

Schlussbericht

Zuwendungsempfänger: Universität Münster MEET Batterieforschungszentrum Prof. Dr. Martin Winter Corrensstraße 46 48149 Münster	Förderkennzeichen: 16BZF312D
Vorhabenbezeichnung: „NMC-Direct“ – Aufbau eines Prototypens zur Direkterzeugung von umweltfreundlich (re)generiertem Kathodenaktivormaterial (Pre-CAM) aus Schwarzmasse	
Laufzeit des Vorhabens (= Berichtszeitraum): 01.01.2022 – 30.04.2025	

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Die Verantwortung für den Inhalt dieses Berichts liegt bei den Autoren

Verfasser:
Dr. Sascha Nowak
Prof. Prof. h.c. mult. Dr. Martin Winter

1. Aufzählung der wichtigsten wissenschaftlich-technischen Ergebnisse (im Vergleich zu den ursprünglichen Zielen), der erreichten Nutzungsergebnisse und gesammelten wesentlichen Erfahrungen. Ergriffene Maßnahmen zur vorhabenbezogenen Öffentlichkeitsarbeit und Ergebnisverbreitung.

Planung und Ablauf

AP1:

Die Partner werden gemeinsam zum Zeitpunkt des Starts des Projektes auf Basis des zu diesem Zeitpunkt bekannten Kenntnisstandes die Materialströme zu planen, den Versand des Materials festzulegen und die Zeiten zu definieren, welche zur Beschaffung von Vormaterialien (Zellen, Elektrolytmaterialien, generische Materialmischungen) nötig sind. Weiterhin werden Termine und Treffen fixiert. Das MEET wird hier vor allem die Mengen für die benötigten Arbeiten in AP3 definieren und den Zeitraum für die Bereitstellung von ausreichend Zellen aus recyceltem Material.

AP3:

Da die Pilotierung im Rahmen des Projektes verschoben wurde, wurde der Inhalt des AP3 auf die Charakterisierung der Schwarzmasse fokussiert. Dadurch konnten beim Partner entsprechende Anforderungen an die Pilotierung aufgestellt werden, welche in die finale Planung eingeflossen sind.

AP5:

Hier werden die Ergebnisse aus den vorherigen APs zusammengestellt, um eine Roadmap für eine Markteinführung zu erstellen. Dabei soll auch festgelegt werden, wer welche Aufgaben zur Erstellung des geplanten „Shops“ übernimmt.

Tabelle I: Darstellung der Arbeitspakete gemäß der Teilvorhabensbeschreibung, die seitens des MEET bearbeitet werden.

2022												
APs	Q1			Q2			Q3			Q4		
	E12-15	E1-11	HiWi	E12-15	E1-11	HiWi	E12-15	E1-11	HiWi	E12-15	E1-11	HiWi
AP 1:	3	0	0		0	0		0	0		0	0
AP 3:	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
UAP 3.3:	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
AP 5:	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2023												
APs	Q1			Q2			Q3			Q4		
	E12-15	E1-11	HiWi	E12-15	E1-11	HiWi	E12-15	E1-11	HiWi	E12-15	E1-11	HiWi
AP 1:		0	0		0	0		0	0		0	0
AP 3:	5	6	6	5	6	6	5	6	6	5	6	6
UAP 3.3:	5	6	6	5	6	6	5	6	6	5	6	6
AP 5:	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2024												
APs	Q1			Q2			Q3			Q4		
	E12-15	E1-11	HiWi	E12-15	E1-11	HiWi	E12-15	E1-11	HiWi	E12-15	E1-11	HiWi
AP 1:	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
AP 3:	5	6	6	5	6	6	0	0	0	0	0	0
UAP 3.3:	5	6	6	5	6	6	0	0	0	0	0	0
AP 5:	0	0	0	0	0	0	1	0	0	2	0	0

Eingehende Darstellung

AP1: Detaillierte Versuchsplanung und Festlegen der Versuchsparameter

Neben dem Kickoff Treffen gab es mehrere Treffen mit den Partnern, um die Materialströme zu planen, den Versand des Materials festzulegen und die Zeiten zu definieren, welche zur Planung der Analysen und Arbeiten in AP3 nötig sind. Es wurden gegen Ende des Jahres (2022) auch erste Proben verschickt, welche im Rahmen des AP3 untersucht werden sollen. Der ständige Austausch war auch mit Hinsicht der Verschiebungen beim Projektpartner sehr hilfreich und hat gerade für das AP3 die Schnittstellenversuche festgelegt.

