

Sachbericht zum Verwendungsnachweis

Vorhabenbezeichnung: InnoRec – Innovative Recyclingprozesse für neue Lithium-Zellgenerationen	
Zuwendungsempfänger: WWU Münster – MEET Batterieforschungszentrum	Förderkennzeichen 03XP0246C
Projektleiter Prof. Prof. h.c. mult. Dr. Martin Winter Dr. Sascha Nowak	Berichtszeitraum 01.10.2019 – 30.09.2022
	Bewilligungszeitraum 01.10.2019 – 30.09.2022

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung unter dem Förderkennzeichen [03XP0246C] gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei der Autorin/beim Autor.

I. Kurzbericht

1. Aufgabenstellung sowie Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

Ein zukünftiger Recyclingprozess muss eine hohe Flexibilität aufweisen und dynamisch auf neue Produktionstechniken und eingesetzte neue Materialien reagieren, sodass eine möglichst energie-effiziente Multimaterialrückgewinnung erfolgt, die auf die Variation der jeweiligen Inputströme und Outputnachfrage reagieren kann. Die zu entwickelnde Prozessroute soll zudem für einzelne Verbindungen und Elemente wie Elektrolyt, Elektrodenmaterial und elementare Inhaltsstoffe individuell optimierbar sein. Hierzu sind mechanische, thermische und chemische Prozessstufen in unterschiedlicher Weise einzusetzen und zu verschalten.

Die Arbeitsziele der WWUM gliederte sich in drei Unterarbeitspakete, welche allerdings miteinander verbunden waren. In der Analyse wurden die Ausgangsmaterialien auf ihre Zusammensetzung analysiert. Ferner wurden auch die wiedergewonnenen Stoffe auf ihre Zusammensetzung und Reinheit geprüft. Dadurch sollte der Einfluss der Wiedergewinnung auf das Material festgestellt werden, als auch der Arbeitsschutz während der Lagerung und Prozessierung betrachtet werden. Bei der Extraktion sollte der gesamte Elektrolyt aus den Zellen wiedergewonnen werden. Bei der Resynthese sollten die Anoden- und Kathodenmaterialien wieder in „battery grade“ Materialien überführt und in Zellen eingesetzt werden.

Das MEET Batterieforschungszentrum der WWU Münster besitzt weitreichende Erfahrungen im Bereich der Darstellung, Entwicklung, Optimierung und Charakterisierung von Elektrodenmaterialien (Anoden- und Kathodenmaterialien, Inaktivkomponenten) als auch im Bereich der Entwicklung, des Aufbaus und der elektrochemischen Charakterisierung diverser Zellchemien für Lithium-Ionen-Batterien. Insbesondere sind Erfahrungen im Bereich der Synthese, Modifikation und elektrochemischen Charakterisierung von neuartigen Aktivmaterialien und deren Kombination im Vollzellensystem vorhanden. Zusätzlich wurden schon Erfahrungen im Bereich Recycling der Hauptkomponenten einer Batterie (Anode, Kathode, Elektrolyt) gesammelt und durch anschließende Resynthese und Charakterisierung der Elektroden ergänzt.

2. Ablauf des Vorhabens

Die Arbeiten am MEET liefen alle im AP4 Analyse und Resynthese ab. Dies startete mit dem UAP 4.1 Analyse und lief dann weiter zum UAP 4.2 Sub- und überkritisches CO₂ und wurde abgeschlossen mit der Resynthese der Materialien. Dabei war die Entwicklung und Adaption von generellen Methoden für eine Prozessbegleitung, also auch für spezielle Fragen wie die Elektrolytextraktion vorgesehen.

3. Wesentliche Ergebnisse sowie ggf. Zusammenarbeit mit anderen Forschungseinrichtungen

Im Rahmen des Projektes konnte das MEET weitergehende Untersuchungen und Einblicke über die verschiedenen Prozessschritte und Charakterisierungsmöglichkeiten im Bereich des Recyclings erhalten. Im Bereich der Elektrolytextraktion wurden verschiedene Lösemittelkombinationen untersucht, die gegeben über der bekannten Extraktionsmittel weniger Kosten verursachen. Aus wirtschaftlicher und ökologischer Sicht wurde die Anwendbarkeit dieser Lösungsmittel nachgewiesen und führte zu einer deutlich schnelleren Leitsalzrückgewinnung. Weiterhin ist die lösungsmittelunterstützte CO₂-Extraktion in der Lage, Karbonate effektiv zu entfernen und zurückzugewinnen, auch mit deutlich verkürzten Extraktionsdauern und den neu in Betracht gezogenen Co-Lösungsmitteln. Neben der Qualitätskontrolle, welche in den verschiedenen Prozessschritten angewendet wurde, war auch die initiale Charakterisierung des anfallen Recyclingmaterials von entscheidender Bedeutung. Um die elementare Zusammensetzung zu messen, wurden ICP-OES nach mikrowellenunterstütztem Aufschluss durchgeführt. Zu beachten war hier, dass Mischungen von verschiedenen Kathodenchemien diese Analyse komplizierter machen könnten. Einzelpartikeluntersuchungen können hier weitere wertvolle Informationen liefern. Für die weiterführende Untersuchung der organischen Bestandteile wurden verschiedene chromatographische Methoden eingesetzt, da Fluorspezies und weitere organische Rückstände im zerkleinerten Material vorhanden sind, und die Kenntnis dieser Stoffe war für die nachfolgenden Prozesse der Partner wertvoll. Für die Analyse wurde hierfür weitestgehend Massenspektrometrie verwendet und zusätzlich wurden Pyrolyse-, Anreicherungs- und Extraktionsverfahren eingesetzt. Zusammenfassend lässt sich für dieses UAP sagen, dass einerseits die quantitative Elementanalyse des Materials sowohl für den elementaren Recyclingwert als auch für die umgekehrten technischen Ansätze aufschlussreich war. Andererseits konnten mittels chromatographischer Methoden Rückschlüsse auf den Alterungsverlauf von Elektrolyt und Bindemittel gezogen werden. Darüber hinaus ermöglichten die gewonnenen Daten die Bewertung von Herausforderungen für das Recycling wie Sicherheitsaspekte und prozessstörende Spezies. Auch der Resynthese konnte erfolgreich gezeigt werden, dass die Materialien wieder erneut als Batteriematerialien eingesetzt werden können.

Inhaltsverzeichnis

II. Eingehende Darstellung	3
1. Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen, mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele	3
a) Unterarbeitspaket 4.1: Analytik.....	3
b) Unterarbeitspaket 4.2: Sub- und überkritisches CO ₂	13
c) Unterarbeitspaket 4.3: Resynthese	17
2. Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises	20
3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit.....	20
4. Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere die Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans	20
5. Während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordenen Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen.....	20
6. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen des Ergebnisses nach Nr. 5 der NABF	20

II. Eingehende Darstellung

1. Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen, mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele

a) Unterarbeitspaket 4.1: Analytik

Ziel des Arbeitspakets:

Die Reinheit und Zusammensetzung der wiedergewonnenen Materialien während der Zwischenprozesse und vor allem am Ende des Recyclingprozesses wird mittels verschiedener elementanalytischer und molekülanalytischer Methoden untersucht. Diese Methoden können sowohl Bulk- als auch Oberflächeninformationen hinsichtlich der Materialien liefern. Auch kann das anfangs anfallende Recyclingmaterial charakterisiert werden, wodurch auch mögliche Risiken hinsichtlich des Arbeitsschutzes während der Lagerung und Prozessierung aufgedeckt werden können.

