

**Schlussbericht zum BMBF Projekt „Development of All-Solid-State Battery
Recycling“ (S2taR) — Teilprojekt FZJ
FKZ 13XP0319B**

Laufzeit des Vorhabens: 01.01.2021 - 31.03.2024

I. Kurzbericht

I.1. Aufgabenstellung

Unter den zahlreichen, kommerziell verfügbaren Batterietypen sticht die Lithium-Ionen-Batterie (LIB) als der Energiespeicher mit einer hohen Energie-/ Leistungsdichte, hoher Zuverlässigkeit und einer langen Zykluslebensdauer heraus. LIBs werden in elektronischen Geräten und in Elektrofahrzeugen eingesetzt, um Emissionen, die durch Verbrennung fossiler Brennstoffe verursacht werden, zu verringern. Der ständig wachsende Bedarf an leistungstärkeren Batterien bringt aktuelle Batteriekonzepte an ihre Grenzen. Die meisten Batteriehersteller produzieren Batterien mit flüssigen Elektrolyten, die zu schwerwiegenden Auslauf- und Korrosionsproblemen führen können, die ihre Lebensdauer verkürzen oder im schlimmsten Fall sogar Feuer sowie Explosionen verursachen. Die Verwendung von Festelektrolyten erhöht zwar die Sicherheit und Energiedichte, allerdings existieren noch keine Untersuchungen, wie solche Festkörperbatterien (ASBs) recycelt werden können.

Konkret werden in diesem Teilprojekt ASBs auf Basis oxidkeramischer Festelektrolyte hergestellt um die mechanische Aufbereitung der Zellen über Zerkleinerungs- und Separationsprozesse, die Wiedergewinnung/Re-Synthese der rückgeführten Komponenten zur Herstellung neuer oxidkeramischer Materialien zu erforschen und Handlungsempfehlungen zur Wiederverwertung von oxid-basierter ASBs geben zu können.

I.2. Wissenschaftlicher und technischer Stand zu Beginn des Vorhabens

Ergänzend sollen auf die spezifischen Vorteile der oxidkeramischen Festkörperelektrolyte für das Recycling hingewiesen werden. Durch ihre intrinsische Sicherheit und Stabilität an Luft können Zerkleinerung und Trennung ohne weitere Sicherheitsvorkehrungen in Umgebungsluft vorstattengehen. Aufgrund ihrer hohen Dichte, lassen sie sich gut von leichteren Materialien im Batterieaufbau trennen (z.B. Folien, Kunststoffteile etc.). Auch die teils verwendeten seltenen Erden ergeben einen vorteilhaften Businesscase für ein Recycling. Herausforderungen bestehen wiederum im Bereich der teils aufwändigen nasschemischen Auslaugung und der Teilweise hohen Anforderungen an die Reinheit der Ausgangsstoffe für eine Wiederwendung in der Synthese der oxidkeramischen Ionenleiter.

I.3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Das Projekt lief mit etwas Verzögerung aufgrund der schwierigen Personalakquise an. Die Lieferung von unterschiedlichen oxidischen Zellmaterialien führte zu einer Hydrometallurgischen Studie mit Aussichten des erfolgreichen Aufschließens der neuartigen Materialien. Zudem wurde ein in-house Recycling entwickelt und publiziert, das den Grundstein für zukünftige Forschung legt. Zur Kompensation der noch vorhandenen Verzögerungen wurde die Projektlaufzeit in Abstimmung mit dem Zuwendungsgeber kostenneutral um 3 Monate verlängert. Eine weitere Optimierung der Prozesszeit (85% Einsparung der Zeit) wurde entwickelt, um die Wiederverwertung des recycelten Materials in einem höheren Maßstab zu gewährleisten und konnte im Verlängerungszeitraum publiziert werden. Das Projekt konnte entsprechend der angepassten Zeit- und Kostenplanung erfolgreich durchgeführt werden. Alle Projektziele konnten erreicht werden.

I.4. Wesentliche Ergebnisse

- Das Referenzsystem wurde auf Basis des Know-hows des Instituts mit oxidkeramischen Festelektrolyten auf $\text{Li|LLZO}(\text{PEO}+\text{LiTFSI})\text{|LCO-LLZO}$ im Pouchbag-Format aufgebaut.
- Es wurden 80 komplette Zellen und verschiedene Rohmaterialien hergestellt und an die Projektpartner zur Durchführung von Recyclingstudien versandt.
- In Kooperation mit dem Projektpartner TU Braunschweig wurde die mechanische Aufbereitung von Hybridzellen (Oxid+Polymer) und vollkeramischen Zellen untersucht.
- In Kooperation mit dem Projektpartner TU Clausthal wurde eine Laugungsstudie an LLZO durchgeführt, mit dem Ergebnis, dass je nach Einsatz des Laugungsmittels sowohl ein selektiver als auch ein vollständiger Aufschluss möglich ist.
- Zusätzlich wurde das direkte Recycling als Alternative zu bestehenden Recyclingrouten untersucht. Die Lithiierung von LLZO bietet die Möglichkeit des direkten Recyclings als kostengünstige Alternative zu teuren Resynthesen von Oxidmaterialien.
- Basierend auf der Untersuchung möglicher Recyclingmaterialien wurde die Synthese von Kompositkathoden weiter untersucht und optimiert. So konnten Syntheseschritte für LLZO eingespart werden, indem die Edukte direkt in den Prozess eingebracht werden.
- Diese neue Methode ebnet den Weg für die Analyse verschiedener Rezyklate und deren Verunreinigungen, ohne zeit- und kostenintensive Synthesen durchführen zu müssen.

I.5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Es fand eine umfangreiche Zusammenarbeit mit den anderen Projektpartnern statt. Diese hatte einen hohen Stellenwert und hat sich sehr positiv auf die Erreichung der Projektziele ausgewirkt.

Besonders folgende Schwerpunkte wurden mit den Partnern bearbeitet:

- RWTH Aachen – Hydrometallurgische Aufbereitung
- TU Clausthal – Hydrometallurgische Aufbereitung
- TU Braunschweig – Mechanische Aufbereitung

**Schlussbericht zum BMBF Projekt AdamBatt – Teilprojekt FZJ
FKZ 13XP0305A**

II. Eingehende Darstellung

II.1. Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse

Nachfolgend sind die im Vorhaben durchgeführten Arbeiten und erzielte Ergebnisse im Detail beschrieben.