AP3:

Ziele: AP3: Schnittstellenversuche (MEET)

Die Versuche in AP3 konzentrierten sich vor allem auf die Bestimmung der Schwarzmassen-Zusammensetzung. Zum einen stellte sich die Frage, wie viele Rohstoffe darin enthalten sind. Zur Bestimmung der elementaren Zusammensetzung wurden ICP-OES Messungen nach einem Mikrowellenaufschluss durchgeführt. Die exemplarischen Ergebnisse für die Wertemetalle Ni, Mn und Co sind in Abbildung 1 enthalten. Neben diesen Elementen wurden auch Lithium, Schwefel oder Phosphor nach Absprache quantifiziert. Neben diesen Punkten, sind allerdings die organischen Verunreinigungen für die weiteren Prozesse von entscheidender Bedeutung.

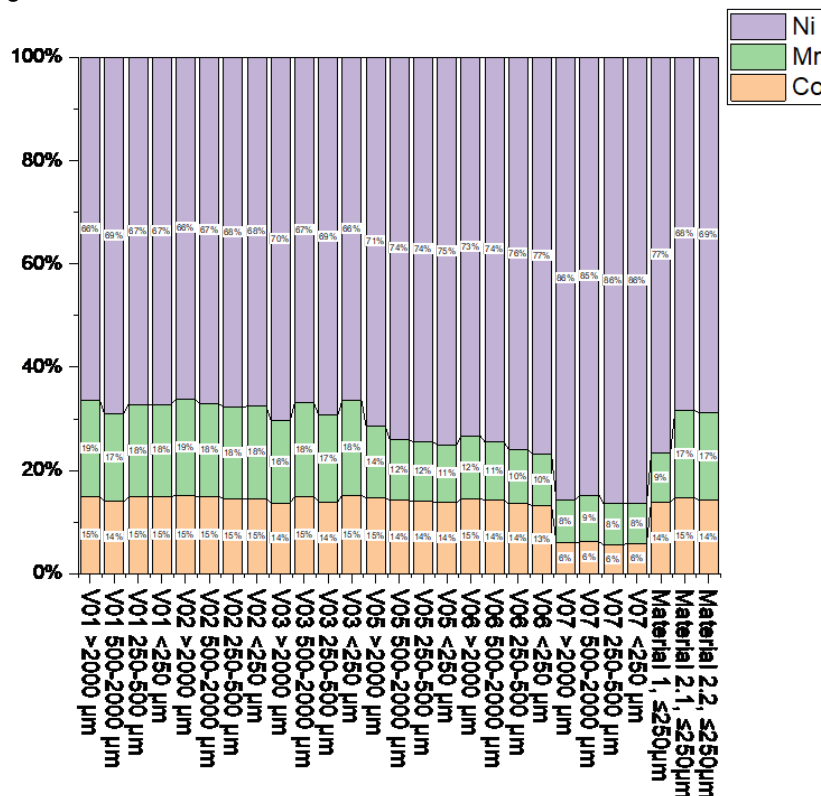


Abbildung I: Ergebnisse der elementaren Analyse der verschiedenen Schwarzmassen.

Hinsichtlich der Stoffe, welche aus dem Elektrolyten in der Schwarzmasse verbleiben können, gibt es folgende Fragestellungen, welchen im Rahmen des AP3 gemeinsam erarbeitet wurden.