Liste der Ergebnisse:

- Eingangsscharakterisierung des Recyclingmaterials
- Prozesskontrolle während der verschiedenen Prozessschritte

Schlagwort 1: Eingangsscharakterisierung

Aus einem industriellen Schredderprozess stammende Alt-LIBs wurden untersucht, um Erkenntnisse über die Materialzusammensetzung zu gewinnen. Um einen ersten Eindruck von dem inhomogenen Schreddermaterial zu erhalten, wurde eine optische Vorsortierung durchgeführt. Das Material zeigte größere kupfer- und silbrig gefärbte Flocken mit anhaftender schwarzer Masse, verschiedene Kunststoffteile, verbleibende harte Gehäuse und schwarze Masse. Das optisch vorsortierte Material wurde für einige Versuche ausgewählt, ebenso wie zwei gesiebte Materialfraktionen (0,5- 1,0 mm und 0,100- 0,315 mm). Zur Analyse der Elementzusammensetzung wurden repräsentative Proben des geschredderten Materials nach mikrowellenunterstütztem Aufschluss (Dreifachbestimmung) *mittels* ICP-OES gemessen. Hauptaugenmerk lag auf der Rekonstruktion der Aktivmaterial-Stöchiometrie der positiven Elektrode. Darüber hinaus wurden Rückschlüsse auf Stromabnehmermetalle, Elektrolytbestandteile und Bindemittelmateriale gezogen. Das Verhältnis Ni/Co/Mn wurde mit 0,58/0,21/0,21 bestimmt. Der kumulierte Anteil der positiven Elektrodenübergangsmetalle betrug 24,03 ($\pm 0,69$) Gew.-%. Weitere quantifizierte Elemente waren Li (2,77 ($\pm 0,08$) Gew.-%), Al (5,14 ($\pm 1,35$) Gew.-%), Cu (7,61 ($\pm 1,68$) Gew.-%), P (0,77 ($\pm 0,03$) Gew. %), Na (0,15 ($\pm 0,01$) Gew. %), S (0,14 ($\pm 0,01$) Gew. %), Mg (0,38 ($\pm 0,01$) Gew. %) und Zr (0,17 ($\pm 0,01$) Gew. %). Die gemessene Stöchiometrie von NMC622 stimmte mit den begrenzten Informationen des Materiallieferanten überein. Es muss darauf hingewiesen werden, dass Mischungen von NCM oder zusätzliche $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{AlO}_2$ (NCA) Stöchiometrien diese Analyse komplizierter machen könnten. Wenn die ICP-OES/MS-Ergebnisse auf eine Mischung von NCM- und/oder NCA-Materialien hindeuten, könnten z.B. Einzelpartikeluntersuchungen, wie sie kürzlich von Kröger *et al.*¹ eingeführt wurden,

könnten weitere Erkenntnisse über gemischte Stöchiometrien und unterschiedliche aktive Materialien liefern.

Der quantifizierte Li-Anteil kann sowohl aus dem NCM-Material als auch aus dem Leitsalz stammen. Das handelsübliche Leitsalz ist LiPF_6 , dessen Vorkommen mittels IC- CD-Analyse näher untersucht wurde. Außerdem wurden Kupfer und Aluminium identifiziert, die üblicherweise als Stromabnehmer für die negative bzw. positive Elektrode verwendet werden. Diese Schlussfolgerung wurde *durch eine* Kombination von REM- und EDX-Messungen an optisch vorsortierten Plättchen weiter bestätigt. Der festgestellte Natriumanteil deutet auf die Verwendung von Carboxymethylcellulose (CMC) als Bindemittel hin, die üblicherweise als Natriumsalz verwendet wird.^[44,45] Die Bindemittelpolymere wurden *mittels* Pyr-GC-MS weiter analysiert. Schwefel könnte von zusätzlich verwendeten schwefelhaltigen Leitsalzanionen wie Bis((trifluormethyl)sulfonyl)imid (TFSI^-) oder Bis(fluorosulfonyl)imid (FSI^-) stammen, was mittels IC-CD-IT-TOF-MS weiter untersucht wurde, sowie von der Verwendung schwefelhaltiger Elektrolytzusätze, wie *mittels* Pyr- GC- MS und GC- HRMS weiter untersucht wurde. Neben repräsentativen Proben des geschredderten Materials wurden auch gesiebte Fraktionen (0,5-1 mm und 0,100-0,315 mm) *mittels* ICP-OES analysiert, um die durch die Wahl der Probenbeschaffenheit verursachten Änderungen der Elementzusammensetzung zu ermitteln. Bei den Stromabnehmermetallen wurden signifikante Unterschiede festgestellt. Die 0,5-1 mm Fraktion enthielt höhere Gehalte an Al (10,19 ($\pm 0,60$) Gew.-%) und Cu (19,91 ($\pm 0,95$) Gew.-%) mit geringeren Abweichungen bei Mehrfachaufschlüssen. Die Fraktion bestand hauptsächlich aus kleinen, beschichteten Elektrodenflocken, was sich in den höheren Stromabnehmermetallgehalten bei den ICP-OES-Messungen widerspiegelt. Im Gegensatz dazu wies die Feinfraktion (0,100-0,315 mm) geringere Gehalte im Vergleich zur repräsentativen ungesiebten Probe mit 2,39. ($\pm 0,05$) Gew.-% und 1,98 ($\pm 0,95$) Gew.-% für Al bzw. Cu. Die signifikanten Unterschiede verdeutlichen die inhomogene Probenzusammensetzung nach der Zerkleinerung und die Bedeutung einer repräsentativen Probenauswahl, um zuverlässige Einblicke in die elementare Materialzusammensetzung zu erhalten.

Für Recyclingzwecke ist eine Analyse der Elementzusammensetzung des Ausgangsmaterials mit unbekannter Historie unumgänglich. Der Wert des unbekannten LIB-Schrotts hängt aufgrund der unterschiedlichen Materialwerte von Ni, Co und Mn stark von dem verwendeten positiven Elektrodenmaterial ab. Darüber hinaus ist die Identifizierung gemischter positiver Elektrodenmaterialien relevant für eine robuste hydrometallurgische Prozesssteuerung, z. B. durch Berücksichtigung des LiFePO_4 -Gehalts.

