Schlussbericht – HVBatCycle

Zuwendungsempfänger:	**Förderkennzeichen:**
Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V., München	16BZF342C
Vorhabenbezeichnung:	
HV-Batterie Recycling- und Resynthese-Prozesse für nachhaltige und funktionserhaltene Materialkreisläufe - HVBatCycle	
Laufzeit des Vorhabens (= Berichtszeitraum):	
01.01.2022 – 30.06.2025	

1. Inhaltlicher Schlussbericht

Das übergeordnete Ziel des Projektes HVBatCycle ist die Auswahl innovativer, nachhaltiger und energieeffizienter Prozesse entlang der Wertschöpfungskette von Hochvoltbatterien um die Kreislaufführung von Batteriematerialien zu ermöglichen. Das Fraunhofer IST hat sich dabei auf die Resynthese von Kathodenaktivmaterialien fokussiert, und eine skalierbare und robuste Prozessroute etabliert (AP 6). Darüber hinaus erfolgte eine ökologische und ökonomische Bewertung der im Gesamtprojekt betrachteten Prozesse (AP 9). Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden nachfolgend anhand der Arbeitspakete vorgestellt.

AP 6: Skalierbare Herstellung resynthetisierter Kathodenaktivmaterialien

Das Ziel von Arbeitspaket 6 war die Identifizierung, Etablierung und Bewertung einer skalierbaren Prozessroute für die Resynthese von Kathodenaktivmaterialien aus Sekundärrohstoffen. Dabei wurden unterschiedliche Zwischenstufen aus dem Recycling (Mischhydroxid und Metallsulfate) von Projektpartnern zur Verfügung gestellt und erfolgreich resynthetisiert. Die Fällungsreaktion wurde in unterschiedlichen Fällungsreaktoren etabliert und die weitere Prozessroute flexibel geplant und angepasst.

UAP 6.1 Erfassung und Festlegung einer relevanten Prozessroute

Es wurde eine Prozessroute zur Herstellung des Kathodenaktivmaterials NCM622 aus unterschiedlichen Ausgangsmaterialien festgelegt, die die Möglichkeit zur Skalierung des Prozesses bietet (Abbildung 1). Der Präkursor wird durch eine Hydroxid-Co-Fällung hergestellt. Dafür wurden basierend auf einer umfangreichen Literaturrecherche Prozesse ausgewählt und getestet, die zum Teil industriell bereits etabliert sind und ein gutes Upscaling ermöglichen.

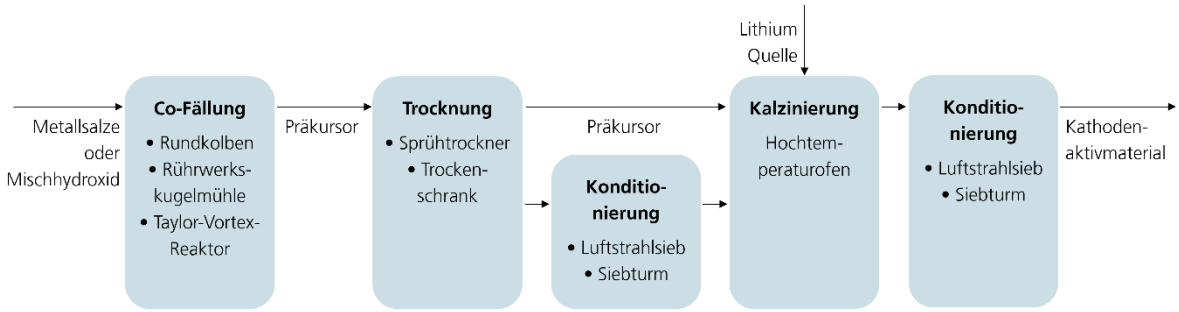

Abbildung 1: Skalierbare Prozessroute für die Herstellung resynthetisierter Kathodenaktivmaterialien

Die Hydroxid-Co-Fällung zur Herstellung des Präkursormaterials wurde in vier verschiedenen Fällungsreaktoren unter systematischer Variation von diversen Formulierungs- und Prozessparametern etabliert und durchgeführt. Für geringe Mengen Ausgangsmaterial und zur Etablierung der (Re-)Syntheseroute wurde die Synthese im Rundkolben aus unterschiedlichen Vorstufen durchgeführt. Für die Verarbeitung von größeren Mengen Ausgangsmaterial wurde die Synthese in einer Rührwerkskugelmühle mit einem Mahlraumvolumen von 540 ml etabliert. Das Upscaling des Prozesses auf eine Rührwerkskugelmühle mit einem Mahlraumvolumen von 1,83 l konnte im Projekt ebenfalls erfolgreich gezeigt werden. Zudem wurde ein kontinuierlicher Prozess zur Synthese in einem Taylor-Vortex-Reaktor erprobt und etabliert. Die Trocknung der Materialien wurde abhängig vom Fällungsreaktor im Sprühtrockner oder im Trockenofen durchgeführt. Die Kalzinierung der Hydroxidvorstufen zum Kathodenaktivmaterial erfolgte bei allen Prozessen in einem Hochtemperaturofen. Die Konditionierung des Materials wurde vor und nach der Kalzinierung in einem Luftstrahlsieb oder Siebturm durchgeführt.

Durch die Flexibilität der Prozesskette konnte die Synthese mit unterschiedlichen Ausgangsmaterialien durchgeführt werden. Zum einen mit den kommerziellen und recycelten Metallsalzen Nickel-, Mangan- und Cobaltsulfat, zum anderen mit den Mischhydroxiden $NCM(OH)_2$ aus dem Recycling. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden in den nächsten UAPs diskutiert.

UAP 6.2 & 6.3 Bewertung der notwendigen Anzahl an Aufbereitungsschritten der Metallverbindungen & Untersuchung der minimal notwendigen Primärrohstoffe in Abhängigkeit der Vorbehandlungsstufen der Sekundärmaterialien

Die Ergebnisse der Arbeitspakete UAP 6.2 und 6.3 sind für eine bessere Übersicht gemeinsam dargestellt.

Synthese des Kathodenaktivmaterials aus unterschiedlichen Zwischenstufen im Rundkolben

Für die Prozessetablierung wurden als Ausgangsmaterialien für die Fällung kommerzielle Metallsalze sowie für die Lithiierung kommerzielles Lithiumhydroxid und Lithiumcarbonat verwendet. Die Materialien aus dem Recycling wurden von Projektpartnern zur Verfügung gestellt. Es wurden die Metallsalze Nickelsulfat ($NiSO_4$) und Cobaltsulfat ($CoSO_4$) sowie

Mischhydroxide aus den Metallen Cobalt, Nickel und Mangan bereitgestellt. Für die Lithiierung des Materials wurden zudem Lithiumcarbonat und Lithiumhydroxid bereitgestellt.

Die Metallsalze aus dem Recycling hatten eine sehr hohe Reinheit, mit vergleichbaren Verunreinigungen wie kommerzielle Materialien. Die Synthesen konnten analog zu den mit primären Metallsalzen durchgeführt werden. Es konnten zudem im Vergleich zu kommerziellen Metallsalzen keine signifikanten Unterschiede in der Stöchiometrie, Morphologie oder Kristallstruktur festgestellt werden. Dies war aufgrund der hohen Reinheit der bereitgestellten Materialien zu erwarten. Die durchgeführten Aufbereitungsstufen sind demnach vollkommen ausreichend, um ein vergleichbares Kathodenaktivmaterial herzustellen. Neben der Synthese im Rundkolben konnte die Synthese auf Basis der Metallsalze auch in den anderen betrachteten Fällungsreaktoren durchgeführt werden. Dies wird in einem nachfolgenden Abschnitt näher betrachtet.

Neben den Metallsalzen wurden für die Synthese zudem Mischhydroxiden aus dem Recycling eingesetzt. Durch die Reduktion von Aufbereitungsschritten in der hydrometallurgischen Aufbereitung könnten so Materialien, Energie und Kosten gespart werden. Vor den Synthesen mit den bereitgestellten Mischhydroxiden wurde zunächst das stöchiometrische Verhältnis von Nickel, Mangan und Cobalt mittels ICP-OES überprüft. Dafür wurde das trockene Mischhydroxidpulver in Schwefelsäure gelöst. In nahezu allen untersuchten Proben war der Nickelanteil im Verhältnis zu Cobalt und Mangan zu hoch (vgl. Abbildung 2). Ursachen hierfür können unter anderem die Oxidation von Mangan während des Recycling-Prozesses oder während des Lösens der Mischhydroxide sein. Durch die Zugabe von kommerziellen oder sekundären Metallsalzen konnte die chemische Zusammensetzung erfolgreich auf die angestrebte Stöchiometrie angepasst werden. Das vor der Synthese eingestellte stöchiometrische Verhältnis blieb nach der Synthese erhalten. Die weiteren Prozessschritte konnten nach einigen Anpassungen ähnlich wie bei der Verwendung von Metallsalzen als Edukte durchgeführt werden.

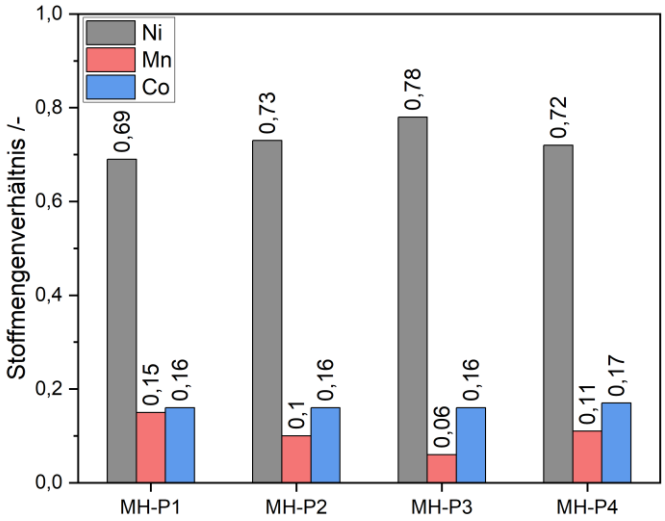

Abbildung 2: stöchiometrische Zusammensetzung ausgewählter Mischhydroxide vor der Anpassung, bestimmt via ICP-OES

Die bereitgestellten Mischhydroxide wiesen stärkere Verunreinigungen im Vergleich zu den recycelten Metallsulfaten auf, insbesondere durch Aluminium, Eisen und Kupfer. Eisenverunreinigungen und auch die zum Teil enthaltenen Lithiumverunreinigungen konnten während der Synthese reduziert werden. Der Großteil der Verunreinigungen wurde jedoch bei der Synthese in die Kristallstruktur eingebaut und konnte nicht selektiv entfernt werden, ohne gleichzeitig die anderen partikulären Eigenschaften nachteilig zu beeinflussen. Es muss also entweder der Recyclingprozess entsprechend angepasst werden, um die Verunreinigungen zu entfernen, oder die bei der Synthese hinzugefügten Materialien müssen entsprechend aufgereinigt werden. Insbesondere die Kupferverunreinigungen führen dabei beispielsweise zu einer verminderten Qualität der Materialien. Die etablierte Prozesskette ist robust gegen Verunreinigungen, sodass es möglich war, Partikel mit vergleichbaren morphologischen Eigenschaften (vgl. Abbildung 3), sowie ähnlichen Partikelgrößen nach der Sprühtrocknung im Bereich von 6 µm – 10 µm herzustellen.

