Schlussbericht zum Vorhaben

Entwicklung einer günstigen, sicheren, nachhaltigen und hochleistungsfähigen Na-basierten Batterie

- SuSaNa –

ACCUREC-Recycling GmbH

Förderkennzeichen: 03XP0507B

Berichtszeitraum

01.09.2022 – 28.02.2026

Autoren: David Anguera, Simon Bremer

ACCUREC
RECYCLING GMBH

SUSANA – Teil I (Kurzbericht)

Zusammenfassung des Vorhabens SUSANA

Das Vorhaben SUSANA zielte darauf ab, eine Recyclingstrategie für eine neuartige anodenfreie, natriumbasierte Festkörperbatterie zu entwickeln, deren Design von Beginn an auf geringen Einsatz kritischer Rohstoffe, hohe Sicherheit und gute Recyclingfähigkeit ausgelegt ist. Die Zelle nutzt eine Preußisch-Weiß-Kathode, Aluminium-Stromableiter, ein wasserlösliches Na-CMC-Bindemittel sowie PEO-basierte Festelektrolyte mit Natriumsalzen wie $NaPF_6$ oder NaFSI. Übergeordnetes Ziel war ein sicheres, technisch realisierbares und mit bestehender europäischer LIB-Recyclinginfrastruktur kompatibles End-of-Life-Konzept.

Wissenschaftlich und technisch knüpft das Projekt an etablierte LIB-Recyclingpfade (mechanische und thermische Deaktivierung, erste Direktrecyclingansätze, Elektrolytrückgewinnung) an, zeigte aber zugleich deren Grenzen für Na-Festkörperzellen. Der Wert der Metallfraktionen ist geringer, dafür treten hohe Risiken auf, etwa HF-Bildung aus $NaPF_6$ und HCN-Bildung beim thermischen Abbau von Preußisch Weiß. Als Leitlinien dienen Prinzipien des Green Engineering und der Green Chemistry, um inhärente Sicherheit, Prävention, Energieeffizienz und den weitgehenden Verzicht auf gefährliche Hilfsstoffe zu gewährleisten.

Zu Projektbeginn wurden Zellaufbau, Bill of Materials und sicherheitsrelevante Stoffeigenschaften systematisch analysiert, um Anforderungen an das EoL-Design abzuleiten. Anschließend wurden Recyclingtechnologien für Elektrolyte bewertet: Pyrolyse, Lösungsmittelextraktion, überkritische Fluide und Vakuumdestillation. Auf Basis thermischer Versuche mit EC/DEC-Gemischen und verschiedenen Natriumleitsalzen sowie GC-MS-Analysen wurde ein Niederdruck-/ Vakuumdestillationsprozess ausgearbeitet, bei dem Zellen in einer evakuierten, moderat beheizten Kammer geöffnet und die Lösungsmittel unter 100 °C kondensiert zurückgewonnen werden. So konnten saubere Carbonatgemische mit begrenztem Wassergehalt gewonnen werden, die als Sekundärrohstoffe nutzbar sind.

Parallel wurde die Recyclingfähigkeit der polymerelektrolytischen Materialien untersucht, insbesondere von PEO als Festelektrolyt. Mechanische Vorbehandlung erwies sich als energieeffizient, führt aber zu organischen Restverunreinigungen in den Fraktionen; thermische Vorbehandlung benötigt zwar mehr Energie, baut Polymere jedoch vollständig ab und verhindert Kreuzkontamination. Für PEO wurden kontrollierte Depolymerisation unter Stickstoff sowie lösungsmittelbasierte Pfade betrachtet. Aufgrund von Toxizität und Kreislaufführung organischer Lösungsmittel wurde Wasser als bevorzugtes Medium identifiziert.

Mit der Bereitstellung realer SUSANA-Prototypzellen wurde die Gesamtstrategie experimentell validiert. Pyrolyseversuche bei 500 °C in Kombination mit TGA-Analysen zeigten, dass Preußisch

Weiß bereits ab etwa 220 °C unter Bildung von HCN und weiteren cyanidischen Verbindungen abbaut. Damit wurde ein rein thermischer Recyclingpfad aus Sicherheits- und Effizienzgründen ausgeschlossen und die Entwicklung einer nasschemischen Trennroute forciert.

Der zentrale Prozessschritt ist ein Nassschredderverfahren. Konventionelles trockenes Schreddern wurde verworfen, um HF-Bildung aus $NaPF_6$ in Gegenwart von Luftfeuchtigkeit zu vermeiden. Die Zellen werden in einem wässrig-alkalischen Medium zerkleinert, wobei NaOH entstehende Säuren neutralisiert und gefährliche Nebenprodukte unterdrückt. Aufgrund der Wasserlöslichkeit des Na-CMC-Binders wird während des Schredderprozesses insitu die Delaminierung und Trennung des Kathodenmaterials bei 20–30 °C ermöglicht, ohne auf organische Lösungsmittel oder eine Hochtemperaturbehandlung zurückgreifen zu müssen. Das Bindemittel wurde innerhalb von 20–30 Minuten vollständig entfernt, so dass Kathodenpulver, Stromableiter und Polymerfraktionen sauber getrennt werden konnten

Im Wasch- und Sortierabschnitt wurde insbesondere der Einfluss des pH-Werts untersucht. Bei pH 3 und pH 9 ergaben sich ähnliche Rückgewinnungsraten für Grobfraktion und Kathodenpulver, bei klar geringerer Eisenkonzentration in der Lösung bei pH 3 und damit geringerer Auflösung von Preußisch Weiß. Aus den einlagig beschichteten Prototypzellen konnte mit diesem Ansatz eine Recyclingeffizienz von 73,8 % erreicht werden. Der vergleichsweise niedrige Wert ist auf die Prototyparchitektur zurückzuführen. FTIR- und XRD-Analysen bestätigten die weitgehende Erhaltung der Kristallstruktur bei nur geringen Verunreinigungen durch Binderreste und Oxid- bzw. Hydroxidbildung.

Auf dieser Basis wurde eine integrierte Recyclingkette für die SUSANA-Batterie definiert, die Entladung, vorgelagerte Lösungsmittelrückgewinnung per Vakuumdestillation, Nassschreddern mit NaOH-haltigem Wasser, Fest-/Flüssig-Trennung, Behandlung der Polymerfraktionen und Rückführung des Kathodenmaterials in den Regenerationsprozesse kombiniert. Die Strategie erfüllt die wesentlichen Green-Engineering- und Green-Chemistry-Prinzipien: gefährliche Reaktionen (HCN, HF) werden vermieden oder kontrolliert, energieintensive Hochtemperaturprozesse durch milde wässrige Schritte ersetzt und der Bedarf an zusätzlichen Gefahrstoffen minimiert. Damit wird gezeigt, dass Na-Festkörperbatterien so gestaltet und behandelt werden können, dass sie sich in bestehende europäische Recyclingstrukturen integrieren lassen.