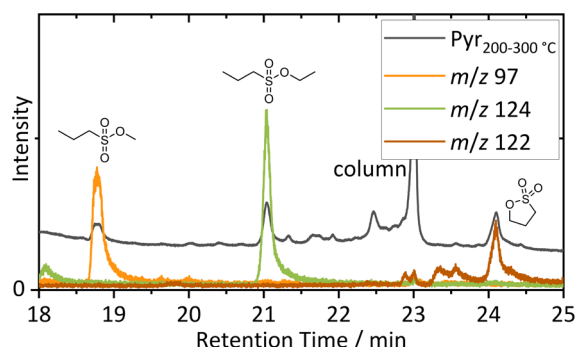


Abbildung 1: Identifizierung von MPS, EPS und PS über Pyr- GC- MS. Zur Verdeutlichung sind die Intensitäten der EICs um den Faktor 100 vergrößert. Intensive, durch die Säule verursachte Peaks können durch die unvermeidliche und schädliche Pyrolyse von PF_6^- erklärt werden.

MPS, EPS und PS wurden bei einer Pyrolysetemperatur von 300 °C identifiziert. Bei PS wurde das M^+ Ion mit m/z 122 identifiziert, was auf ein begrenztes Fragmentierungsverhalten auf dem SQ- MS-System zurückzuführen ist. PS wird als filmbildender Zusatzstoff verwendet, und es wurde die Ringöffnungsreaktivität während der Zellbildung beschrieben. Nach der Ringöffnung von PS werden Lithiumalkyl-/Alkenylsulfonate gebildet, von denen berichtet wurde, dass sie die Lithiumionenleitfähigkeit der SEI für -negative Elektroden auf Graphitbasis verbessern.

Im Rahmen von Reverse-Engineering-Ansätzen kann PS allein oder in Kombination mit weiteren Substanzen wie Fluorethylencarbonat (FEC) und Vinylencarbonat (VC) als Filmbildner verwendet werden. Für keinen der beiden Stoffe wurden eindeutige Hinweise gefunden, wie im folgenden Abschnitt erläutert wird. Was die Wiederverwertung des geschredderten LIB-Materials betrifft, so muss die Exposition von PS bei erhöhten Temperaturen in Betracht gezogen werden. PS ist stark toxisch, und auch flüchtige Derivate sollten als mögliche Gefahr betrachtet werden. Des Weiteren sind bei höheren Temperaturen Abbaureaktionen von PS denkbar, die zu giftigem und leicht flüchtigem SO_2 oder H_2S führen, aber in diesen Versuchen nicht beobachtet wurden. Neben dem Gefährdungspotential stellen schwefelhaltige Additive eine weitere heteroatomhaltige Spezies dar, die z.B. für die hydrometallurgische Behandlung relevant ist. Das erhaltene Pyrogramm bei einer Pyrolysetemperatur von 515 °C ist in folgender Abbildung dargestellt. Die Komplexität der Probe führte zu komplexen Pyrogrammen mit überlappenden Peaks.

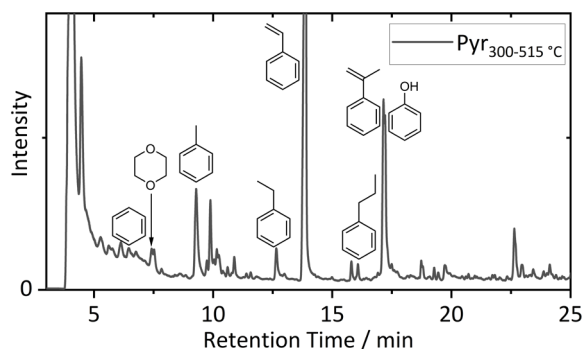


Abbildung 2: Pyrogramm einer gesiebten Fraktion (0,1- 0,315 mm) des geschredderten LIB-Materials bei einer Pyrolysetemperatur von 515 °C. Typische Strukturen des Bindemittels sind gemäß der Literatur auf der Grundlage der NIST-11-Datenbankidentifikation abgebildet.

Nichtsdestotrotz wurde eine gezielte Analyse der zuvor berichteten Marker typischer Bindemittelmateriale durchgeführt. Insbesondere der benzyliche Fingerabdruck von Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR) mit Benzol (6,45 min), Toluol (9,28 min), Ethylbenzol (12,65 min), Styrol (13,80 min), Propylbenzol (16,08 min), prop 1-- en 2-- ylbenzol (17,14 min) und Phenol (17,22 min) wurde identifiziert, was auf SBR als verwendetes Bindematerial schließen lässt. SBR wird in der Regel in Kombination mit CMC in wässrig verarbeiteten SOTA-Graphit-basierten negativen Elektroden verwendet. Der Nachweis von Na über ICP-OES deutete bereits auf die Verwendung von CMC hin, aber nur 1,4- Dioxan (7,40 min) wurde über Pyr- GC- MS gefunden, das wahrscheinlich von CMC stammt. Die Schlussfolgerung, dass eine Mischung aus CMC und SBR als Hauptbindemittel für die negative Elektrode verwendet wurde, war jedoch vernünftig. Zur Identifizierung des Bindemittels für die positive Elektrode wurden Hinweise auf das SOTA-Material Polyvinylidendifluorid (PVdF) bei einer Pyrolysetemperatur von 515 °C gefunden. Das EIC von m/z 64, das in der Literatur als C F H₂₂₂ angegeben wird, ist in den unterstützenden Informationen dargestellt, litt jedoch unter einer starken Peaküberlappung mit weiteren leicht flüchtigen Spezies bei kurzen Retentionszeiten im Gesamtionenchromatogramm (TIC).

Für das Recycling der aktiven Materialien werden normalerweise organische Verbindungen wie Karbonat- oder Bindemittelrückstände entfernt. Untersuchungen mittels Pyr-GC-MS erwiesen sich als leistungsfähiges Instrument zur Identifizierung von Elektrolyt- und Bindemittelrückständen im inhomogenen Schreddergut. Die parallele Identifizierung von Elektrolyt-(Additiv-)Rückständen, Zersetzungsspezies und Bindemitteln ermöglichte ein schnelles und breit gefächertes Screening auf organische Verbindungen. Darüber hinaus konnten auf der Grundlage von Pyr-GC-MS-Untersuchungen auch Polymerelektrolyte oder Separatoren untersucht werden.

Die anschließende Materialbehandlung kann auf der Grundlage dieser Untersuchungen maßgeschneidert werden, z. B. können die Temperaturen für die thermische Behandlung auf der Grundlage der identifizierten Materialien angepasst werden; dies ebnet darüber hinaus den Weg für eine maßgeschneiderte Qualitätskontrolle der Prozessschritte, die auf die Entfernung organischer Verbindungen beim Materialrecycling abzielen. Eine Zielanalyse mittels Pyr-GC-MS nach der thermischen, mechanischen und/oder chemischen Behandlung könnte durchgeführt werden, um die erfolgreiche Entfernung der Spezies zu kontrollieren.

Für detailliertere Einblicke in Spezies mit hohem Dampfdruck bei Raumtemperatur wurde SPME-GC-MS durchgeführt. SPME-GC-MS ermöglicht ein schnelles Screening auch von trockenen Materialien ohne jegliche Probenbehandlung. Der Gasraum über einer beliebigen Feststoffprobe wurde ohne Erhitzung analysiert, um eine laufende Zersetzung zu vermeiden. Das erhaltene SPME-GC-MS-Chromatogramm nach einer Anreicherung von 10 s ist in folgender Abbildung dargestellt.