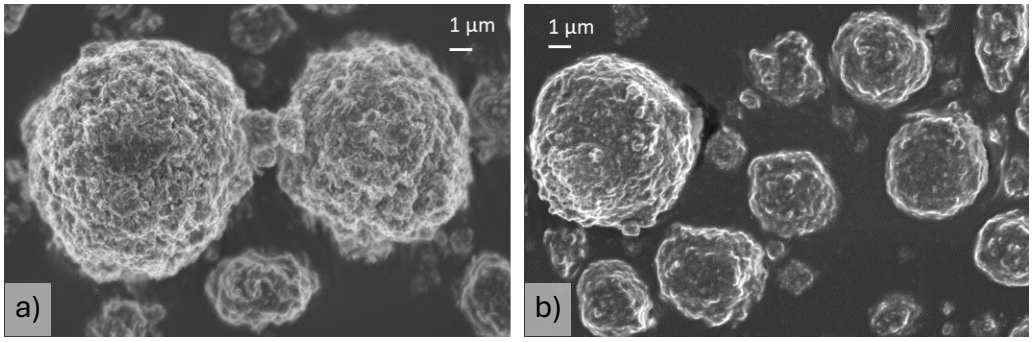

Abbildung 3: ausgewählte REM-Aufnahmen des im Rundkolben gefällten Präkursor-Material aus a) kommerziellen Metallsalzen b) Mischhydroxid

Einfluss der Kalzinierung auf den Prozess

Es wurde unter anderem der Einfluss der Lithiumquelle (Lithiumcarbonat und -hydroxid, sowohl kommerziell als auch sekundär) auf den Syntheseprozess betrachtet. Im Bezug auf die morphologischen Eigenschaften, die Kristallstruktur und die chemische Zusammensetzung der Proben konnten keine signifikanten Unterschiede festgestellt werden. Allerdings war die Desagglomeration des Materials bei der Kalzinierung mit Lithiumcarbonat mit einem höheren Aufwand verbunden, sodass Lithiumhydroxid als Quelle bevorzugt wurde. Auch zwischen dem kommerziellen und sekundären Material konnten keine signifikanten Unterschiede festgestellt werden, sodass die recycelte Lithiumquelle für entsprechende Versuche eingesetzt werden konnte.

Es wurde außerdem der Einfluss der Kalzinierungstemperatur betrachtet. Für die Kalzinierung wurde ein zweistufiger Prozess etabliert. Die Temperatur im Ofen wurde dabei zunächst 5 h bei 500 °C gehalten. Anschließend folgte eine 11-stündige zweite Haltestufe, in der Zieltemperaturen im Bereich von 750 °C bis 850 °C untersucht wurden. Dabei wurden sowohl Präkursoren aus recycelten als auch aus primären Metallsulfaten untersucht. Hierbei wurden keine signifikanten Unterschiede hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung gefunden. Die Proben bei 850 °C wiesen im Vergleich im XRD eine etwas bessere Peaktrennung der relevanten Peakpaare (006)/(102) und (008)/(110) auf, was auf eine verbesserte Kristallstruktur hinweist (vgl. Abbildung 4).

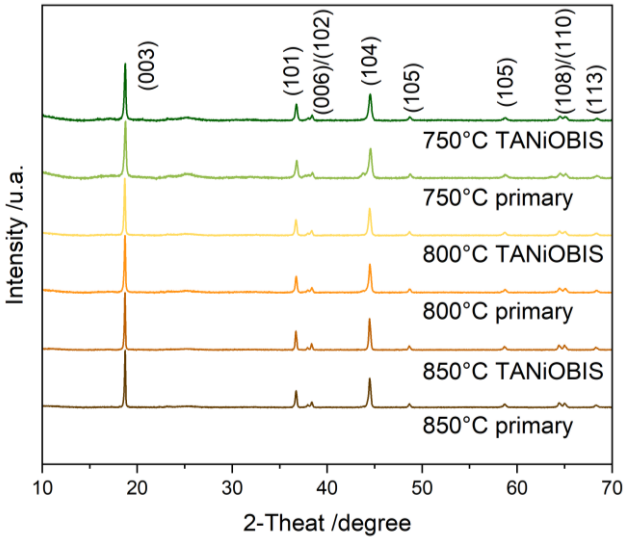

Abbildung 4: ausgewählte XRD-Ergebnisse des Kathodenaktivmaterials nach der Kalzinierung bei unterschiedlichen Temperaturen

Übertragung der Synthese des Kathodenaktivmaterials in unterschiedlichen Fällungsreaktoren

Die Etablierung der Prozessroute und der prozessbegleitenden Analytik erfolgte anhand von Rundkolbenversuchen im Labormaßstab. Der Prozess konnte während des Projektes erfolgreich auf unterschiedliche Maßstäbe skaliert werden. Zunächst erfolgte die Etablierung des Prozesses in eine Rührwerkskugelmühle mit einem Mahlraumvolumen von 0,54 L und einem Vorlagebehältervolumen von 4,5 L. Anschließend eine Skalierung

auf eine Rührwerkskugelmühle mit einem Mahlraumvolumen von 1,83 L und einem Vorlagebehältervolumen von 56 L. Der Prozess wurde außerdem in einen Taylor-Vortex-Reaktor übertragen und etabliert.

Rührwerkskugelmühle

Die Skalierung vom Rundkolben auf die Rührwerkskugelmühle konnte erfolgreich durchgeführt werden. Die zwei Eduktlösungen (Metallsulfat- und Fällungslösung) wurden über Tropftrichtern in den Vorlagebehälter gegeben. Durch die Dosierung der Fällungslösung wurde der angestrebte pH-Wert eingestellt. Die ermittelten Fällungsparameter, Konzentration der Metallsalze in der Metallsulfatlösung, sowie die Konzentrationen von Natriumhydroxid und Ammoniak in der Fällungslösung konnten auf Basis der Versuche im Rundkolben in den größeren Maßstab überführt und dort mittels systematischer Parametervariation validiert und angepasst werden. Auch die Temperatur und Alterungszeiten ließen sich von den Rundkolbenversuchen erfolgreich auf die Rührwerkskugelmühle übertragen. Nach der Zugabe eines definierten Volumens der Metallsulfatlösung wurde das Produkt für die Alterung aus der Rührwerkskugelmühle entnommen und bei Reaktionstemperatur gerührt. Der Waschprozess des Präkursor-Materials musste aufgrund der geringeren Massenkonzentration angepasst werden. Die weitere Prozessroute über die Trocknung im Sprühtrockner und Kalzinierung im Ofen konnte ebenfalls erfolgreich von der Synthese im Rundkolben auf die Rührwerkskugelmühle übertragen werden.

Zur Prozesscharakterisierung wurden während der Synthese in festgelegten Zeitabständen Proben entnommen und die Partikelgröße ermittelt. Die mittlere Partikelgröße Dx_{50} der gefällten Präkursoren betrug nach 5 Minuten in der Regel teils deutlich über 7 µm und nach der Synthese teils deutlich unter 3 µm. Diese kleineren Präkursoren konnten während des Sprühtrocknungsprozesses aufwachsen werden und bildeten sphärische Partikel mit einer mittleren Partikelgröße Dx_{50} von > 7 µm. Diese Partikelgröße entspricht etwa der aus der Fällung im Rundkolben. Die Partikelgrößenverteilungen des Materials aus der Rührwerkskugelmühle waren jedoch deutlich enger verteilt und deuten daher auf eine bessere Prozesskontrolle hin. Das in der Rührwerkskugelmühle hergestellte Material war morphologisch vergleichbar mit dem Material aus dem Rundkolben (vgl. Abbildung 6 a und b). Auch das angestrebte stöchiometrische Verhältnis von NCM622 wurde erreicht. Bei der elektrochemischen Charakterisierung zeigte sich nur eine etwas niedrigere Entladekapazitäten im Vergleich zum kommerziellen Kathodenaktivmaterial (vgl. Abbildung 5).

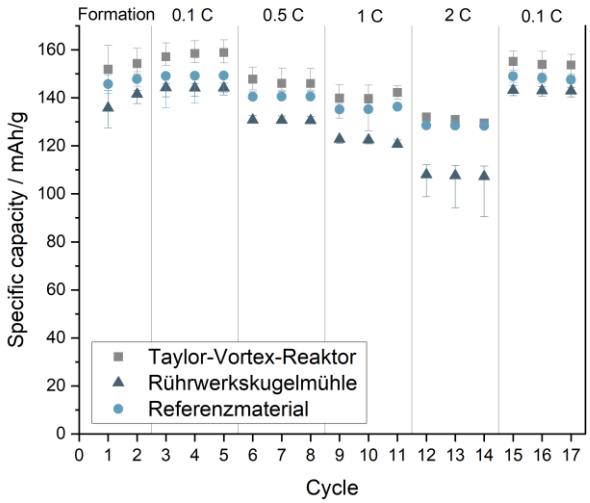

Abbildung 5: Elektrochemische Charakterisierung von Kathodenaktivmaterialien aus unterschiedlichen Fällungsreaktoren in Halbzellen (vs. Li/Li⁺)