Das Projekt beruhte auf enger Kooperation zwischen Industrie und Forschung. ACCUREC entwickelte und validierte Lösungsmittelrückgewinnung, Vakuumdestillation (für kommerzielle Zellen) und Nassschredderprozess. ALTRIS stellte das Preußisch-Weiß-Kathodenmaterial bereit und erarbeitete Regenerationsrouten für das recycelte Aktivmaterial. Die Universität Uppsala charakterisierte die zurückgewonnenen Pulver mittels XRD und unterstützte so die Bewertung der Materialqualität. Insgesamt verdeutlicht SUSANA, dass nur durch die Verzahnung von Zellchemie, Materialentwicklung, Sicherheitsanalyse und Recyclingdesign eine belastbare Kreislaufführung neuartiger Natrium-Festkörperbatterien erreicht werden kann.

SUSANA – Teil II

Ausführliche Zusammenfassung des Vorhabens SUSANA

Batterie

Die SUSANA-Zelle ist eine anodenfreie, natriumbasierte Festkörperbatterie mit geringem Gehalt an kritischen Rohstoffen, die sich auf Kathodenmaterialien aus Preußisch Weiß konzentriert. Darüber hinaus werden Sicherheitsziele durch den Einsatz von nicht entflammbaren flüssigen oder Polymer-/Gel-Elektrolyten mit erhöhter Sicherheit adressiert. In der anodenfreien Natriumbatterie ist kein Natriummetall als Bulkanode vorhanden; stattdessen wird Na während des Zyklisierens direkt auf dem Stromableiter abgeschieden und abgelöst. Die Kathode, Preußisch Weiß, wird durch patentierte und kostengünstige Methoden von Altris synthetisiert. Die ausgewählten Elektrolyte sind so konzipiert, dass sie intrinsisch nicht entflammbar sind und das Dendritenwachstum sowohl in flüssiger als auch in Polymer-/Gelform unterdrücken. Die gesamte Zelle ist auf einem Rahmen aus unkritischen Rohstoffen aufgebaut und auf Recyclingfähigkeit ausgelegt. Die Zellkomponenten wurden in der Bill-of-materials erfasst (Tabelle 1).

TABELLE 1. BILL OF MATERIALS

	Komponente	Zusammenfassung
Kathode	Stromableiter	Aluminiumfolie
	Aktivmaterial	Preußisch weiß
	Binder	Na-CMC
	Additiv	Ruß
Anode	Stromableiter	Aluminiumfolie
	Aktivmaterial*	Natrium
Elektrolyt und Separator	Polymer Material	PEO
	Additiv	Modifiziertes Ton
	Elektrolyt	$NaPF_6$/NaFSI
	Lösungsmittel	EC/DEC/DME

* nur wenn die Batterie geladen ist

Die Kathode verwendet ein wasserlösliches Bindemittel (Natriumcarboxymethylcellulose), das eine wesentliche Rolle bei der Gestaltung der Recyclingsstrategie spielt und die Rückgewinnungsraten und -kosten im Rahmen umweltfreundlicherer Ansätze verbessert. Die Anwesenheit von Natriummetall in EOL-Batterien bleibt eine Unsicherheit und erfordert das Entladen, um ein sicheres Recycling durchzuführen. Abschließend umfasste die Lösungsmittelforschung im SUSANA-Projekt den Einsatz von EC und DEC, die ebenfalls für die Recyclingsstrategie berücksichtigt wurden.

Herausforderungen für End-of-Life

Die zentrale technische Herausforderung der SUSANA-Batterie besteht darin, eine hohe Trennung der Zellkomponenten zu erreichen, ohne in einen kostenintensiven Prozess zu münden. Gleichzeitig muss die Sicherheit nicht nur in Bezug auf den Ladezustand der EOL-Batterie berücksichtigt werden, sondern auch bei der nachgelagerten Verarbeitung der Kathodenpulver, da Preußisch Weiß bei unsachgemäßer Verarbeitung zur Bildung von Cyanidverbindungen führen kann.

Im Gegensatz zu Lithium-Ionen-Batterien (LIBs) ist der Wert der Komponenten sehr gering, wenn man Lithium mit Natrium und den Wertmetallen in Nickel-Mangan-Kobalt-Oxid-basierten Kathoden vergleicht. Andererseits vereinfacht das Fehlen von Anodenmaterial die Schritte, die für die Recyclingsstrategie in Betracht gezogen wurden, erheblich.

Die Konzeption der Recyclingstrategie für die SUSANA-Batterie orientiert sich an verschiedenen Grundsätzen des Green Engineering (GEP) und der Grünen Chemie (GCP) als grundlegende Basis für eine nachhaltige und sichere Aufbereitung.

- **GEP1 Inhärent statt situationsbedingt**: Designer sollten sicherstellen, dass alle Material- und Energieeinsätze und -ausgaben so inhärent ungefährlich wie möglich sind, anstatt sich auf nachträglich hinzugefügte Sicherheitsmaßnahmen zu verlassen.
- **GEP2 Prävention statt Behandlung**: Es ist besser, Abfall zu vermeiden, als ihn nach seiner Entstehung zu behandeln oder zu beseitigen.
- **GEP11 Design für ein kommerzielles "Nachleben":** Produkte, Prozesse und Systeme sollten für eine nützliche Leistung in einem kommerziellen "Nachleben" ausgelegt sein und Wiederverwendung, Wiederaufbereitung oder Umwidmung nach der ersten Nutzungsphase ermöglichen.

- **GEP12 Erneuerbar statt erschöpfend**: Material- und Energieeinsätze sollten wann immer möglich erneuerbar statt erschöpfend sein.
- **GCP1 Prävention**: chemisches Äquivalent zu GEP2.
- **GCP2 Atomökonomie**: Synthesemethoden sollten so gestaltet werden, dass möglichst alle im Prozess verwendeten Materialien in das Endprodukt einfließen.
- **GCP5 Sicherere Lösungsmittel und Hilfsstoffe**: Der Einsatz von Hilfsstoffen (wie Lösungsmitteln oder Trennmitteln) sollte wo immer möglich überflüssig gemacht oder, wenn ihr Einsatz unvermeidlich ist, unbedenklich gestaltet werden.
- **GCP6 Design für Energieeffizienz**: Der Energiebedarf chemischer Prozesse sollte hinsichtlich seiner Umwelt- und Wirtschaftsauswirkungen anerkannt und minimiert werden, idealerweise bei Umgebungstemperatur und -druck.
- **GCP12 Inhärent sicherere Chemie zur Unfallverhütung**: Die in einem chemischen Prozess verwendeten Stoffe und deren Form sollten so gewählt werden, dass das Potenzial für chemische Unfälle – einschließlich Freisetzungen, Explosionen und Brände - minimiert wird.

Konventionelle Verarbeitung von EoL-Batterien (LIB)

Verbrauchte Batterien gelten in europäischen Union überwiegend als gefährlicher Abfall und müssen unter vorgegebenen Rahmenbedingungen verarbeitet werden, um die Betriebs- und Umweltsicherheit zu gewährleisten. Die meisten in Europa installierten Prozesse für das Batterierecycling konzentrieren sich auf eine erste Deaktivierungsstufe, nach der die weitere Verarbeitung zur Rückgewinnung kritischer Rohstoffe unter sicheren Bedingungen erfolgen kann. Heutzutage werden die meisten wiederaufladbaren Batterien (LIBs) durch mechanische oder thermische Prozesse deaktiviert.