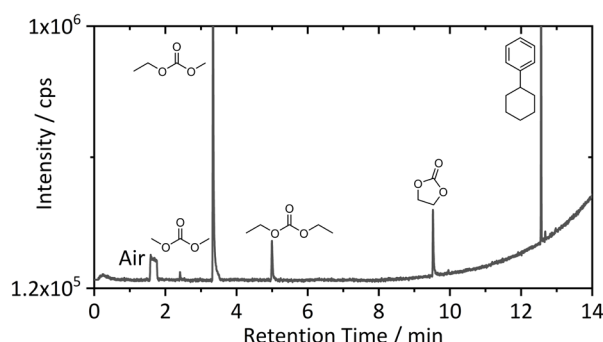


Abbildung 3: SPME-GC-MS-Chromatogramm einer festen Probe von geschredderten LIBs nach einer Anreicherung von 10 s. Dargestellt sind die Strukturen der identifizierten Hauptbestandteile.

Es wurden fünf Hauptpeaks gefunden, die die analysierte Probe repräsentieren, sowie ein zusätzlicher Peak, der durch detektierte Luft (1,56 - 1,77 min) verursacht wurde. Die beobachteten linearen Karbonate Dimethylkarbonat (DMC) (2,41 min), Ethylmethylkarbonat (EMC) (3,34 min) und Diethylkarbonat (DEC) (4,99 min) sind typische SOTA LIB Elektrolyt-Lösungsmoleküle. Der/die in den untersuchten Zellen verwendete(n) Elektrolyt(e) könnte(n) aus Mischungen dieser linearen Carbonate bestehen, aber es scheint plausibler, dass die symmetrischen linearen Carbonate durch Umesterungsreaktionen von EMC gebildet wurden und die ursprüngliche Elektrolytformulierung ausschließlich auf EMC- basierte. In diesem Fall deutet der relativ geringe Umesterungsgrad auch auf die Verwendung eines filmbildenden Additivs für die Zwischenphase hin. PS wurde zwar identifiziert, aber weitere kommerziell eingesetzte filmbildende Additive wie FEC und VC wurden nicht beobachtet. Ihr vollständiger Verbrauch kann jedoch nicht ausgeschlossen werden. Das SOTA-Elektrolytlösungsmittel Ethylencarbonat (EC) (9,52 min) wurde ebenfalls nachgewiesen. Neben linearen und zyklischen Carbonaten war nach kurzer Extraktionszeit auch Cyclohexylbenzol (CHB, 12,56 min) nachweisbar. Der große Peak im Vergleich zu den carbonatbasierten Lösungsmittelmolekülen ist auf die gute Ionisierungseffizienz der aromatischen Ringstruktur zurückzuführen. CHB ist als überladungsschützender Shuttle-Zusatz bekannt und wurde in gealterten Elektrolyten von LIBs für Hochleistungsanwendungen in (P)HEV mit Mengen im niedrigen Prozentbereich gefunden. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Identifizierung von CHB auf eine mögliche Anwendung des analysierten LIB-Materials während der Lebensdauer hinweist. Zur Analyse der niedriger konzentrierten flüchtigen Spezies wurde die Probe ebenfalls für 600 s extrahiert. Vergrößerte Ausschnitte des erhaltenen Chromatogramms sind in den unterstützenden Informationen (Abbildung S8) dargestellt. Neben den zuvor beschriebenen Substanzen wurden weitere literaturbekannte Zersetzungsspezies wie C_{3/4} Carbonate, Dimethyl (DMDOHC)-Ethylmethyl (EMDOHC)- und Diethyl- 2,5- Dioxahexan-Dicarboxylat (DEDOHC) und die verwendeten Elektrolytkomponenten wie Biphenyl (BP) und Propylencarbonat (PC) wurden nachgewiesen. Carbonate mit verlängerten Alkylketten und Oligocarbonate sind typische Elektrolytzersetzungsarten nach elektrochemischer (=zyklischer) Alterung. Mögliche Erklärungen für das Auftreten von PC und BP reichen von der kombinierten Anwendung mit anderen verwendeten Verbindungen (z. B. BP und CHB), über Verunreinigungen (z. B. BP in CHB) bis hin

zum gleichzeitigen Schreddern verschiedener Zellen oder Verschleppung von Verunreinigungen während des Schredderprozesses.

SPME ermöglicht eine schnelle und einfache Charakterisierung leicht flüchtiger Substanzen. Bei der Probenahme bei Raumtemperatur leiden Analyten mit niedrigem Dampfdruck jedoch unter einer Empfindlichkeitsdiskriminierung aufgrund geringerer Headspace-Extraktionsausbeuten. Daher wurde eine Flüssigextraktion mit einem unpolaren Lösungsmittel (DCM) durchgeführt, um trotz trockenen Probenmaterials eine Flüssigeinspritzung in das GC-System zu ermöglichen. DCM wurde gewählt, da es nachweislich die Injektion von Leitsalzen aufgrund der geringen Löslichkeit von LiPF_6 minimiert.^[66] Das resultierende GC-MS-Chromatogramm ist in den unterstützenden Informationen (Abbildung S9) dargestellt. Zusätzlich zu den zuvor durchgeführten SPME-GC-MS-Analysen wurden weitere benzyliche Spezies über NIST-11-Datenbankvergleiche von untergrundsubtrahierten Massenspektren identifiziert (Scores > 90%). Außerdem wurde Adiponitril (ADN) nachgewiesen, das ebenfalls als hochspannungskompatible Komponente mit hohem Flammpunkt in LIB-Elektrolyten bekannt ist.

Um die Empfindlichkeit und Selektivität zu verbessern, wurde der DCM-Extrakt auch *mittels* GC-HRMS untersucht. Strukturen, die zuvor auf der Grundlage von GC-SQ-MS-Datenbankvergleichen identifiziert worden waren, wurden unter Verwendung genauer Massenfähigkeiten bestätigt. Darüber hinaus wurden die Ergebnisse der Pyrolyse von PS untersucht. Ein kommerziell erhältlicher PS-Standard wurde untersucht, um genaue Kenntnisse über Retentions- und Fragmentierungsverhalten auf dem GC-HRMS-System zu erhalten. Basierend auf diesen Daten wurde eine Zielanalyse über EICs von charakteristischen schwefelhaltigen Fragment-Ionen durchgeführt. Die Überlagerung der charakteristischen EICs ist dargestellt in Abbildung 4.

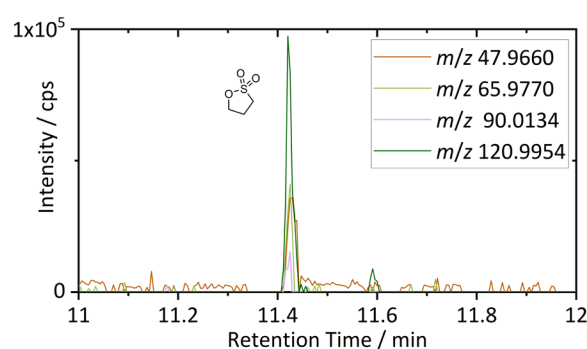


Abbildung 4: GC-HRMS-Chromatogramm von PS *mittels* Zielanalyse. Die Massenspektren wurden auf der Grundlage des gemessenen Spektrums eines Referenzmaterials ausgewählt.