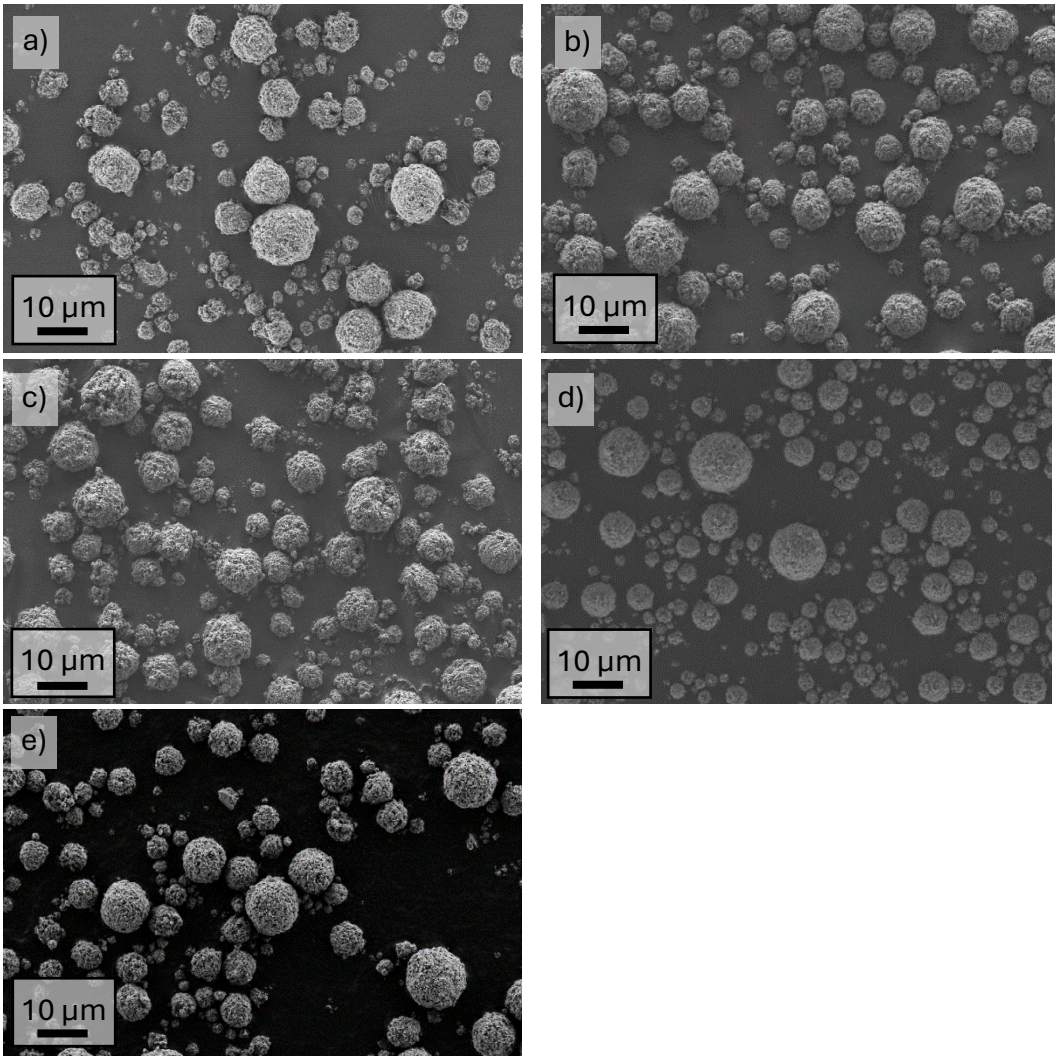

Abbildung 6: ausgewählte REM-Aufnahmen des Präkursor-Material aus kommerziellen Metallsalzen bei der Synthese (a) im Rundkolben (b) in der kleineren Mühle, sowie Metallsalzen aus Recycling Route bei der Synthese (c) in der kleinen Mühle (d) in der großen Mühle (e) im Taylor-Vortex-Reaktor

Nach der Etablierung des Prozesses mit kommerziellen Edukten, wurde der Prozess in der Rührwerkskugelmühle erfolgreich auf sekundäre Metallsalze (Nickelsulfat und Cobaltsulfat) übertragen. Hierbei konnten die angestrebten morphologischen (vgl. Abbildung 6c) und stöchiometrischen Eigenschaften erreicht werden. Die mittlere Partikelgröße Dx_{50} der hergestellten Partikel lag nach dem Sprühtrocknen bei Werten zwischen 8 und 8,5 µm. Die Übertragung auf die sekundären Metallsalze konnte damit erfolgreich demonstriert werden.

Auch die Skalierung des Prozesses über die aus dem Projekt beschafften Rührwerkskugelmühle mit einem Mahlraumvolumen von 1,83 L und einem Vorlagebehältervolumen von 56 L konnte nach gezielten Vorversuchen erfolgreich durchgeführt werden. Hierbei zeigte sich in den durchgeführten Versuchen, eine gute Übertragbarkeit der Fällungsparameter, wie die Konzentration der Metallsalze in der Metallsulfatlösung, die Konzentrationen von Natriumhydroxid und Ammoniak in der Fällungslauge, sowie die Alterungsdauer. Die Dosierungsrate und die Versuchsdauer wurden aufgrund des erhöhten Vorlagebehältervolumens deutlich erhöht. Um eine möglichst gute Vergleichbarkeit zu gewährleisten, wurde angestrebt ähnliche Massenkonzentrationen in den verschiedenen Mühlensystemen am Ende der Versuchszeit zu erreichen. Bei der kleineren Mühle konnte in einer Versuchsreihe beispielsweise eine Massenkonzentration von 44,2 g/L erreicht werden, wohingegen der Wert bei der größeren Mühle bei 43,7 g/L lag. Der Verlauf der Partikelgröße während des Versuches war ebenfalls für beide Mühlen relativ ähnlich (siehe Abbildung 7), was auf eine gute Skalierbarkeit des Prozesses hindeutet. Infolge der längeren Versuchszeit wurden mit der größeren Mühle nach Abschluss der Reaktion geringere mittlere Partikelgrößen erreicht. Es wurde ein stöchiometrisches Verhältnis (Ni:Mn:Co) im getrockneten Präkursor-Material von 0,62:0,19:0,19 erreicht.

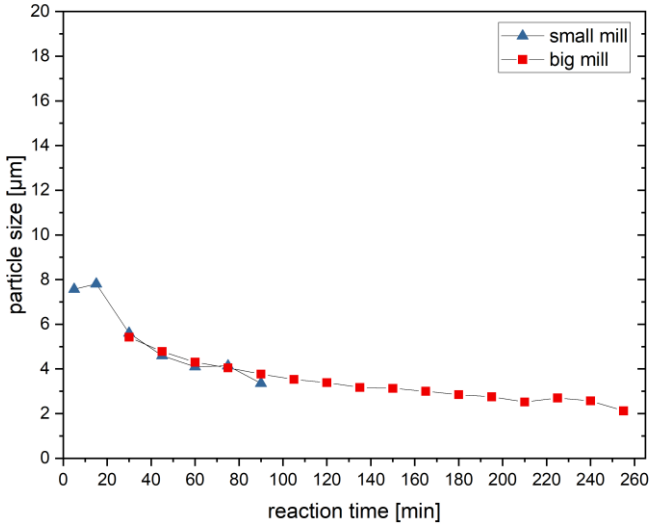

Abbildung 7: Verlauf der mittleren Partikelgröße Dx_{50} während eines ausgewählten Syntheseprozesses zur Prozessübertragung von der kleinen in die große Rührwerkskugelmühle

Taylor-Vortex-Reaktor

Die Skalierung des Prozesses auf den kontinuierlich betriebenen Taylor-Vortex-Reaktor (TVR) konnte ebenfalls erfolgreich durchgeführt werden. Anders als in den anderen betrachteten Fällungsreaktoren werden im TVR drei Eduktströme in den Reaktor geführt. Die Metallsulfatlösung bestehend aus Nickel-, Cobalt-, und Mangansulfat, eine Ammoniaklösung und eine Natriumhydroxidlösung. Aus diesem Grund wurden zunächst umfangreiche systematische Anpassungen der Formulierung und Prozessbedingungen durchgeführt. Untersuchte Parameter waren unter anderem das molare Verhältnis von Ammoniak zu den Metallsulfaten, die Metallsulfatkonzentration, Prozesstemperatur und der pH-Wert. Die Dosierrate der Natriumhydroxidlösung wird durch den TVR automatisch geregelt, um den pH-Wert über die gesamte Prozessdauer konstant zu halten. Der stationäre Zustand des Reaktors wird nach etwa 4-6 Verweilzeiten erreicht. Aus diesem Grund musste der Reaktor zunächst 24 h eingefahren werden, um über die Versuchszeit gleichbleibende Präkursor-Eigenschaften zu erzielen.

Die Trocknung des Materials konnte im Trockenschrank durchgeführt werden, da die im TVR hergestellten Präkursor-Partikel bereits eine sphärische Morphologie aufwiesen. Nach der Trocknung lag das Präkursor-Material stark agglomeriert vor. Die Desagglomeration wurde mit einem Luftstrahlsieb durchgeführt. Die Kalzinierung erfolgte mit den zuvor etablierten Bedingungen mit Lithiumhydroxid, zunächst für 5 h bei 500 °C und anschließend für 11 h bei 850 °C.

Das im TVR synthetisierte Kathodenaktivmaterial erreicht etwas höhere spezifische Entladekapazitäten im Vergleich zum Material aus der kleinen Rührwerkskugelmühle und dem kommerziellen Referenzmaterial (vgl. Abbildung 5). Ursache dafür könnte beispielsweise sein, dass in Folge der verbesserten Durchmischung im Prozessraum des Taylor-Vortex-Reaktors eine homogenere Verteilung der Übergangsmetalle erzielt wird und somit hochwertigere Aktivmaterialpartikeln hergestellt werden können.

UAP 6.4 Etablierung der prozessbegleitenden Analytik zur strukturellen und chemischen Charakterisierung der Eingangs-, Zwischen- und Endprodukte

Es wurden unterschiedliche prozessbegleitende Analysemethoden etabliert. Die Partikelgröße der Präkursoren und des kalzinierten Kathodenaktivmaterials wurde mittels Laserbeugung bestimmt. Die chemische Zusammensetzung der Ausgangsmaterialien, Präkursoren und des kalzinierten Kathodenaktivmaterials wurde mittels ICP-OES oder ICP-MS bestimmt und die Morphologie mittels REM-Aufnahmen. Das hergestellte Kathodenaktivmaterial wurde zusätzlich mittels XRD hinsichtlich seiner Kristallstruktur untersucht. Die elektrochemischen Eigenschaften des Kathodenaktivmaterials wurden in Knopfzellen gegen Lithium getestet. Die Ergebnisse dieses Arbeitspaketes werden für eine bessere Übersicht direkt in den jeweiligen UAPs mit den dort erzielten Ergebnissen diskutiert.

UAP 6.5 Übertragung bestehender und gewonnener Kenntnisse auf industrierelevante Verfahren zur wirtschaftlichen und nachhaltigen Herstellung von resynthetisierten Aktivmaterialien

Aufgrund der Ergebnisse in UAP 6.3 und 6.4 wurde neben der Rührwerkkugelmühle zudem der Taylor-Vortex-Reaktor als Fällungsreaktor für die Kreislaufführung der Materialien ausgewählt. Neben der Skalierung der Synthese wurden auch die weiteren Schritte der Prozesskette, wie das Ansetzen der Lösungen, der Waschprozess, die Trocknung, die Desagglomeration, die Lithiierung und die Kalzinierung skaliert. Die Eduktlösungen mussten für die Synthese nach dem Lösen zusätzlich filtriert werden. Außerdem stellte insbesondere der Waschvorgang eine Herausforderung dar, da die vergrößerte Oberfläche des Filterkuchens in der größeren Nutsche zu einem inhomogenen Filterkuchen führte. Durch die Anpassung des Waschprozesses konnte diese Herausforderung jedoch fast vollständig gelöst werden. Auch die Verwendung des Trockenofens für die Trocknung des Materials erforderte einen zusätzlichen Deagglomerationsschritt, um eine ausreichend gute Vermischung des Präkursors mit dem Lithiumhydroxid zu gewährleisten. Die notwendigen Skalierungen konnten im Rahmen dieses Arbeitspakets erfolgreich umgesetzt werden.