Die mechanische Deaktivierung umfasst alle physikalischen Prozesse des Schredderns unter verschiedenen Atmosphärenzusammensetzungen, gefolgt von einer Delaminierung zur Freisetzung von Kathoden- und Anodenmaterial sowie einem abschließenden Siebschritt, um die Grobfraktion (Stromableiter, Separator, Gehäuse usw.) von der Feinfraktion zu trennen, die auch als Schwarzmasse bezeichnet wird (und die CRM-reiche Kathode sowie die Graphitanoden enthält). Dennoch gibt es immer einen gemeinsamen Schritt, nämlich die Deaktivierung. Diese Route erfordert eine vollständige Entladung der Batteriezellen, da jede Restladung während des Schredderns als Zündquelle wirken kann – resultierend aus einem Kurzschluss –, was bei Kontakt mit den freigesetzten organischen Lösungsmitteln zu erheblicher Brand- bzw. Explosionsgefahr führt. Eine alternative Route ist die thermische Deaktivierung, bei der die Batterien in einen Ofen eingespeist werden, der unter moderaten Temperaturen betrieben wird, um die gesamte Polymer- und organische Fraktion zu entfernen. Dies beinhaltet den Bindemittelabbau, der die weitere Freisetzung des organikfreien Aktivmaterials erleichtert. Nach dem Sieben besteht die Grobfraktion hauptsächlich aus dem Stromableiter und dem Gehäuse.

Derzeit gewinnen Direktrecyclingansätze in der Forschung und Entwicklung zunehmend an Bedeutung, da sie als potenzieller Weg zur direkten Rückgewinnung von Kathoden- und Anodenmaterial aus Kathoden mit geringem Wert wie LFP hervorgehoben werden. Die größte Herausforderung besteht in der großen Vielfalt an herstellerspezifischen Formulierungen für eine einzelne Kathodenchemie, die derzeit Prozesse mit geringer Robustheit liefert. Daher eignen sich die Lösungen besser für Produktionsausschuss.

Diese Überlegung ist entscheidend, um die Recyclingkapazitäten und -infrastruktur Europas zu verstehen und eine flexible Recyclingsstrategie zu entwickeln, die sich an LIB-Prozesse und die bestehende Infrastruktur anpassen kann.

Lösungsmittel Rückgewinnung

Der Stand der Technik beim Recyclingprozess zur Behandlung von Elektrolyten aus verbrauchten Lithium-Ionen-Batterien (LIBs) lässt sich in vier verschiedene Ansätze unterteilen, die in Abbildung 1 dargestellt sind.

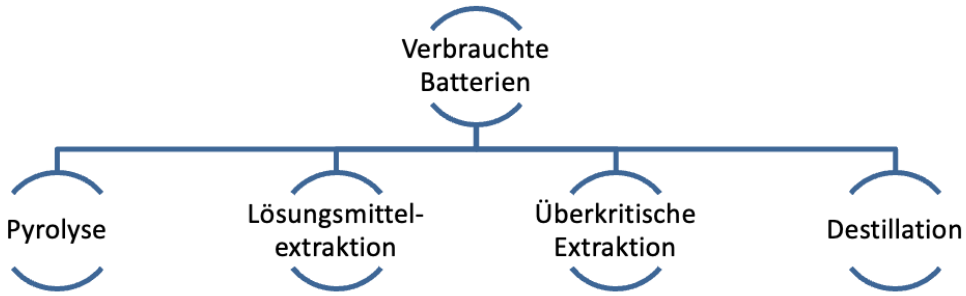


ABBILDUNG 1. RECYCLING PROCESSES FOR THE ELECTROLYTES OF SPENT LIBS. (ZHIYUAN, ET AL., 2024)

Pyrolyse

Die thermische Deaktivierung als robuster Erstbehandlungsschritt besitzt eine bereits hohe Marktreife. Es handelt sich um einen vielversprechenden Prozess zur Rückgewinnung von Zersetzungsprodukten aufgrund der hohen Temperaturen unter Inertgasatmosphäre. In diesem Schritt zersetzen sich die Lösungsmittel zu niedermolekularen Produkten, während gleichzeitig schädliche und fluorhaltige Substanzen in weniger schädliche und leichter handhabbare Produkte umgewandelt werden. Herausfordernd ist die hohe Anzahl an Verunreinigungen und die Vielfalt der Zersetzungsprodukte. Diese müssen sorgfältig durch Vakuumdestillation getrennt oder die Temperatur wird gezielt eingestellt, um Synthesegas (H_2 und CO) als Ausgangsmaterial für eine Vielzahl chemischer Reaktionen zu erzeugen.

Die Pyrolyse ist ein Prozess mit hoher Verarbeitungskapazität, bei dem die Produkte nicht direkt recycelt werden können, aber als Ausgangsmaterial zur Herstellung einer Vielzahl organischer Produkte dienen können.

Lösungsmittelextraktion

Die Lösungsmittelextraktion wird durch die Mischbarkeit von Elektrolyten in maßgeschneiderten organischen Lösungsmitteln genutzt. Anschließend werden die unterschiedlichen Siedepunkte für die Destillation zur Trennung der Substanzen verwendet. Die in der Literatur beschriebenen Extraktionsmethoden konzentrieren sich hauptsächlich auf

Propylencarbonat (PC) und Ethylencarbonat (EC) mit einer Ausbeute von 90%. In diesem Fall können die Materialien direkt zurückgewonnen werden und erfordern ein aufwändiges Reinigungsverfahren, um die Verunreinigungen zu reduzieren. Diese Methode wird nur im Labormaßstab angewendet und leidet unter Verunreinigungen sowie dem steigenden Verbrauch organischer Lösungsmittel. Es handelt sich um einen kostenintensiven Ansatz, der bisher keine nennenswerte Produktion von Elektrolyten in Batteriequalität gezeigt hat. (Zhiyuan et al., 2024)

Überkritische Fluide

Überkritische Fluide sind weithin für die Extraktion organischer Substanzen bekannt. Die Fluide besitzen einzigartige physikalische und chemische Eigenschaften (Knox, 2005). Es ist einfacher, dieses Fluid in eine feste Matrix einzubringen, und die Löslichkeit wird erhöht. Um diesen physikalischen Zustand zu erreichen, müssen Druck und Temperatur sorgfältig eingestellt werden, was einen komplexen Prozess mit umfangreichem Regelungsbedarf ergibt. (Grützke et al., 2014).

Das überkritische CO_2 steht weiterhin im hohen Interesse, da es keine zusätzlichen Verunreinigungen in die Elektrolyte einbringt. Dennoch ist die Verschmutzung der rückgewonnenen Elektrolyte für den Einsatz in neuen Batterien zu hoch, und weitere Reinigungsschritte sind erforderlich, um Materialien in Batteriequalität zu erreichen. Diese Verunreinigungen führen zur Alterung und Bildung einer SEI während der Lebensdauer einer Batterie (Grützke et al., 2014). Die Investitionen in Ausrüstung, Prozesstechnologie und Sicherheitsmaßnahmen stehen in keinem sinnvollen Verhältnis zum Wert des technischen Produkts oder auch der Elektrolyte in Batteriequalität.

