Sachbericht zum Verwendungsnachweis

Teil 1 – Kurzbericht

Vorhabenbezeichnung: S²taR – Entwicklung von Recyclingprozessen für Feststoffbatterien	
Zuwendungsempfänger: TU Clausthal Institut für Aufbereitung, Recycling und Kreislaufwirtschaftssysteme (IFAD) Walther-Nernst-Straße 9, 38678 Clausthal-Zellerfeld	**Förderkennzeichen** 03XP0319C
Projektleiter Prof. Dr.-Ing. Bengi Yagmurlu	**Laufzeit** 01.01.2021 – 31.03.2024

1. Ursprüngliche Aufgabenstellung

Das Arbeitsziel des Instituts für Aufbereitung, Recycling und Kreislaufwirtschaftssysteme (IFAD) der TU Clausthal ist die Entwicklung eines robusten und gleichzeitig flexiblen metallurgischen Recyclingkonzepts für Lithium-Festkörperbatterien (engl. solid-state batteries, SSB). Um Stoff- und Materialkreisläufe zu schließen, ist die Entwicklung von Recyclingprozessen, die hochwertige Batteriematerialien zur Wiederverwertung produzieren, von hoher Bedeutung. Entscheidend für die Produktreinheit sind hierfür meist die metallurgischen Prozessschritte am Ende der Recyclingprozesskette. Um dieses Ziel zu erreichen, ist das IFAD in die folgenden Arbeitspakete (AP) eingebunden:

- Definition und Auswahl der Referenzsysteme (AP 1)
- Konzeptentwicklung und -validierung bestehender Recyclingprozesse für die Adaption auf SSB (AP 2)
- Entwicklung und Untersuchung metallurgischer Prozesse zur Rückgewinnung der Rohstoffe (AP 5)
- Bewertung der Kreislauffähigkeit der Materialien und Ableitung von Handlungsempfehlungen (AP 6)

Zentrale Aufgabe des Teilvorhabens ist die Untersuchung metallurgischer Prozesse (AP 5). Basierend auf der Bewertung der Transfermöglichkeit bestehender Recyclingtechnologien auf SSB im Allgemeinen (AP 1) und der ausgewählten Referenzsysteme im Speziellen (AP 2) wird ein Bewertungskatalog für die metallurgischen Prozesse abgeleitet und evaluiert. Darauf aufbauend werden hydrometallurgische Recyclingkonzepte für oxid- und polymerbasierte SSB im Labormaßstab untersucht. Alternativ zu bereits bestehenden Recyclingansätzen für konventionelle Lithium-Ionen-Batterien (LIB) mit Flüssigelektrolyt besteht die Möglichkeit, die Materialien selektiv zu lösen und zu trennen, um so eine direkte Regeneration oder Resynthese einzelner Materialien zu ermöglichen. Prozessbegleitend führt das IFAD die chemische Analyse und Charakterisierung der entstehenden Materialfraktionen durch. Abschließend werden

Handlungsempfehlungen abgeleitet, um aufzuzeigen wie eine nachhaltige Prozesskette für SSB und die Nachnutzung der zurückgewonnenen Sekundärrohstoffe gestaltet werden können (AP 6).

2. Ablauf des Vorhabens

Das Teilprojekt des IFAD ist zur Bearbeitung der Aufgabenstellung an insgesamt vier AP beteiligt. Die zeitliche Abfolge der einzelnen AP wird in der nachfolgenden Tabelle gezeigt. Unter Beteiligung des IFAD waren für die Projektlaufzeit die folgenden Meilensteine vorgesehen, welche erfolgreich erreicht wurden:

M1 Konzeptentwicklung zur Adaption an SSB (AP 2)

M2 Bewertungskatalog Aufbereitungstechnologien (AP 5)

M4 Demonstration der Recyclingfähigkeit von Festkörperbatterien im Labormaßstab (AP 5)

M5 Ableitung von Handlungsempfehlungen und Bewertung der Kreislauffähigkeit der Materialien (AP 6)

Nr.	Arbeitspaket	Jahr 1				Jahr 2				Jahr 3				Jahr 4		
		Q1	Q2	Q3	Q4	Q5	Q6	Q7	Q8	Q9	Q10	Q11	Q12	Q13	Q14	Q15
AP1	**Definition und Auswahl der Referenzsysteme**															
1.2	Transfermöglichkeiten															
AP2	**Konzeptentwicklung und Validierung**															
2.3	Wissensbasierte Bewertung der Recyclingfähigkeit															
2.4	Übertragbarkeit															
AP5	**Metallurgische Prozesse**															
5.1	Erarbeitung eines Bewertungskatalogs															
5.3	Experimentelle Untersuchung der metallurgischen Prozesse															
5.4	Chemische Analyse und Charakterisierung Materialfraktionen															
5.5	Life Cycle Inventory und Abschätzung Kreislaufpotential															
AP6	**Bewertung und Handlungsempfehlungen**															
6.3	Ableitung von Handlungsempfehlungen															

3. Wesentliche Ergebnisse

Das IFAD hat systematisch hydrometallurgische Recyclingprozesse für oxid- und polymerbasierte SSB im Labormaßstab untersucht. Die Untersuchungen umfassten dabei Produktionsausschüsse sowie mechanisch prozessierte SSB-Zellen. Durch das hydrometallurgische Recycling wurden erfolgreich Ausgangsmaterialien für die Resynthese von Kathodenaktivmaterialien und Festkörperelektrolyten zurückgewonnen. Basierend auf den gewonnenen Erkenntnissen, wurden Recyclingkonzepte abgeleitet, die für zukünftige Forschungsvorhaben sowie Stakeholder aus der Industrie und Politik von hoher Relevanz sind.

Sachbericht zum Verwendungsnachweis

Teil 2 – Eingehende Darstellung

Vorhabenbezeichnung: S²taR – Entwicklung von Recyclingprozessen für Feststoffbatterien	
Zuwendungsempfänger: TU Clausthal Institut für Aufbereitung, Recycling und Kreislaufwirtschaftssysteme (IFAD) Walther-Nernst-Straße 9, 38678 Clausthal-Zellerfeld	**Förderkennzeichen** 03XP0319C
Projektleiter Prof. Dr.-Ing. Bengi Yagmurlu	**Laufzeit** 01.01.2021 – 31.03.2024

1. Durchgeführte Arbeiten und erzielte Ergebnisse des Teilvorhabens

Nachfolgend werden die Ergebnisse der einzelnen Arbeitspakete (AP) vorgestellt.

AP 1: Definition und Auswahl der Referenzsysteme

<u>UAP 1.2 Transfermöglichkeiten</u>

Ziel von UAP 1.2 ist die Bewertung der Transfermöglichkeiten bestehender Recyclingtechnologien auf Lithium-Festkörperbatterien (engl. solid-state batteries, SSB) auf Grundlage des Stands von Wissenschaft und Technik. Insbesondere sollen die Eingangsstoffe und die zu erwartenden Ausgangsstoffströme der oxidischen und polymerbasierten Referenzsysteme von hydrometallurgischen Prozessen analysiert werden.

Das oxidische Referenzsystem steht als eines von zwei im Fokus der experimentellen Untersuchungen des IFAD. Dieses Referenzsystem wurde federführend vom Projektpartner Forschungszentrum Jülich definiert. Die Referenzzellen, die für dieses Projekt produziert werden, bestehen aus einem Nickel-Stromableiter auf der Anodenseite, einer Lithium-Metallanode, Lithium-Lanthan-Zirconiumoxid ($Li_7La_3Zr_2O_{12}$, LLZO) als Festelektrolytseparator, einer Mischkathode (Lithiumcobaltoxid, LCO, als Aktivmaterial und LLZO) und einem Aluminium-Stromableiter auf der Kathodenseite. Die Zusammensetzung der oxidischen Referenzzelle mit exemplarischen Schichtdicken wird in Abbildung 1 gezeigt.

Das polymerbasierte Referenzsystem ist das zweite System im Fokus der hydrometallurgischen Untersuchungen des IFAD. Dieses Referenzsystem wurde federführend vom Projektpartner Institut für Partikeltechnik (iPAT) der TU Braunschweig definiert. Die Referenzzellen, die für dieses Projekt produziert werden, bestehen aus einem Kupfer-Stromableiter auf der Anodenseite, einer Lithium-Metallanode, Polyethylenoxid (PEO) und Lithiumbis(trifluormethylsulfonyl)amid (LiTFSI) als Festelektrolytseparator, einer Mischkathode (Lithiumeisenphosphat, LFP, als Aktivmaterial, Festelektrolytmischung und C_{65}) und einem Aluminium-Stromableiter auf der Kathodenseite.

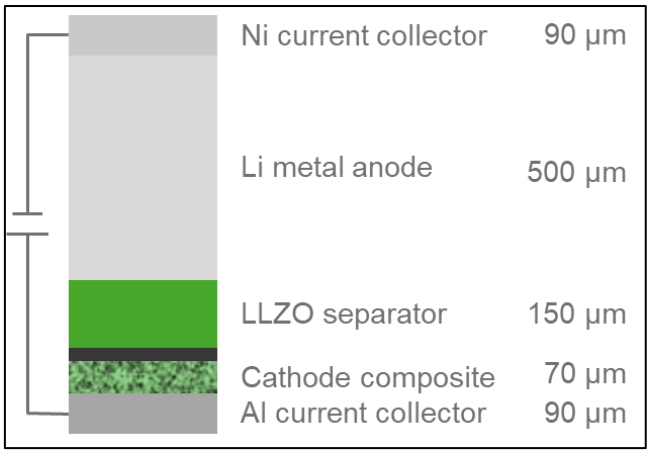

Abbildung 1: Schematische Darstellung der oxidischen Referenzzelle.