Die Ausgangsmaterialien für die Synthese des CAM im ersten Materialkreislauf stammen aus AP3. Es wurden Mischhydroxide, sowie Cobaltsulfat und Nickelsulfat bereitgestellt. Die Synthese erfolgte kontinuierlich. Die Metallsalze hatten nur geringe Verunreinigungen und die Synthese konnte ohne nennenswerte Herausforderungen durchgeführt werden. Die Lithiierung des Präkursor-Materials erfolgte mit sekundärem Lithiumhydroxid, welches ebenfalls durch AP3 bereitgestellt wurde. Es wurde ein stöchiometrische Verhältnis von Ni:Mn:Co von 0,58:0,21:0,21 reproduzierbar über die gesamte Versuchszeit hergestellt. Das hergestellte Kathodenaktivmaterial hatte einen Dx_{50} von 5,9 µm. Es konnten erfolgreich über 3 kg Kathodenaktivmaterial an AP 7 übergeben werden.

Das stöchiometrische Verhältnis des von AP 3 bereitgestellten Mischhydroxids aus dem ersten Materialkreislauf wies ein Verhältnis (Ni:Mn:Co) von 0,67:0,19:0,14 auf. Die Anpassung des stöchiometrischen Verhältnisses wurde mit recyceltem Cobaltsulfat und kommerziellem Mangansulfat durchgeführt, sodass für das synthetisierte Präkursor-Material ein Verhältnis (Ni:Mn:Co) von 0,6:0,2:0,2 erzielt werden konnte. Das Mischhydroxid aus dem Recyclingprozess wies insbesondere höhere Schwefel- und Magnesiumverunreinigungen im Vergleich zum kommerziellen Referenzmaterial auf. Diese Verunreinigungen haben den Prozess signifikant beeinflusst und führten zu deutlich erhöhtem Arbeitsaufwand bei der Verarbeitung des synthetisierten Materials. Die Verunreinigungen konnten durch die Synthese nicht entfernt werden. Zudem konnten die prozessbedingten Verunreinigungen Natrium und Schwefel durch den Waschvorgang im Vergleich zu der Metallsulfatroute aufgrund von veränderten partikulären Eigenschaften weniger effektiv entfernt werden. Die Partikel des Kathodenaktivmaterials wiesen einen Dx_{50} von 6,7 µm auf. Es konnten erfolgreich über 2,3 kg Kathodenaktivmaterial an AP 7 übergeben werden.

Beim zweiten Materialkreislauf konnten aufgrund der geringeren Stoffströme in den unterschiedlichen Arbeitspaketen über die jeweiligen Recyclingprozesse nicht ausreichend Material zurückgewonnen werden, um erneut die Kathodenaktivmaterialsynthese kontinuierlichen Prozess durchzuführen. Aus diesem Grund musste die Synthese im Rundkolben durchgeführt werden. Bei der Vorbereitung des Ausgangsmaterials kam es außerdem zu vereinzelten Herausforderungen aufgrund der erhöhten Verunreinigungen. Die höheren Verunreinigungen resultierten daraus, dass der zweite Materialkreislauf auch in den anderen Arbeitspaketen in kleineren und somit technologisch weniger ausgereiften Anlagen und Prozessen aufbereitet wurde. Das stöchiometrische Verhältnis nach dem Recycling entsprach etwa dem angestrebten Verhältnis von (Ni:Co:Mn) 0,6:0,2:0,2 und musste daher nicht mit Metallsalzen angepasst werden. Nach der Synthese wurde dieses stöchiometrische Verhältnis ebenfalls erreicht. Die Trocknung erfolgte im Trockenschrank und wurde anschließend deagglomeriert. Nach der Kalzinierung wurde eine mittlere Partikelgröße Dx_{50} von 18,9 µm erreicht. Insgesamt konnten für den zweiten Materialkreislauf 13 g Kathodenaktivmaterial synthetisiert und an AP 7 übergeben werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Synthese der Kathodenaktivmaterialien mit Edukten aus dem Recycling erfolgreich skaliert und eine wiederholte Resynthese durchgeführt werden konnte. Für eine ressourcenschonende Prozessauslegung ist jedoch eine gute Qualität der Edukte notwendig, da eine selektive Abtrennung der Hauptverunreinigungen prozessbedingt nicht realisierbar ist und zu erhöhtem Verarbeitungs- und Ressourcenaufwands während des Syntheseprozesses führen.

AP 9: Ökonomisch-ökologische Bewertung

Das Ziel von Arbeitspaket AP9 war die ökologische und ökonomische Bewertung der im Projekt untersuchten und fokussierten Demontage-, Recycling-, Rückgewinnungs- und Resyntheseprozesse zur Kreislaufführung von ausgewählten Batteriematerialien. Dafür wurden nickelreiche Lithium-Ionen-Batteriezellen (NMC622-Pouchzellen) auf Basis dieser Sekundärmaterialien gefertigt und mit Referenzzellen auf Basis von Primärmaterial verglichen. Die Ökobilanz (Life Cycle Assessment, LCA) wurde nach den Vorgaben der ISO 14040/14044 durchgeführt und ein ausführlicher Bericht dazu erstellt. Eine abschließende kritische Prüfung dieser LCA-Studie erfolgte durch zwei unabhängige, externe Sachverständige der DEKRA Assurance Service GmbH nach ISO 14071.

UAP 9.1 – Festlegung von Ziel- und Untersuchungsrahmen sowie Zusammenführung von Energie- und Stoffstromdaten

Das Ziel der LCA-Studie war die Analyse der potentiellen Umweltwirkungen bei der umfassenden Rückgewinnung von Wertstoffen aus Hochvolt-Lithium-Ionen Batterien unter Einhaltung der von der EU zukünftig geforderten Recyclingeffizienz (hier für Lithium, Nickel, Cobalt), der anschließenden Aufarbeitung zu Batteriematerialien (Kathodenaktivmaterial NMC622, Anodenmaterial Graphit und Elektrolytbestandteil Ethylmethylcarbonat, EMC) und dem Wiedereinsatz in einer spezifischen NMC622-

Pouchzelle. Durch die Identifikation der ökologischen Hotspots der Prozesskette und einen Vergleich mit Referenzzellen auf Basis von Primärmaterial sollten Verbesserungspotentiale für die Prozessgestaltung zur Kreislaufführung abgeleitet werden.

Untersuchungsrahmen:

Es werden zwei Produktsysteme gegenübergestellt, die „Sekundärmaterialzelle" und die „Primärmaterialzelle" als Referenz. Das Produktsystem Sekundärmaterialzelle beschreibt die Herstellung der projektspezifischen NMC622-Pouchzelle aus den sekundären Batteriematerialien (sekundäres NMC622, Graphit, EMC), die im Rahmen des Projekts im ersten Materialkreislauf zurückgewonnen und resynthetisiert wurden und die entsprechenden Primärmaterialien der Referenzzelle jeweils zu 100% ersetzen. Die übrigen Elektroden-, Elektrolyt- und Zellbestandteile (z.B. Stromableiterfolien, Separator, Pouchfolie, Binder, Additive etc.) sind identisch mit denen der Primärmaterialzelle. Im Produktsystem Primärmaterialzelle wird die Herstellung der NMC622-Pouchzelle aus kommerziell erhältlichen primären Batteriematerialien (primäres NMC622, Graphit, EMC) betrachtet. Die Systemgrenze umfasst somit alle Prozesse von der Rohstoffgewinnung bis zur Zellfertigung bei der Primärmaterialzelle. Die Systemgrenze der Sekundärmaterialzelle musste im Projektverlauf angepasst werden. Ausgangspunkt ist nun nicht mehr ein gesamtes Altbatteriesystem, sondern ein Altbatteriemodul, wodurch die Prozessschritte Entladung und Demontage des Batteriesystems entfallen. Die Systemgrenze umfasst somit die lastenfreie Aufnahme des Altbatteriemoduls (sekundäre Rohstoffquelle) und alle Prozessschritte der Recycling- und Resyntheseroute, die im Projekt fokussiert wurden, bis hin zur Zellfertigung. Die sogenannte Funktionelle Einheit dient als Vergleichsbasis für die beiden Produktsysteme und ist hier festgelegt als 1 kWh Nennkapazität, die sich aus der im Projekt gemessenen Anfangskapazität (in Ah) und der Nennspannung (hier 3,7 V) ergibt. Der jeweilige Referenzfluss ist definiert als das Zellgewicht, das zur Bereitstellung von 1 kWh Nennkapazität erforderlich ist (in kg/kWh). Diese und weitere wichtige Punkte des Untersuchungsrahmens sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1: Untersuchungsrahmen für die ökologische und ökonomische Bewertung

Produktsystem	**Sekundärmaterialzelle**	**Primärmaterialzelle** (Referenz)
Systemgrenze	ab Recycling Altbatterie-modul bis Zellfertigung	von Rohstoffgewinnung bis Zellfertigung
Funktionelle Einheit	1 kWh Nennkapazität	
Referenzfluss	9,35 kg/kWh	6,49 kg/kWh
Allokation/Gutschrift	Gutschriften für sekundäre Überschussmaterialien	keine Allokation erforderlich
Software, LCI-DB	LCA for experts, Sphera-DB	
Wirkungskategorien/-abschätzungsmethoden	Methodensatz EF 3.1: ▪ Klimawandel (GWP100) [kg CO_2-äq.] ▪ Ressourcenverbrauch, fossil (ADP_{fossil}) [MJ] ▪ Ressourcenverbrauch, min./metall. (ADP) [kg Sb-äq.] ▪ Versauerung (AE) [mol H+-äq.]	

	▪ Ökotoxizität/Süßwasser (CTUe) [CTUe] ▪ Humantoxizität/Krebs (CTUh) [CTUh] Methodensatz ReCiPe 2016 v1.1 (H): ▪ Ressourcenverbrauch, min./metall. (SOP) [kg Cu-äq.]	
Annahmen und Einschränkungen	- je 100% Sekundärmaterial (NMC622, Graphit, EMC) - Entwicklungsstand (Projekt), Labor- bis Pilotmaßstab - Gutschrift für sekundäres Überschussmaterial - keine Gutschrift für Nebenfraktionen aus Nicht-Zellbestandteilen (z.B. Modulgehäuse)	- je 100% Primärmaterial (NMC622, Graphit, EMC) - etablierte Technologie (Literatur), Industriemaßstab

UAP 9.2 – Aufbau von Energie- und Stoffstrommodellen

Grundlage für die modular aufgebauten Energie- und Stoffstrommodelle für die Sekundär- und Primärmaterialzelle bilden die Systemfließbilder (Abbildung 8, Abbildung 9) und die erhobenen Daten zur Quantifizierung der Energie- und Stoffströme, die als In- und Outputs für die einzelnen Prozesse der dargestellten Prozessmodule identifiziert und in Sachbilanztabellen zusammengeführt wurden. Die Systemfließbilder sowie die Energie- und Stoffstrommodelle wurden in drei Abschnitte gegliedert:

1a) Recycling- und Resyntheseroute (vom Altbatteriemodul bis zu den sekundären Batteriematerialien NMC622, Graphit und EMC) – für die Sekundärmaterialzelle

1b) Referenzroute (von der Rohstoffgewinnung bis zur Herstellung der primären Batteriematerialien NMC622, Graphit und EMC) – für die Primärmaterialzelle

2) Elektroden-, Elektrolyt- und Zellfertigung (auf Basis der sekundären bzw. primären Batteriematerialien) – für die Sekundär- und Primärmaterialzelle