Vakuumdestillation

Dies ist eine vielversprechende Alternative zur Rückgewinnung von Elektrolyten. Sie nutzt eine Inertgasatmosphäre unter reduziertem Druck und moderater Temperatur (50–300 °C). Dadurch werden keine sekundären Verunreinigungen eingebracht und die Elektrolyte werden als gemischte Carbonate erhalten, die vom Hexafluorophosphat getrennt werden. ACCUREC hat einen eigenen Prozess vor der thermischen Deaktivierung entwickelt, der auf die Rückgewinnung von Lösungsmitteln aus den Zellen abzielt und Ergebnisse hoher Reinheit mit minimalen Verunreinigungen erzielt. Ein wesentlicher Nachteil ist der hohe Wassergehalt

von 0,2 Gew.-%. Wasseradsorptionsmaterialien können jedoch eingesetzt werden, um den Grenzwert für Lösungsmittel in Batteriequalität zu erreichen.

Für die SuSaNa-Batteriezelle wurde ein variables Gemisch aus Ethylencarbonat und Diethylencarbonat zusammen mit vier verschiedenen Leitsalzen untersucht: Natriumhexafluorophosphat ($NaPF_6$), Natriumbis(fluorsulfonyl)imid (NaFSI), Natriumbis(trifluormethansulfonyl)imid (NaTFSI) und Natriumtrifluormethansulfonat (NaOTf). Der Dampfdruck und der Siedepunkt dieser Lösungsmittel sind in **TABELLE 2** angegeben.

TABELLE 2. DAMPFDRUCK UND SIEDEPUNKTE DER VERWENDETEN LÖSUNGSMITTEL.

Lösungs-mittel	Dampfdruck	Siedepunkt 1bar	Siedepunkt 0,1bar	Siedepunkt 0,01bar	Siedepunkt 1mbar
Ethylencarbonate	<1,3 Pa	244 °C	170-175 °C	115-120 °C	70-75 °C
Diethylencarbonate	1440 Pa	125,8 °C	65-70 °C	20-25 °C	-

SuSaNa Elektrolytrückgewinnung

Der bei ACCUREC unter Niederdruck entwickelte thermische Prozess ist auf die Deaktivierung einer Lithiummetallanode fokussiert, die in Festkörperbatterien eingesetzt wird. ACC simuliert die thermische Verarbeitung, indem mehrere Gemische aus Lösungsmitteln und Elektrolytkomponenten der SUSANA-Batterie mittels GC-MS-Analyse behandelt werden. Die ersten Ergebnisse im vorangegangenen Berichtszeitraum zeigten ein hohes Potenzial für die Rückgewinnung des Lösungsmittels mit unterschiedlicher Verunreinigungsbildung je nach gewählten Elektrolytkomponenten – so führt beispielsweise EC:DEC (5:5 oder 8:2) mit NaTFSI als Elektrolyt zur Entstehung von CO_2, während die Verwendung von NaOTF zu Allenen als Zersetzungsprodukt führt. Weitere Datenverarbeitungen werden mit NaFSI und $NaPF_6$ als Elektrolyt unter Verwendung desselben Lösungsmittelgemisches durchgeführt. Die Chromatogramme (Abbildung 2) zeigen das Vorhandensein von mindestens 4 bis 9 verschiedenen Verbindungen, was auf eine deutliche Zersetzung des Lösungsmittels durch katalytische Reaktionen und die während der Tests angelegten Temperaturen von 300 °C hinweist.

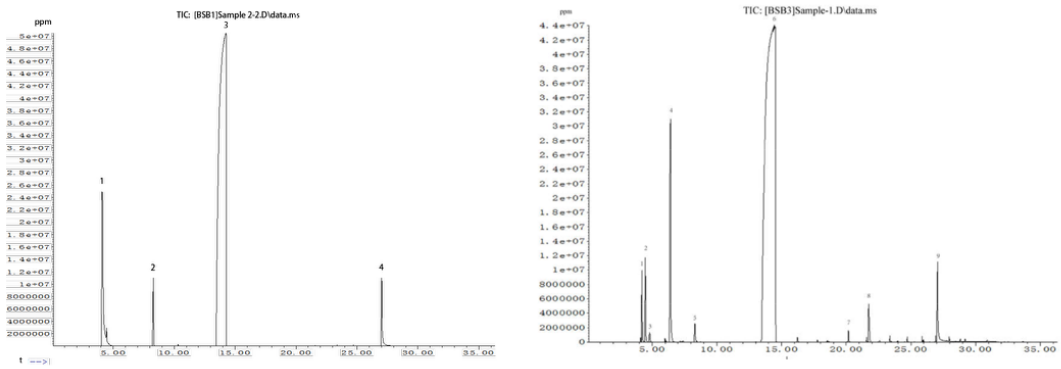


ABBILDUNG 2. GC-MS CHROMATOGRAM FÜR EC/DEC MISCHUNG MIT NAFSI (LINKS) UND NAPF6 (RECHTS).

Weitere Experimente werden durchgeführt, um die Verunreinigungen durch den Einsatz niedrigerer Temperaturen zu reduzieren, während gleichzeitig ein experimentelles Design entwickelt wird, das in die operativen Aktivitäten von ACC integriert werden kann. Mehrere Zellen mit hohem Lösungsmittelgehalt (hauptsächlich prismatische) werden gesammelt und entladen. Die Zellen werden in einer Vakuumkammer mit einer Durchstechvorrichtung platziert, um die Zelle zu öffnen, sobald der Druck unter 100 mbar gesenkt wird (in einem Bereich von 10 bis 60 mbar). Die Kammer wird sorgfältig auf 70 bis 80 °C erhitzt, um das Lösungsmittel zu destillieren und durch Kondensation aufzufangen. Das aufgefangene Lösungsmittel wird mittels GC-MS analysiert und zeigt eine Zusammensetzung von 48,0 % EMC und 52,0 % DEC. Die Vakuumdestillation vor dem Recycling der Batterien ermöglicht die Rückgewinnung eines reinen Lösungsmittelgemisches ohne Verunreinigungen unter milden Bedingungen.

Die in der Batterie eingesetzten Medien zum Ionentransport beruhen auf der Mischbarkeit von Elektrolyten mit spezifischen organischen Lösungsmitteln. Das resultierende Gemisch wird daher einer Destillation unterzogen wird, um einzelne Komponenten anhand ihrer unterschiedlichen Siedepunkte zu isolieren. Die in der wissenschaftlichen Literatur am häufigsten zitierten Extraktionsansätze zielen auf Propylencarbonat (PC) und Ethylencarbonat (EC) ab und erzielen Rückgewinnungsraten von bis zu 90%. Obwohl diese Lösungsmittel direkt aus dem Prozess rückgewonnen werden können, erfordern die zurückgewonnenen Materialien im Anschluss aufwändige Reinigungsschritte, um die Verunreinigungsgehalte auf ein akzeptables Niveau zu bringen. Eine wesentliche Einschränkung dieser Technik besteht darin, dass sie auf den Labormaßstab beschränkt bleibt, wo der wachsende Verbrauch organischer Lösungsmittel und der damit verbundene Reinigungsaufwand zu hohen Betriebskosten beitragen. Daher hat dieser Ansatz bislang keine Skalierbarkeit für die