Die zu erwartenden Ausgangsströme ergeben sich basierend auf den Eingangsströmen der Referenzzellen. In der oxidischen Referenzzelle ist LCO als Aktivmaterial enthalten. Nach aktuellem Stand der Technik wird in hydrometallurgischen Prozessen im Wesentlichen Cobaltsulfat für die Resynthese recycelt, was auch im Fall des oxidischen Referenzsystems angestrebt werden sollte. In der polymerbasierten Referenzzelle ist LFP als Aktivmaterial enthalten. Hier ist der Stand der Technik weniger eindeutig etabliert als für LCO. Jedoch werden in hydrometallurgischen Recyclingprozessen am häufigsten eine Lithiumkomponente sowie Eisenphosphat zurückgewonnen.

Zum Start des Vorhabens besteht eine große Forschungslücke in Hinblick auf das SSB-Recycling. Für den polymerbasierten Festelektrolyten gibt es erste Ansätze von lösungsbasierten Prozessen zum direkten Recycling. Hinsichtlich des oxidischen Festelektrolyten stehen zwei denkbare Recyclingoptionen offen:

1. alle Elemente in Lösung überführen, trennen und die recycelten Materialien in eine geeignete Form für die Resynthese überführen oder
2. Lithium selektiv aus dem Festelektrolyt laugen und Lanthan-Zirconiumoxid gezielt relithiieren.

In beiden Referenzsystemen ist Lithium in der Anode, dem Festelektrolyten und dem Kathodenaktivmaterial (engl. cathode active material, CAM) enthalten. Lithium wird in Recyclingprozessen für konventionelle Lithium-Ionen-Batterien (LIB) mit Flüssigelektrolyt in verschiedenen Formen zurückgewonnen. Nach aktuellem Stand der Technik sind neben Lithiumcarbonat auch Lithiumhydroxid, Lithiumoxalat und Lithiumphosphat als Ausgangsstrom denkbar. Je nach Anforderungen der Resynthese und der entwickelten Recyclingkonzepte sind verschiedene Lithiumprodukte möglich.

In den Referenzzellen sind des Weiteren Aluminium, Kupfer und Nickel von den Stromableiterfolien, Tabs und den Pouchfolien enthalten. Es wird erwartet, dass Verunreinigungen dieser Stoffe nach der thermischen Behandlung und/oder dem mechanischen Recycling in den Eingangsstrom der Hydrometallurgie gelangen. Aluminium und Kupfer werden in hydrometallurgischen Recyclingprozessen für konventionelle LIB als Verunreinigung angesehen. Daher sollten diese Elemente soweit möglich mittels mechanischer Prozesse abgetrennt werden. Wenn sie gelaugt werden, können diese Verunreinigungen mit etablierten Prozessen wie Fällung oder Zementation aus der Laugelösung entfernt werden.

Wenn Nickel gelaugt wird, kann es ähnlich wie Cobalt als Nickelsulfat zurückgewonnen werden und für die Resynthese von nickelhaltigen CAM eingesetzt werden.

AP 2: Konzeptentwicklung und -validierung bestehender Recyclingprozesse für die Adaption auf SSB

UAP 2.3 Wissensbasierte Bewertung der Recyclingfähigkeit

Aufbauend auf den Transfermöglichkeiten (UAP 1.2) wird die Recyclingfähigkeit der definierten Referenzsysteme bewertet. Nachfolgend werden die wichtigsten Erkenntnisse für die oxidischen und polymerbasierten SSB dargestellt, die in enger Abstimmung mit den Projektpartnern iPAT und dem Institut für Metallurgie (IME) der RWTH Aachen erarbeitet wurden.

Für das hydrometallurgische Recycling entscheidend wird die Auswahl eines geeigneten Laugemittels und –verfahrens sein. Dies trifft v.a. auf das Kompositmaterial auf der Kathodenseite zu, das aus CAM und Festelektrolyt besteht. Das Kompositmaterial besitzt einen engen Materialverbund auf mikroskopischer Ebene und lässt sich sehr wahrscheinlich nicht durch mechanische Prozessschritte voneinander trennen. Hinzu kommt, dass kaum Kenntnisse über die hydrometallurgische Recyclingfähigkeit dieser Komposite vorliegen und erst im Laufe dieses Projektes erarbeitet werden müssen.

Auf die Lithium-Metallanode ist ein besonderer Fokus in hydrometallurgischen Prozessen zu richten, da metallisches Lithium exotherm in wässrigen Medien reagiert und Wasserstoff gebildet wird. Metallisches Lithium liegt jedoch nur vor, wenn die Batteriezellen zuvor nicht korrekt tiefenentladen wurden. Die Tiefenentladung ist i.d.R. der erste Teilschritt des Batterierecyclings nach aktuellem Stand der Technik. Daher sollte das metallische Lithium bei einem entsprechenden Sicherheitskonzept für das Recycling beherrschbar sein. Dennoch sollte für das Sicherheitskonzept ein alternatives Laugeverfahren entwickelt werden, das die Wasserstoffbildung unterdrückt.

UAP 2.4 Übertragbarkeit

In Rahmen von UAP 2.4 werden die gesammelten Kenntnisse aus den vorangegangenen UAP abschließend bewertet und in einem konkreten Arbeitsplan mit dem Ziel wiedergegebenen, die Realisierung des Gesamtvorhabens zu definieren und strukturieren. Dies erfolgt abhängig vom Zellsystem. In enger Abstimmung mit den Projektpartnern wurde das allgemeine Recyclingkonzept in Abbildung 2 entwickelt. Nachfolgend werden wichtige Erkenntnisse für die Übertragbarkeit der oxidischen und polymerbasierten SSB zusammengefasst.

Der Fokus des hydrometallurgischen Prozesses für oxidische SSB liegt am IFAD auf der Rührlaugung. Für LLZO liegen zu Projektstart keine experimentellen Kenntnisse zum Laugeverhalten vor. Daher sind im ersten Schritt Grundlagenuntersuchungen mit kalziniertem und gesinterten LLZO als Reinstoff notwendig. Dies umfasst zum einen die Laugung mit Schwefelsäure bei vergleichbaren Versuchsparametern wie der Laugung von Schwarzmasse und zum anderen ein Säurescreening mit weiteren anorganischen und organischen Säuren. Basierend auf diesen Ergebnissen wird ein dedizierter Aufreinigungsprozess entwickelt werden.

Für die polymerbasierten SSB soll im hydrometallurgischen Prozess untersucht werden, ob sich das Polymer in einem wässrigen oder organischen Lösemittel gezielt von den anderen

Komponenten in Lösung überführen lässt. So könnte LFP aus dem Komposit freigelegt und mittels Fest-Flüssig-Trennung abgetrennt werden. LFP kann im Anschluss einem direkten Recyclingprozess zugeführt werden.

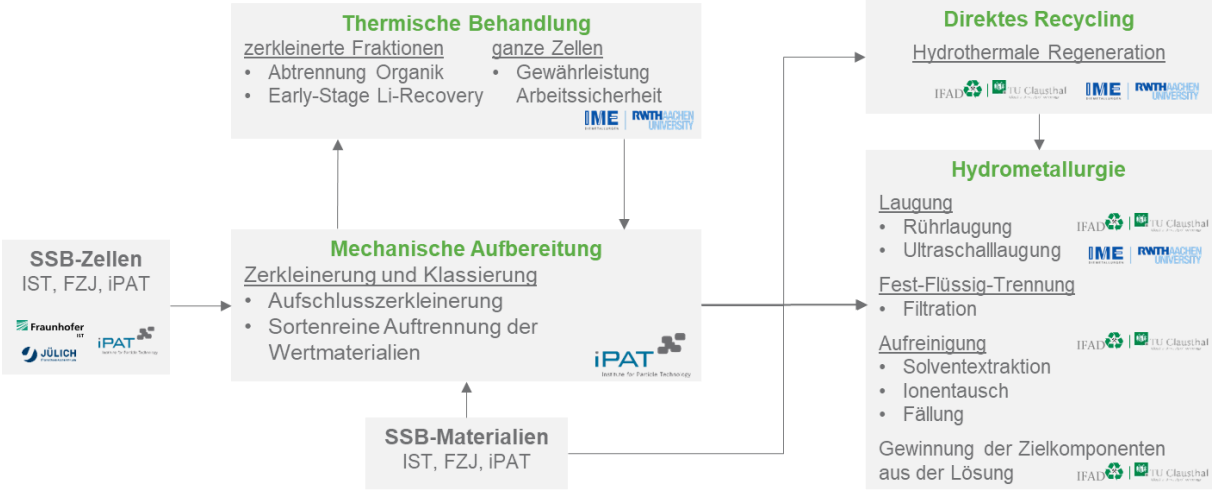

Abbildung 2: Schematische Darstellung des Recyclingkonzepts.

Im Allgemeinen gilt, dass für wässrige Prozesse die exotherme Reaktion des metallischen Lithiums in wässrigen Medien herausfordernd wird. Bei dieser Reaktion kann Wasserstoff freigesetzt werden. Daher soll im Projekt die Wasserstoffkonzentration bei der wässrigen Prozessierung gemessen werden, um ggf. ein geeignetes Sicherheitskonzept empfehlen zu können.

AP 5: Entwicklung und Untersuchung metallurgischer Prozesse zur Rückgewinnung der Rohstoffe

<u>UAP 5.1 Erarbeitung eines Bewertungskatalogs</u>

Die Erarbeitung eines Bewertungskatalogs für die einzelnen Festelektrolytklassen dient als Grundlage für die Prozessentwicklung (mechanisch, thermisch und hydrometallurgisch). In Abstimmung mit den Projektpartnern iPAT und IME wird je ein Bewertungskatalog für die einzelnen Referenzsysteme erstellt: oxidisch (IFAD), polymerbasiert (iPAT) und sulfidisch (IME). Die grundlegende Struktur wurde abgestimmt und vereinheitlicht. Folgende Informationen wurden in die Datenbank aufgenommen:

- Allgemeine Informationen (z.B. Stoff in Batteriedirektive berücksichtigt, Einstufung als kritischer Rohstoff, Preis)
- Sicherheitsinformationen (aus den Sicherheitsdatenblättern)
- Physikalische Eigenschaften (z.B. Dichte, magnetische und elektrische Eigenschaften, Härte, Elastizität)
- Chemische Eigenschaften (z.B. Reaktionen mit Sauerstoff/Wasserstoff/Wasser/ Säuren & Basen, Standardpotential)

Einen Ausschnitt aus der Datenbank für das Recycling von oxidischen SSB zeigt Abbildung 3.