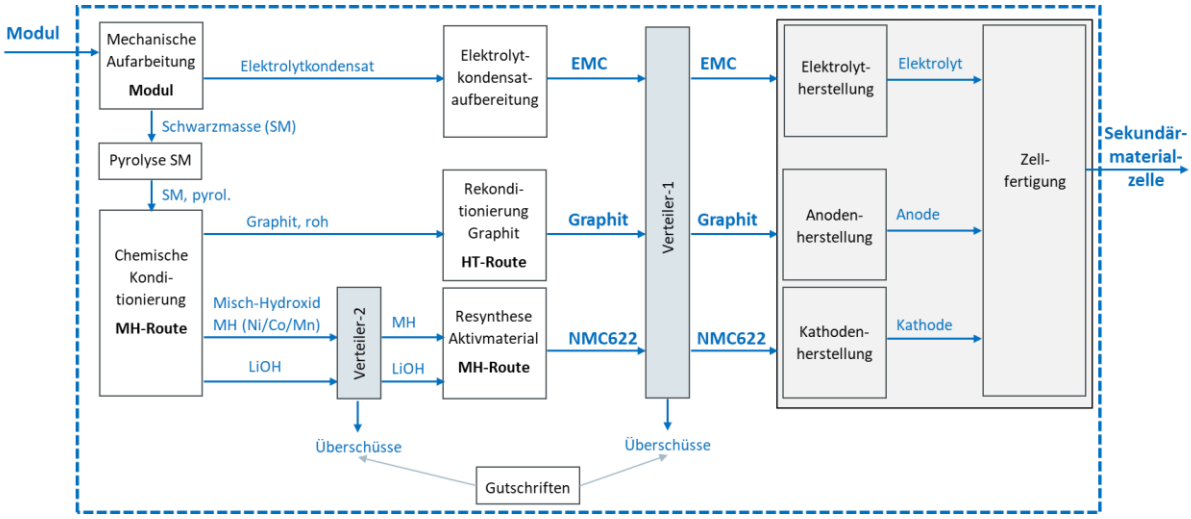

Abbildung 8: Systemfließbild für die Sekundärmaterialzelle, Abschnitt 1a: Recycling- und Resyntheseroute (Altbatteriemodul bis sekundäre Batteriematerialien NMC622, Graphit, EMC), Abschnitt 2 (grau): Elektroden-, Elektrolyt- und Zellfertigung (sekundäre Batteriematerialien bis Sekundärmaterialzelle)

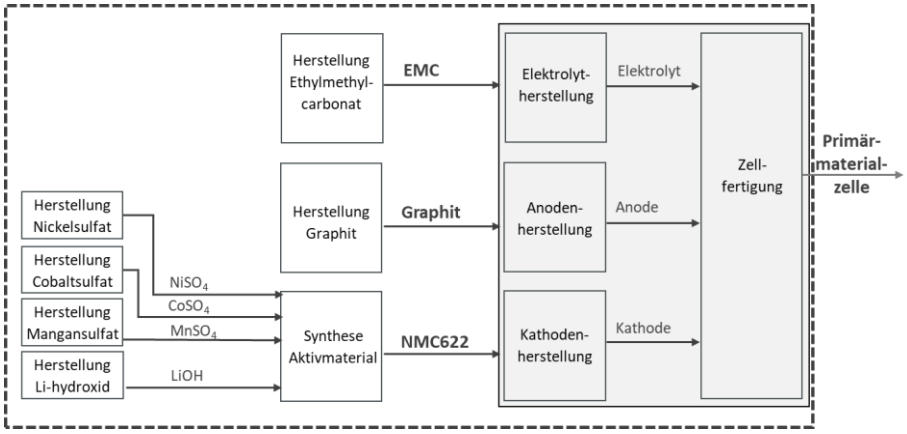

Abbildung 9: Systemfließbild für die Primärmaterialzelle, Abschnitt 1b: Referenzroute (Rohstoffgewinnung bis primäre Batteriematerialien NMC622, Graphit, EMC), Abschnitt 2 (grau): Elektroden-, Elektrolyt- und Zellfertigung (primäre Batteriematerialien bis Primärmaterialzelle)

Für die im Projekt fokussierte Recycling- und Resyntheseroute (Abschnitt 1a) wurden die Versuchsdaten bei den Projektpartnern erhoben, die sich auf die jeweils prozessierte Menge beziehen (0,25 - 100 kg). Die Route beinhaltet folgende Schritte:

- Mechanisch-thermische Aufarbeitung: Zerkleinerungs-, Trenn- und Pyrolyse-verfahren, bei der zwei Wertstoffströme (Elektrolytkondensat und pyrolysierte Schwarzmasse) separiert werden
- Elektrolytkondensat-Aufbereitung: destillatives Verfahren zur Abtrennung der Hauptkomponente EMC aus dem Elektrolytkondensat
- Chemische Konditionierung: hydrometallurgisches Verfahren, bei dem aus der pyrolysierten Schwarzmasse nacheinander drei Wertstoffströme getrennt werden (Lithiumcarbonat mit anschließender Konversion in Lithiumhydroxid, rohes Graphit und Mischhydroxid mit Nickel, Cobalt und Mangan in gelöster Form)
- Rekonditionierung Graphit: Hochtemperaturprozess zur Erzeugung von batteriefähigem Graphit als Anodenmaterial

- Resynthese Aktivmaterial: Fällung des Präkursors aus dem Mischhydroxid, Trocknung und Kalzinierung mit sekundärem Lithiumhydroxid zu NMC622

Die resultierenden Mengenverhältnisse sowohl der drei sekundären Batteriematerialien (EMC, Graphit, NMC622) als auch der Zwischenprodukte Mischhydroxid und Lithiumhydroxid sind abhängig von der Zusammensetzung des Ausgangsmaterials und von der Effizienz aller beteiligten Prozessschritte. Zur Erfüllung der Zielanforderung, die primären Batteriematerialien jeweils zu 100% durch sekundäre Batteriematerialien zu ersetzen, wurden zur Anpassung der resultierenden an die erforderlichen Mengenverhältnisse sogenannte Verteiler in die Modelle eingeführt (Abbildung 8). Das Material mit dem geringsten Anteil wirkt limitierend und wird zu 100% eingesetzt (hier EMC und Lithiumhydroxid). Überschüsse aus den übrigen Materialien werden mit Gutschriften kompensiert, um eine Vergleichbarkeit mit dem Referenzsystem zu gewährleisten. Da das überschüssige Mischhydroxid ein Zwischenprodukt darstellt, das nicht direkt durch ein entsprechendes primäres Material ersetzt werden kann, wurde eine Weiterverarbeitung mit primärem Lithiumhydroxid zu NMC622 modelliert und eine Netto-Gutschrift hierfür vergeben.

Die Modellierung der Referenzroute (Abschnitt 1b) zur Herstellung der primären Batteriematerialien basiert auf Literatur- und Datenbankdaten und bezieht sich auf generische Herstellungsverfahren im industriellen Maßstab. Im Gegensatz zur Recycling- und Resyntheseroute, bei der aus einer gemeinsamen sekundären Rohstoffquelle (Altbatteriemodul) die drei Batteriematerialien in einem gekoppelten Mengenverhältnis rückgewonnen werden, werden die drei primären Batteriematerialien unabhängig voneinander in separaten Prozessen wie folgt hergestellt:

- NMC622: Cofällung der einzelnen Metallsulfate (Nickel-, Cobalt-, Mangansulfat) im stöchiometrischen Verhältnis und Kalzinierung mit einer Lithiumverbindung (hier angepasst auf Lithiumhydroxid). Literaturbasis: Crenna et al. 2021, Dai et al. 2018, Wang et al. 2022
- Graphit: Herstellung von natürlichem Graphit (Abbau von Graphiterz, Anreicherungs- und Aufbereitungsverfahren) nach Engels et al. 2022
- EMC: katalysierte Umesterung von Dimethylcarbonat (DMC), welches durch oxidative Carbonylierung aus Methanol, Synthesegas und Sauerstoff hergestellt wird. Verwendung des Sphera-Datensatzes für DMC.

Die Elektroden-, Elektrolyt- und Zellfertigung (Abschnitt 2) wurde bis auf die Verwendung der sekundären bzw. primären Batteriematerialien identisch durchgeführt. Durch die im Projekt festgelegte Spezifikation der NMC622-Pouchzelle sind die eingesetzten Mengen der drei Batteriematerialien je kg Zelle wie folgt definiert und für die Primär- und Sekundärmaterialzelle gleich:

0,172 kg EMC + 0,184 kg Graphit + 0,258 kg NMC622

Die gemessene Nennkapazität der Sekundärmaterialzelle erreichte jedoch nur ca. 70% der gemessenen Nennkapazität der Primärmaterialzelle und wurde entsprechend für den Referenzfluss berücksichtigt (s. Tabelle 1).

UAP 9.3 – Quantifizierung von Umweltwirkungen und Kosten

Aufbauend auf den erstellten Energie- und Stoffstrommodellen wurden die potentiellen Umweltwirkungen und Kosten quantifiziert.

Umweltwirkungen

Die ökologische Bewertung bezieht sich zunächst auf das Basismodell, das die im Projekt durchgeführten Prozesse auf Basis der erhobenen Daten und Informationen in Bezug auf den derzeitigen Entwicklungsstand widerspiegelt. Für das Basismodell wurden Hotspot- und Beitragsanalysen für alle betrachteten Wirkungskategorien durchgeführt. Dabei identifizierte und im Projektverlauf diskutierte Verbesserungsoptionen wurden in Form von Szenarioanalysen untersucht.

Im Folgenden sind die Ergebnisse der Wirkungsabschätzung für das Basismodell der Sekundärmaterialzelle in Bezug auf die Funktionelle Einheit (1 kWh Nennkapazität) exemplarisch für die Wirkungskategorien Klimawandel (GWP_{100}) (Abbildung 10), Versauerung (AE) (Abbildung 11) und mineralisch-metallische Ressourcennutzung (SOP) (Abbildung 12) dargestellt. Die Ergebnisse gliedern sich in die einzelnen Prozessabschnitte, Gutschriften für die Überschussmaterialien NMC622 und Graphit sowie den Nettobeitrag für das überschüssige Mischhydroxid (NMC-Netto-MH). Zudem ist das kumulierte Ergebnis für die gesamte Route der Sekundärmaterialzelle dem Gesamtergebnis für die Primärmaterialzelle (Referenz) gegenübergestellt.