AP1: Definition und Auswahl Referenzsysteme

UAP 1.1 Markt- und Forschungsrecherche / UAP 1.3 Definition der Referenzzellen

Im Rahmen des Projektes S2taR erfolgt unter anderem die Produktion von oxidischen Festkörperbatterien. Im Institut werden LLZO (Stöchiometrie: $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.6}\text{Al}_{0.02}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_{12}$) Separatoren mittels Folien gießen hergestellt aus eigenem synthetisierten LLZO. Ein wesentlicher Vorteil von LLZO ist dessen chemische Beständigkeit gegenüber metallischem Li, welches in diesem Fall als Anode dient. Für die Kompositkathode wird $\text{LiCoO}_2 + \text{LLZO}$ verwendet, welches kompatibel mit dem Separator ist. In Abstimmung mit den Projektpartnern erfolgt die Verwendung aller drei bekannten Kathodenaktivmaterialien (CAM), bestehend aus LCO, Lithium-Eisen-Phosphat (LFP) und Nickel-Mangan-Kobalt (NMC), für die Referenzzellen. Das Kathodenaktivmaterial LCO wurde in den oxidischen Zellen verbaut, während NMC in den sulfidischen und LFP mit den Polymer-Festelektrolyten gepaart wurde. In Bezug auf das Gehäuse wurde die Ausführung als Pouchzelle festgelegt. Auf der Anodenseite findet aufgrund der chemischen Stabilität ein Nickel-Stromsammler Verwendung, während auf der Kathodenseite Aluminium zum Einsatz kommt.

AP2: Konzeptentwicklung und -validierung bestehender Recyclingprozesse für die Adaption auf ASSB

UAP 2.1 Erstellung und Evaluation eines Anforderungskataloges / UAP 2.4 Übertragbarkeit

Im Rahmen einer Machbarkeitsstudie wurde untersucht, inwiefern die gängigsten Recyclingrouten auf die jeweiligen Zellen übertragbar sind. Aufgrund der hohen Temperaturen (über 1.000 °C) bei der Herstellung der oxidischen Materialien wird auf eine thermische Route verzichtet. In Bezug auf das Recycling von oxidischen Festkörpern lassen sich zwei unterschiedliche Ansätze unterscheiden. Es wurden zwei unterschiedliche Ansätze zum Recycling der oxydischen Festkörper identifiziert. Der erste Ansatz umfasst den Aufschluss in chemische Einzelkomponenten, darunter La_2O_3 , ZrO_2 , LiOH . Der zweite Ansatz beinhaltet das Abtrennen von Gehäuse und Stromsammlern bei gleichzeitiger Beibehaltung der chemischen Struktur von LLZO und LCO. Die erste Route erfordert einen hydrometallurgischen Ansatz, dessen Durchführbarkeit anhand einer Studie an altem LLZO-Pulver überprüft wurde (vgl. Schlussbericht der TU Clausthal). Der zweite Ansatz wurde durch eine Relithierung des alten LLZO-Pulvers überprüft (Liste: Veröffentlichungen: Paper 1). Im Anschluss erfolgt eine mechanische Zerkleinerung und Trennung der Vollzellbatterien inklusive des Gehäusematerials in Zusammenarbeit mit der TU Braunschweig. In der Folge wird das Material mittels einer zuvor optimierten, hydrometallurgischen Route aufgeschlossen und hinsichtlich seiner Eignung für den Einsatz in Vollzellen überprüft.

Des Weiteren werden auch hybride Zellen untersucht, um am Beispiel von Oxiden und Polymeren die Machbarkeit des Recyclings zu evaluieren. Innerhalb des vorliegenden Konzepts erfolgt die Zusammenhaltung zweier Keramikbauteile unter Zuhilfenahme eines leitfähigen Polymers (PEO + LiTFSI). Infolgedessen wird die vorliegende Studie zunächst an den oxidischen Zellen durchgeführt. Im Rahmen des vorliegenden Konzepts stellt sich die Frage, auf welche Weise eine Trennung von LLZO und LCO vom Gehäuse und den Stromsammlern erfolgen kann. Aufgrund der Verwendung von leitfähigem PEO als Klebstoff zwischen Separator und Kathode ist mit Schwierigkeiten zu rechnen. Es besteht die Möglichkeit, dass das Zerkleinern dazu führt, dass einzelne Komponenten als Masse mit PEO zusammenkleben. Eine mögliche Lösung wäre die Durchführung einer thermischen Behandlung zur Zersetzung der organischen Materialien. Der hier beschriebene Ansatz kann im Einzelfall mit Polymerbatterien getestet werden.

In Anbetracht der bereits vorhandenen Literatur zum Recycling von Kathodenaktivmaterial wird dieses im Rahmen des Projekts lediglich auf theoretischer Ebene behandelt. Dieselbe Vorgehensweise findet Anwendung bei der Betrachtung der Lithiummetallanode, da diese unter Umständen noch einer an die Forschung angepassten Überarbeitung unterzogen wird.

AP3: Fertigung von oxid-, polymer- und sulfidbasierten Festkörperbatterien für das Recycling

UAP 3.1 Quantitative Festlegung von Zellaufbauten und Fertigungskonzepten

Wie bereits in UAP 1.3 dargelegt, wird im Rahmen dieses Unterauftrags die Li|LLZO((PEO+LiTFSI)|LCO+LLZO-Referenzzelle als Ausgangspunkt betrachtet. Dabei werden die beiden freistehenden Keramiken durch ein leitfähiges Polymer zusammengehalten. Als Gehäuse für die zu entwickelnde Batterie wurde ein sogenannter Pouch-Bag festgelegt, da dieses dem aktuellen Stand der Technik entspricht und von allen Projektpartnern genutzt werden kann. Die exakte Zusammensetzung der einzelnen Komponenten sowie deren Maße sind in nachfolgender Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Zusammensetzung der Referenzzelle für oxydische Festkörper

Zellkomponente	Material	Funktion	Massenanteil (%)	Schichtdicke (µm)	Fläche (cm²)
Stromableiter Anode	Nickelfolie	Stromableiter	100,0	90	4,8
Anode	Lithiumfolie	Aktivmaterial	100,0	150	0,636
Separator	LLZ	Elektrolyt	100,0	150	0,95
Binder für Separator/ Kathode	PEG (600 kDa)	Binder	95,2	30	0,95
	LiTFSI	Leitsalz	4,8		
kompositkathode	LCO	Aktivmaterial	50,0	70	0,95
	LLZ	Elektrolyt	50,0		
Stromableiter Kathode	Gold	Gesputtert	100,0	0,03	0,636
	Aluminium	Stromableiter	100,0	90	4,8

Im Rahmen des Projektes wurden diverse Optimierungen der Zellen vorgenommen, um auf die Ergebnisse der Projektpartner adäquat reagieren zu können und den größtmöglichen Erfolg zu gewährleisten. Die chronologische Auflistung der erfassten Daten erfolgt gemäß der zeitlichen Abfolge ihres Auftretens im Projekt.

