



RecyLIB

Sachbericht zum Verwendungsnachweis

Teil I: Kurzbericht

Fraunhofer-Institut für Silicatforschung ISC / ImpulsTec GmbH

Vorhaben:

ERA-MIN-Verbundvorhaben: RecyLIB – Direktes Recycling von Lithium-Ionen-Batterien

TP 1: Auftrennung, Regeneration und Charakterisierung von Batteriekomponenten

TP 2: Entwicklung selektiver Recyclingkonzepte

Förderkennzeichen: 033RU021A-B

Laufzeit des Vorhabens: 01.05.2022 – 30.04.2025

Projektkoordination

Dr. Michael Hofmann

Fraunhofer-Institut für Silicatforschung ISC

Neunerplatz 2

97082 Würzburg

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Forschung, Technologie
und Raumfahrt



ERA•MIN 3

Kurzbericht

Das RecyLIB-Projekt hatte das Ziel, eine Prozesskette für die Herstellung und das direkte Recycling von Lithium-Ionen-Batterien zu erforschen. Im Zuge dessen sollte das recycelte Elektrodenmaterial in neue Elektroden integriert und in Zellen validiert werden. In einem ersten Schritt wurden Kathoden mit ausschließlich frischem LiFePO_4 (LFP) bzw. frischem $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ (NCM622) über einen innovativen PFAS-freien Schmelzelektroden-Herstellungsprozess gefertigt. Nach der Assemblierung dieser Kathoden zu LFP/Graphit- bzw. NCM622/Graphit-Pouch-Zellen wurden diese elektrochemisch gealtert. Dabei wurde nachgewiesen, dass die spezifische Entladekapazität der Zellen mit RecyLIB-Kathoden mit der von Literaturzellen vergleichbar war, die konventionell verarbeitete Kathoden verwenden und über den Einsatz von reproduktionstoxischem Lösungsmittel (NMP, *N*-Methyl-2-pyrrolidon) und PFAS-haltigen Binder (Polyvinylidenfluorid, PVDF) hergestellt wurden. Die gealterten „End-of-Life“ (EoL) RecyLIB-Zellen wurden nachfolgend für die Entwicklung eines angepassten Direktrecycling-Prozesses verwendet. Hierbei wurden im ersten Schritt die Zellen über Schockwellentechnologie geöffnet und die Elektroden entschichtet. Eine eingehende Charakterisierung der hierbei gewonnenen Schwarzmassen zeigte eine erfolgreiche Vorkonzentration in kathoden- und anodenreiche Fraktionen für beide getesteten Zellchemievarianten. Daher wurde ein Konzept für die industrielle Schockwellenbehandlung von EoL-RecyLIB-Zellen entwickelt. Um die Konzentrate weiter aufzureinigen, wurden Methoden entwickelt, die unter anderem Zentrifugation mit dem Einsatz von Schwerflüssigkeiten kombinieren. Eine hydrothermale Behandlung in Lithium-reicher Lösung, gefolgt von einer Temperaturbehandlung, wurde angewendet, um die gealterten Kathodenmaterialien zu regenerieren. Die Charakterisierung der regenerierten LFP- und NCM622-Materialien bestätigte die erfolgreiche Auffüllung des Lithiuminventars in den Kathodenmaterialien. Recycelte und regenerierte Materialien wurden in die Herstellung neuer Elektroden reintegriert. Zellen, die bis zu 25 Massen.-% regeneriertes Kathodenmaterial enthielten, erreichten > 90 % Kapazität im Vergleich zu Zellen, die 100 % frisches Material enthielten. Während weitere Verbesserungen möglich sind, hängen sie erheblich von weiteren Fortschritten bei der Entfernung von Verunreinigungen aus der Schwarzmasse ab, die in zukünftigen Studien untersucht werden sollten. Darüber hinaus wurden die Aktivitäten

des RecyLIB-Projekts durch eine umfassende Nachhaltigkeitsbewertung umrahmt: Die sozio-ökologische Folgenabschätzung umfasste die Analyse von Risiken, die mit der Beschaffung von Rohstoffen für Batterien wie Kobalt, Lithium und Graphit verbunden sind, mit einem Fokus auf Regierungsführung, Konflikten, Menschenrechten und Umweltrisiken in den Beschaffungsländern. Schlüsselländer, die 75-80 % dieser Materialien liefern, wurden identifiziert, und eine vergleichende Bewertung hob signifikante Unterschiede in den sozialen Risiken sowohl im Bergbau- als auch im Verfeinerungsprozess hervor. Die Umweltauswirkungen wurden mithilfe eines Cradle-to-Cradle-Lebenszyklusansatzes quantifiziert, wobei die Nachhaltigkeit der lösungsmittelfreien LFP- und NCM-Kathodenherstellung mit herkömmlichen Methoden verglichen und das direkte Recycling mit hydro- und pyrometallurgischen Prozessen verglichen wurde. Für die Kreislauffähigkeit wurden fünfzehn Indikatoren auf Basis einer Literaturübersicht vorab ausgewählt, wobei der Fokus auf Aspekten wie Rückgewinnungsraten und Materialfunktionalität lag, und die ausgewählten Indikatoren auf verschiedenen Ebenen berechnet wurden. Darüber hinaus wurde eine öffentliche Umfrage durchgeführt, um die öffentliche Wahrnehmung von Elektroautos und die Faktoren, die die Entscheidungen der Verbraucher beeinflussen, zu bewerten, was zu insgesamt 304 Antworten von Teilnehmern aus drei Ländern führte. Im Verlauf des Projekts fanden zahlreiche Projekttreffen (persönlich und virtuell) statt, um den Gesamtfortschritt des Projekts zu überwachen, einschließlich der Diskussion von Ergebnissen, Projektzeitplan und Risikomanagement. Diese Treffen umfassten den Besuch der Einrichtungen des Fraunhofer-Institut für Silicatforschung ISC, ImpulsTec GmbH, Hutchinson und der Universität Gent. Zusätzlich wurden drei Veranstaltungen zur Einbindung von Interessengruppen von den RecyLIB-Partnern organisiert.

Das RecyLIB Konsortium

- Fraunhofer-Institut für Silicatforschung ISC – Deutschland
- Universität Gent – Belgien
- Hutchinson – Frankreich
- ImpulsTec GmbH – Deutschland
- Bayerische Forschungsallianz – Deutschland (assoziiertes Partner)
- Carl Padberg Zentrifugenbau GmbH – Deutschland (assoziiertes Partner)



RecyLIB

Sachbericht zum Verwendungsnachweis

Teil II: Eingehende Darstellung der Ergebnisse

Fraunhofer-Institut für Silicatforschung ISC / ImpulsTec GmbH

Vorhaben:

ERA-MIN-Verbundvorhaben: RecyLIB – Direktes Recycling von Lithium-Ionen-Batterien

TP 1: Auftrennung, Regeneration und Charakterisierung von Batteriekomponenten

TP 2: Entwicklung selektiver Recyclingkonzepte

Förderkennzeichen: 033RU021A-B

Laufzeit des Vorhabens: 01.05.2022 – 30.04.2025

Projektkoordination

Dr. Michael Hofmann
Fraunhofer-Institut für Silicatforschung ISC
Neunerplatz 2
97082 Würzburg

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Forschung, Technologie
und Raumfahrt



Das RecyLIB Konsortium

- Fraunhofer-Institut für Silicatforschung ISC – Deutschland
- Universität Gent – Belgien
- Hutchinson – Frankreich
- ImpulsTec GmbH – Deutschland
- Bayerische Forschungsallianz GmbH – Deutschland (assoziierter Partner)
- Carl Padberg Zentrifugenbau GmbH – Deutschland (assoziierter Partner)

Inhaltsverzeichnis

1. Motivation und Gesamtziel des Vorhabens.....	4
2. Eingehende Darstellung der Ergebnisse	7
3. Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises	33
4. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Projektarbeiten	34
5. Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere Verwertbarkeit der Ergebnisse	34
6. Während der Durchführung des Vorhabens bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet bei anderen Stellen.....	35
7. Veröffentlichung der Ergebnisse	36

1. Motivation und Gesamtziel des Vorhabens

Das rasante Wachstum des Marktes für Elektrofahrzeuge stellt einen entscheidenden Schritt zur Erreichung der globalen Ziele zur Reduktion der Treibhausgasemissionen dar. Gleichzeitig wird es jedoch in Zukunft zu einem dramatischen Anstieg des Volumens an gebrauchten Batterien kommen.^{1,2}

Grundsätzlich sind gebrauchte Batterien eine wertvolle Sekundärmaterialquelle, die den Zugang zu strategischen und kritischen Rohstoffen ermöglicht. Es besteht jedoch ein dringender Bedarf an der Entwicklung effizienter, nachhaltiger und energiearmer Recyclingprozesse, um diesen Materialzugang zu erleichtern.

Bislang sind die wichtigsten Recyclingverfahren für Batterien die Pyro- und Hydrometallurgie sowie das sogenannte direkte Recycling.³ Letzteres bietet den entscheidenden Vorteil, dass die Materialien nicht in z. B. Metallsalze „downgecycled“ werden, sondern in ihrer ursprünglichen Struktur (z. B. $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$ anstelle von LiOH und $\text{Ni}/\text{Co}/\text{Mn}$ -Sulfat) erhalten bleiben. Dies kann prinzipiell eine direkte Wiederverwendung in der Produktion neuer Batterien ermöglichen. Während Pyro- und Hydrometallurgie bereits von verschiedenen Unternehmen industrialisiert wurden, ist der Technologiereifegrad des direkten Recyclings derzeit noch eher niedrig und stellt eine Herausforderung dar, die es zu bewältigen gilt.

Das Ziel des RecyLIB-Projekts besteht darin, eine neuartige Prozesskette für das direkte Recycling von Lithium-Ionen-Batterien zu erforschen und zu entwickeln. Gleichzeitig wird für die Herstellung von LiFePO_4 (LFP) und $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ (NCM622) Kathoden mit frischem bzw. recyceltem Elektrodenmaterial ein innovatives lösungsmittelfreies Schmelzverfahren eingesetzt. Mit einer erwarteten Wiederverwendung von bis zu 25 Massen.-% recyceltem Elektrodenmaterial im Herstellungsprozess und dem Verzicht auf toxische Lösungsmittel und PFAS-haltige Bindemittel in der Kathodenproduktion wird erwartet, dass RecyLIB direkte Auswirkungen auf das wachsende Ökosystem der Batterieproduktion in der EU hat.

¹ J. A. Fuinhas et al., *Sustainability*, **2021**, *13*, 13611.

² Z. J. Baum, R. E. Bird, X. Yu, J. Ma, *ACS Energy Lett.*, **2022**, *2*, 712 – 719.

³ A. Prazanová, V. Knap, D.-I. Stroe, *Energies*, **2022**, *15*, 1086.

Abbildung 1 veranschaulicht den Arbeitsablauf im Projekt RecyLIB: Im ersten Schritt (1) werden Kathoden mit frischem Kathodenmaterial (LFP bzw. NCM622) über einen lösungsmittelfreien Schmelzprozess beim französischen Partner Hutchinson hergestellt. Anschließend werden am Fraunhofer-Institut für Silicatforschung (ISC) Zellen assembliert (2) und elektrochemisch getestet (3). Dies dient zum einen der Produktion einer ausreichenden Anzahl gealterter Zellen für die nachfolgenden Recyclingschritte und zum anderen der Generierung von Referenzdaten (Referenz = Zellen mit ausschließlich frischen Materialien).