Element	Compound	Formula	Class	Aqueous solubility in mass% Temperature (°C) 0	10	20	25	30	40	50	60	70	80	90	100	Reference	K_{sp}	pL	β (g/L)
Al	Aluminium acetate	$Al(CH_3COO)_3$	Acetates																
La	Lanthanum acetate	$La(CH_3COO)_3$	Acetates															-0.34	1.69E+02
Li	Lithium acetate	$Li(CH_3COO)$	Acetates	23.76	26.49	29.42	31.02	32.72	36.48	40.65	45.15	49.93	54.91	60.04	65.26	CRC 7			
La	Lanthanum carbonate	$La_2(CO_3)_3$	Carbonates															35.3	1.56E-05
Li	Lithium bicarbonate	$LiHCO_3$	Carbonates															0.15	5.72E+01
Li	Lithium carbonate	Li_2CO_3	Carbonates	1.54	1.43	1.33	1.28	1.24	1.15	1.07	0.99	0.92	0.85	0.78	0.72	CRC 7	8.15E-04	1.6	1.36E+01
Al	Aluminium chloride	$AlCl_3$	Chlorides	30.84	30.91	31.03	31.10	31.18	31.37	31.60	31.87	32.17	32.51	32.90	33.32	CRC 7			458 (20°C)
La	Lanthanum chloride	$LaCl_3$	Chlorides	49	48.5	48.6	48.9	49.3	50.5	52.1	54	56.3	58.9	61.7		CRC 6			
Li	Lithium chloride	LiCl	Chlorides	40.45	42.46*	45.29*	45.81	46.25	47.30	48.47	49.78	51.27	52.98	54.98*	56.34*	CRC 7			
Al	Aluminium fluoride	AlF_3	Fluorides	0.25	0.34	0.44	0.50	0.56	0.68	0.81	0.96	1.11	1.28	1.45	1.64	CRC 7		3.28	5.58E+00
La	Lanthanum fluoride	LaF_3	Fluorides															16.2	7.66E-03
Li	Lithium fluoride	LiF	Fluorides	0.120	0.126	0.131	0.134									CRC 7	1.84E-03	2.74	1.11E+00
Zr	Zirconium fluoride	ZrF_4	Fluorides															3.11	1.32E+01
Al	Aluminium formate	$Al(HCOO)_3$	Formates															0.13	6.6E+01
Al	Aluminium hydroxide	$Al(OH)_3$	Hydroxides															32.9	2.05E-07
La	Lanthanum hydroxide	$La(OH)_3$	Hydroxides															18.7	1.76E-03
Li	Lithium hydroxide	LiOH	Hydroxides	10.8	10.8	11.0	11.1	11.3	11.7	12.2	12.7	13.4	14.2	15.1	16.1	CRC 6			
Zr	Zirconium hydroxide	$Zr(OH)_4$	Hydroxides															56	3.31E-10
Zr	Zirconyl hydroxide	$ZrO(OH)_2$	Hydroxides															48.2	7.63E-15
Al	Aluminium nitrate	$Al(NO_3)_3$	Nitrates	37.0	38.2	39.9	40.8	42.0	44.5	47.3	50.4	53.8*			61.5*	CRC 6			$7.39*10^3$ (20°C)
Al	Aluminium nitrate nonahydrate	$Al(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$	Nitrates																$6.73*10^2$
La	Lanthanum nitrate	$La(NO_3)_3$	Nitrates	55.0	56.9	58.9	60.0	61.1	63.6	66.3	69.9*	74.1*				CRC 1:13			
Li	Lithium nitrate	$LiNO_3$	Nitrates	34.8	37.6	42.7	50.5	57.9	60.1	62.2	64.00	65.7	67.2	68.5	69.7	CRC 6			

Abbildung 3: Datenbank für das Recycling von oxidischen Festkörperbatterien (Ausschnitt).

UAP 5.3 Experimentelle Untersuchung der metallurgischen Prozesse

Ziel von UAP 5.3 ist die experimentelle hydrometallurgische Aufbereitung von oxidischen und polymerbasierten SSB, um Produkte in Batteriequalität oder andere hochwertige und wiedereinsetzbare Materialien zu erzeugen. Abbildung 4 zeigt eine Übersicht aller Untersuchungen, die mit dem oxidischen Referenzsystem durchgeführt wurden.

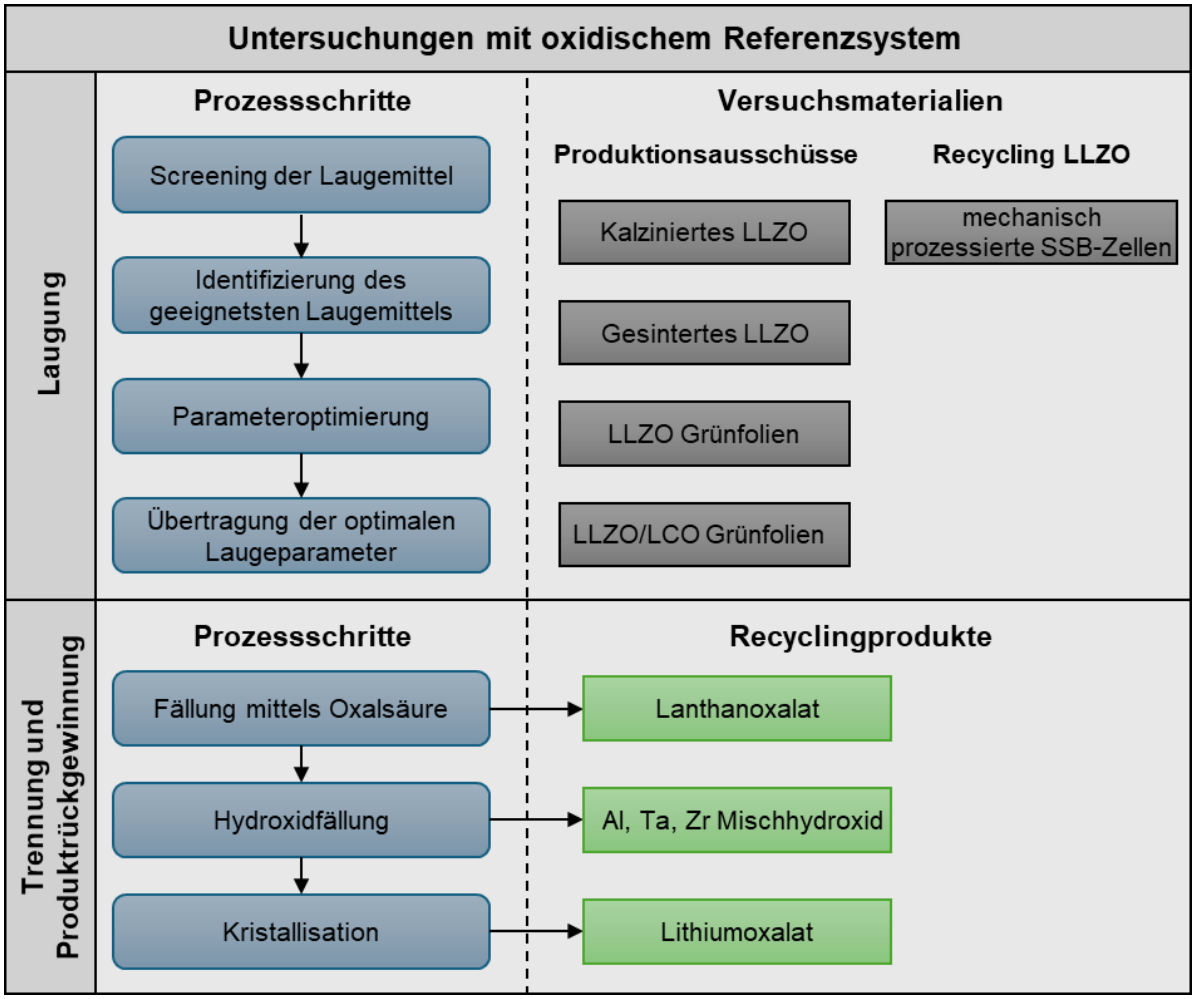

Abbildung 4: Übersicht der durchgeführten Untersuchungen mit dem oxidischen Referenzsystem.

In der Hydrometallurgie spielt die Laugung eine zentrale Rolle, um die Metalle in eine wässrige Phase zu überführen, um so nachfolgende Trenn- und Produktrückgewinnungsprozesse zu ermöglichen. Daher ist die Untersuchung des Laugeverhaltens des oxidischen Referenzsystems von zentraler Bedeutung, um einen hydrometallurgischen Recyclingprozess für oxidische SSB zu entwickeln. Da bisher nur wenige Studien zur Laugung von LLZO veröffentlicht wurden, wurde die Laugung im Projekt S²taR systematisch erforscht. Hierfür wurden sowohl Produktionsausschüsse als auch Recycling LLZO verwendet.

Zunächst wurden verschiedene Laugemittel untersucht und Ansätze für das selektive und vollständige Laugen von LLZO abgeleitet. Für die Studie wurde das Laugeverhalten von gesintertem und kalziniertem LLZO in Wasser mit anorganischen und organischen Säuren verglichen. Als anorganische Säuren wurden Schwefelsäure und Salzsäure verwendet, als organische Säuren wurden Essigsäure, Ameisensäure, Oxalsäure und Zitronensäure verwendet. Die Laugung wurde bei einem Fest-Flüssig-Verhältnis von 50 g/L bei Raumtemperatur für insgesamt 24 h durchgeführt, wobei eine zusätzliche Probe nach 3 h genommen wurde. Drei Laugemittel stellten sich als geeignete Kandidaten heraus: Schwefelsäure laugte LLZO fast vollständig und erreichte hohe Laugeeffizienzen in einem einstufigen Verfahren. Selektive Laugeeigenschaften wurden für Wasser und Oxalsäure festgestellt. Wasser laugte selektiv Li und Oxalsäure selektiv La. Da bis auf Al das Laugeverhalten von gesintertem und kalzinierten LLZO ähnlich war, wurden die weiterführenden Versuche nur mit kalziniertem LLZO durchgeführt. Die detaillierten Versuchsergebnisse wurden veröffentlicht (Schneider et al. 2023, 10.3390/met13050834).