Nach der Rückmeldung der Projektpartner (TU Braunschweig) wurden die Batteriezellen einer mechanischen Zerkleinerung unterzogen und einer nachfolgenden Analyse unterzogen. Die daraus resultierende Schlussfolgerung impliziert die Notwendigkeit einer Reduktion des Gehäusematerials auf das Niveau des Zellmaterials, um eine valide Aussage treffen zu können. In Konsequenz dessen wurde nach der ersten Lieferung aus dem Jahr 2021 (vgl. Abbildung 1) eine Reduktion des Gehäusematerials um 50 % vorgenommen, um den Anteil des Gehäuses gegenüber dem Zellmaterial auf ein Minimum zu reduzieren.

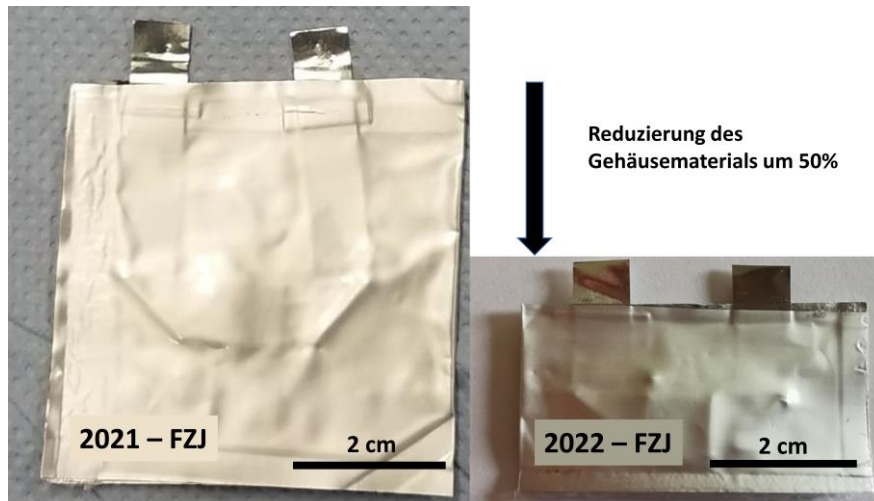


Abbildung 1: Übersicht der oxydischen Festkörperbatterie in einer Pouchbagzelle. Links: Entwurf 2021, Rechts: angepasste Größe der Pouchbag-Hülle (Reduzierung um 50%)

Des Weiteren ist eine gleichzeitige Vergrößerung der Fläche des Batteriezellmaterials anzustreben, um die Reduzierung des Gehäusematerials zu kompensieren. Der Einsatz einer Foliengießanlage erlaubt eine effiziente und flexible Anpassung der Größe ohne die Herausforderungen des Upscalings. In einigen Fällen wurde das optimierte Zellmaterial (Lieferung 2022) hergestellt. Die genaue Optimierung ist in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2: Zusammensetzung der Referenzzelle für oxydische Festkörper mit den optimierten Flächenanteilen

Zellkomponente	Material	Funktion	Fläche (cm ²)	
			vorher	(cm ²) optimiert
Anode	Lithium-folie	Aktiv-material	0,636	0,95
Separator	LLZO	Elektrolyt	0,95	1,13
Binder für Separator/ Kathode	PEG	Binder	0,95	0,95 - 1,04
	LITFSI	Leitsalz		

Kompositkathode	LCO	Aktivmaterial	0,95	0,95 - 1,04
	LLZO	Elektrolyt		
Stromableiter Kathode	Gold	Stromableiter	0,636	0,95

Nach einer umfassenden Analyse der ersten 50 % der Batteriezellen sollte im Anschluss eine weitere Optimierung erfolgen. Wie in UAP 2.1 dargestellt, wurden die Batteriezellen mit dem Polymer als Zwischenschicht im Rahmen einer Untersuchung zum mechanischen Recycling analysiert. Die durchgeführte Untersuchung bestätigte die Vermutung, dass es zu einer Verklebung des mechanischen Teils kam, wodurch eine Trennung nicht mehr möglich war. Eine Trennung vom Zellgehäuse und den Stromableitern wäre jedoch vorteilhaft, weshalb im Folgenden eine vollkeramische Zelle betrachtet wird. In der Folge wurde die Herstellung der Zellen dahingehend optimiert, dass die beiden teilkeramischen Komponenten, d. h. der Separator und die Kompositkathode, nicht mehr einzeln, sondern gemeinsam hergestellt wurden. In der Literatur wird darauf hingewiesen, dass das Co-Sintern von LLZO und LCO zu unterschiedlichen Problemen führen kann. Diese lassen sich zum einen auf unerwünschte Diffusionen und zum anderen auf unterschiedliche Sinteraktivitäten zurückführen. Der Herstellungsweg musste geändert und optimiert werden, da ein direktes Co-Sintern des LLZO-Separators und der LLZO+LCO-Kompositkathode lediglich unter Zuhilfenahme von Zusatzgewichten beim Sintern möglich ist. Eine elektrochemische Analyse der Performance der Zelle wurde nicht durchgeführt, da diese in dem Projekt nicht im Vordergrund steht. Diese Art von Problemen wurde für den Teil des Recyclings als irrelevant erachtet, da sie die generelle Struktur und Zusammensetzung der Keramiken nicht modifiziert, was das Hauptziel der Analysen darstellt. Infolge der erforderlichen Modifikation des Zellkonzepts (ohne Polymer) wurden zunächst lediglich weitere 20 Batteriezellen an die Projektpartner versandt, welche die Maße der Tabelle 1 beinhalten. Ein Beispiel eines Querschnittes veranschaulicht die Zwischenschicht (PEO+LiTFSI) zwischen den Keramiken sowie die neu gesinterten Zellen für eine vollkeramische Batteriezelle (siehe Abbildung 2).