Die Zielanalyse von PS (11,39 min) ergab sehr niedrige Intensitäten der gewählten schwefelhaltigen Markerfragment-Ionen bei der in Frage kommenden Retentionszeit. Die Identifizierung von PS lag innerhalb der Nachweisgrenzen. Kombiniert man die Pyr-GC-MS- und GC-HRMS-Ergebnisse, müssen PS und Propylsulfonate als vorkommende schwefelhaltige Spezies in dem geschredderten Material angesehen werden. EPS wurde für eine zuverlässige Identifizierung *über die* Retentionszeit und

charakteristische Fragment-Ionen mittels GC-HRMS synthetisiert. Die Identifizierung von EPS im DCM-Extrakt bewies, dass die Veresterung des Alkylsulfonats auch ohne Pyrolyse stattfand und wird daher als PS-Alterungsmarker angesehen. Dies wird jedoch in separaten Arbeiten mit gealterten, aber nicht zerkleinerten PS-haltigen Zellen mit genauer Kenntnis des Elektrolyten, des aktiven Materials und der Alterungsbedingungen untersucht werden.

Für die LC-MS-Zielanalyse der Elektrolyt-Zersetzungsspezies wurde das geschredderte Material mit ACN extrahiert. Wie bei der GC-Analyse wurde die Datenauswertung durch zuvor definierte Zielmarkermoleküle vereinfacht. Die Zielanalyse *mittels* EICs wurde auf der Grundlage von in der Literatur bekannten Spezies und Adduktbildung durchgeführt. Unter anderem wurden Oligokarbonat-, Phosphatkarbonat- und Oligophosphat-Spezies nachgewiesen. Außerdem wurden Ether-Oligomere und Carbonat-Ether-Cooligomere identifiziert, die als thermische Belastungsmarker beschrieben wurden. Insgesamt wurden mehr als 50 Spezies innerhalb des beobachteten Massenbereichs identifiziert, allein auf der Grundlage der von *Henschel et al.* eingeführten Ziellisten. Abbildung 5 zeigt beispielhaft eine Überlagerung der EICs von charakteristischen Addukten, die für Diphosphate mit unterschiedlicher Alkylierung gebildet werden. ((Me)₄ → (Et)₄)

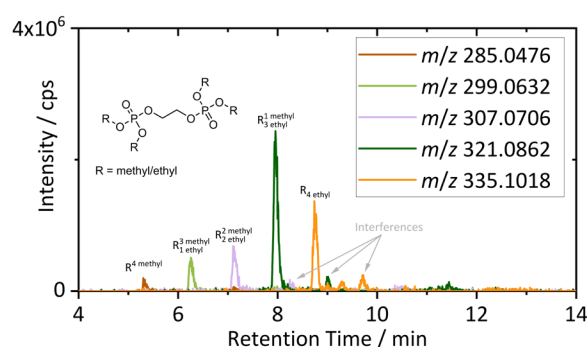


Abbildung 5: Überlagerung der EICs von Oligophosphat-Addukten als beispielhaft ausgewählte Zielmoleküle in einem RPLC-IT-TOF-MS-Chromatogramm, das aus dem ACN-Extrakt des geschredderten Materials gewonnen wurde. Die extrahierten genauen Massen wurden entsprechend den von *Henschel et al.* beobachteten Addukten ausgewählt.

In früheren Studien wurden Oligophosphate in EMC- und VC-haltigen Elektrolyten nach > 1000 Zyklen gefunden, nicht aber in filmbildenden additivfreien Elektrolyten oder allein nach der Zellbildung. Auf dieser Grundlage wurden diese Spezies als mögliche VC-Markermoleküle beschrieben. Später wurde auch der Nachweis in DEC-basierten Elektrolyten nach > 500 Zyklen mit geringen Intensitäten beschrieben. Bei DEC-basierten Elektrolyten ist zu berücksichtigen, dass nur Tetraethylspezies gebildet werden und daher die Gesamtnachweisgrenzen für die Substanzklasse unter statistischen Effekten in Abhängigkeit vom Linearkarbonat leiden. Dennoch konnten anhand des Nachweises dieser Spezies Rückschlüsse auf den Zellbetrieb und die Alterungsgeschichte des untersuchten Materials gezogen werden. Offensichtlich wurde das Material vor der Zerkleinerung einer langfristigen zyklischen Alterung unterzogen. Darüber hinaus korrelierte der Nachweis signifikanter Intensitäten von Oligophosphaten mit Pyr- GC- MS und -GCHRMS, was auf die Verwendung

mindestens eines filmbildenden Additivs hindeutet. Die Identifizierung von thermischen Dehnungsmarkern konnte nicht eindeutig den Bedingungen während des Zyklus zugeordnet werden, da die thermische Belastung während des Schredderns und der Elektrolytentfernung ebenfalls angemessen war.

Zusätzlich zur RPLC-Trennung wurde die IC durchgeführt, um Erkenntnisse über nachweisbare Leitsalzanionen und mögliche anionische Zersetzungsspezies zu gewinnen. Das IC-CD-Chromatogramm, das aus dem verdünnten (1/100 v/v) ACN-Extrakt erhalten wurde, ist in Abbildung 6.

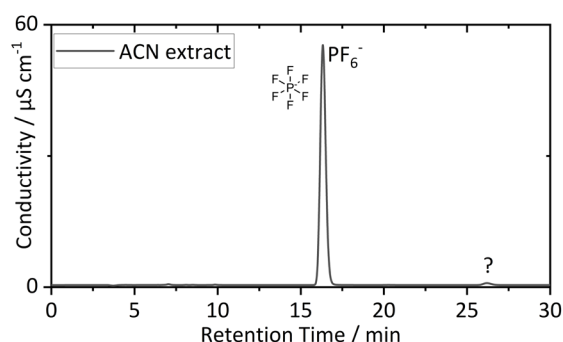


Abbildung 6: IC-CD-Chromatogramm des ACN-Extrakts nach Verdünnung (1/100, v/v). PF_6^- wurde als die dominierende anionische Spezies gefunden.

Qualitative IC-CD-Messungen ergaben PF_6^- (16,3 min) als das dominierende Leitsalzanion, was mit der Literatur übereinstimmt. Es wurde ein weiterer Peak mit einer Retentionszeit von 26,5 min nachgewiesen. Die Identifizierung erfolgte *durch* HRMS-Detektion. Das EIC des Ions M^- ist in folgender Abbildung dargestellt Abbildung 7.