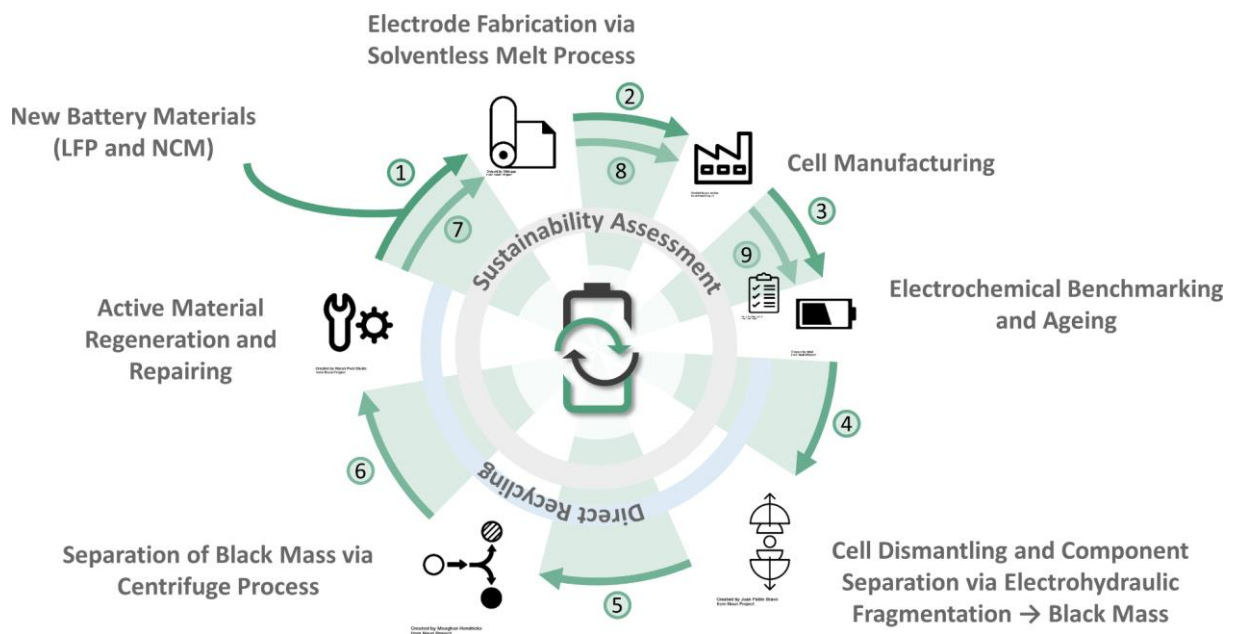


Abbildung 1: Illustration des Arbeitsablaufs im Projekt RecyLIB.

Die gealterten Zellen fungieren als Feed für die Prozesskette des direkten Recyclings. Diese Prozesskette umfasst die Zellöffnung und Vorkonzentration der Schwarzmasse mittels Schockwellentechnologie durch die Firma ImpulsTec GmbH (4), die weitere Aufreinigung unter Einsatz von Zentrifugen (5) sowie die abschließende Regeneration der gealterten Kathodenmaterialien (6). Schritte (5) und (6) werden am ISC durchgeführt. In den Schritten (7), (8) und (9) erfolgt die Integration des recycelten Materials in die Herstellung von Kathoden, die Assemblierung von Zellen mit recyceltem Kathodenmaterial sowie die elektrochemische Evaluierung. Während die Herstellung der Kathoden mit recyceltem Material überwiegend beim französischen Partner Hutchinson erfolgt, werden die Schritte (8) und (9) am ISC realisiert. Die Arbeiten des RecyLIB-Projekts werden durch eine

Nachhaltigkeitsanalyse umrahmt, die von der Universität Gent durchgeführt wird. Die assoziierten Partner Carl Padberg Zentrifugenbau GmbH und Bayerische Forschungsallianz GmbH unterstützen bei der Auswahl geeigneter Zentrifugenparameter während der Recyclingprozesskette sowie bei der Verbreitung der im Projekt erzielten Ergebnisse.

2. Eingehende Darstellung der Ergebnisse

WP1: Vorbereitende Untersuchungen

Im Rahmen des Arbeitspakets 1 (WP1: Vorbereitende Untersuchungen) sollen am Fraunhofer-Institut für Silicatforschung ISC (ISC) Lithium-Ionen-Pouch-Zellen in verschiedenen Formaten assembliert (WP1, T1.2: Zellherstellung) und elektrochemisch zyklisiert werden (WP1, T1.3: Elektrochemische Tests), um zum einen eine ausreichende Anzahl von gealterten Zellen für die nachfolgenden Recyclingschritte zu produzieren sowie zum anderen Referenzdaten zu generieren (Referenz = Zellen mit ausschließlich frischen Materialien).

WP1, T1.1: Elektrodenherstellung über Schmelzprozess

In T1.1 wurden LiFePO_4 (LFP) und $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ (NCM622) Kathoden vom französischen Partner Hutchinson über ein lösungsmittelfreies Schmelzverfahren und ohne Einsatz von PFAS-haltigen Bindemitteln hergestellt. Das generelle Vorgehen bei dieser Methode ist in Referenz 4 beschrieben.

WP1, T1.2: Zellherstellung

Für die Herstellung der Zellen wurden dem ISC vom Partner Hutchinson LiFePO_4 (LFP) und $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ (NCM622) Kathoden aus T1.1 zugesandt. Graphit-Anoden, Elektrolyt und Separator wurden kommerziell erworben. Zwei verschiedene Zellformate wurden im Rahmen des RecyLIB Projekts am ISC assembliert:

- Große, mehrlagige LFP/Graphit und NCM622/Graphit Pouch-Zellen (ca. 10 cm x 15 cm aktive Fläche, Abbildung 2).

⁴ K. Astafyeva et al., *Batteries & Supercaps*, **2020**, 3, 341 – 343.

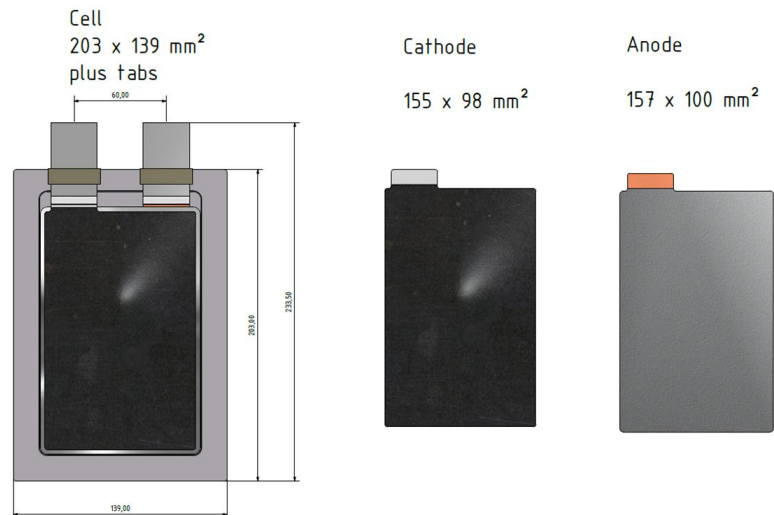


Abbildung 2: Zellabmessungen der großen, mehrlagigen Pouchzellen

- Mittelgroße, einlagige LFP/Graphit und NCM622/Graphit Pouchzellen (ca. 3 cm x 5 cm aktive Fläche, Abbildung 3).

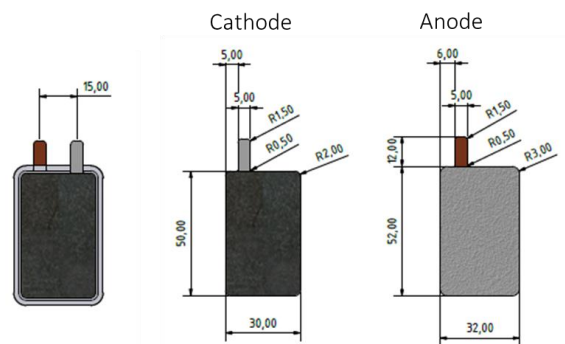


Abbildung 3: Zellabmessungen der mittelgroßen, einlagigen Pouchzellen.

Zur Assemblierung der LFP/Graphit- und NCM622/Graphit-Zellen in verschiedenen Zellformaten wurden mehrere Schritte durchgeführt: Im ersten Schritt wurden Kathoden- und Graphit-Anoden-Stanzlinge mithilfe von Stanzblechen ausgestanzt (Abbildung 4). Um die Stanzlinge von Restfeuchtigkeit zu befreien, wurden sie bei 110 °C unter Vakuum getrocknet und anschließend in eine Glovebox mit Inertgasatmosphäre (Argon) überführt.

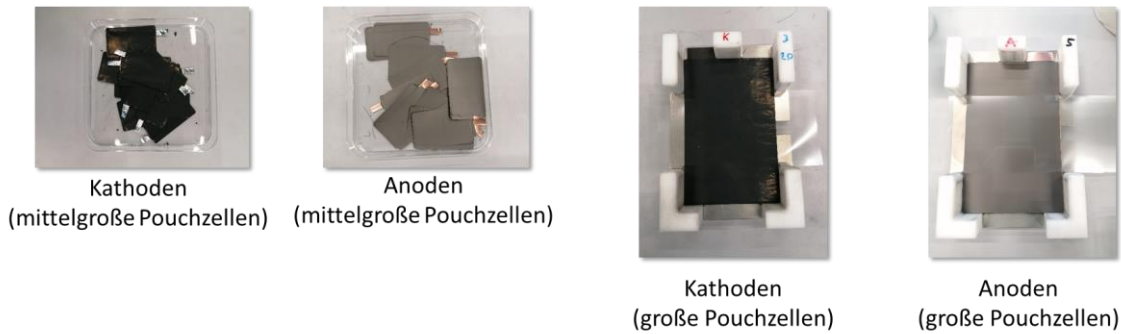


Abbildung 4: Ausgestanzte LFP Kathoden und Graphit Anoden für mittelgroße (links) und große Pouchzellen (rechts).

Nachfolgend wurde mit dem eigentlichen Zellausbauschritten begonnen. Hierfür besitzt das ISC ein „Mini-Environment for LIB Cell Manufacturing“ (Abbildung 5). In diesem ist es möglich die Prozessschritte Stacking/Z-Faltung, Ultraschallschweißen, Vorversiegelung, Elektrolytbefüllung und Endversiegelung in Inertgasatmosphäre durchzuführen. Das Herzstück bietet hierbei der Z-Falter. Mit diesem ist es möglich halbautomatisch Elektroden und Separatorfolie präzise übereinander zu schichten, so dass auch mehrlagige Zellen (wie für die großen RecyLIB Pouchzellen geplant) leicht assembliert werden können.

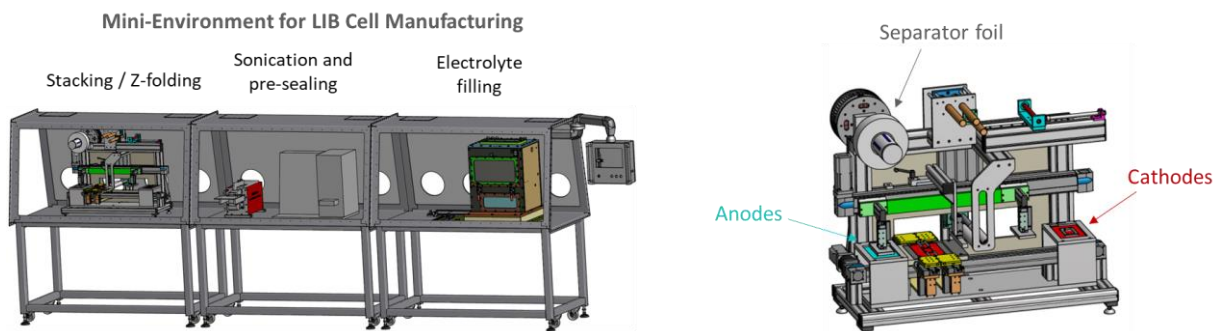


Abbildung 5: „Mini-Environment for LIB Cell Manufacturing“ am ISC (links), halbautomatische Stacking-Maschine/Z-Falter (rechts).