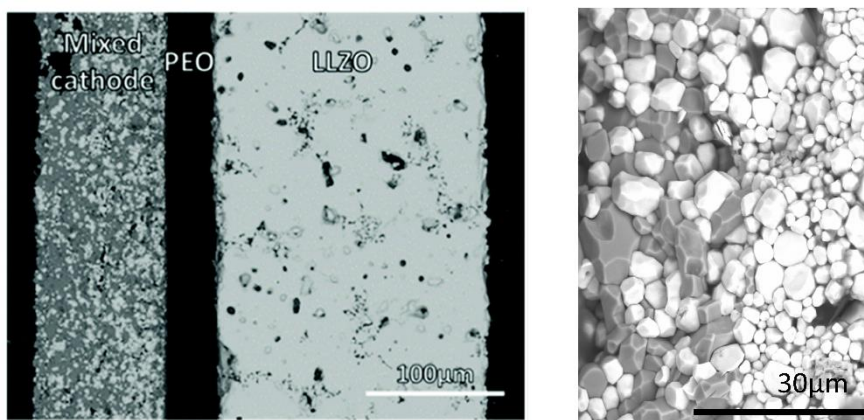
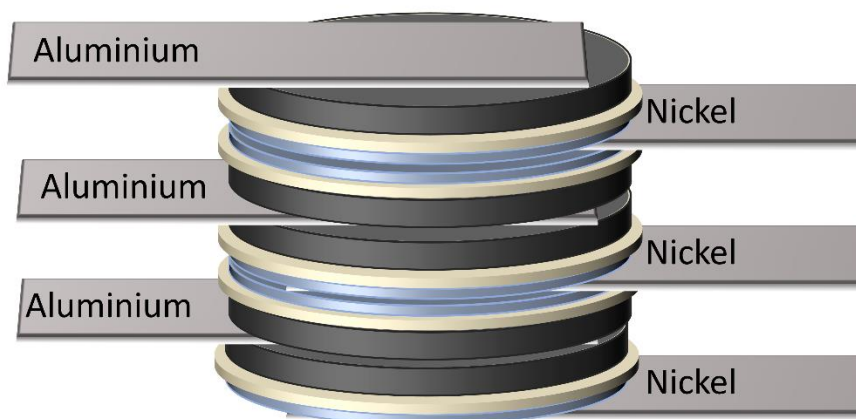


Abbildung 2: REM Bilder von einem Querschnitt einer Zelle. Links: Mischkathode (LCO+LLZO) mit PEO und Separator (LLZO), nach diesem Aufbau wurden die ersten 50% Batteriezellen gebaut. Rechts: Mischkathode (LCO+LLZO) mit Separator (LLZO) direkt aufeinander

gesintert, nach diesem adaptierten Zellaufbau wurden die restlichen 50% der Batteriezellen gefertigt.

Die noch ausstehenden Batteriezellen werden im Verlängerungszeitraum in mehrlagige Pouchzellen eingebaut und an die Kooperationspartner geliefert. Das neuartige Zelldesign, welches aus mehrlagigen Zellen im Pouchbag besteht (vgl. Schema 1), wurde für die noch ausstehenden, offenen Batteriezellen verwendet.

In den nachfolgenden UAP sind die jeweiligen Lieferungen noch einmal aufgelistet.



Schema 1: Aufbau des mehrlagigen Zellaufbaus mit Li|LLZO|LCO+LLZO

UAP 3.2 Fertigung der Oxid-, Sulfid- und Polymer-basierten Festkörperbatterien

Im Rahmen des Projektes wurden die für die Untersuchung der Recyclingfähigkeit von oxidischen Batteriezellen erforderlichen Batteriezellen und Rohmaterialien zur Verfügung gestellt. Die nachfolgende Tabelle 3 bietet einen Überblick über die den Projektpartnern für diverse Versuche zur Verfügung gestellten Rohmaterialien.

Tabelle 3: Übersicht der Lieferung von keramischen, oxydischen Rohmaterialien

Lieferung	Material (kg)	Projektpartner	Weiterverarbeitung
2021	LLZO Pulver, kalziniert, (1.7 kg)	TU Clausthal, IME-RWTH	Erste Tests der hydrometallurgischen Aufarbeitung
	LLZO+LCO Grünfolien		
2021	LLZO Pellets, gesintert, (0,6 kg)	TU Braunschweig	Mechanische Aufbereitung
2022	LLZO Pulver, kalziniert, (1 kg)	TU Clausthal, IME-RWTH	Fortführung hydrometallurgische Studie
2024	LLZO Pellets, gesintert, (2.5 kg)	TU Braunschweig	Mechanische Aufbereitung, Abnutzungserscheinung-Studie

UAP 3.3 Fertigung der Batteriezellen für die nachgeschalteten Recyclingschritte

Des Weiteren wurden neben den Rohmaterialien auch Batteriezellen im Pouchbag-Gehäuse gefertigt und geliefert. In UAP 3.1 wird die chronologische Weiterentwicklung der Batteriezellen sowie maßgebliche Anpassungen, die von den Projektpartnern als Feedback wiedergegeben wurden, beschrieben. Des Weiteren beinhaltet das UAP das Abbruchkriterium für das vorliegende Projekt, welches die Fertigung von 50 % der Batteriezellen nach einer Laufzeit von zwei Jahren vorsah. Das Abbruchkriterium wurde erfüllt, sodass die Lieferung der Zellen in den Jahren 2021 und 2022 erfolgte. Die restlichen Zellen wurden schließlich im Jahr 2023 sowie zu Beginn des darauffolgenden Jahres geliefert. Die nachfolgende Tabelle gibt einen Überblick über die jeweiligen Lieferungen der Batteriezellen.

Tabelle 4: Übersicht der Lieferung der Batteriezellen und ihrer angepassten Änderungen im Laufe des Projektes

Lieferung	Zellen (Anzahl)	Spezifikationen
2021	16	Einlagig
2022	24	Einlagig, 50% reduzierte Pouchbaggröße
2023	20	Einlagig, ohne Polymerzwichenschicht
2024	20	Mehrlagig, ohne Polymerzwichenschicht

AP4: Mechanische Aufbereitung von Festkörperbatterien

UAP 4.1 Erarbeitung eines Bewertungskatalogs

In Kooperation mit dem Ziel, das Wissen über oxidbasierte Batteriezellen zu erweitern, wurden in einem iterativen Prozess mögliche Prozessrouten der mechanischen Zerkleinerung erarbeitet. Dabei wurde auch die Eignung für Festkörperbatterien berücksichtigt. Dies wurde in diversen (online) Workshops diskutiert und wird in AP 6 als Handlungsempfehlung gekennzeichnet. Des Weiteren wurde ein Vergleich zur Hydrometallurgie angestellt und mehrere Prozessrouten erarbeitet, die auf den bereits existierenden Prozessrouten basieren (UAP 6.1).

Die mechanische Aufbereitung ist für keramische Batteriekomponenten geeignet (vgl. TU Braunschweig für Details). Aufgrund ihrer spröden Eigenschaften ist eine Abtrennung sehr gut möglich. Da eine thermische Behandlung bei Keramiken nicht zielführend ist, stellt die mechanische Zerkleinerung den ersten Schritt vor der Hydrometallurgie dar, welche im Anschluss untersucht wurde.