Im darauffolgenden Schritt wurden weiterführende Versuche mit den drei geeigneten Laugemitteln durchgeführt, um die Auswahl auf ein Laugemittel weiter einzugrenzen. Hierfür wurde der Einfluss der Laugedauer, die von 30 min. bis 180 min. variiert wurde, auf die Laugeeffizienzen von kalziniertem LLZO untersucht. Mit Wasser konnten Al und Li selektiv aus LLZO gelaugt werden. Allerdings wurden bei Raumtemperatur nur niedrige Laugeeffizienzen von 37% für Al und 54% für Li erreicht und die Laugedauer hatte keinen signifikanten Einfluss auf die Laugeeffizienzen. Daher wurde zusätzlich der Einfluss der Temperatur untersucht. Bei Temperaturen oberhalb von 50 °C wurde eine zweistufige Lauge- und Fällungsreaktion festgestellt. Nach 60 min. wurden um bis zu 30% gesteigerte Laugeeffizienzen sowohl für Al als auch Li erzielt, allerdings wurden Al und Li mit fortschreitender Laugedauer ausgefällt, sodass sich nach 180 min. die gleichen Laugeeffizienzen wie bei Raumtemperatur einstellten. Weiterführende Studien zur selektiven Laugung mittels Wasser sind daher von hohem Interesse, wurden aber im weiteren Projektverlauf nicht durchgeführt. Ähnlich wie Wasser besitzt Oxalsäure selektive Laugeeigenschaften für LLZO. Obwohl nach 180 min. hohe Laugeeffizienzen für Al, Li, Ta, und Zr von über 70% erreicht wurden und La selektiv gefällt wurde, besteht die Gefahr der Ko-Fällung von Al, Ta, und Zr. Daher wurde Oxalsäure als Laugemittel nicht weiterführend untersucht. Die besten Ergebnisse dieser Versuchsreihe wurden mit Schwefelsäure erzielt. Innerhalb von 60 min. wurden hohe Laugeeffizienzen von 100 % für La und Li und über 80% für Al, Ta und Zr erreicht. Da Schwefelsäure sehr häufig in Recyclingprozessen für konventionelle Schwarzmasse eingesetzt wird, bietet sich zusätzlich die Möglichkeit, bestehende Recyclingprozesse für oxidische SSB zu adaptieren. Daher wurde Schwefelsäure für die nachfolgenden Optimierungsversuche ausgewählt.

Aufgrund der hohen Laugeeffizienzen für Al, La, Li, Ta und Zr bei moderaten Bedingungen wurde Schwefelsäure für die Optimierungsversuche der Laugung von kalziniertem LLZO verwendet. Für die Optimierung wurden der Einfluss der Säurekonzentration (0,5 – 3 M) und der

Temperatur (30 – 95 °C) untersucht. Unter allen untersuchten Säurekonzentration wurden konstant hohe Laugeeffizienzen für Al, Li und Zr erzielt, wohingegen Ta eine überstöchiometrische Zugabe für ein optimales Ausbringen benötigte. Bei Schwefelsäurekonzentrationen von über 1,5 M sank die Laugeeffizienz für La drastisch aufgrund der Bildung von Lanthansulfat-Hydrat. Daher wurde 1 M Schwefelsäure als optimale Konzentration ausgewählt. Die Temperatur hatte keinen Einfluss auf die Laugeeffizienz von Li und nur einen geringen Einfluss auf die Laugeeffizienzen von Al, Ta und Zr. Eine erhöhte Temperatur führte jedoch zu einer signifikant geringeren Laugeeffizienz von La aufgrund der geringeren Löslichkeit von Lanthansulfat-Hydrat bei erhöhter Temperatur. Daher war die optimale Temperatur für die Laugung von LLZO 40 °C. Das Fest-Flüssig-Verhältnis wurde nicht untersucht, da eine höhere Sulfatkonzentration eine Ausfällung von Lanthansulfat-Hydrat bedingen würde. Daher lauten die optimalen Versuchsparameter für die Laugung von LLZO: 1 M Schwefelsäure, ein Fest-Flüssig-Verhältnis von 50 g/L, eine Temperatur von 40 °C für eine Dauer von 60 min. Mit diesen Parametern wurden Versuche mit einem Laugevolumen von 250 mL durchgeführt, um genügend Laugelösung für die nachfolgenden Trenn- und Aufreinigungsversuche zu produzieren. Die Prozessparameter konnten erfolgreich hochskaliert werden und zeigten ein reproduzierbares Laugeergebnis. Es wurden Laugeeffizienzen von 100% für Al, Li, und Ta erzielt. La wurde zu 91% in Lösung überführt und Zr zu 83%. Die geringeren Laugeeffizienzen von La und Zr sind vermutlich auf die schwerere Löslichkeit der Sekundärphase $La_2Zr_2O_7$ zurückführen, die in den Produktionsausschüssen enthalten war. Folgende durchschnittliche Elementkonzentrationen wurden in der Laugelösung erzielt (in absteigender Reihenfolge): 20,7 g/L La, 6,8 g/L Zr, 2,7 g/L Li, 2,5 g/L Ta, und 161 mg/L Al.

Im letzten Schritt der Laugeuntersuchungen des oxidischen Referenzsystems wurden die optimalen Versuchsparameter für kalziniertes LLZO in Tastversuchen auf Grünfolien und Recycling LLZO übertragen. Entgegen gesintertem und kalzinierten LLZO enthalten die Grünfolien Organikrückstände aus dem Tape-Casting-Prozess. Das Laugeverhalten der Grünfolien, LLZO sowie LLZO/LCO Kompositkathode, wurde untersucht, um die Anwendbarkeit und Robustheit der Laugeparameter für kalziniertes LLZO zu bestimmen. Die Ergebnisse lassen darauf schließen, dass sich das Laugeverhalten von La und Li nicht verändert, während für Al, Ta und Zr Abweichungen festgestellt wurden. Die Laugeeffizienz von Co im Kathodenkomposit war mit 41,3% niedrig, allerdings ist dieser Wert vergleichbar mit publizierten Studien zur Laugung von LCO aus Schwarzmasse. Für Co-haltige Aktivmaterialien sollte die Zugabe eines Reduktionsmittels untersucht werden. Abschließend wurde das Laugeverhalten von Recycling LLZO untersucht, der erhaltenen „Schwarzmasse“ nach der mechanischen Zerkleinerung und Siebung bei 1 mm von oxidischen SSB-Zellen. Nach bestem Wissen handelt es sich hierbei um den ersten Laugeversuch von mechanisch prozessierten oxidischen SSB-Zellen. Die Ergebnisse zeigen, dass die Laugeeffizienzen von La, Ta und Zr sich nicht signifikant zwischen Recycling LLZO und kalziniertem LLZO unterscheiden. Allerdings besitzen das enthaltene LCO, die Verunreinigungen durch Al Stromableiterfolien und Rückstände der Lithium-Metallanode einen Einfluss auf die Laugung, weshalb weiterführende Studien unabdingbar sind. Hierbei sollte der Einfluss folgender Faktoren auf die Laugung weitergehend untersucht werden: Sekundärphasen in LLZO, Verunreinigungen wie z.B. Stromableiterfolien, Rückstände der Lithium-Metallanode, und Einfluss der Partikelgrößenverteilung. Insgesamt betrachtet wurden in diesem Forschungsprojekt grundlegende Erkenntnisse über die Laugung des oxidischen Referenzsystems generiert, die eine wichtige Ausgangsgrundlage für weitergehende Forschungsarbeiten liefern.

Nach der Laugung wurde die Trennung und Produktrückgewinnung für das oxidische Referenzsystem untersucht. Für diese Untersuchungen wurde die Laugelösung des hochskalierten Laugeversuchs mit kalziniertem LLZO verwendet. Im ersten Prozessschritt wird La als Oxalat zurückgewonnen. Es wurde der Einfluss des stöchiometrischen Verhältnisses, der Zeit und der Temperatur auf die Fällung untersucht. Die optimalen Versuchsparameter waren ein stöchiometrisches Verhältnis von 3 bezogen auf die La-Konzentration, eine Dauer von 60 min bei einer Temperatur von 20 °C. So wurde grobkristallines La-Oxalat produziert. La wurde zu 97,5% ausgefällt, wobei sehr geringen Li-Verlusten von 0,5% auftraten. Die Zugabe von Oxalsäure bedingte allerdings eine Co-Fällung von 8,0% Zr, 12,9% Al und 19,9% Ta. Im Anschluss wurde La-Oxalat bei 1.000 °C für 4 h kalziniert und in das entsprechende Oxid umgewandelt (s. Abbildung 5). Durch den Kontakt mit der Luftatmosphäre nach dem Kalzinieren reagierte ein geringer Anteil des La-Oxids zu La-Hydroxid. Dies stellte beim Projektpartner Forschungszentrum Jülich in Tastversuchen zur Resynthese jedoch kein Problem dar.

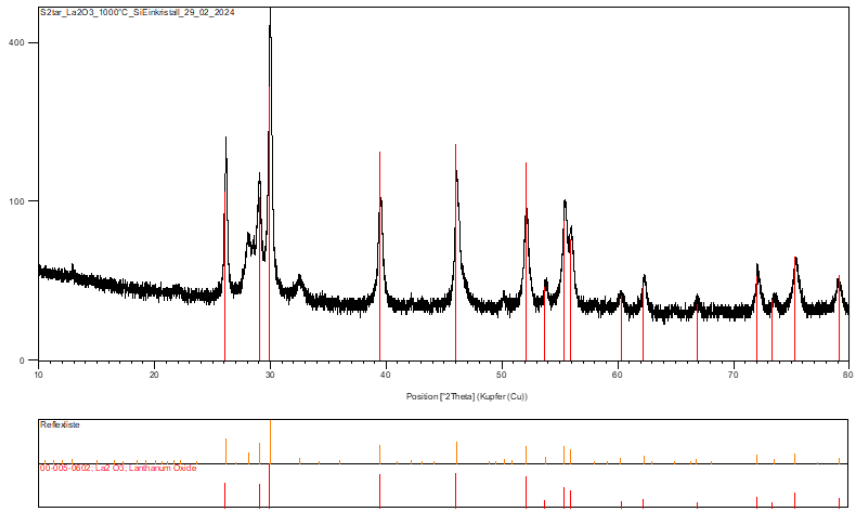

Abbildung 5: Recyclingprodukt La-Oxid.