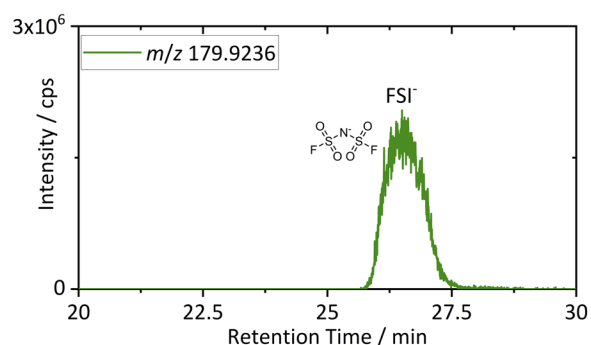


Abbildung 7: EIC eines IC-IT-TOF-MS-Chromatogramms zur Identifizierung von FSI^- .

Das gemessene M^- Ion mit m/z 179,9236 gehört zu FSI^- , das auch als Leitsalzanion in LIBs eingesetzt wird. Der Ursprung von FSI^- konnte nicht eindeutig bestimmt werden. Eine mögliche Erklärung wäre die Verwendung als Co-Leitern oder eine Kreuzkontamination während des Shredderns. Dennoch ist die Identifizierung ein weiteres Beispiel für die Komplexität des erhaltenen Recycling-Ausgangsmaterials. Anionische Abbauprodukte wie die Hydrolyseprodukte von PF_6^- wurden nicht nachgewiesen. Der Grund dafür könnte ihr Fehlen oder die geringe Ausbeute bei der Extraktion *mit* ACN sein. Für das Recycling der Leitsalzanionen ebnet der Nachweis signifikanter Mengen an unzersetztem PF_6^- nach der Zerkleinerung und der Entfernung

des Grobelektrolyten den Weg für eine mögliche Rückgewinnung des Leitsalzes in einem frühen Stadium *durch* Extraktionsmethoden. Die Reproduzierbarkeit und die Rückgewinnungsraten der durchgeführten Lösungsmittelextraktion müssen jedoch weiter untersucht werden. Die durchgeführte umfassende Analyse beweist den Bedarf und die Möglichkeiten von Analysemethoden zur Charakterisierung von geschreddertem LIB-Material. Trotz der Komplexität des Materials und des Mangels an Informationen über die Materialhistorie kann ein tiefes Verständnis des vorliegenden Recyclingmaterials gewonnen werden. Darüber hinaus wurden Ansätze für das nachfolgende Recyclingprodukt sowie die Prozesskontrolle auf der Grundlage derselben analytischen Methoden aufgezeigt.

Schlagwort 2: Prozesskontrolle

Im Rahmen des UAPs wurden auch Proben der Partner (Schwarzmasse, verschiedene Vorbehandlungen) weiter analysiert. Dazu wurde vor allem die Pyrolyse-GC-MS (Py-GC-MS) weiterentwickelt, um auch Binder und Binderreste identifizieren zu können. Dazu wurde zerkleinertes Elektrodenmaterial untersucht, welches exemplarisch in Abbildung 2 gezeigt ist. Insbesondere der benzylische Fingerabdruck von Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR) mit Benzol (6,45 min), Toluol (9. 28 min), Ethylbenzol (12,65 min), Styrol (13,80 min), Propylbenzol (16,08 min), Prop-1-en-2-ylbenzol (17,14 min) und Phenol (17,22 min) identifiziert, was auf SBR als Bindemittelmateriale schließen lässt. SBR wird in der Regel in Kombination mit CMC in wässrig verarbeiteten SOTA-Graphit-basierten negativen Elektroden verwendet. Der Nachweis von Na über ICP-OES deutete bereits auf die Verwendung von CMC hin, aber nur 1,4-Dioxan (7,40 min) wurde über Pyr-GC-MS gefunden, welches wahrscheinlich aus CMC stammt.

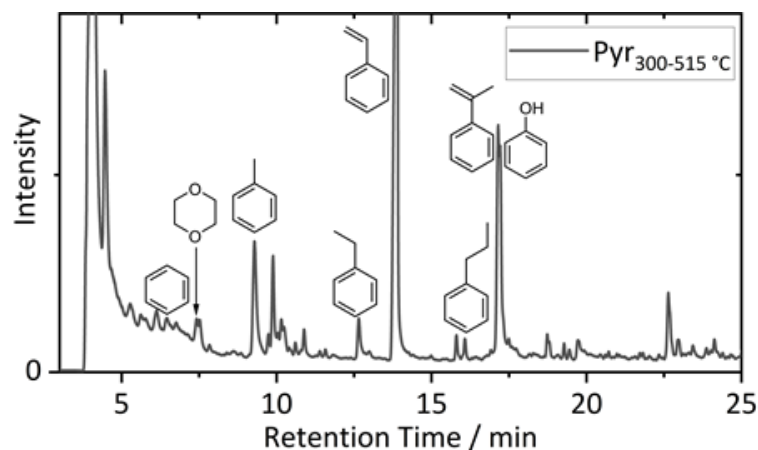


Abbildung 8: Pyrogramm einer gesiebten Fraktion (0,1-0,315 mm) des geschredderten LIB-Materials bei einer Pyrolysetemperatur von 515 °C. Typische Strukturen des Bindemittels sind gemäß der Literatur auf der Grundlage der NIST-11-Datenbankidentifikation abgebildet.

Die Schlussfolgerung, dass eine Mischung aus CMC mit SBR als Hauptbindemittel für die negative Elektrode verwendet wurde, wurde jedoch bestätigt. Zur Identifizierung des positiven Elektrodenbindematerials wurden bei einer Pyrolysetemperatur von 515 °C Hinweise auf das SOTA-Material Polyvinylidendifluorid (PVdF) gefunden. Für das

Recycling der aktiven Materialien werden in der Regel organische Verbindungen wie Karbonat- oder Bindemittelrückstände entfernt. Untersuchungen mittels Pyr-GC-MS erwiesen sich als ein leistungsfähiges Werkzeug zur Identifizierung von Elektrolyt- und Bindemittelrückständen im inhomogenen Schreddermaterial. Die parallele Identifizierung von Elektrolyt-(Additiv-)Rückständen, Zersetzungsspezies und Bindemitteln ermöglichte ein schnelles und breit gefächertes Screening auf organische Verbindungen. Darüber hinaus konnten auf der Grundlage von Pyr-GC-MS-Untersuchungen auch Polymerelektrolyte oder Separatoren untersucht werden. Die anschließende Materialbehandlung kann auf der Grundlage dieser Untersuchungen maßgeschneidert werden, z. B. können die Temperaturen für die thermische Behandlung auf der Grundlage der identifizierten Materialien angepasst werden. Dies ebnet darüber hinaus den Weg für eine maßgeschneiderte Qualitätskontrolle von Prozessschritten, die auf die Entfernung organischer Verbindungen beim Materialrecycling abzielen. Eine Zielanalyse mittels Pyr-GC-MS nach der thermischen, mechanischen und/oder chemischen Behandlung könnte durchgeführt werden, um die erfolgreiche Entfernung der Spezies zu kontrollieren.