industrielle Elektrolytproduktion demonstriert. Überkritische Fluide sind weithin für ihre Wirksamkeit bei der Extraktion organischer Verbindungen anerkannt, was auf ihre besonderen physikalisch-chemischen Eigenschaften zurückzuführen ist. Ein wesentlicher Vorteil ist ihre Fähigkeit, feste Matrizen leichter als konventionelle Flüssigkeiten zu durchdringen und gleichzeitig ein verbessertes Lösungsvermögen aufzuweisen. Das Erreichen des überkritischen Zustands erfordert jedoch eine präzise Regulierung von Druck und Temperatur, was den Gesamtprozess technisch anspruchsvoll und schwer zu kontrollieren macht. Trotz dieser Komplexität zieht die überkritische CO_2-Extraktion weiterhin erhebliches Forschungsinteresse auf sich, vor allem weil sie keine zusätzlichen Verunreinigungen in die rückgewonnenen Elektrolyte einbringt. Die erzielten Reinheitsgrade sind jedoch für den direkten Wiedereinsatz in neuen Batteriezellen unzureichend und erfordern eine weitere nachgelagerte Reinigung, um die Anforderungen an Batteriequalitätsmaterialien zu erfüllen. Die verbleibenden Verunreinigungen sind besonders problematisch, da sie die Zellalterung beschleunigen und die unerwünschte Bildung einer Festelektrolytgrenzfläche (SEI) über die Betriebslebensdauer der Batterie begünstigen. Letztendlich ist der Kapitalaufwand für die Spezialausrüstung, die Prozessinfrastruktur und die Sicherheitssysteme wirtschaftlich kaum zu rechtfertigen, wenn er dem relativ bescheidenen Marktwert der rückgewonnenen Elektrolyte in technischer oder auch Batteriequalität gegenübergestellt wird.

Im Gegensatz dazu zeigen die Lösungsmittelextraktion und die überkritische CO_2-Extraktion einen potenziell hohen Verbrauch an Reagenzien und Energie, verbunden mit hohen Betriebs- und Entsorgungskosten.

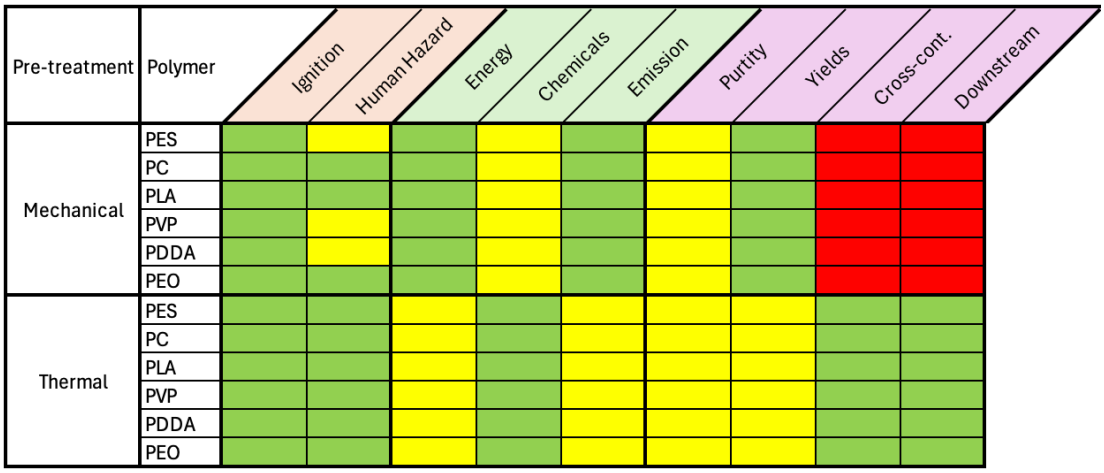
Im Falle des Elektrolyten ist die Situation komplexer als erwartet, da der Hintergrundelektrolyt unter Feuchtigkeitseinfluss zersetzt wird und die Zersetzungsprodukte weitere Abbaureaktionen des Lösungsmittels katalysieren können. Der Hauptansatz in diesem Fall besteht darin, den Einfluss der fluorierten Elektrolyte in den rückgewonnenen Lösungsmittelströmen zu minimieren.

Polymer recycling

Im Rahmen dieses Projekts werden mehrere Polymere für den Einsatz als Festelektrolyt in der NaIB getestet, darunter Polyethersulfon (PES), Polycarbonat (PC), Polymilchsäure (PLA), Polyvinylpyrrolidon (PVP), Poly(diallyldimethylammonium-bis(trifluormethansulfonyl)imid) (PDDA/TFSI) und Polyethylenoxid (PEO). Weitere Details und die Leistungsfähigkeit dieser Materialien werden in den Deliverables dieses Arbeitspakets

berichtet. Die Recyclingfähigkeit aller im Projekt getesteten Polymere wird in drei verschiedenen Bereichen bewertet: Sicherheit, Betrieb und Produkte, mit dem Ziel, eine Bewertung und den geeignetsten Prozess für das Recycling von Polymeren bereitzustellen (TABELLE 3). Die Tabelle zeigt positive oder keine Auswirkungen (grün), negative Auswirkungen (gelb) und kritische Risiken für die Recyclingfähigkeit (rot). Im Bereich Sicherheit werden die Auswirkungen des reinen Polymers bewertet, wobei Entzündung und Gesundheitsgefährdung die Hauptparameter darstellen. Keines der getesteten polymeren Materialien zeigt ein Entzündungspotenzial während der Vorbehandlung. Bei der Bewertung der Gesundheitsrisiken weisen PES, PVP und PDDA bestimmte Aspekte im Sicherheitsdatenblatt auf, die eine eingehendere Bewertung erfordern, um die Sicherheit der Bediener zu gewährleisten

TABELLE 3. AUSWIRKUNG DES POLYMERS UND DER VORBEHANDLUNG AUF DAS RECYCLING



Im Bereich des Prozessbetriebs sind der Energie- und Chemikalienverbrauch sowie die Emissionen der Vorbehandlung die relevanten Parameter. Im Allgemeinen ist der Energieverbrauch bei der mechanischen Aufbereitung deutlich geringer (25 kWh) als bei der thermischen. Die Trocknung des aktiven Pulvers zur Reduzierung des organischen Gesamtanteils in den Aktivmaterialien – in diesem Fall des Polymers – erhöht jedoch den Energieverbrauch bei der üblicherweise eingesetzten Vakuumdestillation erheblich. Der thermische Prozess weist zwar einen höheren Verbrauch auf (600 kWh), jedoch werden die Abgasprodukte in Energie umgewandelt, sodass die Pyrolyse im kontinuierlichen Betrieb energieneutral verläuft. Der Chemikalienverbrauch ist bei der mechanischen Aufbereitung höher, da unter Inertgasatmosphäre gearbeitet werden muss. Schließlich sind die Emissionen beim thermischen Prozess deutlich höher, was auf die Abgase und das CO_2 des eingesetzten elektrischen Stroms zurückzuführen ist. Der wichtigste Aspekt sind letztlich die gewonnenen

Fraktionen bzw. Produkte. Die Reinheit ist bei der mechanischen Behandlung akzeptabel, jedoch mit Spuren organischer Verbindungen wie PFAS und Lösungsmitteln. Beim thermischen Prozess sind die Auswirkungen auf Reinheit und Ausbeute des Polymers negativ, da dieses vollständig zersetzt wird. Dies stellt jedoch ein wesentliches Merkmal für die nachgelagerten Aktivitäten dar, die die Weiterverarbeitung der übrigen Materialien ermöglichen, da keine Kreuzkontamination auftritt. Im Gegensatz dazu verhindert die Anwesenheit von PFAS und anderen Stoffen in allen Fraktionen bei der mechanischen Aufbereitung eine weitere Verarbeitung dieser Materialien.