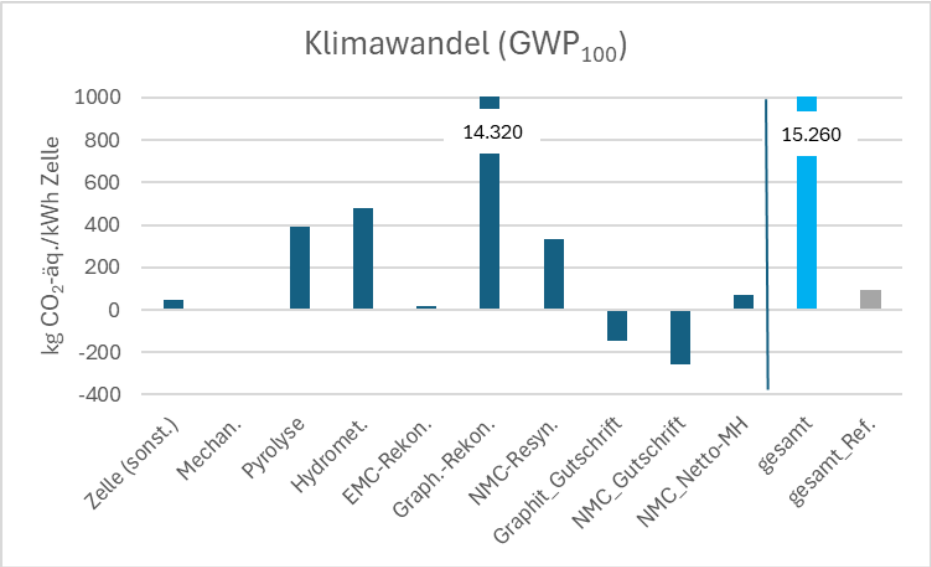

Abbildung 10: Treibhauspotential entlang der Recycling- und Resyntheseroute der Sekundärmaterialzelle

In der Wirkungskategorie Klimawandel ist der Beitrag aus der Rekonditionierung des Graphits dominierend, der wiederum auf den hohen Energieverbrauch des Hochtemperaturofens mit geringer Umsatzkapazität (maximal 0,25 kg pro Durchgang)

zurückgeht. Das Treibhauspotential für die gesamte Herstellungsroute der Sekundärmaterialzelle übersteigt das Treibhauspotential der Primärmaterialzelle (gesamt_Ref.) bei weitem.

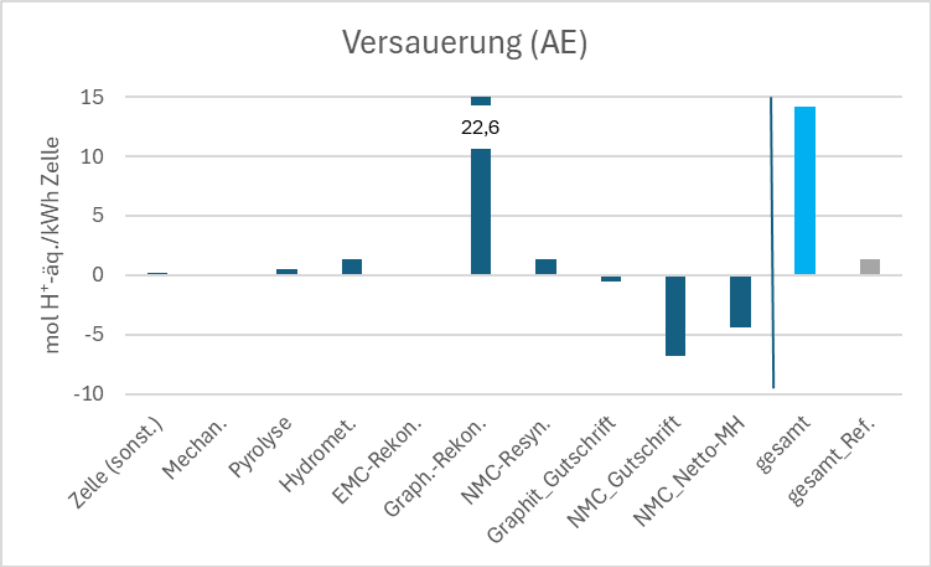

Abbildung 11: Versauerungspotential entlang der Recycling- und Resyntheseroute der Sekundärmaterialzelle

Auch in der Wirkungskategorie Versauerung spielt der Beitrag durch die Regraphitisierung eine dominierende Rolle. Dieser lässt sich auf die säurebildenden Emissionen aus der Energiebereitstellung zurückführen. Es lassen sich aber auch deutliche Einsparungen an säurebildenden Emissionen durch die vermiedene Primärherstellung von NMC622 (Gutschriften) verzeichnen.

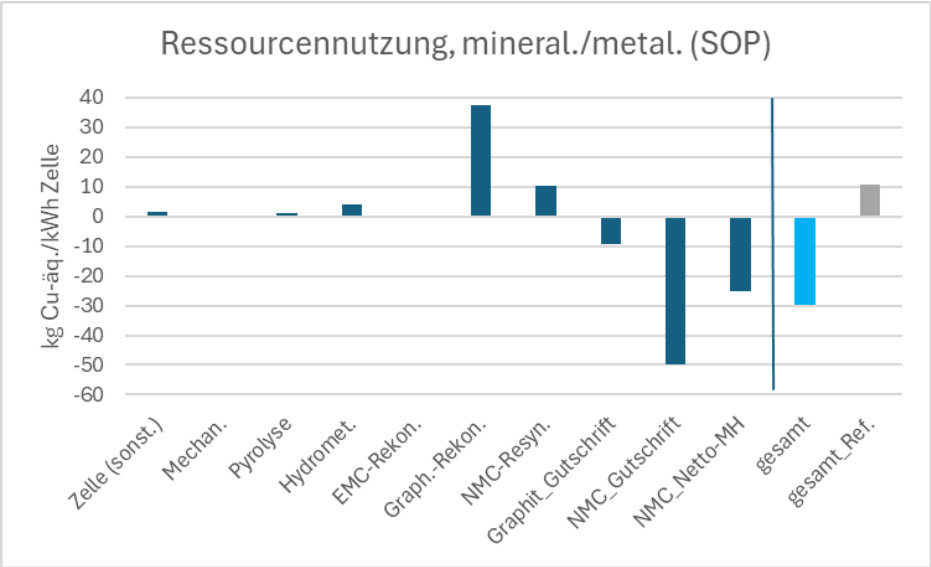

Abbildung 12: Mineralisch-metallische Ressourcennutzung entlang der Recycling- und Resyntheseroute der Sekundärmaterialzelle

In der Wirkungskategorie mineralisch-metallische Ressourcennutzung mit dem Indikator SOP (*Surplus Ore Potential*) ist eine deutliche Ressourceneinsparung gegenüber der Primärmaterialzelle zu verzeichnen. Der hohe Beitrag aus der Graphit-Rekonditionierung ist wiederum auf den hohen Energieverbrauch des Hochtemperaturofens und dem damit

verbundenen mineralischen Ressourcenverbrauch zurückzuführen. Dieser wird jedoch durch die vermiedene metallische Ressourcennutzung bei der Primärherstellung von NMC622 und Graphit (Gutschriften) überkompensiert.

Szenarioanalyse

Die Hotspot-Analyse für das Basismodell zeigt durchgehend einen Hotspot durch den hohen Elektrizitätsbedarf bei der Rekonditionierung des Graphits auf. Zudem wurden im Projektverlauf Verbesserungsoptionen gegenüber den im Basismodell abgebildeten Versuchsbedingungen identifiziert. Versuchsbedingungen im Basismodell sind:

- eine geringe Rückgewinnungsrate für das Elektrolytlösemittel EMC, da nur die reinste Fraktion für die Weiterverarbeitung zum Elektrolyten verwendet wurde
- Materialverluste bei der Resynthese durch noch enthaltene Verunreinigungen aus dem Vorprozess
- die auf zehn Tage begrenzte Versuchszeit für die Resynthese mit dem kontinuierlich betriebenen Taylor-Vortex-Reaktor, dessen Effizienz mit der Betriebsdauer steigt, da zu Prozessbeginn die erste 24h-Charge immer verworfen werden muss

Daher wurden folgende Szenarien zur Untersuchung von Verbesserungspotentialen gegenüber dem Basismodell definiert:

Sz-E: höher EMC-Ausbeute durch Verwendung von weiteren reinen Fraktionen für die Weiterverarbeitung zum Elektrolyten

Sz-EN1: höhere NMC622-Ausbeute durch Annahme zukünftig geringerer Materialverluste bei der Resynthese (zusätzlich zu Sz-E)

Sz-EN2: höhere Präkursor-Ausbeuten durch Effizienzsteigerung des kontinuierlichen Taylor-Vortex-Reaktors (Annahme einer längeren Betriebsdauer (100 Tage)) (zusätzlich zu Sz-EN1)

Sz-EN2G: geringerer Energiebedarf für die Graphit-Rekonditionierung durch Annahme einer alternativen Ofen-Technologie im Industriemaßstab (wie bei Iyer & Kelly (2022) für die Graphitisierung von synthetischem Graphit beschrieben) (zusätzlich zu Sz-EN2)

Durch die Annahmen in den beschriebenen Szenarien verändern sich die Material- und Energiemengen sowie der zu berücksichtigenden Gutschriften. Im Folgenden sind die Ergebnisse der Wirkungsabschätzung für die vier Szenarien im Vergleich zum Basismodell der Sekundärmaterialzelle und zur Primärmaterialzelle (Referenz) dargestellt, wiederum exemplarisch für die Wirkungskategorien Klimawandel (GWP_{100}) (Abbildung 13), Versauerung (AE) (Abbildung 14) und mineralisch-metallische Ressourcennutzung (SOP) (Abbildung 15).

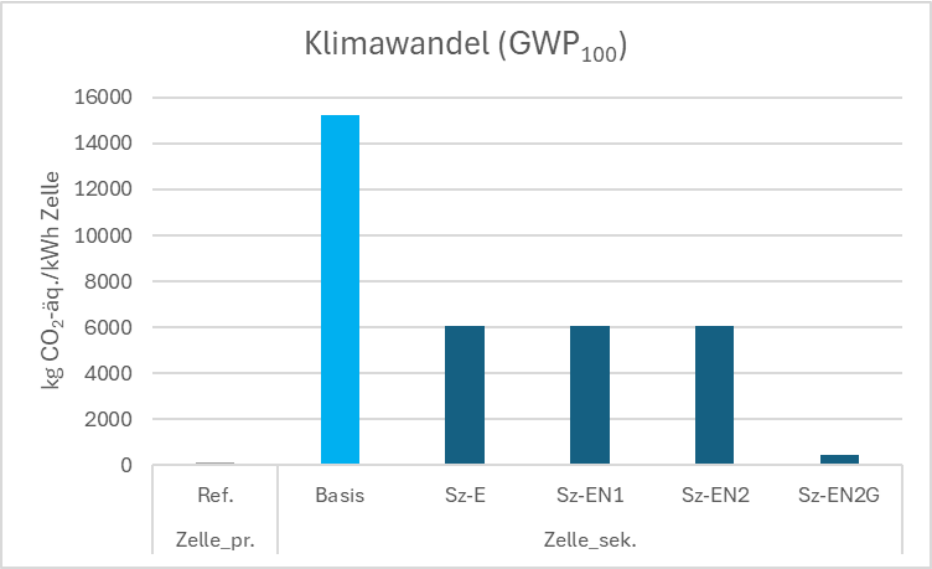

Abbildung 13: Szenarioanalyse zum Treibhauspotential (GWP_{100}) der Sekundärmaterialzelle (Basis = Basismodell, Sz-E = Erhöhung Ausbeute EMC, Sz-EN1 = + Erhöhung Ausbeute NMC622, Sz-EN2 = + Erhöhung Nutzung MH, Sz-EN2G = Reduzierung Energie für Regraphitisierung)) gegenüber der Primärmaterialzelle (Referenz)

Das Treibhauspotential der Sekundärmaterialzelle kann durch eine Erhöhung der Ausbeute an EMC, das für die Bilanz als limitierender Faktor für einen 100%-Ersatz in der Zelle identifiziert wurde, erheblich reduziert werden. Eine weitere entscheidende Reduzierung des Treibhauspotentials kann durch eine potentiell starke Reduzierung des Energiebedarfs bei der Regraphitisierung (hier Annahme einer alternativen Ofen-technologie im Industriemaßstab) erreicht werden.