- Die Identifikation, Quantifizierung und Einfluss der (Elektrolyt-) Verunreinigungen auf hydrometallurgischen Recycling Prozess,
- Die Entwicklung von routinemäßigen Analysemethoden sowie
- Die Reproduzierbare Probenvorbereitung, Analyse und Auswertung

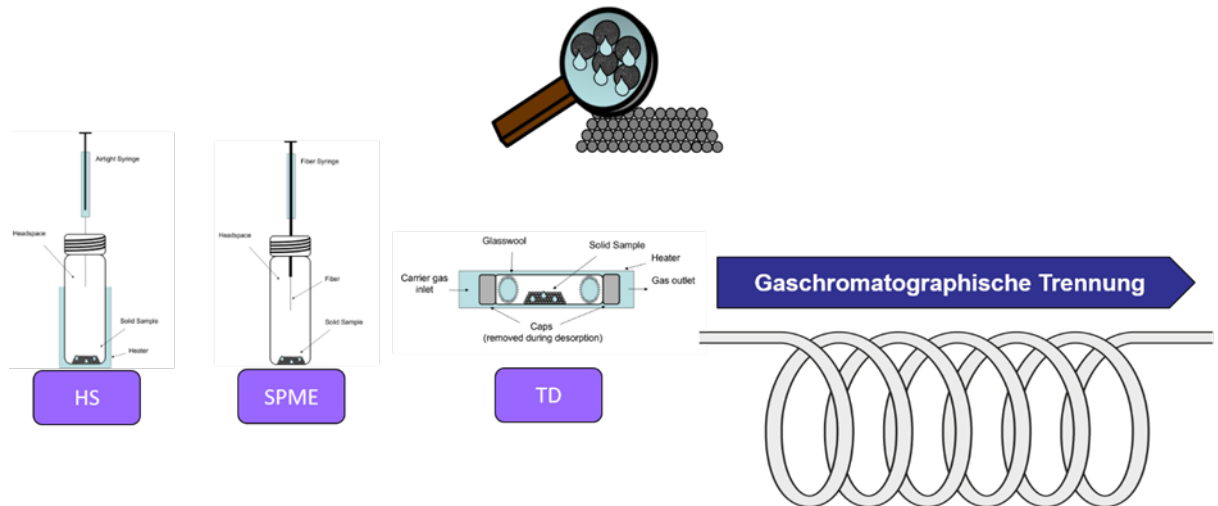


Abbildung II: Übersicht des Workflows zur Analyse der Restfeuchte in der Schwarzmasse.

Zur Bestimmung von flüchtigen Verunreinigungen der Schwarzmasse wurden vor allem die Entwicklung von gaschromatographischen Methoden vereinbart. Drei verschiedene Probeneintragsarten wurden dabei festgelegt (siehe Abbildung 2). Neben der Headspace Injektion, wurden auch Ansätze mit der Festphasenmikroextraktion als auch der Thermodesorption verfolgt.

Durch diese Herangehensweise konnte diverse Verbindungen in der Schwarzmasse identifiziert werden. Bei diesen Verbindungen handelt es sich um lineare und zyklische Carbonate, wobei die linearen Carbonate hier weniger vertreten waren. Weiterhin findet man Alterungsprodukte, aber auch thermische Zersetzungsprodukte.

Basierend auf den identifizierten Verbindungen, waren quantitative Untersuchungen der nächste Schritt. Ein Ansatz war die Flüssigextraktion der Schwarzmassen mit D₂O und weiterführende Untersuchungen mit NMR. Hier wurden nur Ethylenglykol und Ethylen Carbonat als Hauptverunreinigungen bestätigt. Weiterhin wurde eine Methode zur Quantifizierung von Elektrolytbestandteilen in Komponenten von Lithium-Ionen-Batterien für die Analyse der Schwarzmasse adaptiert. Da neben der Quantifizierung auch eine Identifizierung notwendig ist, wurde neben dem UV-Vis Detektor auch ein Massenspektrometer verwendet, wobei die Quantifizierung über UV-vis oder MS (Über internen ¹³C EC Standard) möglich ist. Dies ist in Abbildung 3 zu sehen.