Insgesamt wurden auf diese Weise mindestens je fünf mittelgroße, einlagige LFP/Graphit- bzw. NCM622/Graphit-Pouchzellen und mindestens je 15 große, mehrlagige LFP/Graphit- bzw. NCM622/Graphit-Pouchzellen assembliert. Exemplarische Fotos von großen, mehrlagigen LFP/Graphit-Zellen sind in Abbildung 6 gezeigt.

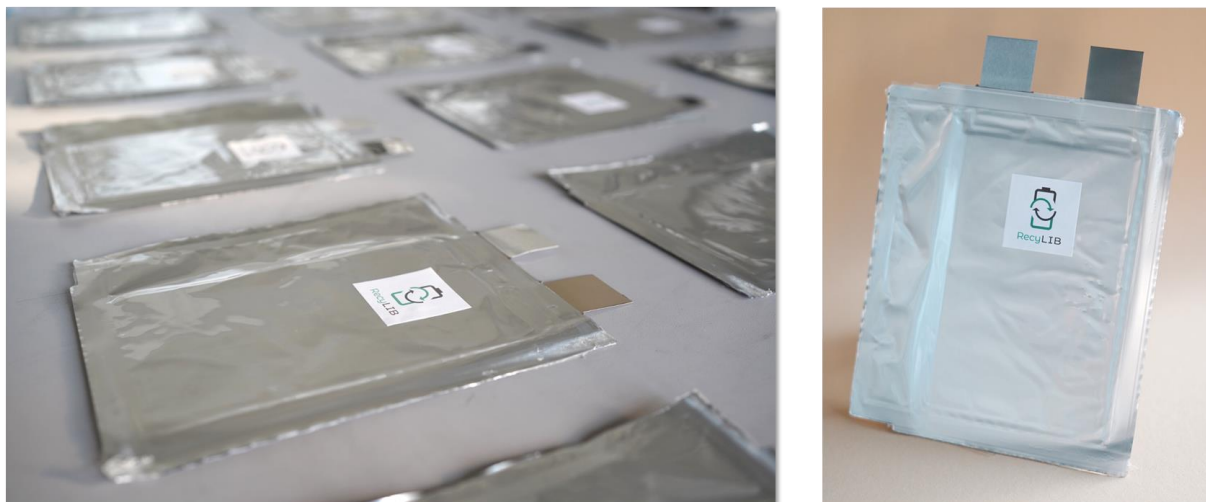


Abbildung 6: Fotos der großen, mehrlagigen RecyLIB LFP/Graphit-Zellen, welche am ISC assembliert wurden.

Darüber hinaus wurden Graphit-Anoden an den Partner ImpulsTec GmbH für erste Vorversuche mit der elektrohydraulischen Zerkleinerungsanlage (EHZ) im Rahmen von WP2 gesandt.

WP1, T1.3: Elektrochemische Tests

Für die Evaluation der elektrochemischen Performance bzw. die Alterung der LFP/Graphit- und NCM622/Graphit-Pouch-Zellen wurde entschieden zuerst mit einem C-Ratentest die C-Ratenfähigkeit der Zellen zu ermitteln, um anschließend daraus eine C-Rate zu bestimmen welche für die Langzeitzyklisierung eingesetzt werden kann. Während des C-Ratentests wurde die Zelltemperatur bei großen, mehrlagigen Pouch-Zellen mit getrackt, um zu prüfen, ob die Temperatur der Zellen ansteigt und so von Sicherheitsseite Probleme auftreten könnten. Hierzu wurden Thermoelemente auf der Pouch-Zellen-Oberseite installiert (Abbildung 7). Während des C-Ratentests stieg die Temperatur lediglich geringfügig an, weshalb mit keinem Sicherheitsrisiko während des Zyklisierungstests zu rechnen war (Abbildung 7).

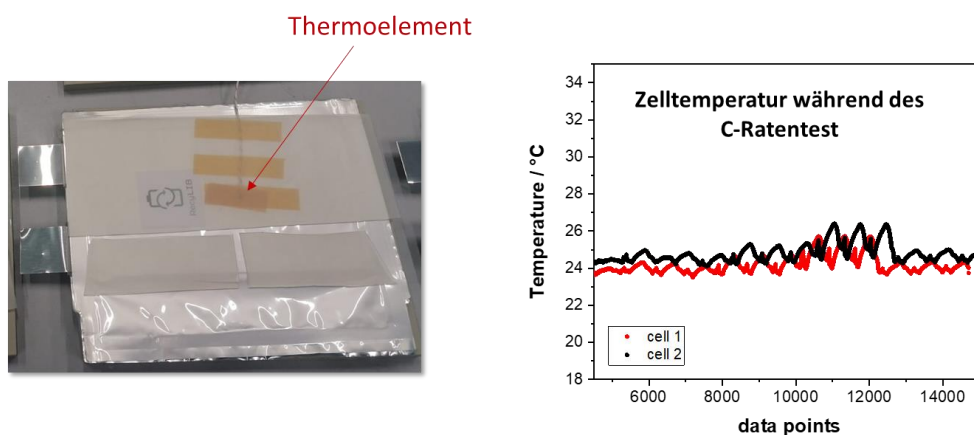


Abbildung 7: Thermoelement installiert auf großer, mehrlagiger RecyLIB LFP/Graphit-Pouchzelle (links); Zelltemperatur von zwei großen, mehrlagigen RecyLIB LFP/Graphit-Pouchzelle während des C-Ratentests.

Die mittlere spezifische Kapazität der RecyLIB LFP/Graphit-Referenz-Zellen lag bei C/10 bei ca. 130 mAh g⁻¹ und bei C/2, 1C bzw. 2C zwischen ca. 127 – 128 mAh g⁻¹. Während die LFP Kathoden im Projekt RecyLIB beim Partner Hutchinson über einen lösemittelfreien Schmelzprozess hergestellt wurden, werden konventionelle LFP Kathoden über ein lösemittelbasiertes Verfahren hergestellt, wobei oft das reproduktionstoxische Lösemittel *N*-methyl-2-pyrrolidon (NMP) und der fluorierte Binder Polyvinylidenfluorid (PVDF) eingesetzt wird. Um die elektrochemische Performance der RecyLIB LFP/Graphit-Referenz-Zellen beurteilen zu können, wurden die Werte der spezifischen Kapazität der RecyLIB LFP/Graphit-Zellen mit den Werten der spezifischen Kapazität von LFP/Graphit-Zellen verglichen, bei denen die LFP Kathoden über das NMP/PVDF Verfahren hergestellt wurden. In einer Veröffentlichung von Yusuke Abe, Natsuki Hori und Seiji Kumagai im Jahr 2019 wurden LFP Kathoden über das NMP/PVDF Verfahren hergestellt und nachfolgend im Knopfzellenformat zu Vollzellen mit Graphit Anoden assembliert.⁵ Die Zellen lieferten hierbei bei einer C-Rate von C/10 im Spannungsbereich 2,5 – 4,2 V eine spezifische Kapazität von ca. 120 mAh g⁻¹. In einer anderen Studie von Sophie Solchenbach et al., welche im Journal of the Electrochemical Society veröffentlicht wurde, erreichen LFP/Graphit Zellen bei der Zyklisierung bei 1C eine anfängliche spezifische Kapazität von ca. 130 mAh g⁻¹.⁶ Varvara Sharova et al. berichten von einer spezifischen Kapazität von ca. 110 mAh g⁻¹ für LFP/Graphit Zellen bei einer C-Rate von

⁵ Yusuke Abe, Natsuki Hori und Seiji Kumagai, *Energies*, **2019**, *12*, 4507.

⁶ Sophie Solchenbach et al., *J. Electrochem. Soc.*, **2016**, *163*, A2265 – A2272.

1C, wobei auch gezeigt wurde, dass verschiedene Elektrolytadditive einen großen Einfluss auf die Zellperformance haben können.⁷ **Insgesamt ist ersichtlich, dass die RecyLIB LFP/Graphit-Referenz-Zellen eine zu Literaturwerten sehr vergleichbare spezifische Kapazität liefern. Selbige Schlussfolgerung konnte für die NCM622/Graphit Pouchzellen gezogen werden.**

Basierend auf dem C-Ratentest wurde entschieden, dass für die Langzeitzyklisierung (= Alterung der Zellen) der LFP/Graphit- bzw. NCM622/Graphit-Zellen eine C-Rate von 2C bzw. 1C gewählt wird. Als Abbruchkriterium wurde zum einen 80 % der Ausgangskapazität und zum anderen 3000 Zyklen (entspricht ca. 4 Monaten Zyklisierung) gewählt. Exemplarisch für die Zellalterung ist die Kapazität einer großen, mehrlagigen LFP/Graphit-Zelle über die Zyklenzahl in Abbildung 8 dargestellt.

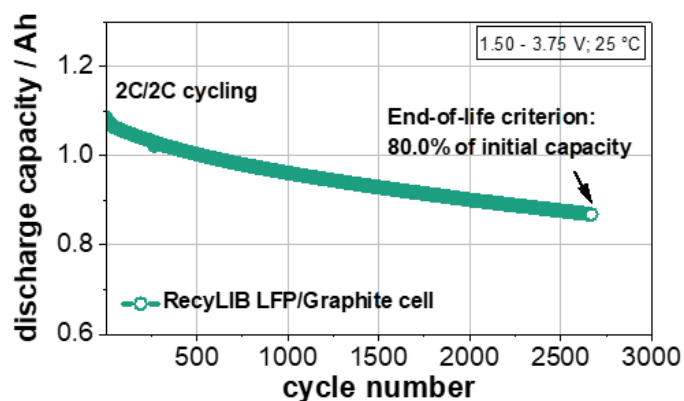


Abbildung 8: Kapazität einer großen, mehrlagigen LFP/Graphit-Zelle über die Zyklenzahl.

Nach der Alterung wurden die Zellen an die Firma ImpulsTec GmbH für WP2, T2.1/T2.2 gesandt.

⁷ Varvara Sharova et al., *J. Power Sources*, **2018**, 375, 43 – 52.

WP2: Direktes Recycling

Im Arbeitspaket 2 (WP2: Direktes Recycling) sollen die gealterten Zellen aus Arbeitspaket 1 über einen direkten Recyclingprozess recycelt werden. Das direkte Recycling Verfahren zielt darauf ab, die Struktur der Batteriematerialien zu erhalten und nicht, wie bei anderen Techniken, wie Pyrometallurgie, Hydrometallurgie, in Metallsalze „downzucylen“. Im Idealfall können die Batteriematerialien, welche über eine direkte Recyclingroute zurückgewonnen werden, direkt wieder für die Herstellung von neuen Zellen verwendet werden.

WP2, T2.1/T2.2: Zellöffnung und elektrohydraulische Zerkleinerung

Im Teilarbeitspaket 2.1 bzw. 2.2 stand das Öffnen, die Zerlegung von Batteriezellen sowie die Entschichtung der Elektrodenfolien im Fokus der Arbeiten. Im ersten Schritt wurden Vorversuche zur Entschichtung von Elektrodenfolien aus Produktionsrückständen erprobt (vgl. Abbildung 9) um den Ansatz im weiteren Projektverlauf auf von den Partnern bereitgestellte Testzellen (gealterten RecyLIB LFP/Graphit- bzw. NCM622/Graphit-Zellen) auszuweiten. Die Vorversuche mit Elektrodenfolien gaben eine erste Rückmeldung zur Anwendbarkeit der Schockwellentechnologie für die Entschichtung der neuartigen Elektrodenfolien.



Abbildung 9: Vorversuche zur Entschichtung von Elektrodenfolien mit Schockwellentechnologie.

