. Darüber hinaus bietet die Laugung mit 3 mol/l HCl eine hohe Laugungseffizienz, die nahezu 100 % für Kupfer, Kobalt, Mangan, Nickel und Lithium umfasst. Andererseits kann die Laugung von Al mit 3 mol/l HCl unter Zugabe von 20 ml H₂O₂ eine Effizienz von etwa 80 % erreichen, während mit 100 ml H₂O₂ 60-65 % erreicht werden können.

Die Laugung insbesondere mit 2 mol/l HCl zeigt jedoch eine schlechte Auflösung von Kobalt und Nickel. Des Weiteren wird beobachtet, dass Aluminium mit 2 mol/l HCl bei Zugabe von 20 ml H₂O₂ bis zu einem gewissen Grad aufgelöst werden kann (P1 und P3). Bei der Zugabe von 100 ml H₂O₂ erscheint die Effizienz der Laugung von Aluminium jedoch in einem negativen Bereich (P5 und P7). Dies deutet darauf hin, dass das Aluminium nicht gelöst werden kann und stattdessen aus der Lösung ausgefällt wird und im Filterkuchen ein Oxid bildet. Das Gleiche gilt für die Laugung von Kupfer, was

darauf hindeutet, dass die Konzentration der Säure zu niedrig ist, um Kupfer ohne den Zusatz von H_2O_2 zu lösen.

Andererseits konnte die Laugungslösung aus der Tailing-Laugung, die aus den Parametern resultierte, bei denen anfangs 2 mol/l HCl verwendet wurden, nicht zum Aufschluss des restlichen Metalls im Konzentratmaterial wiederverwendet werden (P1, P3, P5, P7). Die Laugungslösung aus der Tailing-Laugung enthält bereits einige Metalle, und wenn sie zum Aufschluss des Konzentratmaterials wiederverwendet wird, sollte die Konzentration der Metalle theoretisch erhöht werden. In der Praxis ist dies nicht immer der Fall, wenn die Restsäure für die Konzentrat-Laugung nicht ausreicht. Die übrigen Metalle werden in der Lösung nicht aufgelöst, sondern finden sich nach der Filtration im Filterkuchen wieder. Durch die übermäßige H_2O_2 -Zugabe bei P5,P6,P7 herrschen ausreichende Oxidationsbedingungen. In diesem Fall kann das Kupfer in der Laugungslösung erfolgreich aufgeschlossen werden. Außerdem können nur wenig Mangan und Lithium aufgeschlossen werden.

Im Gegensatz dazu kann die Laugungslösung aus der Tailing-Laugung mit einer Anfangskonzentration von 3 mol/l HCl weiterverwendet werden, um alle Metalle im Konzentratmaterial aufzuschließen. In diesen Fällen können fast alle im Konzentrat enthaltenen Metalle außer Aluminium mit einem Laugungswirkungsgrad von mehr als 95 % aufgelöst werden. Der Wirkungsgrad der Aluminiumlaugung liegt zwischen 64,10 % und 67,47 % und ergibt sich aus der Laugung unter Zugabe von 20 ml H_2O_2 . Bei der Zugabe von 100 ml H_2O_2 werden dagegen nur 18,35 % bis 25,97 % erreicht.

Um sowohl die Tailing-Laugung als auch die Konzentrat-Laugung zusammen zu untersuchen, kann die doppelte Laugungseffizienz berechnet werden. Das Experiment mit dem Parameter P4, ähnlich der H_2SO_4 -Laugung, das beste Ergebnis liefert, wobei die Laugung bei 60°C, 3 mol/l HCl und 20 ml H_2O_2 erfolgt. Bei diesem Parameter wurden fast alle Metalle erfolgreich in der Laugung gelöst.