Nachdem ein Großteil des La als Oxalat aus der Laugelösung entfernt wurde, wurde eine Hydroxidfällung durch Zugabe einer Base durchgeführt. Bei pH 3 wurde das restliche quantitativ ausgefällte La-Doppelsulfat abfiltriert, sodass die Laugelösung nur noch Al, Li, Ta und Zr enthielt. Die Hydroxidfällung insbesondere von Ta und Zr ist herausfordernd. Die Base muss langsam hinzugefügt werden und die Gleichgewichtseinstellung dauerte 2 h bei Raumtemperatur. Bei Erreichen von pH 9 wurden Al, Ta und Zr erfolgreich quantitativ ausgefällt, ohne dass Li mitgefällt wurde. Es entstand jedoch ein feines gelartiges Mischhydroxid, das nur durch Zentrifugation von der Lösung getrennt werden konnte. Durch Kalzinieren kann das Mischhydroxid in ein Oxid überführt werden, um so für die Resynthese eingesetzt werden zu können.

Abschließend wurde Li zurückgewonnen. Da in der Lösung schon Oxalat-Ionen enthalten sind, wurde Li-Oxalat kristallisiert, welches durch thermische Zersetzung direkt in Li-Carbonat überführt werden kann. Bei der Kristallisation wurden hohe Li-Ausbeuten von bis zu 89,5% erzielt. Die Analyse des Produkts zeigte, dass neben Li-Oxalat auch Verunreinigungen von Li-Sulfat enthalten waren. Durch die gezielte Zugabe von Kristallisationskeimen könnte die Auskristallisation von Li-Sulfat allerdings unterdrückt werden.

Zusammengefasst wurde für das oxidische Referenzsystem die Laugung systematisch untersucht und die Laugeparameter auf verschiede Produktionsausschüsse sowie Recycling LLZO übertragen. In nachfolgenden Trennversuchen wurden erfolgreich drei Recyclingprodukte erzeugt, die dem Forschungspartner Forschungszentrum Jülich für die LLZO Resynthese zur Verfügung gestellt wurden. Die Ergebnisse des hydrometallurgischen Recyclings und der Resynthese (FZ Jülich) werden derzeit in eine Veröffentlichung überführt.

Abbildung 6 zeigt eine Übersicht aller Untersuchungen, die mit dem polymerbasierten Referenzsystem durchgeführt wurden.

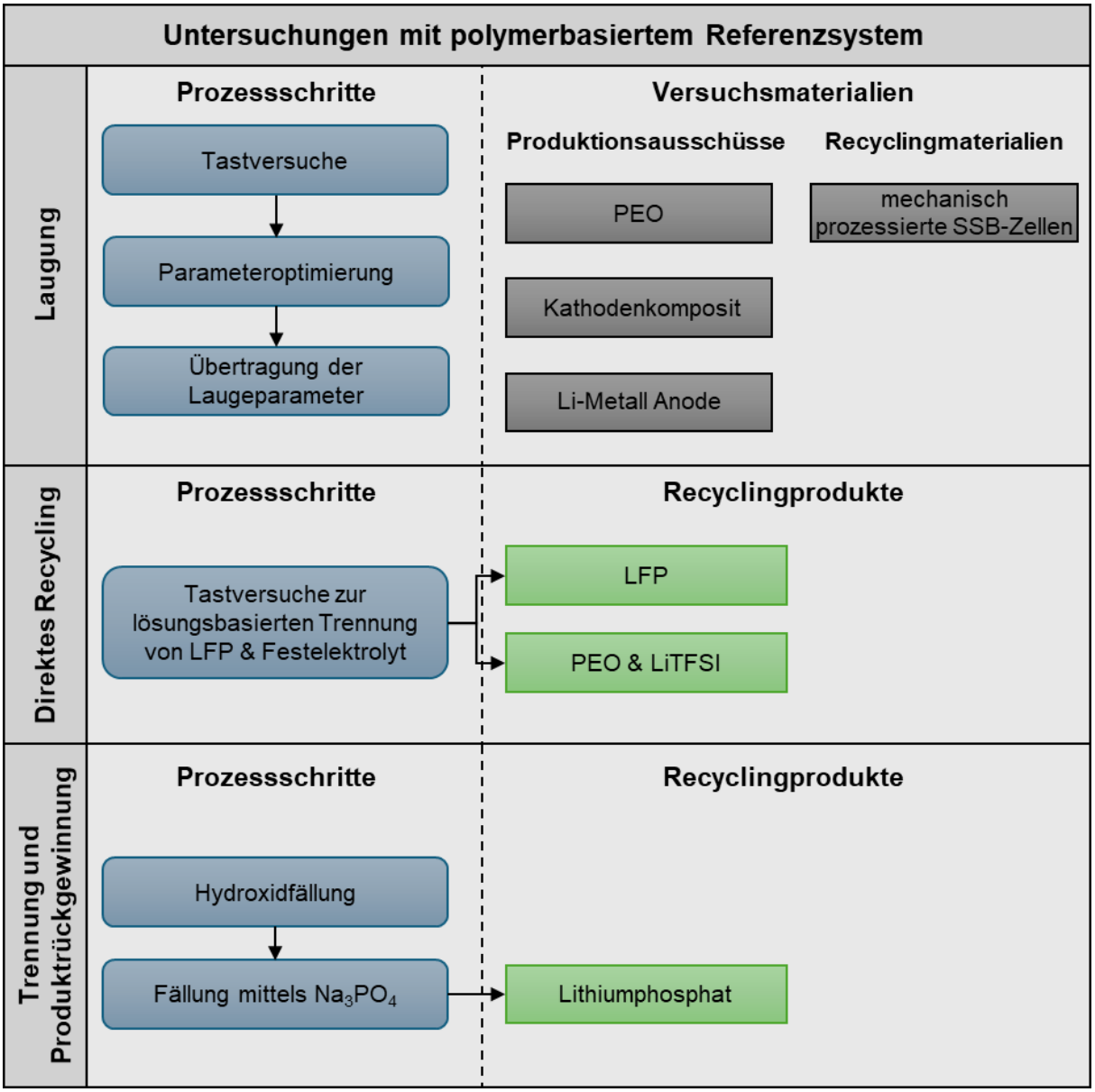

Abbildung 6: Übersicht der durchgeführten Untersuchungen mit dem polymerbasierten Referenzsystem.

Das polymerbasierte Referenzsystem enthält als Kathodenaktivmaterial LFP. Zum LFP-Recycling existiert bereits eine Vielzahl an publizierten Forschungsergebnissen und für die Laugung ist Schwefelsäure ein weitverbreitetes Laugemittel. Daher wurden für die Laugung des polymerbasierten Referenzsystems zunächst Tastversuche zur Laugung des Kathodenkomposits mit Schwefelsäure ohne und mit Einsatz eines Oxidationsmittels durchgeführt. Das Kathodenkomposit wurde vom Projektpartner iPAT der TU Braunschweig zur Verfügung

gestellt. Es enthält einen Polymerkern und eine äußere Hülle bestehend aus LFP und Carbon Black. Die Tastversuche haben gezeigt, dass bereits ohne Zugabe von Wasserstoffperoxid Laugeeffizienzen von 100% für Li, Fe und P erzielt werden. Daher wurde in der Parameteroptimierung auf die Zugabe von Wasserstoffperoxid verzichtet.

Weiterführende Parameterstudien zur Laugung des Kathodenkomposit haben gezeigt, dass Schwefelsäure LFP selbst bei unterstöchiometrischer Zugabe innerhalb von 5 min. quantitativ in Lösung überführt (siehe Abbildung 7). Das Polymer wird während der Laugung ebenfalls gelöst. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass das Polymer über die Lagerungsdauer bei leicht saurem pH-Wert wieder ausfällt. Daher ist ein stöchiometrisches Verhältnis von 1,2 oder höher zu wählen, um einen sauren pH-Wert zu gewährleisten.

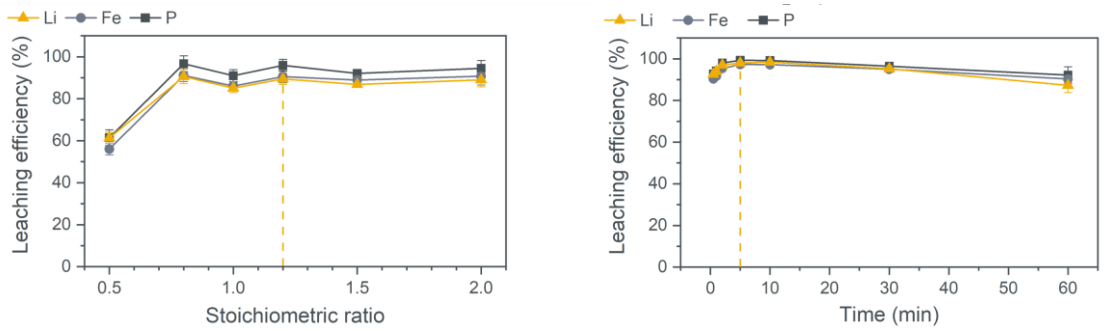

Abbildung 7: Laugung des polymerbasierten Kathodenkomposits.