Im Anschluss an die Schockwellenbehandlung wurde das entschichtete Material mittels einer Siebanalyse klassifiziert (Abbildung 10) und die Proben zur weiteren Charakterisierung an den Projektpartner Fraunhofer ISC übergeben. Neben NMC-Elektrodenfolien wurde der Entschichtungsprozess auch auf LFP-Kathoden erfolgreich angewendet.

Sieve analysis of non-aged NMC622 cathode foils after shock wave treatment

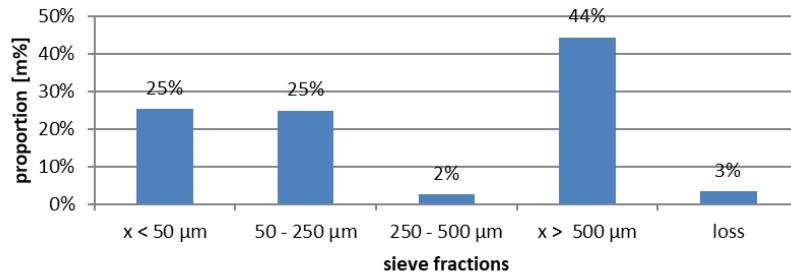


Abbildung 10: Analyse der Siebschnitte von NMC622 Kathodenfolien.

Im nächsten Schritt wurden die Erfahrungswerte zuerst auf eine große, mehrlagige LFP/Graphit-Pouch-Zelle übertragen (Abbildung 11). In einem Laborreaktor wurde die Zelle mittels Schockwellenprozess geöffnet und die Elektrodenfolien anschließend durch die Erhöhung der beaufschlagten Pulszahl entschichtet.



Fragmentation vessel with LFP-graphite cell

Abbildung 11: Reaktionsgefäß mit einer großen, mehrlagigen LFP/Graphit-Pouch-Zelle.

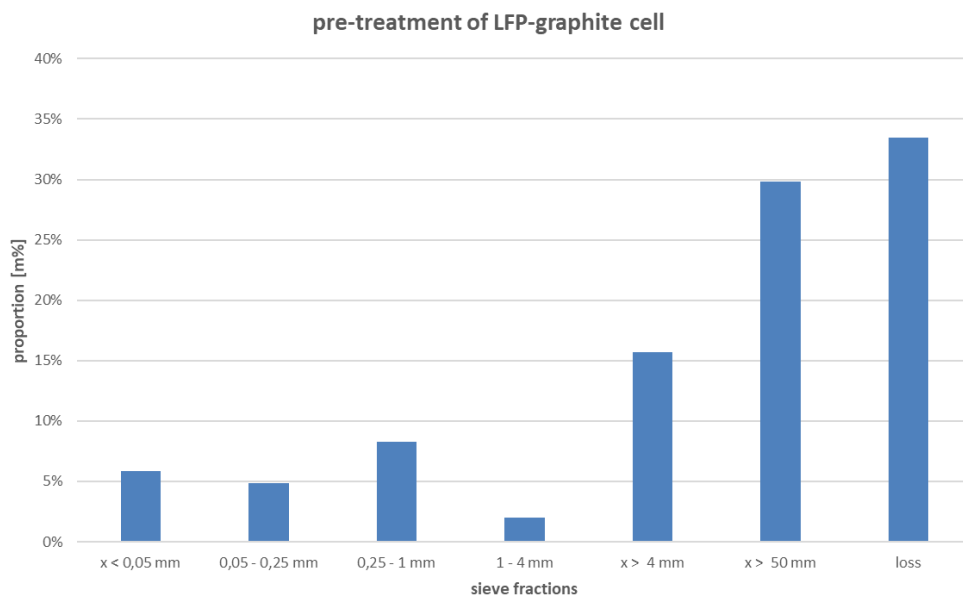


Abbildung 12: Siebanalyse einer LFP/Graphit-Pouch-Zelle nach dem Einsatz von Schockwellentechnologie.

Nach der Zerlegung der ersten LFP/Graphit-Pouch-Zelle bei der ImpulsTec wurden die einzelnen Materialfraktionen an den Projektpartner Fraunhofer ISC zur Analyse übergeben (Abbildung 12). Nach Auswertung der Ergebnisse wurde der Verfahrensansatz anschließend auf weitere 14 Testzellen ausgeweitet um ausreichend Material für Analysen und Weiterverarbeitungsschritte bei den Projektpartnern bereitstellen zu können.

Im nächsten Schritt wurde der Aufbereitungsansatz auf gealterten Testzellen (RecyLIB NCM622/Graphit-Zellen) ausgeweitet. Dabei wurden die Erfahrungswerte aus der LFP/Graphit-Zelle-Zerlegung übertragen und Prozessparameter nachjustiert. Nach einem ersten Vorversuch mit einer Zelle wurde die Behandlung auch hier auf 14 Testzellen ausgedehnt um hinreichend Material für die weiteren Schritte im Projekt zu Verfügung zu haben.

Im nächsten Schritt sollte der Ansatz der Zellöffnung und Zerlegung im Technikumsmaßstab erprobt werden um auch Daten für die Nachhaltigkeitsanalyse im WP4 zu erhalten. Da keine ausreichenden Mengen an RecyLIB-Zellen für einen Großversuch zu Verfügung standen, dienten kommerzielle Pouchzellen als Inputmaterial. Mit dem Großversuch auf eine Testanlage konnte die Übertragbarkeit der Aufbereitungsansatzes auf industriellen Maßstab aufgezeigt werden (Abbildung 13).



cell after 300 pulses

Abbildung 13: Behandlung von kommerziellen Zellen mit Schockwellentechnologie.

Das Öffnen und Zerlegen der Testzellen war im Ergebnis vergleichbar mit den Erfahrungswerten im Labor mit den RecyLIB-Zellen. Bei den Versuchen haben sich allerdings einige Optimierungsmöglichkeiten herauskristallisiert, welche vor allem für das direkte Recycling von Aktivmaterialien essentiell sind um die Verweildauer der Materialien im Prozessraum zu reduzieren und damit die Dauer für den Wasserkontakt zu minimieren. Die Ideen sind anschließend in die Konzeptionierung eines Testreaktors mit optimiertem Materialaustrag eingeflossen, konnten im zeitlichen und finanziellen Rahmen des Projektes aber nicht umgesetzt und erprobt werden.

Die Ergebnisse der Charakterisierung der Schwarzmassenfraktionen, die aus den gealterten LFP/Graphit- und NCM622/Graphit-Zellen gewonnen wurden, werden im folgenden Abschnitt ausführlich beschrieben. Auf eine detaillierte Darstellung der Charakterisierungsdaten der Schwarzmasse aus den Vortests, die zur Optimierung der Prozessparameter verwendet wurden, wird verzichtet.

WP2, T2.3/T2.4/T2.5: Vorbehandlung und Auftrennung der Schwarzmasse und Regeneration des gealterten Kathodenmaterials

Um den Lesefluss zu verbessern, werden im folgenden Abschnitt die Ergebnisse, die am ISC erzielt wurden, nicht nach Unterarbeitspaketen, sondern als Ergebnisse des direkten Recyclings von gealterten LFP/Graphit- bzw. NCM622/Graphit-Zellen dargestellt:

Direktes Recycling von gealterten LFP/Graphit-Zellen

Im ersten Schritt wurden die vier Fraktionen mit den kleinsten Partikelgrößen (< 50 µm, 50 µm – 160 µm, 160 µm – 250 µm und 250 µm – 1 mm) mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM), optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES), Röntgendiffraktometrie (XRD) und Kohlenstoffanalyse charakterisiert. Abbildung 14 zeigt eine zusammenfassende Übersicht über die Charakterisierung der Schwarzmassenfraktionen.

In den REM-Aufnahmen der < 50 µm Fraktion lassen sich überwiegend ca. 5 – 20 µm große Partikel erkennen (siehe Detailaufnahme oben rechts in der Übersichts-REM-Aufnahme der < 50 µm Fraktion), welche ein typisches Erscheinungsbild von Graphit-Aktivmaterialpartikeln haben („Potato-like shape“). Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem zugehörigen XRD, welches hauptsächlich Reflexe für Graphit zeigt. Zusätzlich weist die Kohlenstoffanalyse mit $77,3 \pm 1,02$ % im Vergleich zu den anderen drei Fraktionen den höchsten Kohlenstoffanteil auf, während die ICP-OES-Analyse den geringsten Gesamtanteil an Li, Fe, P, Al und Cu zeigt. Bei der < 50 µm Fraktion handelt es sich folglich um eine Graphit-reiche Fraktion. Analysiert man nun die REM-Aufnahmen der weiteren Fraktionen, lassen sich mit zunehmender Partikelgröße immer mehr große flache „eisschollenartige“ Fragmente erkennen. In der Detailaufnahme einer der Fragmente (vgl. REM Detailaufnahme der Fraktion 250 µm - 1 mm) detektiert man u. a. ca. 50 – 500 nm große Partikel, welche ein typisches Erscheinungsbild von LFP-Aktivmaterialpartikeln haben. Zusätzlich zeigt das jeweilige XRD nun ebenfalls Reflexe, welche sich LFP zuordnen lassen. Dies bestätigt auch, dass LFP strukturerhaltend – eine Voraussetzung für das direkte Recycling – zurückgewonnen wurde. Dazu passend detektiert man mittels ICP-OES mit zunehmender Partikelgröße der Fraktion vermehrt Li, Fe und P detektiert. Es handelt sich bei den Fragmenten daher um LFP-Kathoden Fragmente. Als weiteres Resultat lässt sich beobachten, dass der Kohlenstoffanteil mit zunehmender

Partikelgröße der Fraktion abnimmt ($77,3 \pm 1,02 \%$ > $24,9 \pm 0,16 \%$ > $17,4 \pm 0,20 \%$ > $13,5 \pm 0,17 \%$). Als Konsequenz lässt sich schlussfolgern, dass die Fraktion 250 μm - 1 mm die LFP-reichste Fraktion darstellt. Zusammenfassend konnte somit gezeigt werden, dass die EHZ-Behandlung der gealterten RecyLIB LFP/Graphit-Zellen beim Partner ImpulsTec GmbH eine **erfolgreiche Auftrennung der Zellen in Anoden-reiche (Graphit-reiche) und Kathoden-reiche (LFP-reiche) Fraktionen** ermöglicht. Anzumerken ist noch, dass in allen Fraktionen Al und Cu nachweisbar ist, welches vermutlich von der Stromableiterfolie der Kathode bzw. Anode stammen und sich nur schwer vermeiden lässt. Die Fraktion mit dem geringsten Al- und Cu-Anteil ist die Fraktion 250 μm - 1 mm. Weitere Optimierungen des EHZ-Prozesses hinsichtlich dieses Aspekts sind hier denkbar, wurden aber nicht mehr im Rahmen des RecyLIB-Projekts durchgeführt.