Basierend auf den vorherigen Messungen bei der chemischen und thermischen Behandlung der Schwarzmasse wurden vertiefende Messungen durchgeführt. Nach allen unterschiedlichen Behandlungen mit Fenton-Reagenz wurden mittels SPME-GC-MS keine Elektrolytreste gefunden. Daher basieren die weiteren Überlegungen zur Behandlungseffizienz auf der gezielten Identifizierung des SBR-Fingerprints mittels Py-GC-MS. Nach der Fenton-Vorbehandlung wurden drei repräsentative Proben (0,5 M, pH = 1, 3, 7) untersucht, was zu vergleichbaren Pyrogrammen führte. Das Pyrogramm der Py-GC-MS von pH = 3 ist in Abbildung 3 dargestellt. Es zeigt, dass die Entfernung des Bindemittels unzureichend war, da der charakteristische SBR-Fingerabdruck noch immer nachweisbar war.

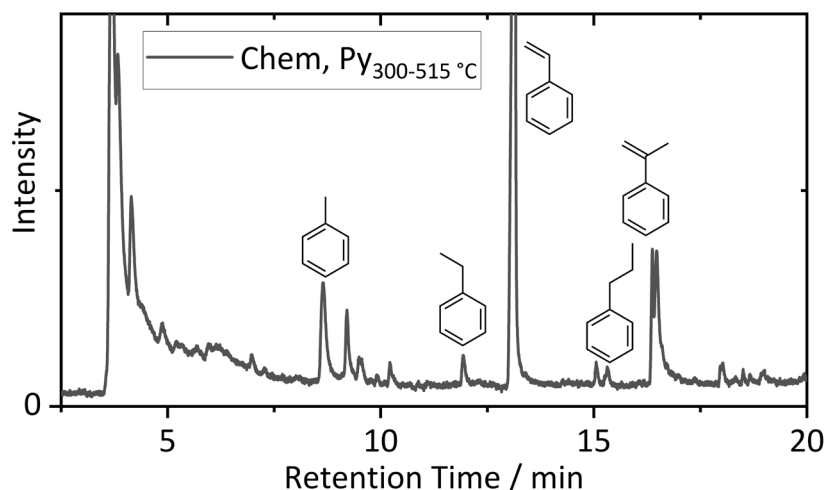


Abbildung 9: Vergrößertes Py-GC-MS-Pyrogramm (515 °C Pyrolysetemperatur) der BM nach chemischer Vorbehandlung (0,5 M, pH = 3). Charakteristische, aus SBR stammende aromatische Verbindungen wie Styrol sind markiert.

Es zeigt auch, dass die Entfernungskapazität des SBR bei beiden Fenton-Reagenz-Konzentrationen unzureichend war. Ein hohes S/L-Verhältnis kann zu dieser Situation

führen. Wenn das S/L-Verhältnis hoch ist, reichen die erzeugten Hydroxylradikale möglicherweise nicht aus, um alle Bindemittel zu entfernen. Darüber hinaus wird hier der Zusammenhang zwischen der Elektrolytentfernung und dem Flotationseffekt aufgezeigt. Im Vergleich zu den Ergebnissen der Flotationsversuche mit unbehandeltem BM führte die Entfernung von Elektrolyt und weiteren Rückständen zu einer leichten Verbesserung der Flotation. Dies spiegelte sich in der Erhöhung der NMC-Gewinnung im Zellstoffprodukt wider, gleichzeitig wurde jedoch auch ein Rückgang des NMC-Gehalts beobachtet. Auch nach der thermischen Behandlung keine Elektrolytreste gefunden. Wie aufgrund der thermischen Stabilität zu erwarten, zeigten Py-GC-MS-Untersuchungen, dass das SBR-Bindemittel in der bei 200 °C gerösteten Probe noch vorhanden war. Wie in Abbildung 4 dargestellt, wurden jedoch nach der Vorbehandlung bei 450 °C keine SBR-Rückstände oder andere charakteristische Peaks gefunden. Kombiniert man die GC-MS-Analyse mit den erzielten Flotationsergebnissen, so wird deutlich, dass die Rückführung von Elektrolyten und Bindemitteln der Schlüssel zur Verbesserung der Flotationseffizienz von Graphit und NMC ist und eine Schwarzmasse-Behandlung unumgänglich ist. Da der Massenverlust von Graphit und die Entfernung von organischen Rückständen an der Oberfläche mit der Röstzeit und der Röstmenge des Versuchsmaterials zusammenhängen, kann sogar die Röstatmosphäre im Ofen diese beeinflussen. Mit dieser schnellen Analyseverfahren für SBR-Fingerabdrücke lässt sich daher feststellen, ob die organischen Rückstände aus der Schwarzmasse entfernt wurden, und somit der Flotationseffekt vorhersagen.

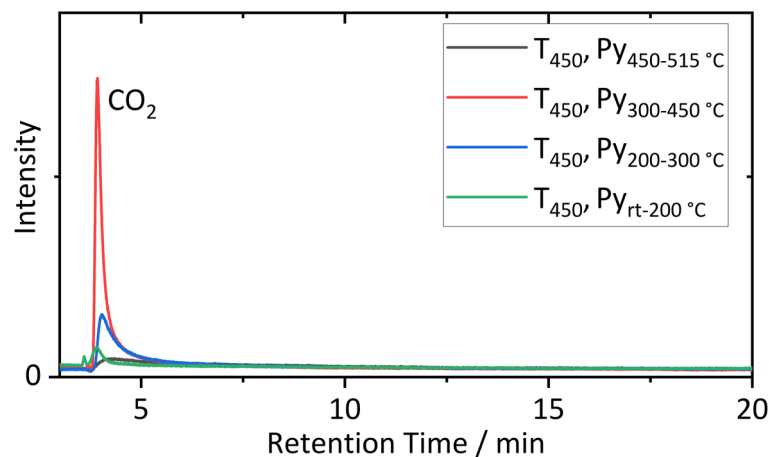


Abbildung 10: Vergrößerte Py-GC-MS-Pyrogramme von 4 verschiedenen Pyrolysetemperaturen (200, 300, 450 und 515 °C) der BM nach 30-minütigem Rösten bei 450 °C.

b) Unterarbeitspaket 4.2: Sub- und überkritisches CO₂

Ziel des Arbeitspakets:

Der gesamte Elektrolyt, inklusive des Leitsalzes und gegebener Additive, soll aus den Zellen extrahiert werden. Dadurch wird diese Komponente nicht verloren, sondern kommt der Recyclingquote zu Gute. Ferner soll geprüft werden, ob mit dieser Methode Batteriezellen vor dem Recyclingprozess deaktiviert werden können, was sowohl Transport, Handling als Lagerung der betroffenen Zellen sicherer macht.