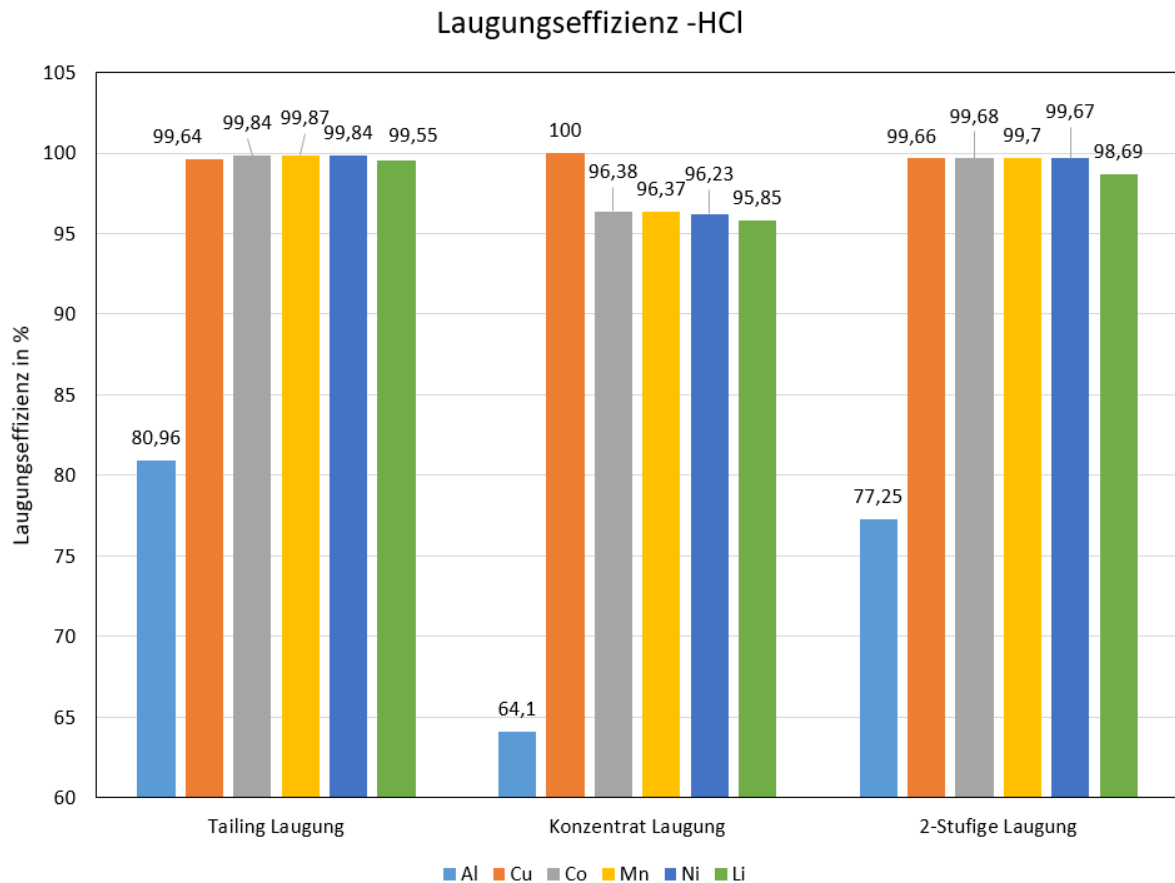


Abbildung 18: Laugungseffizienz bei P4-Versuchen mit HCl

Das folgende Beispiel basiert auf dem besten Parameter P4. Für die Laugung wurden 40 g Tailing und 35 g Konzentratmaterial verwendet. Die Ergebnisse sind der Laugungsrückstand und das gelöste Material in der Laugungslösung, wie in Abbildung 19 dargestellt

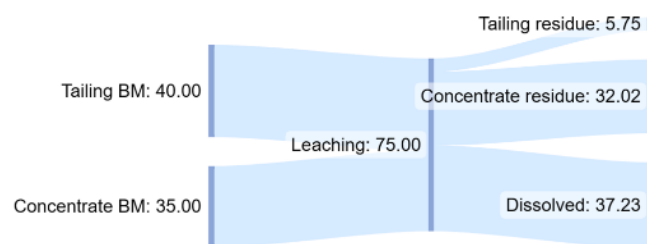


Abbildung 19 : Sankey-Diagramm für die zweistufige HCl-Laugung (gramm) mit P4 parameter

Zusammengefasst beschäftigte sich ecoLiga mit der Kohlenstoffrückgewinnung und Resynthese von Sekundärmaterialien für die Produktion neuer Batterien. Im Rahmen dieses Projekts hat das IME zunächst ein optimales Vorbehandlungsverfahren entwickelt, um die Materialien sicher zu deaktivieren. Dies ist in unseren Ergebnissen gezeigt, bei denen die Pouch-Zellen mit den besten Parameterkombinationen von 620 °C bei einer Erhitzungsrate von 300 K/Std. und einer Haltezeit von 150 Minuten unter N₂-Atmosphäre pyrolysiert wurden. Bis zu 34 Gew.-% der pyrolysierten Materialien

werden als Ausgangsmaterialien für die anschließende Graphitrückgewinnung verwendet, die wiederum bis zu 43 Gew.-% Kohlenstoff enthalten.

In der Reinigungsstufe erhöhte das ecoLiga-Verfahren den Reinheitsgrad des Kohlenstoffs von 80 % auf 98,5 %, bei einer Rückgewinnungsrate von über 91 %. Dies wurde mit der optimalen Parameterkombination von 4M H₂SO₄ bei einer Temperatur von 60 °C und 4 Stunden Laugungszeit zusammen mit 20ml H₂O₂-Zugabe erreicht.

Die besten Parameter von UAP2.1 und UAP 4.1 wurden ausgewählt, um an Li-S-Zellen zu wiederholen und die Robustheit von ecoLiga zu testen. Leider waren die besten Parameter für die thermische Behandlung nicht geeignet, so dass es zu einem Thermal Runaway gekommen ist, das einen extremen Temperatur- und Druckanstieg innerhalb von 30 Sekunden verursachte. Die Materialien sind nach der Behandlung auch nicht vollständig deaktiviert und müssen in Wasser eingeweicht werden, um vollständig deaktiviert zu werden. Die hydrometallurgische Reinigung der flotierten Materialien ergibt einen Reinheitsgrad von 74 % für den Filterkuchen aus dem Tailings und 96 % für das Konzentrat. Die Rückgewinnungsrate beträgt weniger als 80 %, d. h. niedriger als der KPI. Daher wird die Gesamtprüfung von Li-S-Zellen mit dem ecoLiga-Verfahren als unzureichend bewertet und erfordert weitere Untersuchungen.