UAP 4.2 Mechanische Aufbereitung

Die mechanische Aufbereitung wurde im Rahmen des UAP 4.1 und 6.1 erarbeitet und evaluiert. Des Weiteren wurde eine alternative Recyclingroute, welche sich von der klassischen mechanischen Zerkleinerung der Bauteile unterscheidet, analysiert. Aufgrund der hohen Kosten für die Herstellung der oxidkeramischen Batteriebauteile wurde LLZO-Pulverabfall im Rahmen einer Veröffentlichung zur direkten Resynthese untersucht. Das Ziel der vorliegenden Arbeit bestand darin, das LLZO-Pulver, welches hauptsächlich mit $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ verunreinigt ist, eine Li-arme LLZO-Nebenphase, zu nutzen und im direkten Heizschritt, während des Sinterns, wieder zu relithieren. Es konnte nachgewiesen werden, dass sowohl LLZO-Pulverabfall als auch LLZO-Grünfolienabfall im gleichen Foliengussprozess eingesetzt werden können, um Separatoren herzustellen, die sich durch eine gleichbleibend hohe Qualität auszeichnen. Im Anschluss erfolgte eine elektrochemische Überprüfung der Separatoren. Die Leitfähigkeit des Pulverabfalls wurde mit $2,1 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$, die des Grünfolienabfalls mit $2,8 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ bestimmt. Zudem wurde eine höhere kritische Stromdichte des Pulverabfalls im Vergleich zu konventionellen Separatoren aus frischem Material festgestellt. Die Leitfähigkeit des Abfallprodukts liegt mit $0,725 \text{ mA cm}^{-2}$ deutlich über der von konventionellen Separatoren aus frischem Material ($0,32 \text{ mA cm}^{-2}$). Dies demonstriert das Potenzial, auch Abfallprodukte ohne umfangreiche Prozessoptimierungen in den Herstellungsprozess rückzuführen und zu nutzen.

Insbesondere bei Fehlproduktionen zu Beginn ist dieses Vorhaben von großem Wert, da der Abfall auf diese Weise wiederverwendet werden kann, ohne dass eine aufwendige hydrometallurgische Aufschließung erforderlich wäre. Die Ergebnisse dieser Arbeit wurden im Rahmen einer Veröffentlichung (Liste Veröffentlichungen: Paper 1) sowie eines Posterbeitrags auf der IMLB2022 (Liste Veröffentlichungen: Konferenz 1) präsentiert.

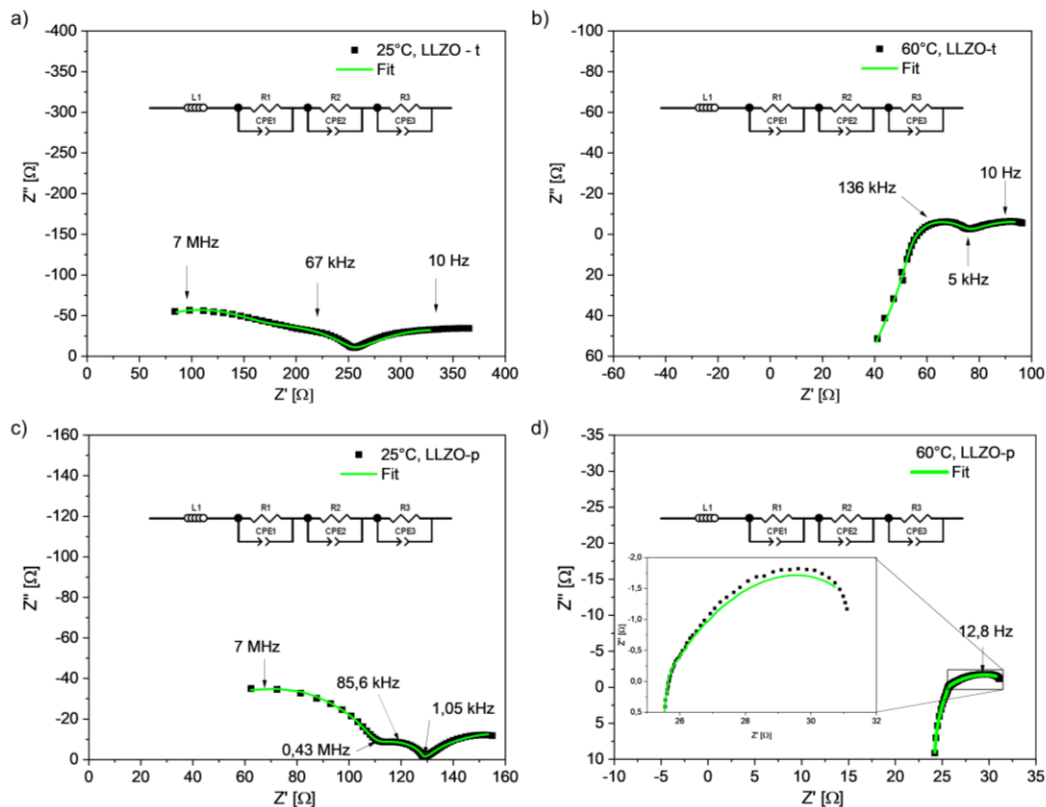


Abbildung 3: Elektrochemische Impedanz Messung bei 25°C und 60°C für eine symmetrische Zelle Li|LLZO|Li aus recyceltem LLZO Pulver (LLZO-p); und aus recyceltem LLZO Grünfolien (LLZO-t)

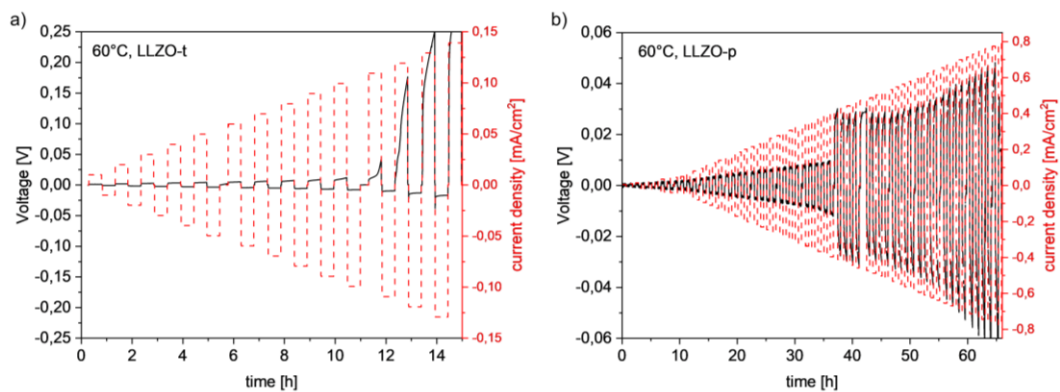


Abbildung 4: Kritische Stromdichte Messung bei 60 °C für eine symmetrische Zelle Li|LLZO|Li aus recyceltem LLZO Pulver (LLZO-p); und aus recyceltem LLZO Grünfolien (LLZO-t)