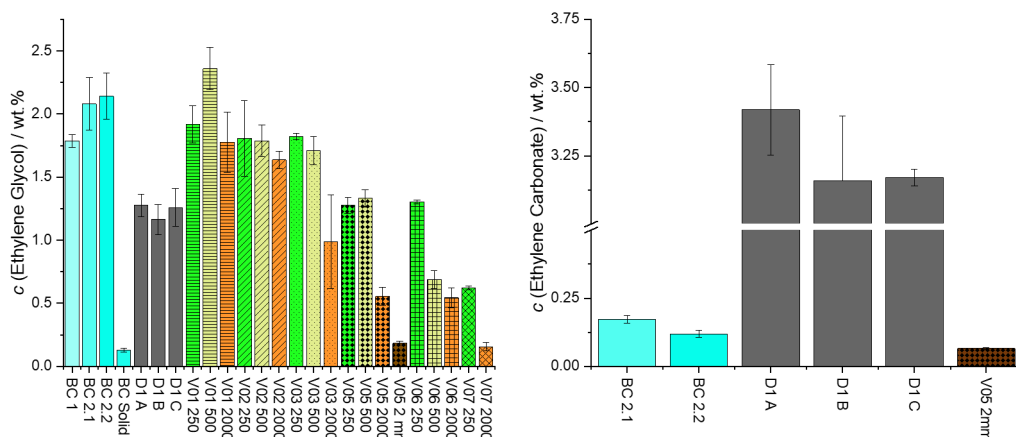


Abbildung III: Ergebnisse der quantitativen Analyse mittels der LC-MS Methode.

Weiterhin wurden verschiedene Extraktionsarten zur Probenvorbereitung der Schwarzmassen durchgeführt. Hierzu wurden Schüttel- und Soxhlet-Extraktionen mit verschiedenen Lösungsmitteln und Zeiten untersucht. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 4 und 5 zu sehen.

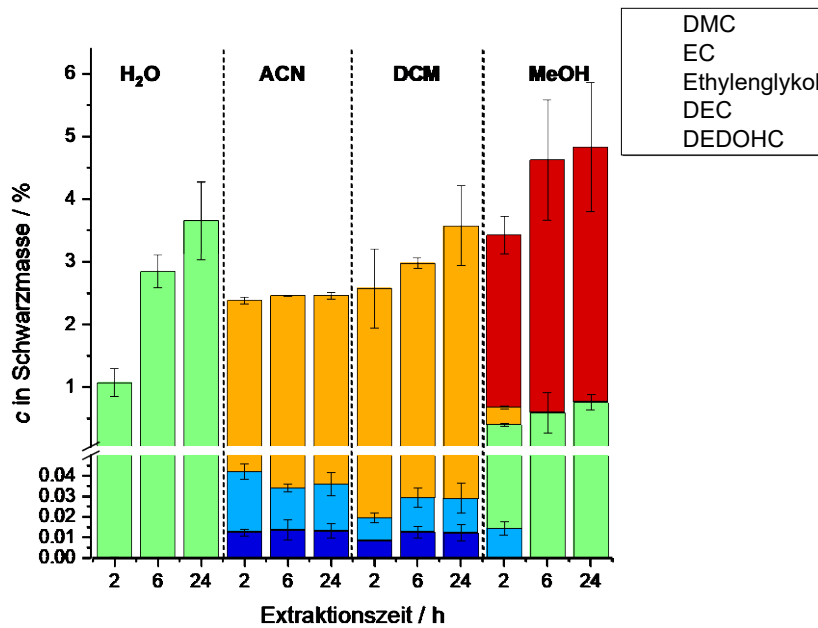


Abbildung IV: Vergleich der Extraktionsarten für die LC-MS Methode.

Bei den Versuchen mit Methanol und Wasser zeigten sich zwar gute Wiederfindungen, allerdings reagierten Bestandteile der Schwarze weiter zu Ethylenglykol und weiteren Abbauprodukten, was nicht erwünscht war. Bei der IC-CD Methode zeigte sich zudem eine Zunahme des Fluorids, sowie die Oxidierung des Schwefels zu Sulfat. DCM hingegen verdampfte zu leicht und sorgt für schlechte Vergleichbarkeit und erlaubt keine Analyse von Ionen. ACN mittels der Schüttelprobe zeigte reproduzierbare, verlässliche Werte für VOCs und Leitsalz. Darauf aufbauend konnte auch die Probenvorbereitung abgeschlossen werden.