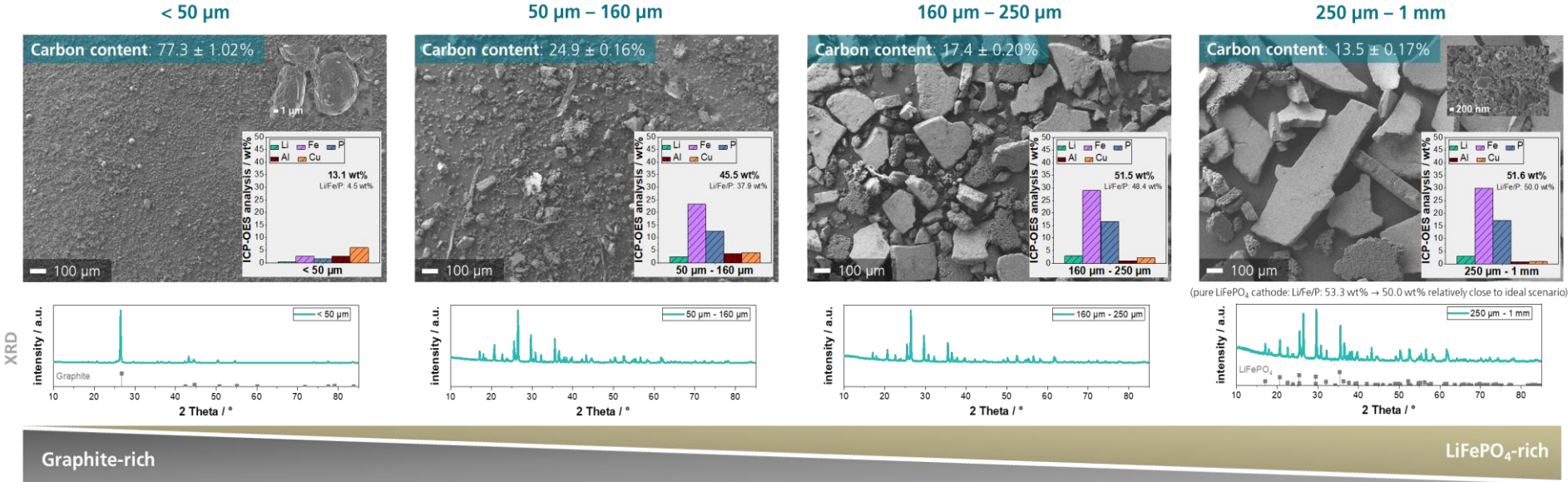


Abbildung 14: Zusammenfassende Übersicht über die Charakterisierung der Schwarzmassenfaktionen (< 50 µm, 50 µm – 160 µm, 160 µm – 250 µm und 250 µm – 1 mm), welche über Schockwellenbehandlung von gealterten LFP/Graphit-Zellen beim Partner ImpulsTec GmbH generiert wurden.

Für eine erfolgreiche Integration von recyceltem Aktivmaterial in neue Kathoden bzw. neue Zellen ist es am Ende erforderlich, den Anteil an metallischem Kupfer im recycelten Aktivmaterial so gering wie möglich zu halten. Dies hängt damit zusammen, dass andernfalls Kupfer-involvierende Nebenreaktionen in der Zelle ablaufen. So haben K. E. Fink et al. in einer Veröffentlichung von 2022 den Einfluss von verschiedenen metallischen Verunreinigungen in Elektroden auf die elektrochemische Performance untersucht.⁸ Die Autoren konnten zeigen, dass insbesondere das Vorhandensein von metallischem Kupfer in Kathoden die Zellperformance deutlich verschlechtern kann, da die Ausbildung einer schützenden Schicht auf den Graphit-Partikeln (SEI-Bildung) verhindert wird („Crossover“ Effekt). Im Rahmen von AP 2 wurden daher Methoden erarbeitet, um Kupfer aus den Schwarzmassenfraktionen zu entfernen. Um die Robustheit des Prozesses zu prüfen, wurde nicht die Fraktion mit dem höchsten LFP-Anteil und geringsten Anteil an Kupfer gewählt (250 µm - 1 mm), sondern eine Fraktion mit schwierigerer Ausgangslage (160 µm - 250 µm).

Die Abtrennung von Kupfer über Schwereretrennung (Sink-Schwimm-Aufbereitung) erwies sich dabei als die geeignetste Methode. Bei der Schwereretrennung nutzt man eine Flüssigkeit mit definiert eingestellter Dichte. Gibt man nun die Schwarzmasse zur Flüssigkeit sinken die Materialien mit höherer Dichte als die Flüssigkeit wie z. B. Kupfer (Dichte: 8,96 g/cm³) auf den Boden ab, während Materialien mit geringerer Dichte als die Flüssigkeit nach oben schwimmen. Als Flüssigkeit wurde eine nicht-toxische, wässrige Natriumpolywolframat-Lösung mit einer Dichte von 3.0 g/cm³ verwendet. Kombiniert man nun diesen Prozess mit einem Zentrifugenprozess, lässt sich das absinken bzw. aufschwimmen der Materialien stark beschleunigen. Der Prozess wurde mehrfach wiederholt, um möglichst viel Kupfer abzutrennen (Abbildung 15).

⁸ K. E. Fink et al., *Journal of Power Sources*, **2022**, 518, 230760.

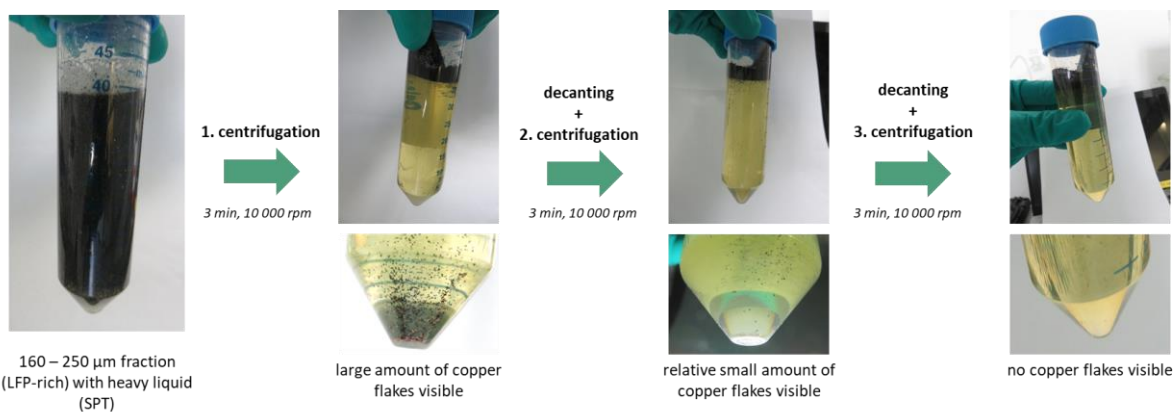


Abbildung 15: Abtrennung von Kupfer aus der Fraktion 160 µm – 250 µm über Schweretrennung in Kombination mit einem Zentrifugenprozess.

Anschließend wurde das Material dreimal mit Wasser gewaschen, um mögliche Reste an Natriumpolywolframat-Lösung zu entfernen und getrocknet.

Die nachfolgende ICP-OES Analyse zeigte, dass ca. 97 % des ursprünglich vorhandenen Kupfers, über diesen Prozess abgetrennt werden konnte. Es ist anzumerken, dass die Ausbeute des am Ende vorliegenden Materials nur etwa 50 % betrug, was unter anderem auf den mehrstufigen Prozess zurückzuführen ist. Daher sollten in zukünftigen Projekten weitere Optimierungen des Prozesses vorgenommen werden.

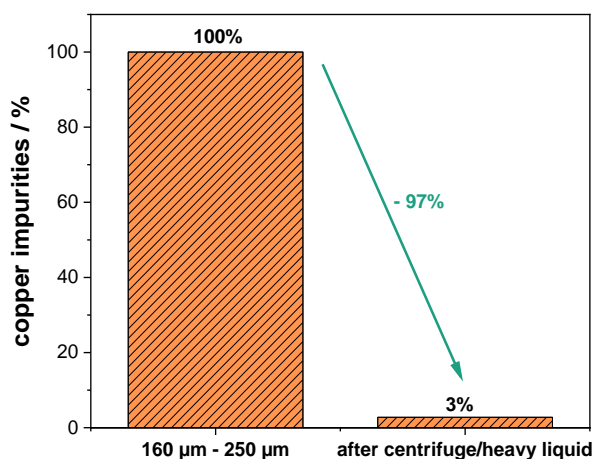


Abbildung 16: Relativer Kupferanteil vor und nach Schweretrennung/Zentrifugenprozess bestimmt über ICP-OES.

Die Kupfer aufgereinigte Fraktion (160 µm bis 250 µm) wurde nun für die nachfolgende Relithierung/Regeneration von LFP verwendet. Die Bedingungen für die Relithierung für LFP wurden in Vortests an Modellsystemen erarbeitet und am Ende auf recyceltes Material übertragen. Konkret, wurde die Relithierung über einen hydrothermalen Prozess in einem

Autoklav durchgeführt. Um zu prüfen, ob die Relithiierung erfolgreich verlief, wurde das Material vor und nach der Relithiierung mittels ICP-OES analysiert. In frischem LFP (LiFePO_4) liegen Li, Fe, P in einem Molverhältnis von 1:1:1 vor. Wie erkenntlich in Abbildung 17, lag der Lithiumgehalt in der LFP-haltigen Schwarzmasse etwa 20 % niedriger. Durch den Relithiierungsprozess konnte dieses Lithiumdefizit ausgeglichen werden.

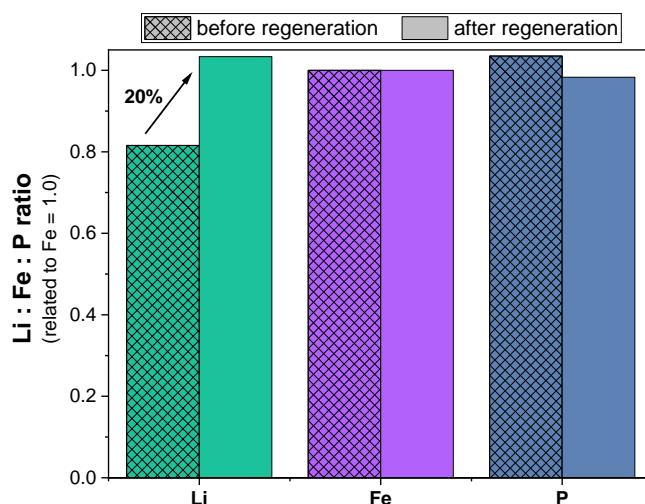


Abbildung 17: Verhältnis von Li:Fe:P vor und nach der Relithiierung (bestimmt mittels ICP-OES).

Ergänzend dazu wurde ein XRD vor und nach der Regeneration des LFP Materials aufgenommen und eine Rietveld-Analyse durchgeführt (Abbildung 18). Dies erlaubt eine Aussage darüber, ob das Lithium des Relithiierungsprozesses tatsächlich zur Bildung der LFP-Struktur beiträgt oder lediglich als zusätzliches Lithiumsalz wie z. B. LiOH oder Li_2CO_3 vorliegt.

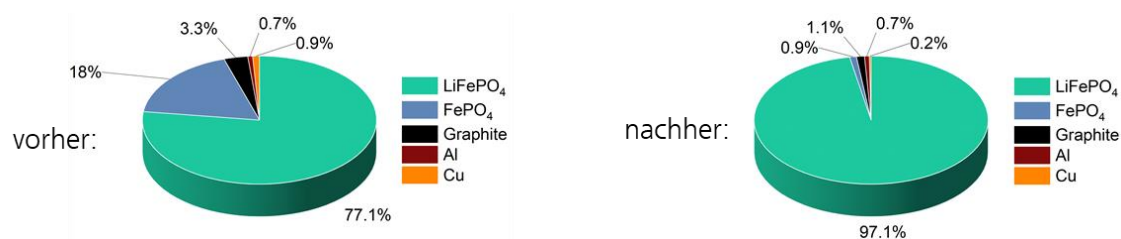


Abbildung 18: Ergebnisse der Rietveld Analyse an der Fraktion $160\ \mu\text{m} - 250\ \mu\text{m}$ (vorher) und am relithiierten Material (nachher).