Recycling of PEO

PEO war das für den Festelektrolyten ausgewählte Polymermaterial. Das Material wurde mit oberflächenmodifiziertem Sepiolith-Ton mit Tocopherol gemischt, um das Additiv aus dem flüssigen Elektrolyten zu stabilisieren. Abgesehen von der Recyclingfähigkeitsstudie in Tabelle 3. ist es wichtig, alle Möglichkeiten für ein ordnungsgemäßes EOL-Management des verwendeten PEO zu untersuchen und einen maßgeschneiderten Prozess für die SUSANA-Batterie zu entwickeln. Basierend auf den zwei Hauptvorbehandlungen wurde daher das Recycling von PEO bewertet. Eine kontrollierte thermische Depolymerisierung wurde gemäß einer der zuvor genannten Strategien in Betracht gezogen. Diese Behandlung ermöglicht sicherlich die Wiederverwendung von PEO für die Energiegewinnung. Milde Pyrolysebedingungen unter Stickstoffatmosphäre ermöglichen den Abbau bei 350 °C unter Freisetzung von Ethylenformaldehyd, Acetaldehyd und mehreren Oligomeren sowie CO_2. Als Alternative wurde die Auflösung des PEO basierend auf der Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln in Betracht gezogen. Die Löslichkeit von PEO ist in der folgenden Reihenfolge für die gegebenen Lösungsmittel höher: THF > $CHCl_3$ > DMSO > Methanol > Wasser. Bei der Auflösung des PEO müssen jedoch die im Polymermatrix eingeschlossenen Verunreinigungen wie Diglyme, Leitsalz, TTE und der Sepiolith-Ton berücksichtigt werden. Dieses Material wird die Lösungsmittel verunreinigen und deren Wiederverwendung verhindern, was den Chemikalienverbrauch und die Kosten erhöht. Die hohe Toxizität der meisten vorgeschlagenen Lösungsmittel ist ebenfalls ein wichtiger Aspekt bei der Umsetzung des Prozesses. Die Sicherheitsüberwachung und die administrativen Anforderungen werden ein solches Projekt sehr anspruchsvoll und kompliziert machen. Auch die durch die Nicht-Wiederverwendung des Lösungsmittels entstehende Abfallmenge und deren Entsorgung

müssen berücksichtigt werden. Von allen zuvor genannten Optionen ist Wasser eines der am besten geeigneten Lösungsmittel. Darüber hinaus könnte seine Regenerierung ermöglichen.

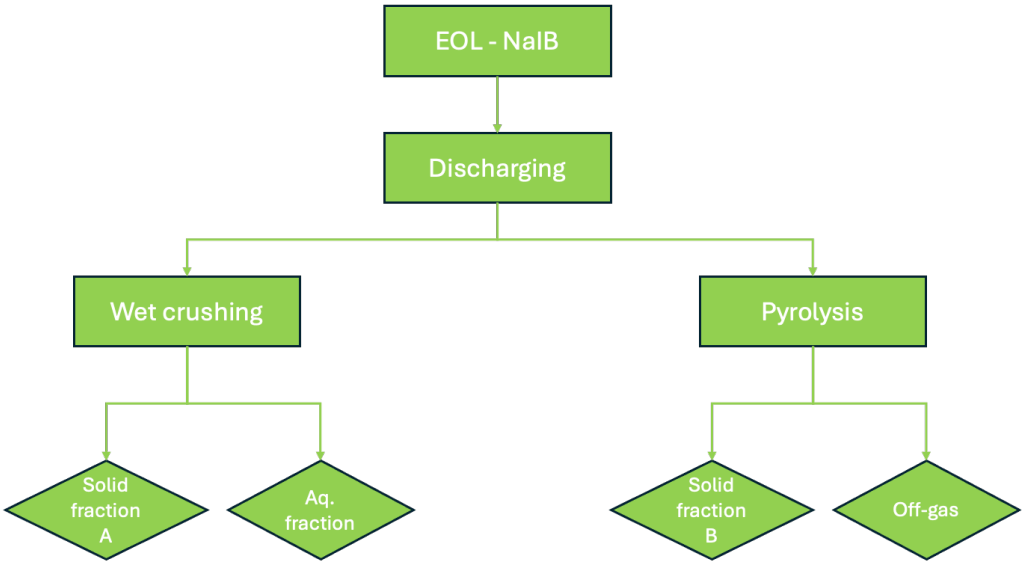


ABBILDUNG 3. ERSTES RECYCLING KONZEPT

Die Recyclingfähigkeit von PEO als Reinsubstanz wurde anhand von Löslichkeitsstudien und thermischen Prozessen sowie der Expertise von ACC beim Recycling von Batterien von EOL zu Li_2CO_3 und Aktivmaterial bewertet, woraufhin die erste Recyclingsstrategie entworfen wurde (Abbildung 3). Die EOL-Batterie muss unabhängig von der Vorbehandlung entladen werden. Im Gegensatz zu den kommerziellen LIBs mit flüssigem Elektrolyt ist das Anodenmaterial in diesem Fall ein Alkalimetall, das durch exotherme Reaktion und Wasserstoffentwicklung eine hohe Reaktivität mit Wasser aufweist. Beide Fälle könnten die Sicherheit des Prozesses gefährden. Sobald die Batterie entladen ist, werden zwei Routen ausgearbeitet. Die erste konzentriert sich auf ein Nasszerkleinern mit NaOH-Lösung. Die Zersetzung von $NaPF_6$ zu Fluorwasserstoff kann nicht vermieden werden. Daher sollte NaOH die erzeugte Säure neutralisieren und die Bildung von Cyanwasserstoff verhindern. Diese Route ist besonders interessant, da dieses Projekt große Fortschritte beim in dieser Zelle verwendeten Additiv gezeigt hat. Das Bindematerial für die Kathodenpulver ist Natriumcarboxymethylcellulose (Na-CMC), ein wasserlösliches Bindemittel, das die Rückgewinnung des Kathodenmaterials ermöglicht, ohne das Bindemittel bei hohen Temperaturen zersetzen zu müssen, was bei PVDF-Bindemittel in kommerziellen LIBs üblich ist. Nach dem Nasszerkleinern und der Filtration wird die feste Fraktion (feste Fraktion A) gesiebt, um die Grobfraktion zu trennen: Stromableiter (Aluminium) und Polymer vom Kathodenpulvermaterial. Letzteres wird wie in D4.3 berichtet aufbereitet und recycelt. Die

wässrige Lösung sollte einen Teil des flüssigen Elektrolyten, Na-CMC und Zersetzungsprodukte von $NaPF_6$ enthalten. Durch Destillations- oder Membranprozesse kann der organische Gehalt entfernt werden, wodurch der Rückstandsgehalt reduziert und die Wiederverwendung von Wasser erhöht wird. Das in dieser Route erzeugte Polymermaterial soll durch thermischen Abbau zur Energiegewinnung recycelt werden. Die zweite zu testende Strategie basiert auf einem robusteren Prozess, der die Schritte reduziert und bei dem das Material in der ersten Stufe pyrolysiert wird, um das PEO zu entfernen. Die Zersetzung von $NaPF_6$ und anderen fluorierten Verbindungen erzeugt jedoch HF und durch die Reaktion mit dem Kathodenmaterial Cyanwasserstoff. Aufgrund der hohen Pyrolysetemperatur werden die toxischen Gase jedoch im Abgas gesammelt und durch eine Waschlösung neutralisiert, um saubere und sichere Emissionen zu gewährleisten.