Im Anschluss an die Laugung wurde das Fällungsverhalten von Li, Fe und P mittels Zugabe von Natronlauge und Wasserstoffperoxid untersucht (siehe Abbildung 8). Mittels Fällung lassen sich Fe und P erfolgreich aus der Laugelösung entfernen ohne Li auszufällen. Bei einem pH-Wert von 5 bis 7 wurde ohne Wasserstoffperoxid-Zugabe kristallines Fe(II)-Phosphat ausgefällt, das für die Resynthese eingesetzt werden kann. Eine doppeltstöchiometrische Zugabe von Wasserstoffperoxid war jedoch nicht ausreichend, um vorhandenes Fe(II) komplett zu Fe(III) zu oxidieren. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass bei saurem pH-Wert Fe(II) und Wasserstoffperoxid als Fenton Reagenz agieren und das gelöste PEO zersetzen. Bei Wasserstoffperoxid-Zugabe wurde amorphes Fe Hydroxid/Phosphat gefällt. Im Anschluss an die Hydroxidfällung kann Lithium recycelt werden. Je nach Prozessanforderung kann Lithium als Carbonat, Hydroxid, Oxalat oder Phosphat zurückgewonnen werden.

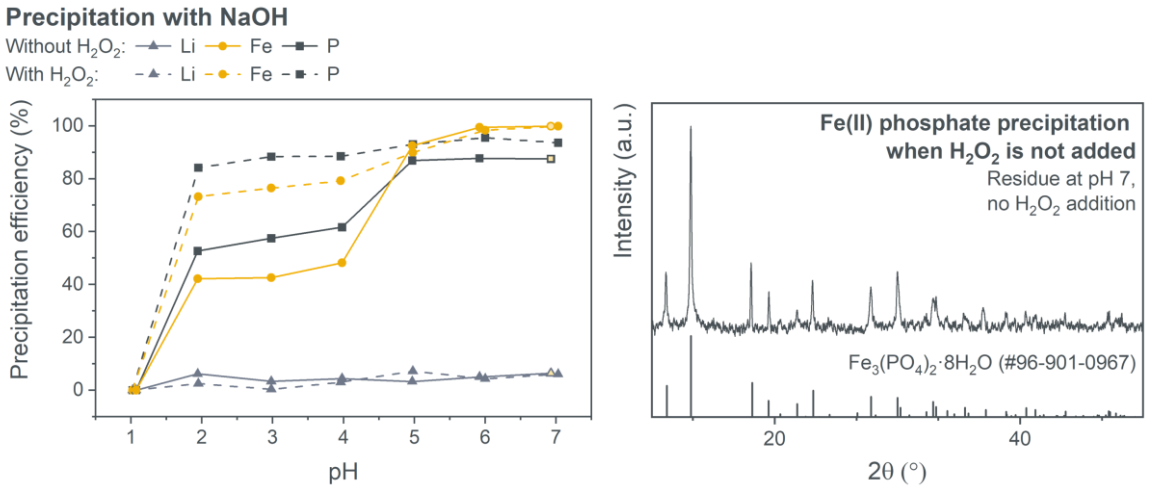

Abbildung 8: Fällung mittels Natronlauge und Zugabe von Wasserstoffperoxid sowie Charakterisierung des entstandenen Fällprodukts.

Als Option des direkten Recyclings wurde in Tastversuchen die lösungsbasierte Trennung des Kathodenaktivmaterials vom Festelektrolyten basierend auf der Veröffentlichung von Li et al. (DOI: 10.1002/ange.202209169) untersucht. Die Autoren zeigten, dass mittels lösungsmittelbasiertem Prozess PEO von LiTFSI getrennt und recycelt werden kann. Diese Erkenntnisse wurden in diesem Teilvorhaben erfolgreich auf das Kathodenkomposit übertragen. Mittels erwärmtem Polyethylenglykol bzw. Ethanol konnte LFP vom Festelektrolyten getrennt werden, was mittels Fourier-Transform-Infrarotspektrometer nachgewiesen wurde. Obwohl die Tastversuche vielversprechend waren, wurden aufgrund der begrenzten Verfügbarkeit von mechanisch-prozessierten polymerbasierten SSB-Zellen keine weiterführenden Untersuchungen im Rahmen dieses Teilvorhabens durchgeführt.

Abschließend wurden für das polymerbasierte Referenzsystem hydrometallurgische Untersuchungen mit mechanisch-prozessierten SSB-Zellen durchgeführt. In Zusammenarbeit mit dem iPAT der TU Braunschweig wurde so eine mechanisch-hydrometallurgische Prozessroute entwickelt (siehe Abbildung 9). Basierend auf den hydrometallurgischen Ergebnissen wurde eine europäische Patentanmeldung eingereicht. Des Weiteren wurde zum Zeitpunkt des Schlussberichts eine gemeinsame Veröffentlichung mit dem iPAT eingereicht.

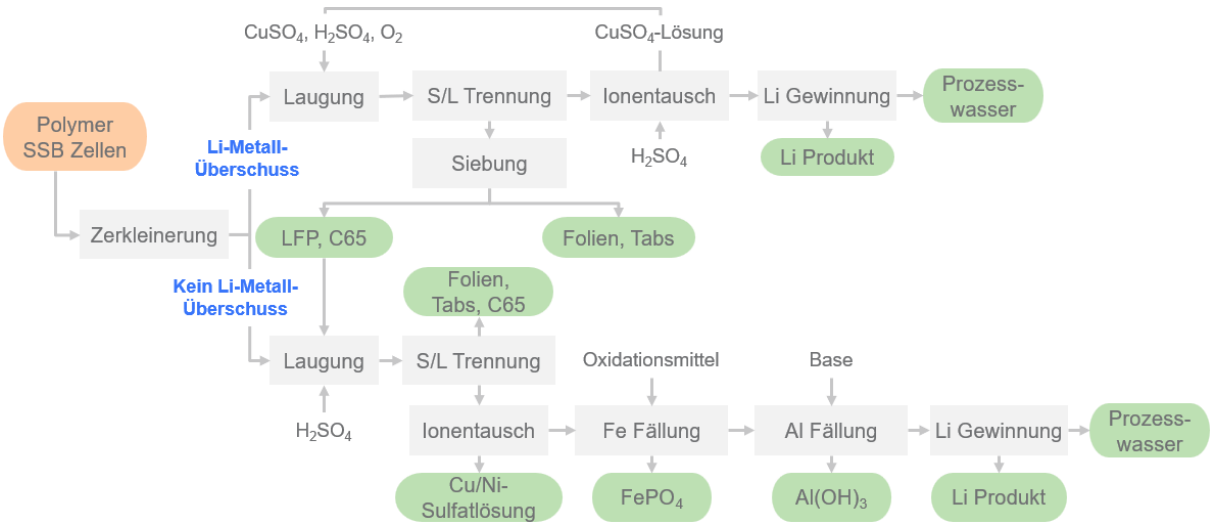

Abbildung 9: Mechanisch-hydrometallurgische Prozessroute für polymerbasierte SSB.

Im Trockenraum geshredderte polymerbasierte SSB-Zellen wurden bei einem Fest-Flüssig-Verhältnis von 50 g/L bei Raumtemperatur für insgesamt 2 h gelaugt. Bei der Laugung von SSB-Zellen ist dabei insbesondere auf frei vorliegendes Lithium-Metall von der Anode zu achten, da Li mit wässrigen Lösungen stark exotherm unter Bildung von Wasserstoff reagiert. Diese Reaktion ist verfahrenstechnisch kaum kontrollierbar, stark exotherm und es besteht ein erhöhtes Sicherheitsrisiko durch die mögliche Bildung einer explosiven Atmosphäre. Obwohl eine Laugung mit Wasser selektiv für Li war und LFP mit 1 M Schwefelsäure quantitativ gelaugt wurde, sind diese beiden Laugemittel aufgrund der Wasserstoffentwicklung keine Option für eine industrielle Umsetzung, falls überschüssiges Lithium-Metall in den SSB-Zellen vorliegt. Sofern jedoch kein überschüssiges Lithium-Metall vorliegt, z.B. aufgrund von irreversiblen Li-Verlusten während der Nutzungsphase oder weil eine partikuläre Anode aus Graphit/Silizium genutzt wird, kann eine klassische Laugung mit Schwefelsäure umgesetzt werden, um darauffolgend die einzelnen Wertstoffe wie Kupfer, Eisen, Nickel und Lithium zurückzugewinnen.

Aufgrund des vorhanden Lithium-Metalls in den geshredderten SSB-Zellen wurde ein neuer innovativer Laugeprozess beim Europäischen Patentamt angemeldet. Durch die Anwesenheit von Cu(II)-Ionen in der Laugelösung wird die Wasserstoffbildung unterdrückt und das Aktivmaterial gelaugt. Zeitgleich werden die Cu(II)-Ionen zementiert und metallisches Cu wird gebildet. Die Reaktion verläuft schnell und ist prozesstechnisch gut kontrollierbar. Durch die Zugabe von Schwefelsäure und einem Oxidationsmittel kann das zementierte Cu wieder in gelöste Cu(II)-Ionen überführt werden, sodass ein kontinuierlicher geschlossener Kreislauf realisiert werden kann. Dieses Verfahren wurde in Batch-Versuchen mit geshredderten SSB-Zellen demonstriert. Bei Verwendung einer schwefelsauren Cu(II)-Sulfatlösung wurden hohe Laugeeffizienzen von über 96% für Li, Fe und P erzielt. Durch eine Hydroxidfällung bei pH 8,5 wurden Fe, P, Al und Cu quantitativ gefällt, ohne dass in diesem Prozessschritt Li-Verluste auftraten. Abschließend wurde durch eine Fällung Li-Phosphat zurückgewonnen, welches für die Resynthese von LFP eingesetzt werden kann (siehe Abbildung 10). Durch diesen hydrometallurgischen Prozess wurde eine hohe Li-Recyclingquote von 90% erzielt.

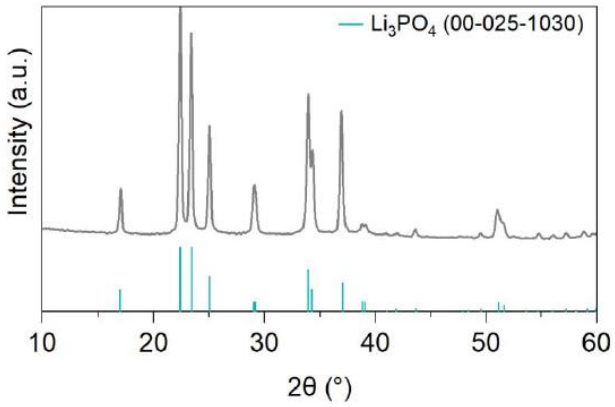

Abbildung 10: Recyclingprodukt Li-Phosphat.