Im Ausgangsmaterial sind etwa 18 % FePO_4 (= delithiiertes LFP) enthalten, während der Anteil nach dem Relithiierungsschritt auf ca. 0,9 % absinkt. **Der Relithiierungsprozess kann daher als erfolgreich bewertet werden.** Wie man zudem in Abbildung 18 erkennen kann, enthält das relithiierte Material noch kleinere Mengen an Graphit, Aluminium und Kupfer. Die

Entwicklung weiterer Prozesse zur Entfernung dieser Bestandteile in zukünftigen Projekten wäre wertvoll, um die Reinheit des Endmaterials weiter zu verbessern. Die elektrochemische Bewertung des relithiierten LFP erfolgt im Rahmen von Arbeitspaket 3. Die aufgeführten Ergebnisse zum direkten Recycling von gealterten LFP/Graphit-Zellen werden aktuell in einem wissenschaftlichen Manuskript niedergeschrieben, welches bei einem Peer-Reviewed Journal eingereicht werden soll. Obwohl der Fokus im Rahmen des RecyLIB-Projekts auf der Aufbereitung von LFP lag, sollte erwähnt werden, dass auch die Aufbereitung der $< 50 \mu\text{m}$ Fraktion zur Rückgewinnung von Graphit als sehr vielversprechend erscheint, was in Folgeprojekten weiter analysiert werden sollte. Das relithiierte LFP-Material wurde zur Herstellung von Elektroden (WP3, T3.1) verwendet.

Direktes Recycling von gealterten NCM622/Graphit-Zellen

In analoger Weise zum direkten Recycling von gealterten LFP/Graphit-Zellen wurden die vier Fraktionen mit den kleinsten Partikelgrößen ($< 50 \mu\text{m}$, $50 \mu\text{m} - 160 \mu\text{m}$, $160 \mu\text{m} - 250 \mu\text{m}$ und $250 \mu\text{m} - 1 \text{mm}$), welche aus der EHZ-Behandlung von NCM622/Graphit-Zellen stammen, mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM), Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES), Röntgendiffraktometrie (XRD) und Kohlenstoffanalyse charakterisiert. Abbildung 19 zeigt eine zusammenfassende Übersicht über die Charakterisierung der Schwarzmassenfraktionen.

In den REM-Aufnahmen der $< 50 \mu\text{m}$ Fraktion lassen sich zahlreiche „Flaky-like“ Partikel detektieren, was einem typischen Erscheinungsbild von Graphit-Aktivmaterialpartikeln entspricht. Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem zugehörigen XRD, welches ausgeprägte Reflexe für Graphit zeigt. Zusätzlich weist die Kohlenstoffanalyse mit $61,2 \pm 0,24 \%$ im Vergleich zu den anderen drei Fraktionen den höchsten Kohlenstoffanteil auf, während die ICP-OES-Analyse den geringsten Gesamtanteil an Li, Ni, Co, Mn, Al und Cu zeigt. Bei der $< 50 \mu\text{m}$ Fraktion handelt es sich folglich um die Graphit-reichste Fraktion (analog Resultat LFP/Graphit-Zellen). Die REM-Aufnahmen der Fraktionen $50 \mu\text{m} - 160 \mu\text{m}$ und $160 \mu\text{m} - 250 \mu\text{m}$ zeigen größere Fragmente, in denen sich Partikel mit himbeerartiger Struktur (= typisches Erscheinungsbild von polykristallinen NCM Partikeln) erkennen lassen. In Übereinstimmung damit lassen sich im jeweiligen XRD die Reflexe von NCM detektieren, der Kohlenstoffgehalt

sinkt auf $17,5 \pm 0,93$ % bzw. $10,6 \pm 0,07$ % ab und der Anteil an Li, Ni, Co und Mn nimmt zu. Es handelt sich also um NCM-reiche Fraktionen. Bei der Fraktion mit der größten Partikelgröße (250 μm - 1 mm) sinkt zwar der Kohlenstoffgehalt weiter ab ($7,5 \pm 0,23$ %), jedoch ist der Anteil an Li, Ni, Co und Mn geringer als bei den zwei vorherigen Fraktionen und auch die Menge an Al und Cu Verunreinigungen ist für diese Fraktion stark ausgeprägt. Als Konsequenz lässt sich schlussfolgern, dass die Fraktion 160 μm - 250 μm die NCM-reichste Fraktion darstellt.

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass die EHZ-Behandlung der gealterten RecyLIB NCM622/Graphit-Zellen beim Partner ImpulsTec GmbH eine **erfolgreiche Auftrennung der Zelle in Anoden-reiche (Graphit-reiche) und Kathoden-reiche (NCM-reiche) Fraktionen** ermöglicht.

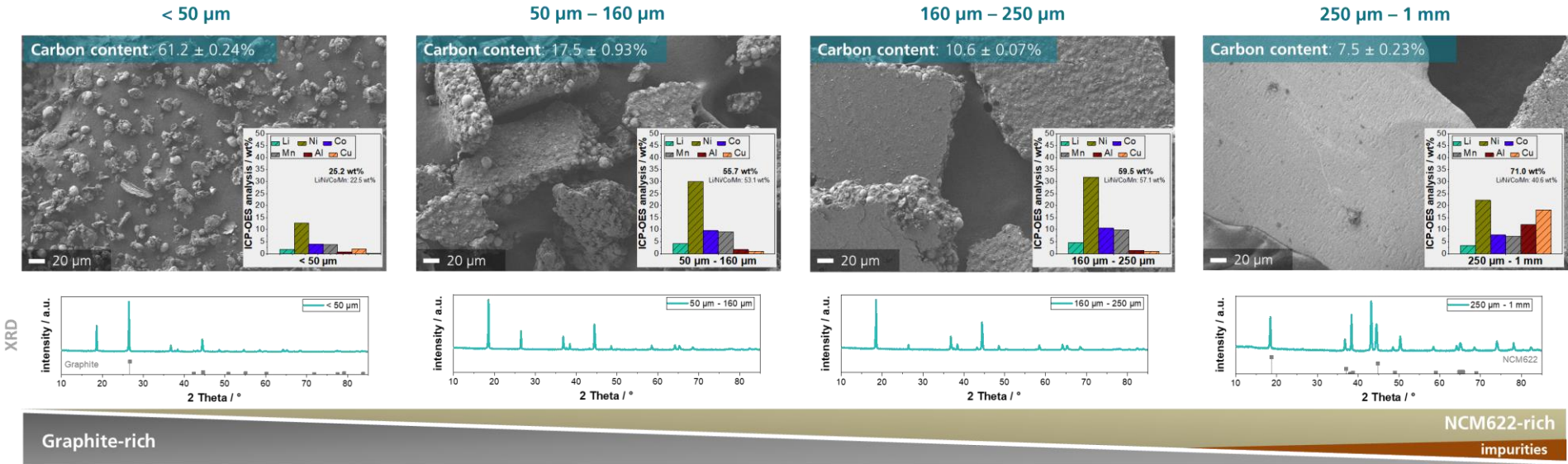


Abbildung 19: Zusammenfassende Übersicht über die Charakterisierung der Schwarzmassenfraktionen (< 50 µm, 50 µm – 160 µm, 160 µm – 250 µm und 250 µm – 1 mm), welche über Schockwellenbehandlung von gealterten NCM622/Graphit-Zellen beim Partner ImpulsTec GmbH generiert wurden.

Während die Fraktion 160 μm - 250 μm zwar die NCM-reichste Fraktion darstellt, wurde für die weiteren Prozessschritte die Fraktion 50 μm - 160 μm ausgewählt, um die Robustheit der Prozesskette zu prüfen. Während für metallisches Kupfer bekannt ist, dass dadurch Nebenreaktionen in der Zelle ablaufen, findet man keine entsprechende Literatur für Kupferoxide. Es gibt sogar Hinweise in der Literatur, dass durch die Modifizierung von NCM mit CuO Performancevorteile beobachtet werden.⁹ Da während des Relithierungsschritts von NCM eine thermische Behandlung unter oxidierender Atmosphäre stattfindet (LFP Relithierung erfolgt unter reduzierender Atmosphäre) und dadurch die Bildung von Kupferoxiden wahrscheinlich ist, wurden an dieser Stelle keine weiteren, neuen Prozesse zur Kupferentfernung aus NCM-haltiger Schwarzmasse entwickelt. Anzumerken ist hierbei zudem, dass aufgrund der höheren Dichte von NCM im Vergleich zu LFP eine Kupferentfernung über Schwerentrennung mit wässriger Natriumpolywolframat-Lösung nicht erfolgreich wäre. Hierzu müssten Flüssigkeiten mit noch höherer Dichte verwendet werden, welche jedoch überwiegend stark toxisch sind. Aus diesen Gründen wurde direkt der Relithierungsprozess (= hydrothermale Behandlung im Autoklav und thermische Nachbehandlung) auf die Fraktion 50 μm - 160 μm angewendet. Insgesamt wurden zwei verschiedene Lithiumkonzentrationen zur Auffüllung des Lithiumdefizits (1.5 M LiOH und 4.0 M LiOH) getestet sowie die thermische Nachbehandlung entweder direkt im Sauerstoffofen oder erst nach einem vorgelagerten Schritt in Luft durchgeführt. Abbildung 20 zeigt die ICP-OES Ergebnisse, welche vor bzw. nach Relithierung erhalten wurden. Vor der Relithierung beträgt das Lithiumdefizit etwa 24 % durch Einsatz der 1.5 M LiOH während des Autoklavenprozess kann der Lithiumgehalt auf etwa 86 % angehoben werden, während bei 4 M LiOH nahezu 100 % erreicht werden. Der gewählte Relithierungsprozess kann daher für degradiertes NCM622 als erfolgreich gewertet werden. Das relithierte NCM622-Material wurde zur Herstellung von Elektroden (WP3, T3.1) verwendet.

⁹ S. H. Kang, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **2017**, 17, 8093 – 8099.

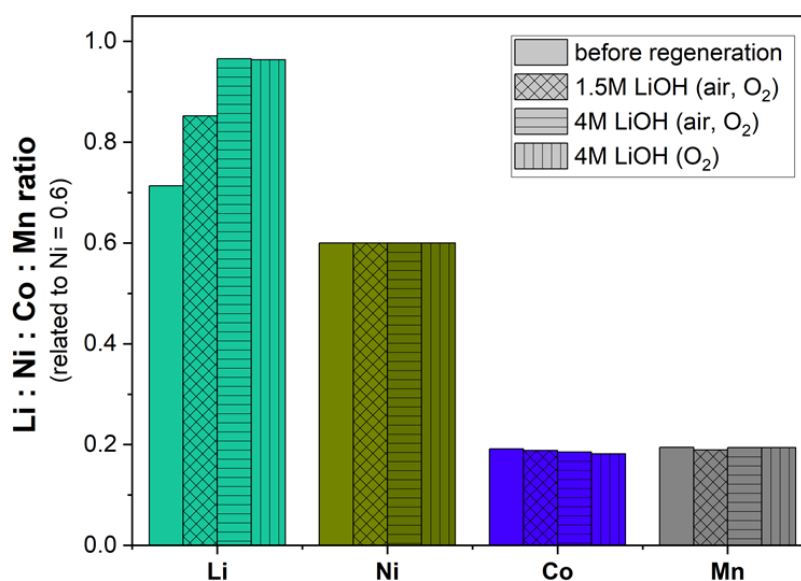


Abbildung 20: Verhältnis von Li:Ni:Co:Mn vor und nach der Relithierung (bestimmt mittels ICP-OES).

Die aufgeführten Ergebnisse zum direkten Recycling von gealterten NCM622/Graphit-Zellen werden aktuell in einem wissenschaftlichen Manuskript niedergeschrieben, welches im Jahr 2025 bei einem Peer-Reviewed Journal eingereicht werden soll. Obwohl der Fokus im Rahmen des RecyLIB-Projekts auf der Aufbereitung von NCM622 lag, gilt analog den Schwarzmassenfraktionen der LFP/Graphit-Zellen, dass auch die Aufbereitung der < 50 µm Fraktion zur Rückgewinnung von Graphit als sehr vielversprechend erscheint, was in Folgeprojekten weiter analysiert werden sollte.