Übergeordnete Recyclingstrategie

Im vorangegangenen Berichtszeitraum sah die Recyclingsstrategie einen Entladeschritt vor, was aufgrund der potenziellen Gefahren beim Umgang mit Natriummetall während des Recyclingprozesses und der Unsicherheit hinsichtlich des endgültigen Layouts der Recyclingsstrategie empfohlen wurde. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse der vorangegangenen APs ist die Lösungsmittelrückgewinnung nun der erste Schritt der Recyclingaktivitäten. Die Entladung der verbrauchten Batterien ist nun obligatorisch, um unter sicheren Bedingungen arbeiten zu können. ACC erhält im April 2025 fünf Testzellen von Projektpartnern, die zur Validierung der Recyclingsstrategie verwendet werden (Abbildung 4).

ABBILDUNG 4. PYROLYSE DER SUSANA-BATTERIEN: CONTAINER (LINKS), PYROLYSEOFEN VON INNEN (MITTE) UND PYROLISIERTES MATERIAL (RECHTS)

Die Pyrolysetemperatur im Ofen erreicht 500 °C, um einen schnellen Abbau von Polyethylenoxid und anderen organischen Bestandteilen zu gewährleisten. Darüber hinaus ermöglicht die Einstellung dieser Verarbeitungstemperatur die Integration der thermischen Deaktivierung von Natrium-Ionen- zusammen mit Lithium-Ionen-Batterien. Die Ergebnisse

zeigen einen erheblichen Masseverlust während der Pyrolyse, der auf den Abbau des Kathodenmaterials Preußisch Weiß (PW) zurückzuführen ist (vgl. Abbildung 5).

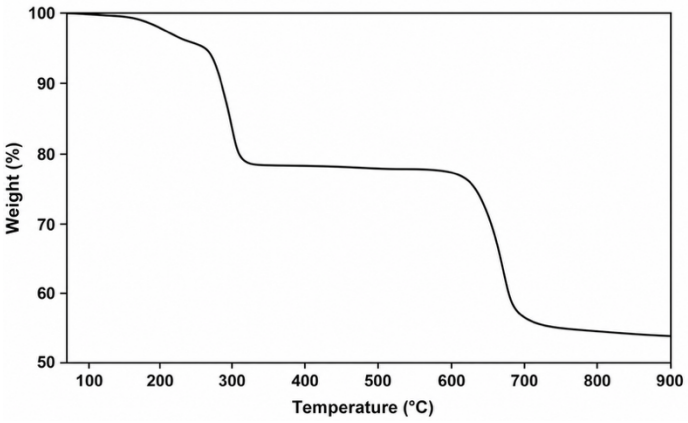


ABBILDUNG 5. TGA VON PREUßISCH WEIß

Die erste Gewichtsabnahme (Abbildung 5) von bis zu 95% ist auf den Verlust von Wasser und Hydroxiden zurückzuführen, die während der Synthese von PW entstehen. Darauf folgt der Abbau des Kathodenmaterials zu Cyanwasserstoff (HCN) und anderen cyanidbasierten Verbindungen, der bei 220 °C beginnt und einen Gewichtsverlust von 20% des Ausgangsgewichts darstellt. Ein weiterer Abbau tritt bei 500 °C auf, der auf H_2O, OH und HCN zurückgeführt wird.

Ein rein thermisch basierter Recyclingprozess ist für die SUSANA-Batterie nicht möglich, da der Abbau des Kathodenmaterials oberhalb von 220 °C zu HCN nicht nur die Sicherheit des Prozesses gefährdet, sondern auch erhebliche Auswirkungen auf die Gesamteffizienz des Recyclings hat. Als Alternative untersucht ACC einen Nassschredderprozess mit einem Teil der bereitgestellten Zellen, um die Rückgewinnungsraten zu bewerten, wie in Abbildung 6 links dargestellt:

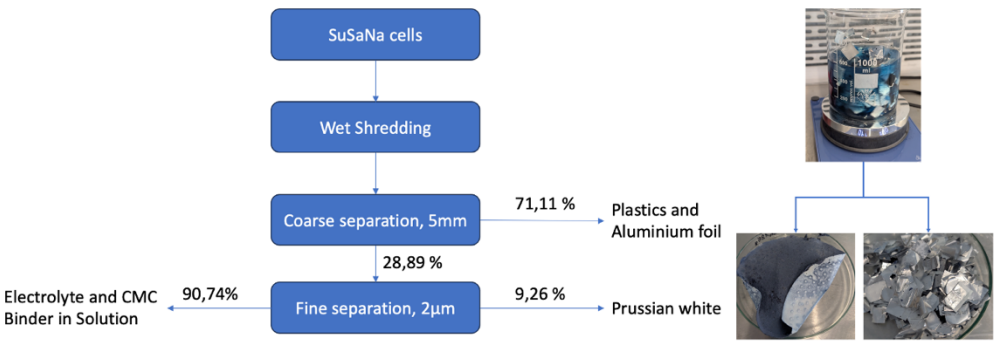


ABBILDUNG 6. SUSANA BATTERIERECYCLINGSTRATEGIE (LINKS) UND ZURÜCKGEWONNENE FRAKTIONEN (RECHTS)

Das konventionelle Schreddern wurde ausgeschlossen, da die Reaktionen des Hintergrundelektrolyten $NaPF_6$ mit Wasser (aus Luftfeuchtigkeit) zur Bildung von Fluorwasserstoff (HF) führen. Das Nassschreddern wurde als Maßnahme zur Vermeidung oder Minderung der HF-Bildung gewählt. Das für das Kathodenmaterial verwendete Bindemittel war Natriumcarboxymethylcellulose (Na-CMC), das in Wasser hoch löslich ist. Der Nassschredderprozess ermöglicht nicht nur die sichere Verarbeitung der verbrauchten SUSANA-Batterie, sondern auch eine kosteneffiziente Trennung der Kathode vom Stromableiter auf Basis der Bindemitteleigenschaften. Die geschredderten Batterien werden zusammen mit dem Prozesswasser bei Raumtemperatur bis zu 30 Minuten gemischt, wobei das Bindemittel vollständig entfernt wird. Eine Erhöhung der Temperatur auf 30 °C ermöglicht eine schnellere Trennung der Kathode vom Stromableiter innerhalb von 20 min. Höhere Temperaturen werden vermieden, da eine potenzielle Hydrolyse der abgetrennten Kathode in Lösung nicht ausgeschlossen werden kann. Anschließend liegt die Grobfraktion als wässrige Suspension vor, die filtriert wird, um das Kathodenpulver zu gewinnen (Abbildung 6, rechts).

Der Einfluss des pH-Werts wird während des Waschprozesses untersucht, um die Verluste an Kathodenmaterial und Stromableiter zu bewerten. Zwei verschiedene pH-Werte (3 und 9) werden getestet, um den minimalen Verlust an Kathodenmaterial durch Auflösung zu bestimmen. Die Ergebnisse (Tabelle 4) zeigen keinen wesentlichen Unterschied in der Rückgewinnungsrate von Aluminium und PW, jedoch eine gewisse Auflösung des Kathodenmaterials von 18 bzw. 2,8 mg/l Eisen bei pH 9 bzw. pH 3.