Über die weitere Anwendung dieses recycelten Graphits wird vom Projektpartner im Fraunhofer IWS berichtet. Basierend auf den im Antrag festgelegten KPIs wurden alle erreicht.

2. Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Position –Gesamtfinanzierungsplan	Entstandene Ausgaben insgesamt bis
0812	199.779,48
0817	57.420,99
0820	0,00
0822	12.547,99
0831	0,00
0834	0,00
0835	0,00
0843	30.079,35
0846	1.722,57
0850	41.430,991
Summe	342.981,29

3. Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse

Die Ergebnisse des Projektes haben sowohl kurz- als auch langfristig signifikanten Nutzen und eine hohe Verwertbarkeit. Zur kurzfristigen Nutzung können die Projektergebnisse unmittelbar zur Einrichtung von Pilotanlagen genutzt werden, um die Kommerzialisierung der Rückgewinnung von hoch reinem Graphit aus Li-Ionen-Batterien zu testen. Zudem wurde aufgezeigt, dass die Anwendung dieses direkten Prozesses auf Li-S-Batterien schwieriger ist, was neue Forschungsperspektiven eröffnet.

Zur langfristigen Nutzung kann der Prozess, skaliert und vollständig automatisiert werden, um eine kommerzielle Nutzung zu ermöglichen. Dadurch wird eine nachhaltige und wirtschaftlich rentable Lösung für das Recycling von Batteriematerialien geschaffen.

Es sind wissenschaftliche Publikationen in Fachzeitschriften geplant, um die Forschungsergebnisse einer breiten Öffentlichkeit zugänglich zu machen. Die Ergebnisse der Projekte bilden darüber hinaus den Kernteil der Dissertation von Paul Sabarny. Außerdem werden Partnerschaften bzw. Verbundprojekte mit Industrieunternehmen zur weiteren Optimierung und Skalierung des Prozesses angestrebt.

4. Während der Laufzeit bekannt gewordene, relevante Ergebnisse Dritter

Es gab keine Ergebnisse, die die Projektarbeit oder die Nutzung der Ergebnisse nach Abschluss des Projekts wesentlich beeinflusst hätten.

5. Erfolgte und geplante Veröffentlichungen

Konferenzbeitrag

Lfd. Nr.	Autoren	Titel	Typ (Poster, Präsentation)	Konferenz/Tagung	Datum
1	Paul Sabarny, Lilian Schwich, Bernd Friedrich	High-grade recycled graphite from EoL LIBS	Präsentation	Materialsweek	2021
2	Hanwen Chung, Jasen Wijaya, Anna Vanderbruggen, Bernd Friedrich	Synergistic Hydrometallurgical Treatment for Pyrolysed and Flotated Black Mass from the Spent Li-Ions Batteries: Cleaning of flotation products and development of a recycling concept	Poster	4th Recycling and Green Battery Competence Cluster Meeting	Mai 2023
	Hanwen Chung, Florian Hoffmann, Johanna Haupt, Anna Vanerbruggen	Recycling und Resynthese von Kohlenstoffmaterialien aus Lithium-Batterien -Rückgewinnung, Aufbereitung, Wiedereinsatz und angepasstes Zelldesign	Poster	5th Recycling and Green Battery Competence Cluster Meeting	Jan 2024

Literaturverzeichnis

- [1] R. Korthauer, Ed., *Lithium-Ion Batteries: Basics and Applications*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2018. doi: 10.1007/978-3-662-53071-9.
- [2] C.-H. Chao et al., 'Roll-to-roll atomic layer deposition of titania coating on polymeric separators for lithium ion batteries', *Journal of Power Sources*, vol. 482, p. 228896, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.jpowsour.2020.228896.
- [3] X. Feng, M. Ouyang, X. Liu, L. Lu, Y. Xia, and X. He, 'Thermal runaway mechanism of lithium ion battery for electric vehicles: A review', *Energy Storage Materials*, vol. 10, pp. 246–267, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.ensm.2017.05.013.
- [4] V. Hopp and G. Loos, *Grundlagen der chemischen Technologie: für Studium und Berufsbildung*, 4., Vollst. überarb. und erw. Aufl. Weinheim: Wiley-VCH, 2001.
- [5] C. E. Mortimer and U. Müller, *Chemie: Das Basiswissen der Chemie*, 13th ed. Stuttgart: Georg Thieme Verlag, 2020, p. b-006-163279. doi: 10.1055/b-006-163279.
- [6] R. Telle, Ed., *Keramik*. Springer Berlin Heidelberg, 2007. doi: 10.1007/978-3-540-49469-0.