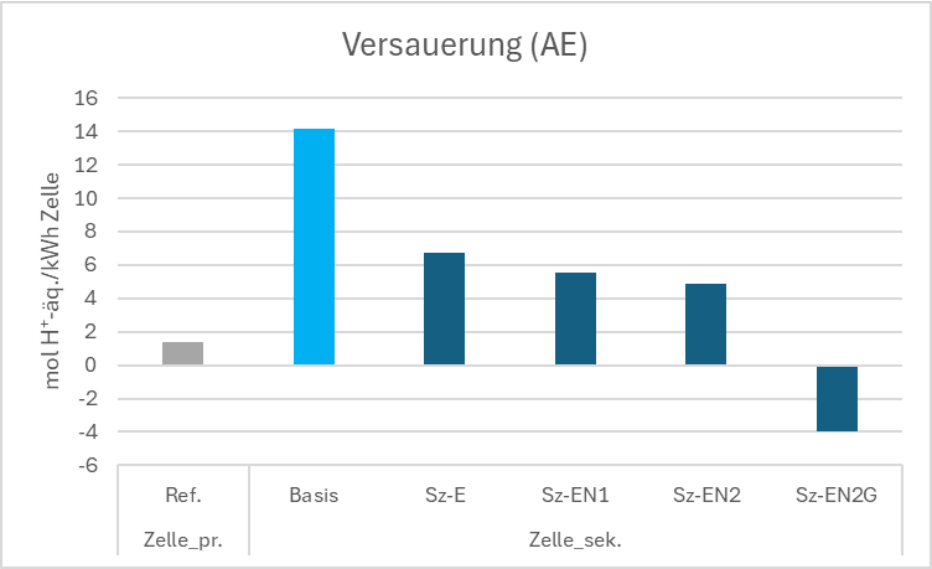

Abbildung 14: Szenarioanalyse zum Versauerungspotential (AE) der Sekundärmaterialzelle (Basis = Basismodell, Sz-E = Erhöhung Ausbeute EMC, Sz-EN1 = + Erhöhung Ausbeute NMC622, Sz-EN2 = + Erhöhung Nutzung MH, Sz-EN2G = Reduzierung Energie für Regraphitisierung)) gegenüber der Primärmaterialzelle (Referenz)

Das Versauerungspotential für die Sekundärmaterialzelle kann durch die in den Szenarien angenommene Erhöhung der Ausbeuten deutlich reduziert werden. Eine potentielle Reduzierung des Energiebedarfs bei der Regraphitisierung führt zu einer weiteren starken

Minderung des Versauerungspotentials, das in diesem Fall sogar geringer ist als das der Primärmaterialzelle.

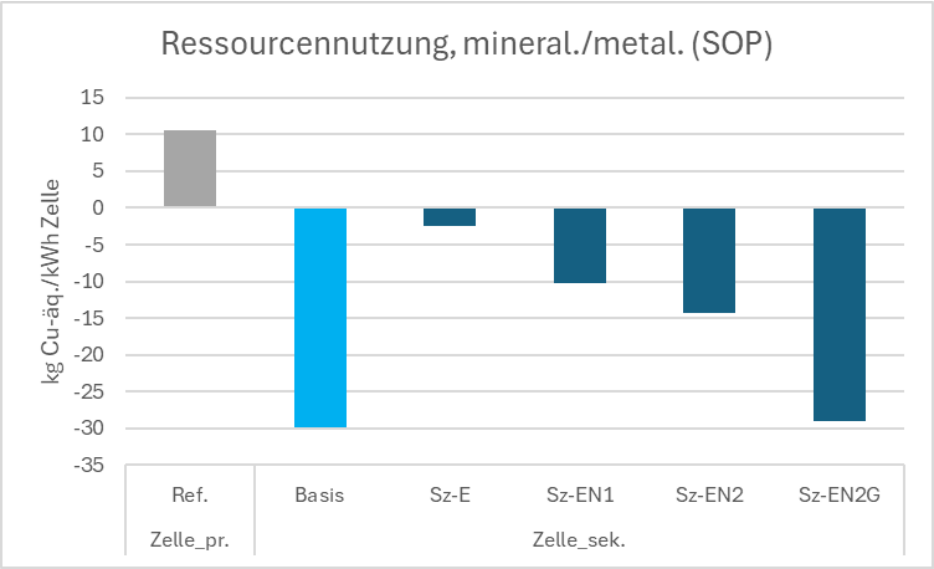

Abbildung 15: Szenarioanalyse zur mineralisch-metallischen Ressorcennutzung (SOP) der Sekundärmaterialzelle (Basis = Basismodell, Sz-E = Erhöhung Ausbeute EMC, Sz-EN1 = + Erhöhung Ausbeute NMC622, Sz-EN2 = + Erhöhung Nutzung MH, Sz-EN2G = Reduzierung Energie für Regraphitisierung)) gegenüber der Primärmaterialzelle (Referenz)

Eine Minderung des mineralisch-metallischen Ressourcenverbrauchs bei der Sekundärmaterialzelle gegenüber der Primärmaterialzelle konnte bereits für das Basismodell aufgezeigt werden. Die angenommene Erhöhung der Ausbeuten und Reduzierung des Energiebedarfs ändern die Verhältnisse an Gut- und Lastschriften innerhalb der Prozesskette der Sekundärmaterialzelle und führen zum hier dargestellten Netto-Ergebnis. Daraus lässt sich ableiten, dass durch die Rückgewinnung der drei Batteriematerialien und deren Wiedereinsatz in der Sekundärmaterialzelle der mineralisch-metallische Ressourcenverbrauch gegenüber der Primärmaterialzelle sicher gesenkt werden kann.

Damit lassen sich die potentiellen Umweltwirkungen für die Sekundärmaterialzelle gegenüber der Primärmaterialzelle in drei Gruppen einteilen:

- potentielle Umweltwirkungen immer Sekundärmaterialzelle < Primärmaterialzelle; dazu zählen die Wirkungskategorie mineralisch-metallischer Ressourcenverbrauch (SOP) und die hier nicht gezeigten Wirkungskategorien mineralisch-metallischer Ressourcenverbrauch (ADP) und Humantoxizität-Krebs (CTUh)
- potentielle Umweltwirkungen zurzeit Sekundärmaterialzelle > Primärmaterialzelle, aber im letzten Szenario (Sz-EN2G) Sekundärmaterialzelle < Primärmaterialzelle; dazu zählen die Wirkungskategorie Versauerung (AE) und die hier nicht gezeigte Wirkungskategorie Ökotoxizität-Süßwasser (CTUe)
- potentielle Umweltwirkungen Sekundärmaterialzelle > Primärmaterialzelle, zurzeit auch noch im letzten Szenario (Sz-EN2G); dazu zählen die Wirkungskategorie Klimawandel (GWP_{100}) und die hier nicht gezeigte Wirkungskategorie fossiler Ressourcenverbrauch (ADP_{fossil})

Um für die dritte Gruppe weitere Verbesserungspotentiale zu identifizieren, wurde eine zusätzliche Hotspot-Analyse für das letzte Szenario (Sz-EN2G) hinsichtlich der Wirkungskategorien Klimawandel (GWP_{100}) und fossiler Ressourcenverbrauch (ADP_{fossil}) durchgeführt. Die verbleibenden Hotspots lagen bei der chemischen Konditionierung, der thermischen Aufbereitung der Schwarzmasse sowie der Resynthese des Aktivmaterials und wurden stets durch die Energiebereitstellung für diese Prozesse dominiert. Hier zeigt sich, dass ein direkter Vergleich der sich in Entwicklung befindenden Sekundär- gegenüber der generischen Primärmaterialzelle insbesondere für die Wirkungskategorien Klimawandel und fossiler Ressourcenverbrauch nur bedingt möglich ist, da sich die jeweils zugrunde liegende Technologiereife und Produktionskapazität stark unterscheidet und sich am deutlichsten auf den Energiebedarf auswirkt. Unter Annahme von Skaleneffekten, wie sie für die Hochtemperaturbehandlung des Graphits im letzten Szenario (Sz-EN2G) aufgezeigt wurde, kann jedoch auch für die hier identifizierten Prozesse eine deutliche Steigerung der Energieeffizienz und damit verbundene Minderung dieser Umweltwirkungen erwartet werden.

Kosten

Aufbauend auf dem Energie- und Stoffstrommodell wurde eine Kostenbewertung für die im Projekt fokussierte Recycling- und Resyntheseroute durchgeführt. Diese beschränkt sich zunächst auf die Material-, Energie- und Abfallkosten, da die Einbeziehung von Investitions- und Abschreibungskosten für die verwendeten Geräte sowie Personal- und Overheadkosten zum gegenwärtigen Zeitpunkt noch mit großen Unsicherheiten verbunden ist. Für die Kostenbewertung wurden die Material- und Energieströme aller Prozesse mit den jeweiligen erhobenen Kosten verknüpft.

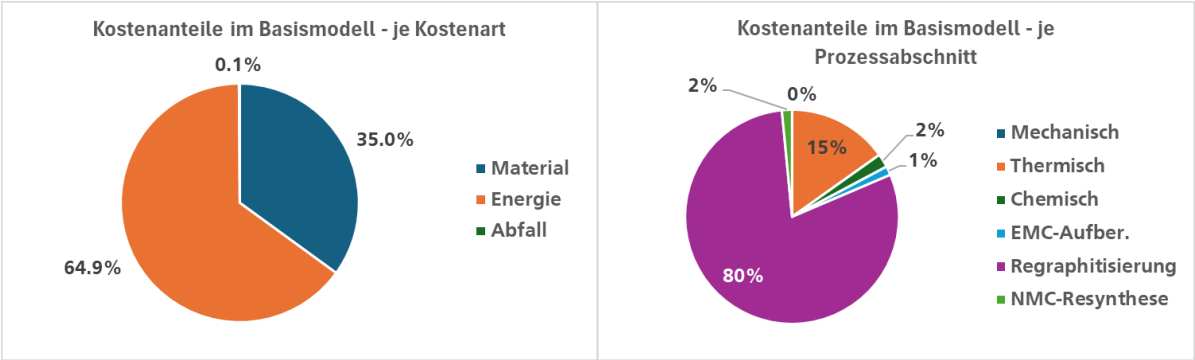

Abbildung 16: Kostenanteile bei der Recycling- und Resyntheseroute (Basismodell), links je Kostenart, rechts je Prozessabschnitt

Im Basismodell überwiegen die Energiekosten mit 65% gegenüber den Materialkosten mit 35%, während die Abfallkosten mit 0,1% vernachlässigbar sind (Abbildung 16). Wie bei der Umweltbewertung hat auch bei der Kostenbewertung die Graphit-Rekonditionierung den größten Anteil an den Kosten. Diese gehen sowohl auf die Energiekosten als auch weitere Betriebsmittelkosten für den Hochtemperaturofen zurück. Im energie- und materialeffizienteren Best-Case-Szenario (SZ-EN2G) verschieben sich die

Kostenanteile für Material (78%), Energie (21%) und Abfall (0,5%) und die Gesamtkosten können um über 90% gesenkt werden.