Im Folgenden wurde der bestehende Prozess für den Festkörperelektrolyten (LLZO) optimiert, um eine einfachere und sicherere Herstellungsmethode von recycelten Grundmaterialien zu gewährleisten. Die Synthese von LLZO erfolgt in der Regel durch Festkörperreaktion unter Einbeziehung mehrerer Kalzinierschritte, wobei die kubische Phase ausgebildet wird. Das kalzinierte Pulver findet anschließend Verwendung im Folienguss, um Grünfolien zu erzeugen, welche zu Bauteilen für Batterien geformt und gesintert werden. Im Rahmen des Recyclingverfahrens erfolgt die Aufschließung der Oxide als Endmaterial in der Regel in bevorzugter Weise. Anstelle der Synthese von LLZO vor dem Mahlen und dem Folienguss wurden die Eduktoide in definierten Gewichtsanteilen eingewogen und gemahlen. In

der Folge wird der Prozess in seiner bisherigen Form durchgeführt. Die Umwandlung von kubischem LLZO erfolgt während des Sinterschrittes. Infolgedessen werden mehrere Heizschritte während der Synthese überflüssig. Ein weiterer Vorteil der optimierten Route besteht in der Möglichkeit einer schnellen Anpassung des Prozesses an mögliche Verunreinigungen.

Die optimierte Route wurde in einer Veröffentlichung (Liste Veröffentlichungen: Paper 2) anhand von Kompositkathoden präsentiert. Die neu entwickelte Herstellungsmethode ermöglicht eine erhebliche Zeitersparnis von bis zu 85 % bei der Produktion von Separatoren bei hohen Temperaturen. Zudem wird die kubische LLZO-Phase ohne Cobalt-Ionen-Diffusion erzeugt. Im Folgenden wird der optimierte Prozess mit Referenzen von Festkörpersynthese und Sol-Gel-Prozess dargestellt.

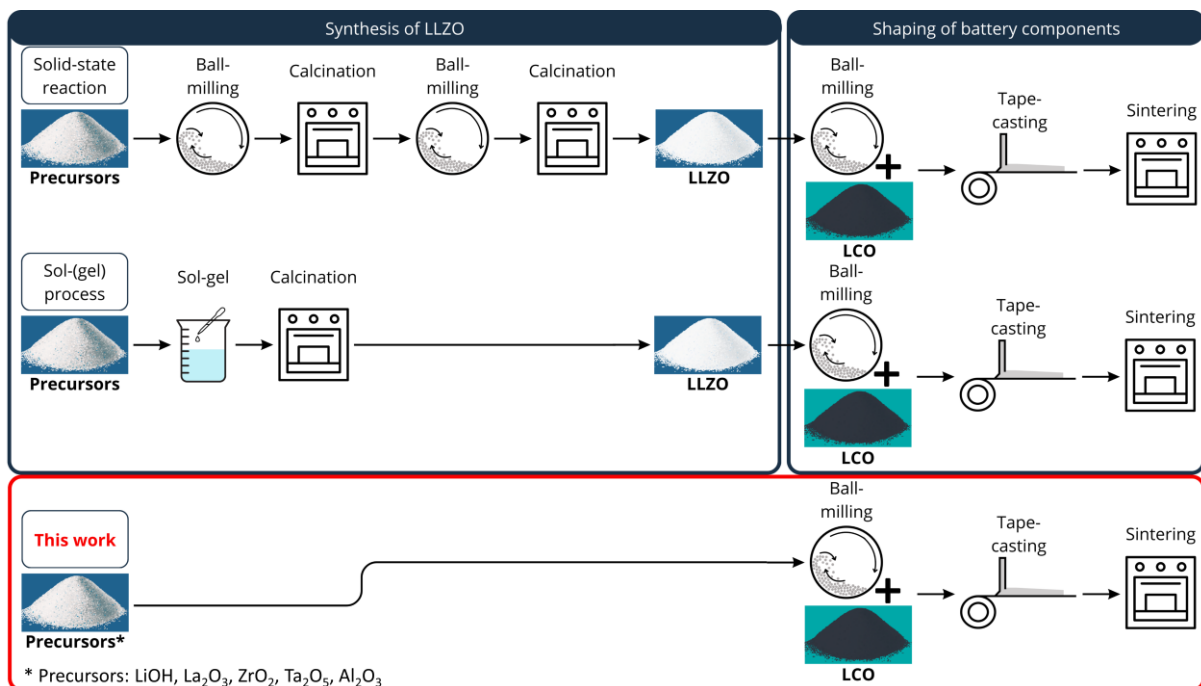


Abbildung 5: Schema der optimierten Prozessroute zur Einsparung von Zeit und Kosten gegenüber der Festkörperreaktion oder eines Sol-Gel-Prozesses

Das beschriebene Verfahren wurde zudem zur Fertigung von LLZO-Separatoren verwendet, wobei jedoch lediglich ein mäßiger Erfolg zu verzeichnen war. Die Dichte der Separatoren ist noch nicht optimiert, sodass ein Einsatz in Batteriezellen zum gegenwärtigen Zeitpunkt noch nicht möglich ist.

Allerdings wurde für die LLZO-Separatoren dieselbe Route beschritten, wobei als Ausgangsmaterial recyceltes La₂O₃ diente. Das recycelte Pulver wurde im Rahmen des Projektes an der Technischen Universität Clausthal hydrometallurgisch aus LLZO-Pulver zurückgewonnen und hier wiederum verwertet. Die Analyse der Verunreinigungen erfolgte mittels ICP-OES, wobei eine gewisse Ungenauigkeit nicht gänzlich ausgeschlossen werden kann. Diese haben einen signifikanten Einfluss auf die Stöchiometrie, insbesondere bei geringen Ansatzmengen. Dies lässt sich anhand einer REM-Aufnahme eines Querschliffs des Separators veranschaulichen (siehe Abbildung 6). Die mit Pfeil 2 hervorgehobenen Zweitphasen sind vermutlich Li₂ZrO₃-Phasen, die durch eine ungenaue Einwaage

entstanden sind. Es sei jedoch angemerkt, dass die neu optimierte Route die Herstellung von LLZO-Separatoren aus recyceltem La_2O_3 ermöglicht.