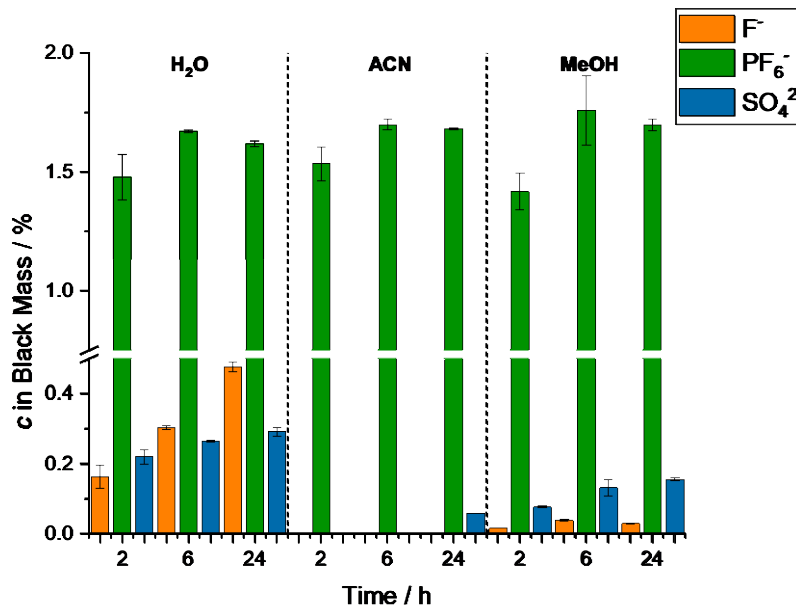


Abbildung V: Vergleich der Extraktionsarten für die IC-CD Analyse.

AP5:

Die Erkenntnisse aus dem AP3 sind hier in den Diskussionen mit den Partnern eingeflossen, um die geplante Roadmap für eine Markteinführung ständig zu aktualisieren.

2. Fortschreibung des Verwertungsplans:

- a. Erfindungen/Schutzrechtsanmeldungen und erteilte Schutzrechte, die vom ZE oder von am Vorhaben Beteiligten gemacht oder in Anspruch genommen wurden, sowie deren standortbezogene Verwertung (Lizenzen u. a.) und erkennbare weitere Verwertungsmöglichkeiten

Es wurden keine Erfindungen oder Schutzrechtsanmeldungen seitens des ZE in Anspruch genommen.

- b. Wirtschaftliche Erfolgsaussichten nach Projektende (mit Zeithorizont)

Aufgrund der intensivierten Entwicklungsaktivitäten in diesem, für die Universität Münster, relevanten Bereich kann akademischer Nachwuchs kurz- und mittelfristig in der Schwarzmassencharakterisierung sowie Recycling im Allgemeinen in Form von Vorlesungen, praktischen Arbeiten und berufsqualifizierenden Abschlüssen ausgebildet werden.

- c. Wissenschaftliche und/oder technische Erfolgsaussichten nach Projektende (mit Zeithorizont)

Das Netzwerk der Projektpartner hat sich nach sehr fruchtbaren Arbeiten innerhalb dieses Projektes über weitere gemeinsame Arbeiten geeinigt. Aktuell ist ein weiterer Antrag eingereicht. Weiterhin können die Ergebnisse direkt nach Projektende kurzfristig in die Lehre (wissenschaftliche Arbeiten) an der Universität Münster einfließen.

- d. Wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit für eine mögliche notwendige nächste Phase bzw. die nächsten innovatorischen Schritte zur erfolgreichen Umsetzung der Ergebnisse

Auch nach dem Ende der Projektlaufzeit sollen die gewonnen Erkenntnisse und erzielten Ergebnisse weiteren in die Lehr- und Forschungsaktivitäten an der Universität Münster einfließen. Dazu zählen mittelfristig zum einen Vorlesungen, aber auch kurzfristig Bachelor-, Master oder Doktorarbeiten. Langfristig möglich ist das Verfassen einer Norm, welche die Charakterisierung der Schwarzmasse als Ziel hat.

3. Haben Arbeiten zu keiner Lösung geführt?

Alle durchgeführten Arbeiten haben zu einer Lösung geführt.

4. Vergleich des abgeschlossenen Vorhabens mit der ursprünglichen (bzw. mit Zustimmung des ZG geänderten) Arbeits-, Zeit- und Ausgaben-/Kostenplanung.