TABELLE 4. RÜCKGEWINNUNG UND KONZENTRATIONEN BEI VERSCHIEDENE PH

	pH 3	**pH 9**
Preußisch Weiß nach Filtration (Gew.-% bezogen auf das Ausgangsgewicht der Batterie)	2.6	2.8
Grobfraktion (Gew.-% bezogen auf das Ausgangsgewicht der Batterie)	71.1	70.1
Na in Lösung (mg/l)	138	390
Fe in Lösung (mg/l)	2.8	18

Mit einer Recyclingeffizienz von 73,8 % wird die regulatorisch geforderte Recyclingeffizienz für Natrium-Ionen-Batterien (50 %) klar übertroffen.

Das gesammelte Preußisch Weiß wird mittels ATIR analysiert (Abbildung 7 links). Der Peak bei 2060 cm^{-1} wird der Schwingung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff zugeordnet. Die Peaks bei 1660 und 980 cm^{-1} weisen auf das Vorhandensein von Verunreinigungen in der entnommenen Probe hin, die wahrscheinlich auf das ungelöste, an den Kathodenpartikeln adsorbierte Bindemittel (Na-CMC) zurückzuführen sind. Der Peak bei 470 cm^{-1} wird schließlich der Schwingung zwischen Eisen und Kohlenstoff im Komplex zugeordnet.

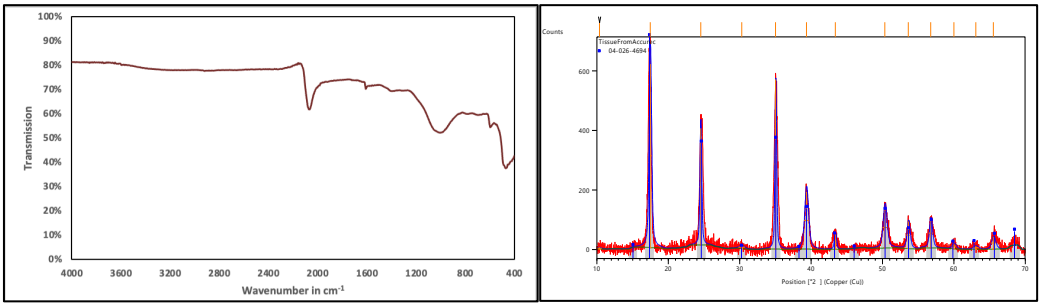


ABBILDUNG 7. FTIR AND XRD AUS RÜCKGEWONNENEN PULVERN

Die von der Universität Uppsala unterstützte XRD-Analyse (Abbildung 7 rechts) zeigt schwache Signale von Verunreinigungen, die auf Oberflächenreaktionen von Eisen zur Bildung von Oxiden oder Hydroxiden zurückzuführen sind, sowie geringe Rückstände in der Waschlösung, die nach dem Trocknungsschritt kristallisieren können, wie beispielsweise Aluminiumhydroxid – mit übereinstimmenden Peaks zum ursprünglichen PW-Material.

Die insgesamt etablierte Recyclingsstrategie für die SUSANA-Batterie wurde im Labormaßstab demonstriert und ist mit der bestehenden europäischen Recyclinginfrastruktur kompatibel. Darüber hinaus stimmen die Ergebnisse dieses Projekts mit den GEP- und GCP-Punkten überein, die zu Beginn des Dokuments definiert wurden, wie in Tabelle 5 detailliert dargestellt.

TABELLE 5. ERFÜLLUNG DER GRUNDSÄTZE DES GREEN ENGINEERING (GE) UND DER GREEN CHEMISTRY (GC).

	Prinzip	SUSANA
GEP1	Inhärent statt situationsbedingt	Es besteht keine direkte Kontrolle darüber, ob gefährliche Materialien in die Batterien eingebaut werden. Alle aus der Recyclingsstrategie resultierenden Outputs sind

		jedoch ungefährlich oder stellen bei der Verarbeitung und Handhabung keine wesentliche Gefährdung dar.
GEP2	Prävention statt Behandlung	ACCUREC hat seit Beginn des Projekts aktiv an der Entwurfsphase teilgenommen, indem das Unternehmen seine Expertise in Recyclingverfahren und die Auswirkungen der einzelnen Materialien oder Additive auf die Recyclingeffizienz eingebracht hat. Die Ergebnisse zeigen, dass die SUSANA-Batterie unter sicheren Bedingungen mit hoher Rückgewinnungseffizienz und minimaler Abfallerzeugung ordnungsgemäß verarbeitet werden kann.
GEP11	Design für ein kommerzielles „Nachleben"	Anwendungen für ein zweites Leben sind weiterhin optional, sofern der Gesundheitszustand (State-of-Health) der EOL-Batterien noch die Anforderungen für spezifische Einsatzbereiche erfüllt.
GEP12	Erneuerbar statt erschöpfend	Der entwickelte Prozess konzentriert sich auf eine Verarbeitung bei niedrigen Temperaturen zur Rückgewinnung des Lösungsmittels, und der weitere Abbau des verunreinigten PEO kann mit dem Energieüberschuss durchgeführt werden, der beim kommerziellen Prozess bei ACC erzeugt wird. Der Energiebedarf des Prozesses kann vollständig durch erneuerbare Quellen gedeckt werden.
GCP2	Atomökonomie	Die Recyclingsstrategie zielt auf eine effiziente Trennung des Aktivmaterials ab, das dem von ALTRIS entwickelten Regenerierungsprozess zugeführt wird. In keiner anderen Fraktion (Aluminium oder wässrige Lösung) wurde

		aktives Kathodenmaterial nachgewiesen, was darauf hindeutet, dass nahezu das gesamte Preußisch Weiß für weitere Anwendungen in neuen Batterien rückgewonnen wird.
GCP5	Sicherere Lösungsmittel und Hilfsstoffe	„Der Kern der Recyclingsstrategie liegt im Einsatz eines wasserlöslichen Bindemittels, das es ermöglicht, das Aktivmaterial unter milden Bedingungen ohne den Einsatz organischer Lösungsmittel abzutrennen.
GCP6	Design für Energieeffizienz	Die konventionelle Verarbeitung von LIB erfordert Temperaturen über 450 °C, um alle PFAS-basierten Bindemittel zu entfernen. Die aktuelle Recyclingsstrategie arbeitet bei Raumtemperatur (20 bis 30 °C), um den Energiebedarf drastisch zu reduzieren. Die Vakuumdestillation arbeitet bei Temperaturen unter 100 °C, was durch erneuerbare Energien oder durch die Nutzung von Energieüberschüssen aus der Verarbeitung verbrauchter LIBs unterstützt werden kann.
GCP12	Inhärent sicherere Chemie zur Unfallverhütung	Die EOL-Verfahren für die SUSANA-Batterie berücksichtigen die potenziellen Nebenreaktionen, die chemische Unfälle verursachen können, wie beispielsweise die Bildung von Cyanwasserstoff. Der Prozess ist darauf ausgelegt, die Bildung solcher Verbindungen um jeden Preis zu vermeiden und so eine sichere Abfallverarbeitung zu gewährleisten.