UAP 5.4 Chemische Analyse und Charakterisierung der Materialfraktionen

Ziel von UAP 5.4 ist die prozessbegleitende chemische Analyse und Charakterisierung der entstehenden Materialfraktionen. Zu Projektstart wurde eine Analysemethode für oxidische und polymerbasierte SSB erarbeitet und etabliert. Ausgangsmaterial für die Analysen wurde von den Partnern Forschungszentrum Jülich und iPAT zur Verfügung gestellt. Ziel ist es, eine einheitliche Analysenvorschrift für die Elementbestimmung mittels optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) zu definieren, damit die Analysenergebnisse innerhalb des Projektes vergleichbar sind. Hierfür wurden verschiedene Aufschlüsse und Messbedingungen untersucht. Die Analysenvorschriften wurden den Projektpartnern übermittelt.

Das gelöste PEO aus polymerbasierten SSB lässt sich mittels Chromatographie bestimmen. Hierfür eignen sich die Größenausschlusschromatographie (engl. size exclusion chromatography, SEC) und Gelpermeationschromatographie (GPC). Die Laugelösungen zur selektiven Laugung des Polymerkomposits wurden mittels SEC am Institut für Thermische Verfahrens- und Prozesstechnik der TU Clausthal durchgeführt. Es hat sich jedoch gezeigt, dass die vorhandene Chromatographiesäule Yarra 3000 nicht für diese Trennaufgabe geeignet ist. Daher wurde die Analyse mittels GPC in Zusammenarbeit mit dem iPAT an der TU Braunschweig evaluiert.

Im ersten Schritt wurde mit einem PEO Standard-Kit eine Kalibriergerade aufgenommen (Abbildung 11 a) und b)). Es wurden Chromatographiesäulen der Firma PPS Suprema verwendet. Nach erfolgreicher Kalibration wurde das in den polymerbasierten SSB verwendete PEO in Wasser gelöst und das Molekulargewicht bestimmt. Das Molekulargewicht beträgt 393 ± 22 kg/mol (Abbildung 11 c)). Leider konnte die Analysenroutine nicht für sulfathaltige Laugelösungen angewandt werden, da das Sulfat-Ion ein hohes Messsignal während der Retentionszeit des Polymers aufweist. Daher ist diese Analysenmethode nur für wässrige Lösungen geeignet.

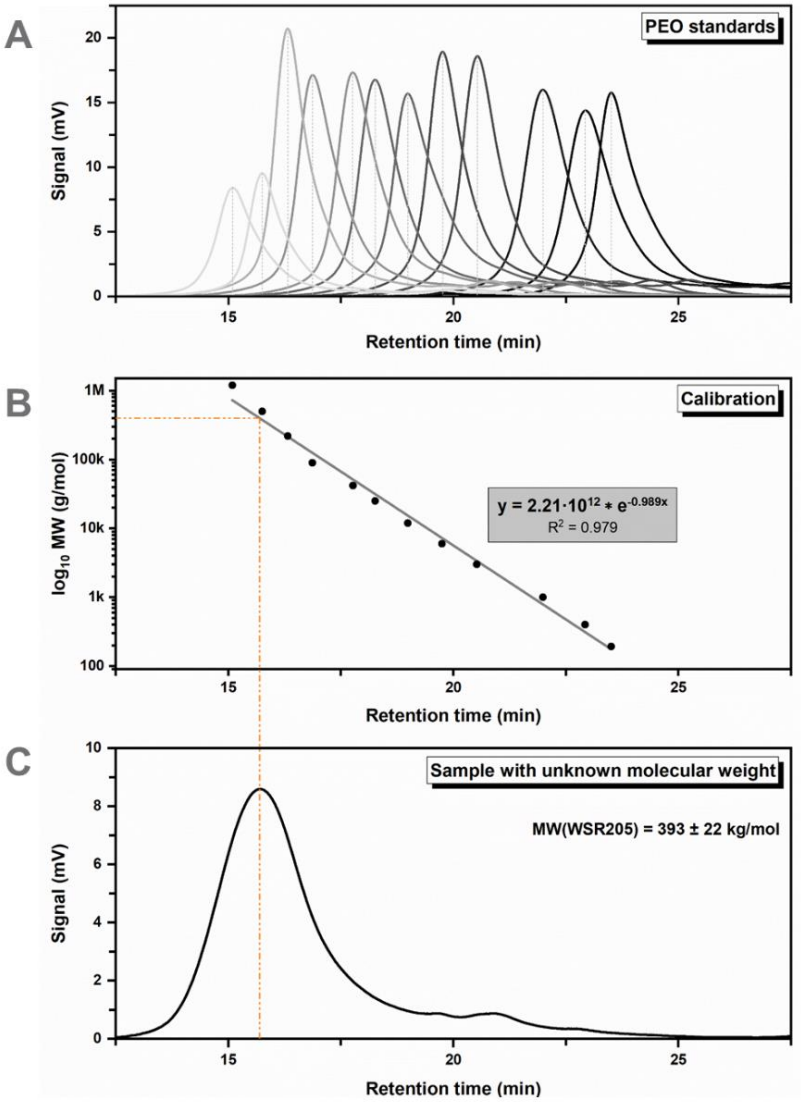

Abbildung 11: Ergebnisse der Polymeranalytik mittels GPC. (a) Chromatogramme des PEO Standard-Kits, (b) Kalibriergerade, (c) Bestimmung des PEO-Molekulargewichts.

UAP 5.5 Life Cycle Inventory und Abschätzung Kreislaufpotential

Das Ziel von UAP 5.5 ist die Erzeugung von Life Cycle Inventory Datensätzen zur übergreifenden Prozessbewertung in AP 6 und Abschätzung des Kreislaufpotentials der Aktivmaterial- und Elektrolytkomponenten. Das IFAD unterstützte den Partner Institut für Werkzeugmaschinen und Fertigungstechnik (IWF) der TU Braunschweig kontinuierlich bei der Erstellung von Life Cycle Inventory Datensätzen. Hierfür haben während der Projektlaufzeit mehrere Treffen mit dem Partner IWF stattgefunden.

AP 6: Bewertung und Handlungsempfehlungen

<u>UAP 6.3 Ableitung von Handlungsempfehlungen</u>

Ziel des UAP 6.3 ist die Bewertung des in AP 5 entwickelten Verfahrensvorschlags u.a. in Bezug auf die Adaption bestehender Recyclingverfahren und die Formulierung von Handlungsempfehlungen. Für die Zielerreichung wurde eine systematische Methode entwickelt und mittels diverser interner und externer Workshops umgesetzt (siehe Abbildung 12).

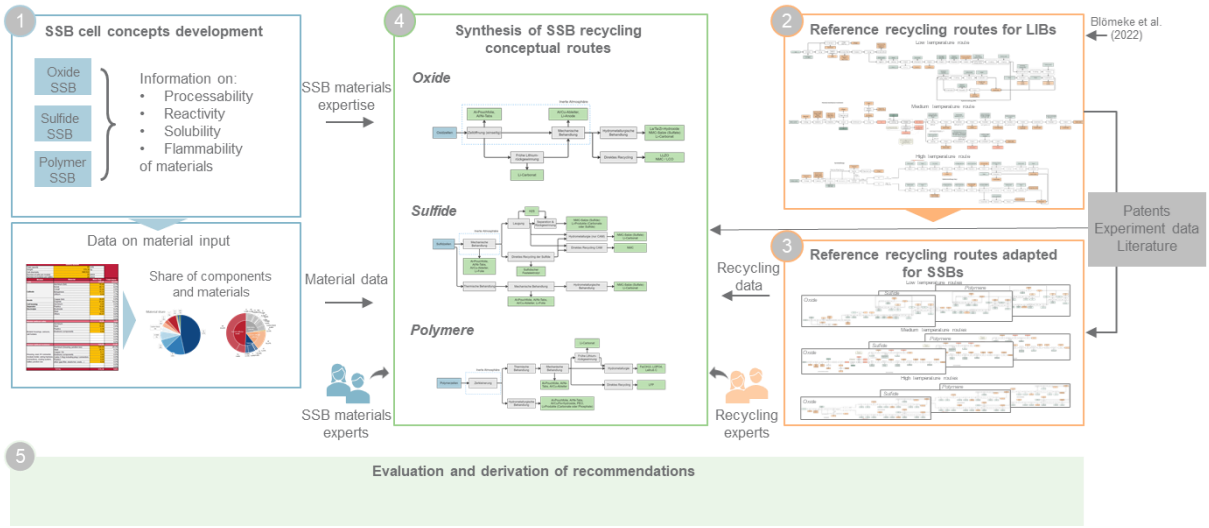

Abbildung 12: Systematische Vorgehensweise zur Entwicklung von SSB-Recyclingprozessen sowie Ableitung von Handlungsempfehlungen.

Zunächst wurden Referenzprozessketten zum Recycling bereits etablierter Batterietechnologien in Anlehnung an das Begleitprojekt definiert und mit dem aktuellen Stand der Forschung, existierenden Patenten sowie der Expertise zum Recycling aus dem Konsortium aktualisiert. So wurden unter anderem die Prozesse um das LFP-Recycling erweitert. Es wurden systematisch drei Prozessketten aufgebaut:

1. eine Niedrigtemperaturroute mit Fokus auf mechanischen Trennverfahren und nachgelagerten Prozessschritten wie der Hydrometallurgie
2. eine mittlere Temperaturroute mit einer thermischen Deaktivierung kritischer Komponenten mittels Pyrolyse und nachgelagerten Prozessschritten wie einer weiteren mechanischen Trennung und der Hydrometallurgie
3. eine Hochtemperaturroute mit einem ersten pyrometallurgischen Schritt zum Aufschmelzen der Komponenten und einer nachgelagerten mechanischen und hydrometallurgischen Auftrennung der Legierungs- und Schlackenanteile.