Ableitung von Handlungsempfehlungen

Die Ergebnisse der ökologischen und ökonomischen Bewertung beziehen sich auf den derzeitigen Entwicklungsstand der Recycling- und Resyntheseroute. Ein Vergleich der Sekundärmaterialzelle mit der Primärmaterialzelle dient daher nur der Orientierung. Jedoch konnte insbesondere durch die Szenarioanalyse ein großes Potential zur Verbesserung der Umweltwirkungen und Kosten aufgezeigt werden.

Das erstellte Ökobilanzmodell spiegelt den im Projekt untersuchten 100%-Ersatz aller drei Batteriematerialien in der Zelle wider. Darauf bezieht sich auch die gemessene Nennkapazität der Sekundärmaterialzelle, auf die sich wiederum die Funktionelle Einheit bezieht. Abmischungen mit Primärmaterial wurden nicht untersucht. Aussagen dazu können mit den vorliegenden Ökobilanzergebnissen nicht getroffen werden.

Die weitere Entwicklung der Prozesstechnologien für die Recycling- und Resyntheseroute sollte die in der Szenarioanalyse aufgezeigten Verbesserungspotentiale umsetzen und sich auf eine energie- und materialeffiziente Prozessführung ausrichten. Die aufgezeigten Potentiale sollten für die weitere Entwicklung validiert werden.

Darüber hinaus wird empfohlen, auch Abmischungen der Sekundärmaterialien mit Primärmaterialen zu prüfen. Die zu untersuchenden Abmischungen sollten sich an den Anforderungen der EU (Europäisches Parlament und Rat, 2023) hinsichtlich zukünftig einzuhaltender Mindest-Rezyklatgehalte orientieren.

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

Im Projekt HVBatCycle sind seitens des Fraunhofer IST keine Erfindungen oder Schutzrechtsanmeldungen in Anspruch genommen worden.

b. Wirtschaftliche Erfolgsaussichten nach Projektende (mit Zeithorizont) – z. B. auch funktionale/wirtschaftliche Vorteile gegenüber Konkurrenzlösungen, Nutzen für verschiedene Anwendergruppen/-industrien am Standort Deutschland, Umsetzungs- und Transferstrategien (Angaben, soweit die Art des Vorhabens dies zulässt)

- Akquise von Folgeprojekten zur Bewertung von Sekundärrohstoffen (Rezyklaten) bzgl. der Eignung für Batteriematerialien (kurz- bis mittelfristig, 1-3 Jahre)

- Akquise von Folgeprojekten zur Übertragung der gewonnenen Erkenntnisse zur Bewertung von Recyclingrouten für bspw. Brennstoffzellen und Photovoltaikmodulen (kurz- bis mittelfristig, 1-3 Jahre)
- Akquise von Direktaufträgen bei Industriepartnern zur Entwicklung und Optimierung von Resyntheseprozessen basierend auf spezifischem Recyclingmaterial (kurz- bis mittelfristig, 1-3 Jahre)
- Realisierung eines ökonomisch und ökologisch konkurrenzfähigen Recyclings von Batteriezellmaterialien (Mittel- bis langfristig, 5 bis 10 Jahre)
- Beitrag zur Entwicklung von wettbewerbsfähigeren und effizienteren Recyclingprozessen durch Kooperationen, Projekte und wissenschaftliche Dienstleistungen, um die nationale Versorgungs- und Rohstoffsicherung zu stärken (Langfristig, >10 Jahre)

c. Wissenschaftliche und/oder technische Erfolgsaussichten nach Projektende (mit Zeithorizont) – u. a. wie die geplanten Ergebnisse in anderer Weise (z. B. für öffentliche Aufgaben, Datenbanken, Netzwerke, Transferstellen etc.) genutzt werden können. Dabei ist auch eine etwaige Zusammenarbeit mit anderen Einrichtungen, Firmen, Netzwerken, Forschungsstellen u. a. einzubeziehen

- Wissens-/Kompetenzaufbau hinsichtlich des ressourceneffizienten Recyclings von Kathodenaktivmaterialien am Fraunhofer IST und Projektzentrum für Energiespeicher und Systeme ZESS in Braunschweig (kurz- bis mittelfristig, 1-3 Jahre)
- Ergebnistransfer in die industriellen Bereiche Recycling, Maschinenbau und Materialherstellung (Besuch von Konferenzen, Industrietagen, Publikation in Fachjournals) (kurz- bis mittelfristig, 1-3 Jahre)
- Kooperationen mit Industrieunternehmen (D und EU) (mittel- bis langfristig, 3 bis 10 Jahre)
- Ausbildung des wissenschaftlichen Nachwuchses (bspw. Abschlussarbeiten (kurz- bis mittelfristig,1-5 Jahren)
- Förderung der Lehre (Ausbildungen im Bereich nachhaltige Energiespeichertechnologien, Recycling und Kreislaufwirtschaft sind ein hochrelevantes Thema und von großem Interesse für Absolvent/-innen) (kurz- bis mittelfristig, 1-5 Jahre)

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

Das Fraunhofer IST wird die Projektinhalte und die erzielten Ergebnisse in allgemeingültige Erkenntnisse wandeln und eine Verbreitung über Lehre, Forschung und in Industrienetzwerke vornehmen. Aufgrund der engen Kooperation mit

anderen Forschungseinrichtungen und -zentren, insbesondere durch die Forschungsarbeiten im Rahmen der Battery LabFactory Braunschweig (BLB) sowie mit anderen Fraunhofer Instituten unter dem Dach des Zentrums für Energiespeicher und Systeme (ZESS), können bisher fokussierte Prozesse zur Herstellung von Lithium-Ionen und Post-Lithium-Ionen Batterien um innovative nachhaltigkeitsorientierte Verfahren zur Rückführung von Produktionsausschüssen ergänzt und somit Materialkreisläufe geschlossen werden. Weitere Forschungsprojekte im Bereich des gezielten Aktivmaterialdesigns, der Rückführung von Sekundärrohstoffen in den Stoffkreislauf sowie dessen ökonomische-ökologische Bewertung sollen zukünftig beantragt und bearbeitet werden. Insbesondere die Kopplung der Resynthese von Aktivmaterialien im Pilotmaßstab am IST mit den Pilotanlagen zum Batterierecycling sowie zur Elektroden- und Zellherstellung an der BLB (TU Braunschweig und TU Clausthal) verspricht ein hohes Verwertungspotential, da der Materialkreislauf vollständig im Pilotmaßstab abgebildet werden kann. Damit können Lösungen für die zirkuläre Wertschöpfung in einem relevanten Maßstab in der Region Braunschweig erarbeitet und untersucht werden. Die Erfolgschancen für Anschlussprojekte in Bezug auf die Aktivmaterialherstellung werden aufgrund der besonderen Wichtigkeit realisierbarer Effizienz- und Qualitätssteigerungen für das Batterierecycling am Standort Deutschland als sehr hoch angesehen. Wesentlich ist, dass dabei keine IP-Rechte von Unternehmen gefährdet werden, dass ein wirtschaftlich orientierter Umgang im Hinblick auf das IP-Management gestaltet wird und durch die vollständige Förderung des Projektes durch den Bund die Stärkung der nationalen und europäischen Kreislaufwirtschaft ermöglicht wird. Projektergebnisse des Instituts dienen als Grundlage für weitere Projekte und stellen für das Institut einen wichtigen Zwischenschritt auf dem Weg von grundlagenorientierten Arbeiten zur konkreten Umsetzung in die Praxis (Technologietransfer) dar. Ziel ist es das Gesamtziel über das Projekt hinaus durch die Zusammenarbeit mit Industrie und Wissenschaft in weiteren Projekten voranzutreiben.

3. Haben Arbeiten zu keiner Lösung geführt?

Im Projekt HVBatCycle konnten alle Arbeiten im Sinne des Projektplans erfolgreich umgesetzt werden. Anpassungen an der TVB mussten nicht vorgenommen werden

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

Im Hinblick auf die Zeitplanung erfolgte eine kostenneutrale Verlängerung bis zum 30.06.2025. Grundsätzlich wurde der Ausgaben- und Zeitplan eingehalten. Die Ausgabenplanung wurde gesondert an den Projektträger durch die Fraunhofer Zentrale in München übermittelt. Ein Mehr- oder Minderbedarf ergab sich nicht.

Referenzen

Crenna, Eleonora; Gauch, Marcel; Widmer, Rolf; Wäger, Patrick; Hischier, Roland (2021): Towards more flexibility and transparency in life cycle inventories for Lithium-ion batteries. In: *Resources, Conservation and Recycling* 170, S. 105619. DOI: 10.1016/j.resconrec.2021.105619.

Dai, Q.; Kelly, C.; Dunn, J.; Benavides, P. T. (2018): Update of Bill-of-materials and Cathode Materials Production for Lithium-ion Batteries in the GREET Model. Argonne National Laboratory.

Engels, P., Kononova, N., Khalid, U., Cerdas, F., Herrmann, C. (2022). Methodology for a combined uncertainty analysis and data quality rating of existing graphite datasets in context of battery LCAs. In: *Procedia CIRP* 105, S. 577–582. DOI: 10.1016/j.procir.2022.02.096.

Europäisches Parlament und Rat der Europäischen Union (2023): Verordnung (EU) 2023/1542 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 12. Juli 2023 über Batterien und Altbatterien [...]. Online verfügbar unter: https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/?uri=CELEX%3A32023R1542 [zuletzt geprüft am 17.11.2023].

Iyer, R. K., Kelly, J. (2022). Updated Production Inventory for Lithium-Ion Battery Anodes for the GREET Model, and Review of Advanced Battery Chemistries. Argonne National Laboratory.

Wang, M., Elgowainy, A., Lee, U., Baek, K. H., Bafana, A., Benavides, P. T., Burnham, A., Cai, H., Cappello, V., Chen, P., Gan, Y., Gracida-Alvarez, U. R., Hawkins, T. R., Iyer, R. K., Kelly, J. C., Kim, T., Kumar, S., Kwon, H., Lee, K., Liu, X., Lu, Z., Masum, F. H., Ng, C., Ou, L., Reddi, K., Siddique, N., Sun, P., Vyawahare, P., Xu, H., & Zaimes, G. G. (2022). *Summary of expansions and updates in GREET® 2022*. Argonne National Laboratory.