WP3: Zellherstellung und elektrochemisches Testen

Im Rahmen des Arbeitspakets 3 (WP3: Zellherstellung und elektrochemisches Testen) wurden am Fraunhofer-Institut für Silicatforschung ISC Lithium-Ionen-Pouch-Zellen assembliert (WP3, T3.2: Zellherstellung), wobei Elektroden mit recyceltem Material verwendet werden. Die Elektroden wurden dabei teilweise über das Schmelzverfahren beim Partner Hutchinson und teilweise über das konventionelle Verfahren am ISC hergestellt. Anschließend wurden diese elektrochemisch getestet (WP3, T3.3: Elektrochemische Tests) und mit den Ergebnissen der Referenzzellen (Referenz = Zellen mit ausschließlich frischen Materialien) verglichen. Analog zum vorherigen Abschnitt werden die Ergebnisse nicht nach Unterarbeitspaketen, sondern als Ergebnisse von relithiierten LFP bzw. relithiierten NCM622 präsentiert, um den Lesefluss zu erleichtern.

Relithiiertes LFP

Das relithiierte LFP Material (Herstellung beschrieben in AP 2, „Direktes Recycling von gealterten LFP/Graphit-Zellen“) wurde am ISC genutzt, um damit Kathoden über einen konventionellen Elektroden-Prozess herzustellen, wobei als Aktivmaterial 25 % recyceltes/relithiiertes LFP und 75 % frisches LFP eingesetzt wurde. Als Referenz wurden ebenso Kathoden mit 100% frischen LFP hergestellt. Die Kathoden wurden anschließend zu Halbzellen (d. h. mit Lithiummetall als Anode) assembliert und elektrochemisch analysiert.

In Abbildung 21 ist die Entladekapazität und Coulomb-Effizienz (C. E.) über die Zyklenzahl dargestellt, wobei die elektrochemische Charakterisierung einen C-Raten Tests (= Variation Lade-/Entladegeschwindigkeit) gefolgt von konstantem Zyklieren bei gleichbleibender Lade-/Entladegeschwindigkeit enthält. Die Zellen, welche Kathoden mit recyceltem Material beinhalten, zeigen zwar eine leicht niedrigere Kapazität (ca. 92 %) im Vergleich zu Zellen mit Kathoden mit ausschließlich frischem Material, die Zyklenstabilität der beiden Varianten ist jedoch nahezu identisch. Gleichzeitig wurden beim Partner Hutchinson Kathoden mit 7 % recyceltem LFP über den lösemittelfreien Schmelzprozess hergestellt und in Vollzellen evaluiert, wobei beide Zellvarianten nahezu identische Performance zeigten.

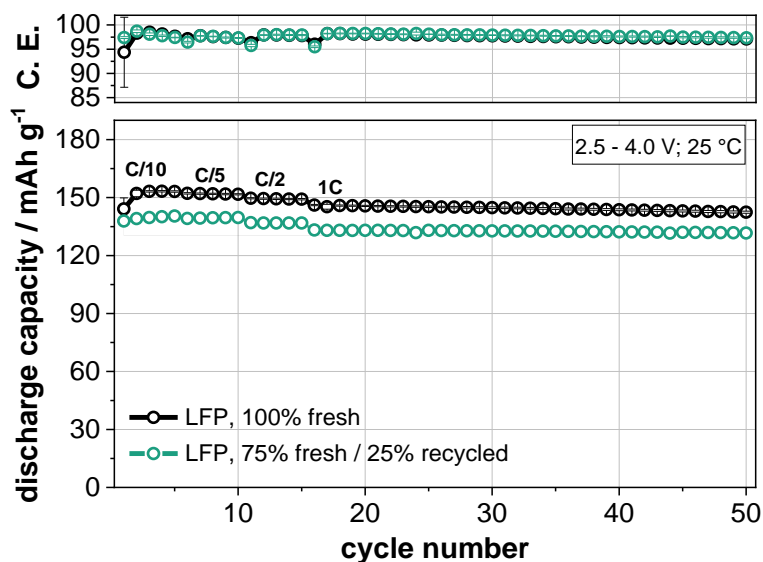


Abbildung 21: Elektrochemische Charakterisierung von Kathoden mit frischen (schwarz) bzw. frischen und recycelten LFP (grün) in Halbzellenkonfiguration.

Relithiertes NCM622

Analog zum relithierten LFP, wurden am ISC NCM622-Kathoden über den konventionellen *N*-methyl-2-pyrrolidon/Polyvinylidenfluorid-Prozess hergestellt, wobei als Aktivmaterial 25 % recyceltes/relithiertes NCM622 und 75 % frisches NCM622 eingesetzt wurde. Als Referenz wurden ebenso Kathoden mit 100% frischen NCM622 hergestellt. Die Kathoden wurden anschließend zu Halbzellen (d. h. mit Lithiummetall als Anode) assembliert und elektrochemisch analysiert.

In Abbildung 22 ist die Entladekapazität und Coulomb-Effizienz (C. E.) über die Zyklenzahl dargestellt, wobei die elektrochemische Charakterisierung einen C-Raten Tests (= Variation Lade-/Entladegeschwindigkeit) gefolgt von konstantem Zyklieren bei gleichbleibender Lade-/Entladegeschwindigkeit enthält. Die Zellen mit Kathoden aus recyceltem NCM622 zeigen im Vergleich zu Zellen mit Kathoden aus ausschließlich frischem Material eine niedrigere Kapazität. Unter den Zellen mit recyceltem Kathodenmaterial weisen jene, die mit 4 M LiOH und einer thermischen Nachbehandlung ausschließlich in Sauerstoffatmosphäre für den Relithierungsprozess hergestellt wurden, die beste elektrochemische Performance auf. Die Kapazität dieser Zellvariante erreicht über 92 % der Kapazität von Zellen mit ausschließlich frischem Material und weist zudem ein ähnliches Degradationsverhalten auf. Für die Variante 4 M LiOH, O₂ wurde daher eine größere Materialmenge hergestellt und an den französischen

Partner Hutchinson gesendet, der daraus Kathoden mit 25 % Recyklatanteil über den Schmelzprozess herstellte. Vollzellen mit diesen Kathoden zeigten ähnliche Ergebnisse wie die Halbzellen, mit leicht niedrigeren Kapazitäten, jedoch vergleichbarer Langzeitstabilität.

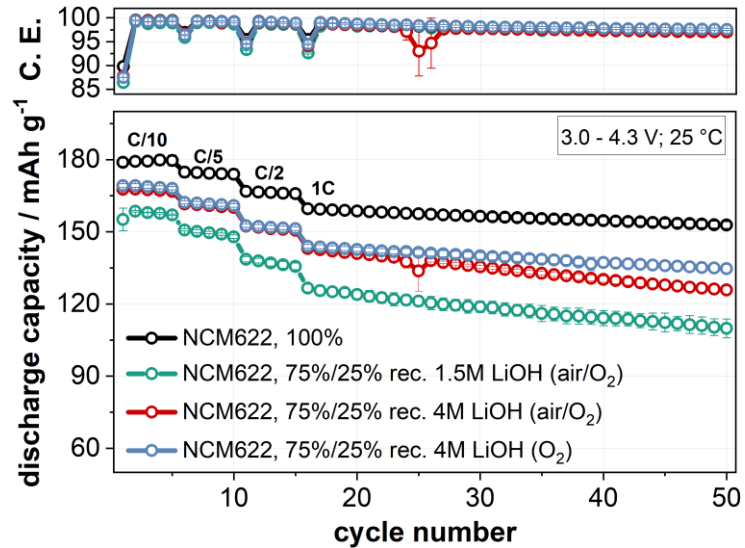


Abbildung 22: Elektrochemische Charakterisierung von Kathoden mit frischen (schwarz) bzw. frischen und recycelten NCM622 (grün, blau und rot) in Halbzellenkonfiguration.

WP4: Nachhaltigkeitsanalyse

Im Rahmen der Arbeitspakets „WP4: Nachhaltigkeitsanalyse“, welches vom Partner Universität Gent geleitet wird, wurden diverse Daten wie Materialströme, Energieverbrauch etc. vom ISC und ImpulsTec an die Universität Gent übermittelt. Ein bis zwei Veröffentlichungen der Daten in wissenschaftlichen Manuskripten sind seitens der Universität Gent geplant.

WP5: Projektkoordination, Verwertung und Verbreitung

Das ISC ist Koordinator des RecyLIB Verbundvorhabens. Im Rahmen des Arbeitspakets 5 („WP5: Projektkoordination, Verwertung und Verbreitung“) soll sichergestellt werden, dass der Arbeitsplan des Projekts korrekt und zeitgerecht durchgeführt wird. Falls nötig, sollen Anpassungen am Arbeitsplan, die auf unvorhergesehene Ereignisse zurückzuführen sind, durchgeführt werden. Darüber hinaus soll im Arbeitspaket 5 der Wissenstransfer und die Kommunikation mit der Öffentlichkeit und potenziellen Interessengruppen durch verschiedene Verbreitungsaktivitäten sichergestellt werden.

WP5, T5.1/T5.2: Projektmanagement, Verwertung, Verbreitung und Kommunikation

Im Verlauf des Projekts fanden elf Projektbesprechungen des gesamten RecyLIB-Konsortiums (sowohl persönlich als auch virtuell) statt, um den Gesamtfortschritt des Projekts zu überwachen. Dabei wurden Ergebnisse, der Projektzeitplan und das Risikomanagement diskutiert. Diese Besprechungen umfassten Besuche der Einrichtungen von Fraunhofer, ImpulsTec, Hutchinson und der Universität Gent. Darüber hinaus fanden mehrere bilaterale Treffen zwischen den Partnern statt. Eine Kommunikationsplattform wurde eingerichtet, um den internen Austausch von Forschungsdaten zu ermöglichen und die Projektaktivitäten zu verfolgen. Zu Beginn des Projekts wurde eine visuelle Identität für RecyLIB (einschließlich eines Logos und Vorlagen für Präsentationen) erstellt. Am 24. Januar 2023 wurde eine Pressemitteilung veröffentlicht, um die öffentliche Aufmerksamkeit auf RecyLIB zu lenken (<https://www.fzeb.fraunhofer.de/en/press-and-media/press-releases/RecyLIB-reducing-batteries-environmental-footprint.html>). Zusätzlich wurde eine Website (<https://recylib.eu/>) ins Leben gerufen, die über die Idee von RecyLIB und den Projektfortschritt informiert. Ein RecyLIB-Flyer wurde erstellt, um Zielgruppen über das Projekt, dessen Ziele und erwartete Auswirkungen zu informieren. Die Inhalte des Flyers basierten auf der Pressemitteilung und der RecyLIB-Website. Zudem wurde das Projekt aktiv von den Partnern in sozialen Medien (z. B. LinkedIn) beworben. Während des Projekts fanden mehrere externe Veranstaltungen statt, bei denen Partner des Projektkonsortiums RecyLIB präsentierten (7 Vorträge, 11 Poster).

WP5, T5.3: Synergien zwischen ERA-MIN Konsortien und Stakeholder Engagement

In T5.3 wurden relevante Stakeholder kontaktiert, um Synergien durch den Austausch von Wissen und Praktiken zu identifizieren und zu nutzen. Im Projekt fanden drei Vorträge statt, um über das RecyLIB-Projekt bei Workshops und Veranstaltungen zur Stakeholder-Einbindung zu informieren, die von den Partnern Bayerische Forschungsallianz GmbH (BayFOR) und ISC organisiert wurden:

1. Workshop organisiert von BayFOR mit Vortrag zu RecyLIB: M. Hofmann, RecyLIB (Direktes Recycling von Lithium-Ionen-Batterien), 11.05.22, Interregionaler Workshop zu Grünen Materialien und Produktion für Batterien im Rahmen von Horizon Europe und anderen EU-Programmen, online.
2. Workshop organisiert von BayFOR mit Vortrag zu RecyLIB: D. Kießling, RecyLIB (Direktes Recycling von Lithium-Ionen-Batterien), 14.02.23, Internationaler Workshop zu Batterien und Wasserstoff im Rahmen der Horizon Europe EU-Ausschreibungen 2023, online.
3. Konferenz organisiert von ISC mit Vortrag zu RecyLIB: F. Nagler, RecyLIB (Direktes Recycling von Lithium-Ionen-Batterien), 29. – 30.10.24, Battery Direct Recycling Konferenz in Würzburg.