Als Nächstes erfolgte eine Anpassung dieser drei Prozessketten an die untersuchten SSB-Referenzsysteme basierend auf den bisherigen Projektergebnissen. Hierbei wurden die technologischen Aspekte einzelner Schritte von bestehenden Recyclingprozessen in Bezug auf Anwendbarkeit sowie Sinnhaftigkeit für SSB sorgfältig geprüft. Dabei wurden für SSB überflüssige Prozessschritte identifiziert und erforderliche Anpassungen an Atmosphären und Hilfsmitteln vorgenommen. Um die jeweils nötigen Anpassungen und festelektrolytspezifischen Unterschiede innerhalb der Referenzprozessketten zu erarbeiten, wurden regel-

mäßige Workshops im Konsortium durchgeführt. Darüber hinaus wurde weiteres Expertenwissen durch einen Workshop des FestBatt 2 Clustertreffens im November 2023 eingebracht. Abschließend wurde basierend auf dem Expertenwissen der Projektbearbeiter für jede Festelektrolytklasse ein Recyclingkonzept entwickelt. Diese Arbeiten mündeten in der Ableitung von Handlungsempfehlungen für das SSB-Recycling in Tabelle 1. Im Gesamtkonsortium werden derzeit die Ergebnisse dieser Arbeiten in eine Veröffentlichung überführt.

Tabelle 1: Handlungsempfehlungen für das SSB-Recycling (ESLR – early-stage lithium recovery).

Zelltyp	Material	Herausforderungen	Chancen
Oxide	LLZO LCO	- Pyro: wenig effektiv - Mechanisch: Festelektrolyt hart/spröde - Hydro: Prozessanpassung an neue kritische Rohstoffe in Festelektrolyten	+ Mechanik: gute Abtrennung, ESLR möglich + Hydro: Resynthese des Festelektrolyten möglich + Direktes Recycling möglich
Sulfide	NMC811 Li_6PS_5Cl	- Generell: Verlust des wertvollen Sulfids durch Auflösen oder therm. Behandlung - Hydro/Mechanik: angepasstes Sicherheitskonzept durch H_2S nötig	+ Hydro: Rückgewinnung von Li_2S durch Nutzung von H_2S potenziell möglich + Direktes Recycling potenziell möglich (NMC, Li_6PS_5Cl)
Polymere	LFP PEO LiTFSI	- Vielfalt an Polymer-Elektrolyten → robuster Prozess notwendig - Mechanik: Adhäsive Eigenschaften des Elektrolyten - Hydro: Polymer löslich und kann zu Schaumbildung führen	+ ESLR der Li-Metall-Anode + Therm.: Entfernung des Polymers durch thermische Vorbehandlung
Alle	Li-Metall Ni, Al, Cu	- Mechanik/Hydro/Pyro: Sicherheitskonzept für Prozessierung von Li-Metall ggf. notwendig	+ Hydro: innovatives Laugemedium kann die H_2-Bildung stark reduzieren + Abreaktion mit CO_2 möglich

3. Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Es gab keine nennenswerten Abweichungen in Bezug auf die Ausgabenplanung. Das Projekt wurde kostenneutral um 3 Monate verlängert. Alle Positionen wurden gemäß dem ursprünglichen Antrag verwendet, und es trat weder ein signifikanter Mehr- noch Minderbedarf auf. Das Projekt konnte im Rahmen der vorgesehenen Mittel und innerhalb des geplanten Zeitrahmens mit der kostenneutralen Verlängerung erfolgreich durchgeführt werden.

4. Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse

Das Forschungsprojekt fokussierte sich auf die Entwicklung von Recyclingkonzepten von SSB, einer zukünftigen Batterietechnologie der 4. Generation, die einen maßgeblichen Einfluss auf den Batteriemarkt der nächsten Jahre haben wird. Die Ergebnisse des Projekts sind besonders relevant für den Wirtschaftsstandort Deutschland, da SSB in den Roadmaps bedeutender Automobilhersteller verankert sind. Innerhalb eines Zeitraums von drei bis zehn Jahren wird erwartet, dass SSB einen festen Bestandteil des globalen Batteriemarktes bilden.

Die Ergebnisse des Projekts sollen langfristig die Weiterentwicklung der Batteriezellproduktion in Deutschland unterstützen, indem wirtschaftliche und resiliente Recyclingprozesse etabliert werden. Dies geschieht durch enge Kooperationen mit Unternehmen aus verschiedenen Sektoren, inklusive Demontagebetrieben und mechanischen Aufbereitungsanlagen, um einen

effizienten Rohstoffkreislauf zu ermöglichen. Ein strategischer Vorteil, der durch diese Ansätze entsteht, ist die Schaffung eines Wettbewerbsvorteils für deutsche Unternehmen im internationalen Kontext.

Die im Projekt gewonnenen Erkenntnisse eröffnen zahlreiche Verwertungsmöglichkeiten. Insbesondere können sie genutzt werden, um nachhaltige Batterien zu entwickeln, indem Wissen aus dem Recycling direkt in die Zellforschung und Batteriefertigung einfließt. Angesichts der zukünftigen Rücklaufmengen aus den Bereichen Elektromobilität und stationäre Energiespeicher ist es unerlässlich, bestehende Recyclingverfahren für konventionelle LIB mit Flüssigelektrolyten auf SSB zu adaptieren. Dies erfordert einen kontinuierlichen Austausch mit der Industrie und wurde erfolgreich durch die Teilnahme an nationalen und internationalen Konferenzen umgesetzt, wo die Projektergebnisse einem breiten Fachpublikum präsentiert wurden. Des Weiteren ist aus dem Projekt eine Patentanmeldung hervorgegangen, die eine hohe industrielle Relevanz für Recyclingprozesse besitzt.

Zukünftige Pläne zur Nutzung der Projektergebnisse umfassen die Erstellung wissenschaftlicher Publikationen sowie eine geplante Dissertation, die aus den Forschungsergebnissen hervorgehen soll. Zudem werden durch die Ausbildung von Nachwuchswissenschaftlern nachhaltige Strukturen geschaffen, die das Lehr- und Weiterbildungsangebot im Bereich Batterierecycling mittel- bis langfristig erweitern sollen. So wird gewährleistet, dass die Ergebnisse nicht nur innerhalb des Projektes sondern auch darüber hinaus effektiv genutzt werden. Insgesamt bietet das Projekt ein vielversprechendes Potential zur Stärkung der Batterieforschung und des Batterierecyclings in Deutschland und darüber hinaus.

5. Während der Laufzeit bekannt gewordene, relevante Ergebnisse Dritter

Während der Projektlaufzeit sind wenige relevante Ergebnisse in Bezug auf das hydrometallurgische Recycling von oxid- und polymerbasierten SSB veröffentlicht worden. Die Veröffentlichungen haben jeweils einen anderen Schwerpunkt als das Projekt S²taR gesetzt, wodurch die Ergebnisse das Projekt nicht negativ beeinflusst haben.

6. Erfolgte und geplante Veröffentlichungen

Fachartikel

Lfd. Nr.	Autoren	Titel	Journal, Volume, Issue, Page	DOI	Jahr
1	Schneider, K., Goldmann, D.	Oxide-based lithium solid-state batteries from a recycling perspective	Proceedings of 16th Recy & DepoTech Conference	978-3-200-08675-3 (ISBN)	2022
2	Schneider, K., Kiyek, V., Finsterbusch, M., Yagmurlu, B., Goldmann, D.	Acid leaching of Al-and Ta-substituted $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (LLZO) solid electrolyte	Metals, 13(5), 834	10.3390/met13050834	2023
3	Schneider, K. & Ahuis, M., Helmers, L., Michalowski, P., Yagmurlu, B., Kwade, A.	Sustainable recycling of polymer solid-state batteries - a mechanical-hydrometallurgical case study	Geplant: Nature Sustainability	tba	2024 (eingereicht)
4	Kononova, N., Ahius, M., Drude, E., Grube, M., Kiyek, V., Schneider, K., Yagmurlu, B, Kwade, A., Zellmer, Z., Friedrich, B., Guillon, O., Herrmann, C.	Tailored recycling routes for novel solid-state batteries	tba	tba	2025 (geplant)
5	Schneider, K. & tba	Hydrometallurgical Recycling and Resynthesis of Al-/Ta-substituted $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (LLZO): Toward Sustainable Solid-State Batteries	tba	tba	2025 (geplant)

Konferenzbeiträge

Lfd. Nr.	Autoren	Titel	Typ (Poster, Präsentation)	Konferenz/Tagung	Datum
1	Schneider, K., Drude, E., Friedrich, B., Goldmann, D.	Recycling of oxide electrolytes from all-solid-state lithium-ion batteries by acid leaching	Präsentation	IBPC (International Battery Production Conference), Braunschweig, Deutschland	11/2021
2	Schneider, K., Goldmann, D.	Hydrometallurgical recycling concept for oxide-based all-solid-state lithium batteries	Poster	IMLB (International Meeting on Lithium Batteries), Sydney, Australien	06/2022
3	Schneider, K., Yagmurlu, B.	Hydrometallurgical Recycling of Electrical Vehicle Components for a Sustainable Future	Präsentation	Science Days, Clausthal-Zellerfeld, Deutschland	09/2022
4	Schneider, K., Goldmann, D.	Oxid-basierte Lithium-Festkörperbatterien aus der Perspektive des Recyclings	Präsentation	Recy & DepoTech, Leoben, Österreich	11/2022
5	Schneider, K. & Ahuis, M., Michalowski, P, Goldmann, D., Kwade, A., Yagmurlu, B.	Towards Sustainable Polymer Solid State Batteries: A Mechanical Hydrometallurgical Case Study	Präsentation	MRS Fall Meeting, Boston, USA	11/2023
6	Schneider, K., Goldmann, D., Yagmurlu, B.	Design of a Hydrometallurgical Recycling Process for Polymer Solid-State Batteries Using the Example of LFP Cathode Composite	Poster	MRS Fall Meeting, Boston, USA	11/2023