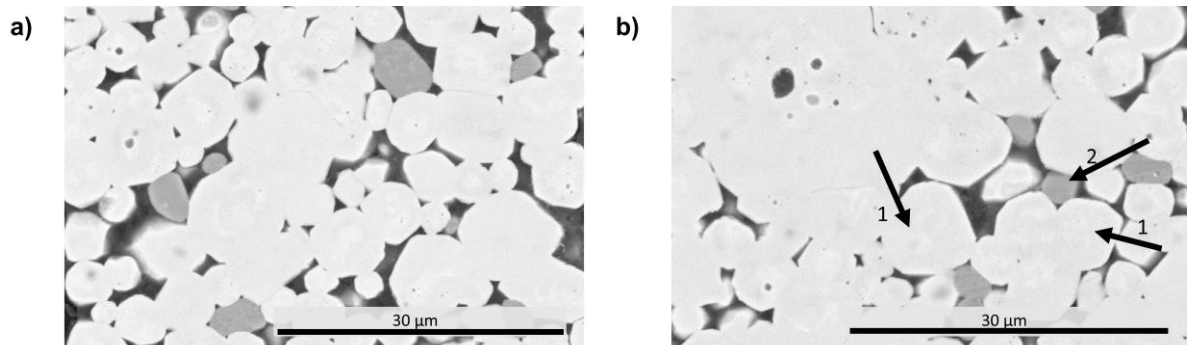


Abbildung 6: REM Aufnahmen eines Querschliffs eines LLZO Separators, welcher mit der optimierten Route hergestellt wurde mit 100% recyceltem La_2O_3 (aus der Hydrometallurgie, TU Clausthal).

AP6: Bewertung der Kreislauffähigkeit der Materialien und Ableitungen von Handlungsempfehlungen

UAP 6.1 Produkte und Sekundärrohstoffe

Im Rahmen der Entwicklung einer optimierten Prozessroute (UAP 4.2) erfolgte ein Einsatz mit recyceltem La_2O_3 -Material. Die initialen Resultate legen nahe, dass LLZO-Separatoren vielversprechend sind. Allerdings muss eine Analysemöglichkeit entwickelt werden, um die Verunreinigung des recycelten Materials zu quantifizieren.

In Kooperation mit allen Projektpartnern wurden in diversen Workshops, u. a. auch clusterübergreifend im FESTBATT2-Cluster, auf Basis von drei existierenden Recyclingrouten jeweils Routen für Oxide, Sulfide und Polymere entwickelt. Die entwickelten Routen umfassen eine Hochtemperatur-Route, eine Mediumtemperatur-Route sowie eine Niedrigtemperatur-Route. Insgesamt wurden zwölf Routen hergestellt, wobei auf die verschiedenen Anpassungen bezüglich der Anforderungen der drei Batteriematerialklassen eingegangen wird. Ein exemplarischer Ausschnitt zeigt die Niedrigtemperatur-Route, welche von Blömeke et al. (2022) übernommen und für die vorliegenden Anforderungen adaptiert wurde (vgl. Abbildung 7). Des Weiteren ist in Abbildung 8 ein Beispiel für dieselbe Route dargestellt, welches den Anforderungen für oxidbasierte Batterien entspricht.

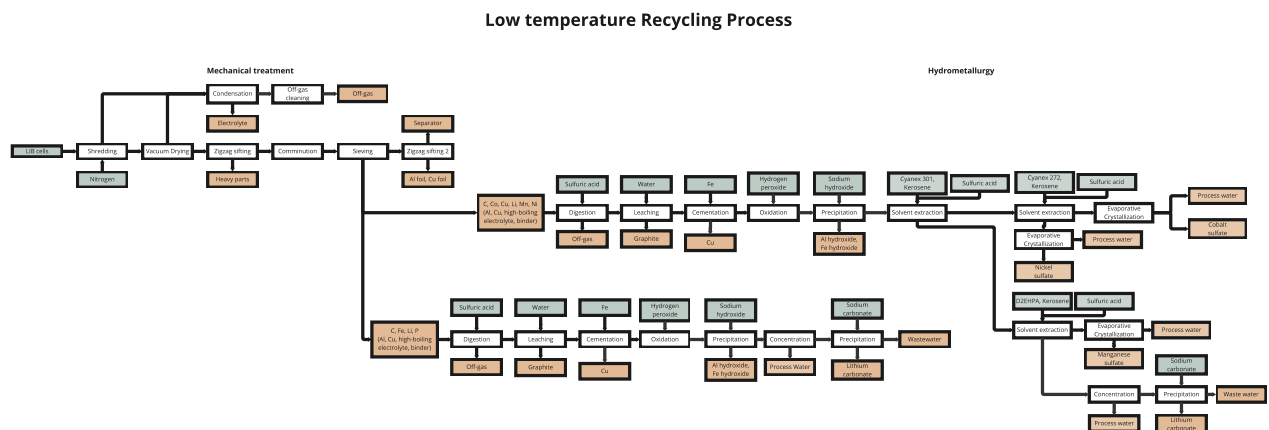
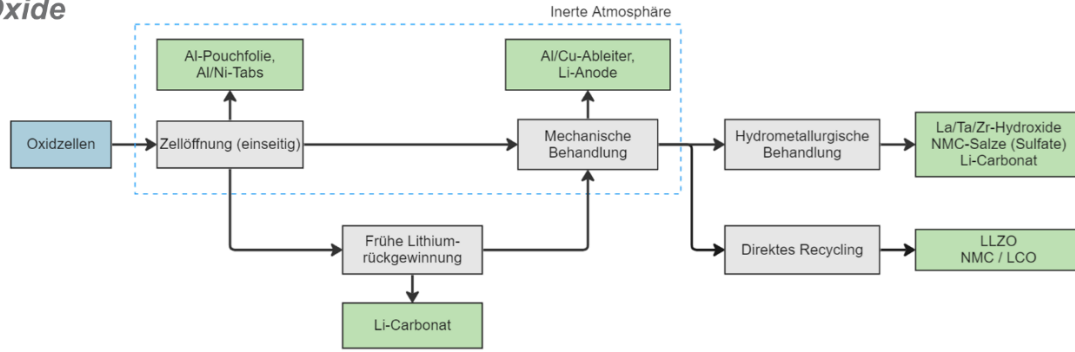
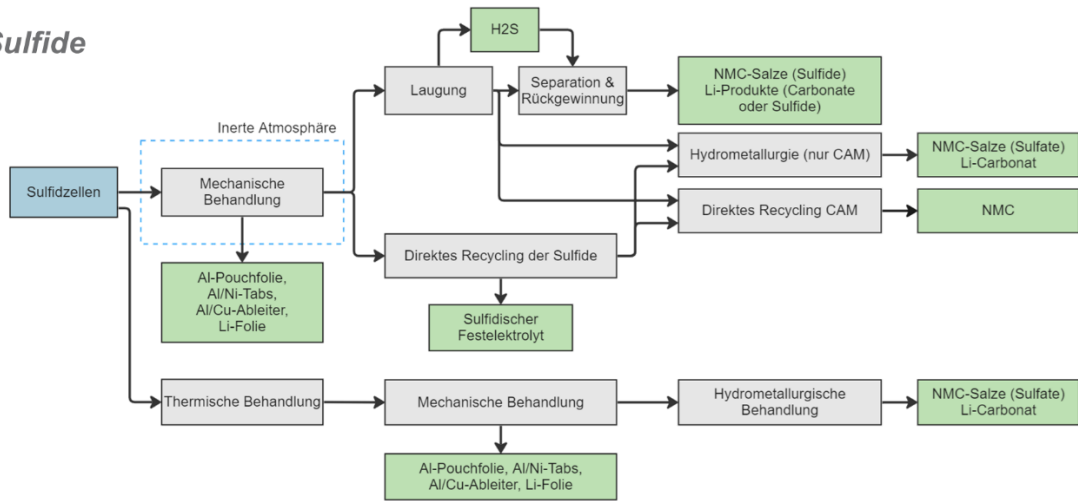