Am 14. November 2023 wurde das RecyLIB-Projekt beim ERA-MIN-Mid-term Seminar in Brüssel präsentiert. Dort wurden Synergien mit anderen ERA-MIN-Projekten identifiziert, insbesondere im Bereich Batterien und Batterierecycling im Zusammenhang mit den Projekten „2BoSS“ und „ACROBAT“. Der Koordinator des Projekts „ACROBAT“ (Dr. Jeroen Spooren) wurde ebenfalls eingeladen, einen Vortrag auf der von ISC organisierten Konferenz „Battery Direct Recycling“ zu halten. Darüber hinaus haben das ISC und der Koordinator des Projekts „ACROBAT“ (VITO aus Belgien) einen gemeinsamen EU-Projektantrag mit dem Titel „ReUse“ eingereicht, der positiv bewertet wurde.

3. Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Die Gesamtkosten der ImpulsTec bestehen ausschließlich aus Personalkosten. Es wurden keine Materialkosten oder sonstige Kosten beantragt bzw. abgerufen. Beim ISC stellten die Personalkosten ebenfalls den höchsten Anteil dar.

4. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Projektarbeiten

Das Projekt RecyLIB widmete sich der nachhaltigen Ressourcennutzung durch die Erforschung und Entwicklung eines direkten Recyclingprozesses für Lithium-Ionen-Batterien (LIB). Angesichts der wachsenden Nachfrage nach LIB und der damit verbundenen Umweltbelastungen ist dies von großer Bedeutung. Die entwickelten Verfahren und Technologien zur direkten Wiederverwertung von Batteriematerialien bieten innovative Ansätze zur Optimierung der Ressourcennutzung. Mit den steigenden Anforderungen an Umweltvorschriften und Recyclingrichtlinien in vielen Ländern ist es notwendig, Lösungen zu entwickeln, die sowohl den gesetzlichen Anforderungen entsprechen als auch eine nachhaltige Entsorgung und Wiederverwendung von LIB ermöglichen. Die Organisation von Stakeholder-Engagement-Veranstaltungen, die Teilnahme an Konferenzen sowie geplante Veröffentlichungen fördern/ten den Austausch von Wissen und Best Practices und sind entscheidend für die Weiterentwicklung in Forschung und Industrie. Die Ergebnisse des Projekts könnten langfristig positive Auswirkungen auf die Umwelt und die Gesellschaft haben, indem sie zu einer Kreislaufwirtschaft im Bereich der Batterien beitragen.

5. Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere Verwertbarkeit der Ergebnisse

Das im Rahmen von RecyLIB gewonnene Wissen wird bereits aktuell durch bilaterale Projekte in die Industrie transferiert, wodurch die Zusammenarbeit und die praktische Anwendung der Forschungsergebnisse gefördert wird. Die Prozesse und Technologien, die im Rahmen von RecyLIB entwickelt wurden, werden und sollen auch zukünftig parallel in nachfolgenden öffentlich geförderten Projekten weiterentwickelt und skaliert werden. Diese Initiativen zielen darauf ab, die Effizienz und Effektivität der Prozesse weiter zu steigern und damit einen wertvollen Beitrag zur Kreislaufwirtschaft zu leisten. Zudem werden Plattformen für den Austausch von Wissen und bewährten Praktiken im Bereich des direkten Batterierecyclings fortgeführt und Erkenntnisse von RecyLIB einbezogen. So ist u. a. für 2026 erneut die Ausrichtung der Conference on Battery Direct Recycling geplant, die vom 03. bis 05. Februar 2026 stattfinden wird. Diese Konferenz bietet eine hervorragende Gelegenheit für Fachleute, Wissenschaftler und Industrievertreter, sich über die neuesten Entwicklungen auszutauschen, innovative Ansätze zu präsentieren und Netzwerke zu knüpfen. Der kontinuierliche Austausch

auf solchen Plattformen ist entscheidend, um die Fortschritte in der Forschung und Technologie im Bereich des Batterierecyclings voranzutreiben und die Herausforderungen der Branche gemeinsam zu bewältigen. Darüber hinaus erfolgt die wissenschaftliche Verwertung der Ergebnisse durch Präsentationen auf nationalen und internationalen Tagungen sowie durch die Teilnahme an nationalen und internationalen Netzwerken (z. B. KLIB, Battery2030+). Zudem werden die Ergebnisse in Fachzeitschriften mit Peer-Review veröffentlicht.

6. Während der Durchführung des Vorhabens bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet bei anderen Stellen

In den vergangenen Jahren hat sich auf nationaler und EU-Ebene ein umfassendes Netzwerk im Bereich Batterien und Batterierecycling entwickelt, bedingt durch die ausgeprägten Förderstrukturen. Besonders das direkte Recycling hat in letzter Zeit an Bedeutung gewonnen. Das RecyLIB-Konsortium ist daher mit verschiedenen anderen Initiativen zum direkten Recycling von Lithium-Ionen-Batterien vertraut, die entweder zu Beginn von RecyLIB oder während der Laufzeit des RecyLIB Projekts gestartet wurden. Ein Beispiel hierfür ist das ERA-MIN-Projekt „ACROBAT“ (koordiniert von VITO aus Belgien, <https://acrobat-project.eu/en>), das ebenfalls den Schwerpunkt auf das direkte Recycling von LFP/Graphit-Batterien legt. Wie in der detaillierten Darstellung erwähnt, wurden gemeinsame Synergien identifiziert und seitens VITO und ISC ein gemeinsamer EU-Projektantrag mit dem Titel „ReUse“ (<https://www.reuse-batteries.eu/>) eingereicht. Dieser Antrag wurde positiv bewertet, und das Projekt startete im Januar 2024. In diesem Zusammenhang ist auch das ebenfalls im Januar 2024 gestartete EU-Projekt „REVITALISE“ (<https://revitalise-project.eu/>), welches von der Norwegian University of Science and Technology koordiniert wird, zu nennen, in welchem u. a. direkt Recyclingansätze für Lithium-Ionen- und Natrium-Ionen-Batterien untersucht werden. Hier ist die Firma RE-ELEMENTS GmbH Teil des Konsortiums und setzt von ImpulsTec GmbH entwickelte Elektrohydraulische Zerkleinerungsanlagen ein. Das im Mai 2024 gestartete EU-Projekt „RENOVATE“ (<https://renovate-project.eu>) beschäftigt sich mit dem direkten Recycling von LFP/Graphit-Batterien und wird von der Universität Politecnica de Catalunya koordiniert. Neben dem oben aufgeführten EU-Projekt „ReUse“ starteten am ISC zwei weitere Vorhaben mit einem Fokus auf direktem Recycling: „NaKlaR“

(<https://www.fzeb.fraunhofer.de/en/project-examples/NaKlaR-developing-solutions-for-sustainable-sodium-ion-batteries.html>) – koordiniert von der Universität Würzburg, gestartet im Dezember 2023 mit einem Fokus auf direktem Recycling von Natrium-Ionen-Batterien und „RESPECT“ (<https://www.respect-recycling.eu/>) – koordiniert von Orano, gestartet im Juli 2022. Bei letzterem Projekt fokussiert sich das ISC auf das Upcycling von gealterten NMC Kathodenmaterialien.

7. Veröffentlichung der Ergebnisse

Vorträge

- M. Hofmann, *RecyLIB – Direct Recycling of Lithium-Ion Batteries*, **11.05.22**, Interregionaler Workshop zu Grünen Materialien und Produktion für Batterien im Rahmen von Horizon Europe und anderen EU-Programmen, online.
- K. Astafyeva et al., *Circular Manufacturing and Direct Recycling of Li-Ion Batteries Electrodes Via Solventless Melt Process*, **29.05 - 02.06.22**, 241st ECS Meeting in Vancouver.
- D. Kießling, *RecyLIB – Direct Recycling of Lithium-Ion Batteries*, **14.02.23**, Internationaler Workshop zu Batterien und Wasserstoff im Rahmen der Horizon Europe EU-Ausschreibungen 2023, online.
- M. Hofmann, *RecyLIB – Direct Recycling of Lithium-Ion Batteries*, **14.11.23**, ERA-MIN Mid Term Seminar @ Raw Materials Week in Brüssel
- M. Hofmann, *RecyLIB – Direct Recycling of Lithium-Ion Batteries*, **23.01.24**, Connecting European battery projects – a BATTERY 2030+ & ERA-MIN event, online.
- F. Nagler, *RecyLIB – Direct Recycling of Lithium-Ion Batteries*, **29. – 30.10.24**, Conference on Battery Direct Recycling in Würzburg.
- M. Hofmann, *RecyLIB – Direct Recycling of Lithium-Ion Batteries*, **08. – 09.04.25**, ERA-MIN Final Seminar in Huelva.

Poster

- D. Kießling, *RecyLIB – Direct Recycling of Lithium-Ion Batteries*, **13. - 14.09.22**, Battery Innovation days in Brüssel.

- D. Kiessling, *RecyLIB – Direct Recycling of Lithium-Ion Batteries*, **18. - 21.09.22**, Slovenian Bavarian Summer School in Ljubljana.
- D. Kiessling, *RecyLIB – Direct Recycling of Lithium-Ion Batteries*, **06.10.22**, Zirkuläre Werkstoffe Innovationen für die Zukunft in Nürnberg.
- D. Kiessling, *RecyLIB – Direct Recycling of Lithium-Ion Batteries*, **22. - 23.03.23**, Energy Conversion and Storage Days in Karlsruhe.
- M. Hofmann et al., *Towards direct recycling of lithium-ion batteries via sustainable and low-energy processes*, **27. - 28.04.23**, Advanced Battery Power Konferenz in Aachen.
- L. da Silva Lima et al., *From solventless electrode manufacture to direct recycling of lithium-ion batteries: an integrated approach for more sustainable batteries*, **06. - 08.09.23**, 11th International Conference on Life Cycle Management in Lille.
- D. Kießling, *RecyLIB – Direct Recycling of Lithium-Ion Batteries*, **14. - 15.11.23**, Battery Innovation days in Bordeaux.
- M. Hofmann et al., *Closing the Loop for LiFePO₄/Graphite Cells via a Direct Recycling Route*, **10. - 11.04.23**, Advanced Battery Power in Münster.
- L. da Silva Lima et al., *Responsible sourcing of battery materials for the energy transition*, **28. - 31.05.25**, 9th International Conference of Social Life Cycle Assessment in Brasilien.
- R. Sarani et al., *Regeneration of NCM as a Key Step in a Direct Recycling Process*, **29. – 30.10.24**, Conference on Battery Direct Recycling in Würzburg.
- D. Kießling, *RecyLIB – Direct Recycling of Lithium-Ion Batteries*, **26. - 27.11.24**, Battery Innovation days in Barcelona.

Publikationen (geplant)

- R. Sarani et al., *working title: Assessing a Direct Recycling Route for End-of-Life LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O₂/Graphite Pouch Cells*
- R. Sarani et al., *working title: Evaluation of recycled LFP from a Direct Recycling Route*

1-2 weitere Publikationen sind seitens der Universität Gent geplant und sollen Ergebnisse aus „WP4: Nachhaltigkeitsanalyse“ beinhalten.