Abbildung 7: Angepasste Referenzroute für das LIB-Recycling.

Oxide



Sulfide



Polymere

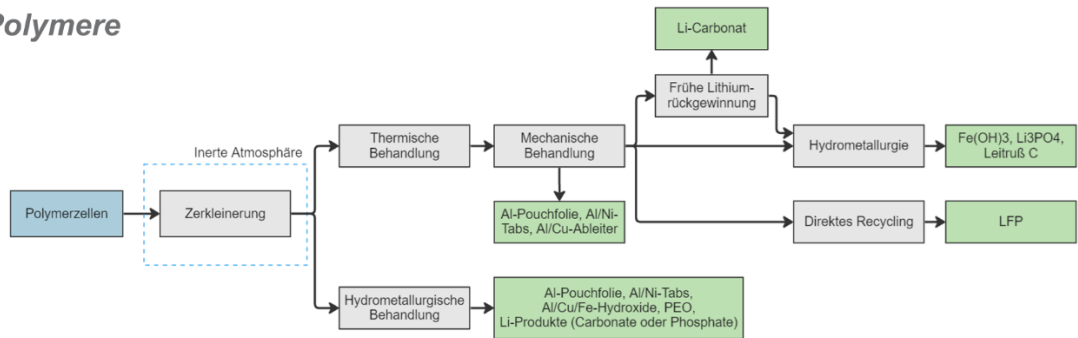


Abbildung 9. Entwickelte Konzepttrouten für das Recycling von drei ASSB-Zellen.

Tabelle 5: Ableitung von Handlungsempfehlungen, bzw. Chancen und Herausforderungen für das Recycling von ASSBs.

Zelltyp	Material	Herausforderungen	Chancen
Oxide	LLZO LCO	<ul style="list-style-type: none"> - Pyro: wenig effektiv - Mechanisch: Festelektrolyt hart/spröde - Hydro: Prozessanpassung an neue kritische Rohstoffe in Festelektrolyten 	<ul style="list-style-type: none"> + Mechanik: gute Abtrennung, ESLR möglich + Hydro: Resynthese des Festelektrolyten möglich + Direktes Recycling möglich
Sulfide	NMC 811 Li ₆ PS ₅ Cl	<ul style="list-style-type: none"> - Generell: Verlust des wertvollen Sulfids durch Auflösen oder therm. Behandlung - Hydro/Mechanik: angepasstes Sicherheitskonzept durch H₂S nötig 	<ul style="list-style-type: none"> + Hydro: Rückgewinnung von Li₂S durch Nutzung von H₂S potentiell möglich + Direktes Recycling potentiell möglich (NMC, Li₆PS₅Cl)
Polymere	LFP PEO LiTFSI	<ul style="list-style-type: none"> - Vielfalt an Polymer-Elektrolyten → robuster Prozess notwendig - Mechanik: Adhäsive Eigenschaften des Elektrolyten - Hydro: Polymer löslich und kann zu Schaumbildung führen 	<ul style="list-style-type: none"> + ESLR der Li-Metall-Anode + Therm.: Entfernung des Polymers durch thermische Vorbehandlung
Alle	Li-Metall Ni, Al, Cu	<ul style="list-style-type: none"> - Mechanik/Hydro/Pyro: Sicherheitskonzept für Prozessierung von Li-Metall ggf. notwendig 	<ul style="list-style-type: none"> + Hydro: innovatives Laugemedium kann die H₂-Bildung stark reduzieren + Abreaktion mit CO₂ möglich

II.5. Darstellung des während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordenen Fortschritts auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Eine auf Experimenten basierende Studie an Festkörperbatterien ist uns bisher nicht bekannt geworden, mit Ausnahme einer hydrometallurgischen Studie an LLZO, die jedoch nicht in Konflikt mit dem vorliegenden Paper steht.

II.6. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse

Die wesentlichen Ergebnisse konnten erfolgreich in Fachzeitschriften veröffentlicht werden (die Artikel mit Erstautorenschaft des FZJ sind im Anhang „Liste Veröffentlichungen“ aufgeführt)

Konferenzbeiträge:

Zudem konnten die Ergebnisse entsprechend des Verwertungsplanes auch auf folgenden Internationalen Tagungen präsentiert werden

Lfd. Nr.	Autoren	Titel	Typ (Poster, Präsentation)	Konferenz/Tagung	Datum
1	Vivien Kiyek, Martin Hilger, Melanie Rosen, Grit Häuschen, Dina Fattakhova-Rohlfing, Martin Finsterbusch, Olivier Guillon	Relithiation of aged $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.6}\text{Ta}_{0.4}\text{Al}_{0.02}\text{O}_{12}$ (LLZO) for All-Solid-State Battery Separators	Poster	IMLB 2022	Juni 2022
2	Vivien Kiyek, Christian Schwab, Dina Fattakhova-Rohlfing, Martin Finsterbusch, Olivier Guillon	A New Energy-Saving Precursor Route for Synthesizing $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ & LiCoO_2 Mixed Cathode for Solid State Batteries	Präsentation	ICACC 2024	Jan. 2024