Liste der Ergebnisse:

- Rückgewinnung des Elektrolyten bei der Verwendung verschiedener Lösungsmittelkombinationen

Schlagwort 1: Rückgewinnung

Der Elektrolyt, der bei modernen LIBs einen zweistelligen Gewichtsanteil ausmacht, ist eine oft übersehene Komponente, um hohe Recyclingraten zu erreichen. Bestehend aus Salz, Lösungsmitteln und nicht zu vernachlässigenden Zersetzungsspezies für Altbatterien, müssen für eine gezielte Elektrolytrückgewinnung unterschiedliche physiochemische Eigenschaften berücksichtigt werden. Während sie in direkten thermischen Prozessen verbrannt und entfernt werden, werden flüchtige Karbonate z.B. durch Verdampfung bei erhöhten Temperaturen und/oder reduziertem Druck während oder nach dem Schreddern zurückgewonnen. Diese Entfernung ist jedoch bei weitem nicht quantitativ und darüber hinaus beinhaltet die Rückgewinnung des Elektrolyten als solchen auch die Rückgewinnung von Salzen, idealerweise in einem einzigen Prozessschritt. Dabei ist auch die begrenzte thermische Stabilität von handelsüblichem LiPF_6 bei der Verwendung härterer thermischer Bedingungen zu berücksichtigen.

Ein milderes und potenziell effizienteres Verfahren sowohl zur Entfernung als auch zur gezielten Rückgewinnung des Elektrolyten ist seine Extraktion. In den ersten Literaturberichten über das LIB-Recycling wurde die Flüssigextraktion in einigermaßen flüchtigen Lösungsmitteln vorgeschlagen^{2,3}, während in verschiedenen weiteren Berichten die Rückgewinnung des Elektrolyten ausgeschlossen wurde.^{4,5} Da die Flüssigextraktion teuer und die Rückgewinnung von Lösungsmittelfractionen komplex und teuer ist, haben Sloop et al. die Verwendung überkritischer Fluide patentiert und die LIB-Elektrolytextraktion mit CO_2 in Betracht gezogen.^{6,7} Da CO_2 eine gut erreichbare überkritische Phase hat ($\sim 31^\circ\text{C}$ und 74 bar), kann es als niedrigviskoses Lösungsmittel verwendet werden, dessen Solvationseigenschaften durch den Einsatz von Co-Lösungsmitteln weiter angepasst werden können. Im Gegensatz zu Extraktionen mit flüssigen Lösungsmitteln kann die Entfernung und Rückgewinnung des Prozesslösungsmittels leicht durch Druckentspannung erreicht werden.⁸

Im akademischen Bereich haben sich Liu et al.⁹ und Grützke et al.^{10,11} eingehender mit der Extraktion von LIB-Elektrolyten mit über- und unterkritischem CO_2 befasst und Parameter wie Druck, Temperatur und Zeit für statische und kontinuierliche Durchflussextraktionen ausgearbeitet, bei denen eine Elektrolytrückgewinnung von $> 85\%$ erreicht wurde. Weitere Berichte über die (CO_2 -)Extraktion von LIBs konzentrierten sich eher auf die Metall- oder Bindemittelextraktion, z. B. durch Verwendung von Komplexbildnern, als auf die Optimierung und das Verständnis der Elektrolytrückgewinnung.

Um die Rückgewinnungsraten vergleichen zu können, wurden hausintern hergestellte 18650er NMC622-Graphit-Zellen gebaut und mit 4000 mg eines typischen LIB-

Elektrolyten (1 M LiPF_6 in EC/EMC (3/7) + 2 Gew.-% VC) befüllt. Die Zellen wurden nur befüllt und benetzt (20 h), um eine homogene Elektrolytverteilung zu erreichen, aber es fand keine Zellbildung statt. Im Gegensatz zu gealterten Zellen oder sogar unbekanntem und inhomogenem geschreddertem Material gewährleistete die Verwendung von gut definiertem Material die Vergleichbarkeit der Proben zur Untersuchung des Einflusses von Co-Lösungsmitteln auf die Karbonat- und Salzurückgewinnung.

Die CO_2 -Extraktionen wurden auf der Grundlage früherer Berichte von Grützke et al. unter unterkritischen Bedingungen (40 °C, 60 bar) mit unterschiedlichen Co-Lösungsmitteln durchgeführt. Die Gesamtextraktionsdauer wurde um 73 % von 165 min auf 45 min reduziert, einschließlich 5 min statischer Equilibrierung unter CO_2 , 3 Co-Lösungsmittel-Schritte von 5 min Durchfluss und 5 min statischer Equilibrierung und schließlich 5 min CO_2 -Durchfluss. Zusätzlich durchgeführte verlängerte Extraktionen ergaben vergleichbare Extraktionsraten (> 85 %) für das ACN/PC-System, wie von Grützke et al. berichtet. Die drei vielversprechendsten Co-Lösungsmittel wurden genauer verglichen: Die Mischung aus ACN und PC (3/1), Aceton und Ethylacetat.

Die erhaltenen Extrakte wurden gewogen und die Karbonate sowie das Leitsalz mittels Gaschromatographie-Flammenionisationsdetektion (GC-FID) bzw. Ionenchromatographie-Leitfähigkeitsdetektion (IC-CD) quantifiziert.

Das erhaltene geschredderte Ausgangsmaterial wurde bereits einer thermischen Behandlung unterzogen, um signifikante Mengen an Verbindungen mit niedrigem Siedepunkt zu gewinnen. Wie in einer früheren Studie umfassend untersucht wurde, waren dennoch erhebliche Rückstände von organischen Karbonaten, Additiven und Zersetzungsprodukten vorhanden,¹² die aus dem Gasraum über dem Shredder oder durch Lösungsmittlextraktion mit Dichlormethan extrahiert und mittels chromatographischer Verfahren in Verbindung mit Massenspektrometrie analysiert werden konnten. Zusätzlich zu diesen organischen Rückständen wird das Leitsalz nicht durch Verdampfung zurückgewonnen und ist daher ebenfalls aus dem geschredderten Ausgangsmaterial extrahierbar.

Um die Elektrolytrückgewinnung über den Verdampfungsschritt hinaus zu erweitern, wurde die (lösungsmittelunterstützte) CO_2 -Extraktion eingesetzt. Der Schwerpunkt lag auf der Verbesserung der Salzurückgewinnung, aber auch die Karbonatrückgewinnung wurde überwacht, um die Möglichkeiten der CO_2 -Extraktion bei Prozessen ohne anfänglichen thermischen Verdampfungsschritt zu veranschaulichen. Die in der Literatur beschriebene Methode wurde angepasst, um den Schwerpunkt auf Optionen für eine schnellere (45 statt 165 Minuten) und umweltfreundlichere sowie kostengünstigere lösungsmittelunterstützte CO_2 -Extraktion zu legen.

Tabelle 1: Untersuchte Co-Lösungsmittel mit ihren Nettopreisen für die Bestellung von 1 l bei Sigma-Aldrich (31. Januar 2023) und maximaler Arbeitsplatzkonzentration (MAK-Wert) gemäß GESTIS Stoffdatenbank des Deutschen Instituts für Arbeitsschutz.

Lösungsmittel	Preis / € L ⁻¹	Rel. Preisunterschied	MAK / mg m ⁻³
ACN/ PC (3:1)	112.68 (≥99.5 %) *	±0 %	17 (ACN), 8.5 (PC)
Aceton	57.20 (≥99.5 %)	-49.2 %	1200
Ethylacetat	50.10 (≥99.5 %)	-55.5 %	750

Die erzielten Rückgewinnungsraten für die drei betrachteten Co-Lösungsmittel sind in der folgenden Abbildung dargestellt.

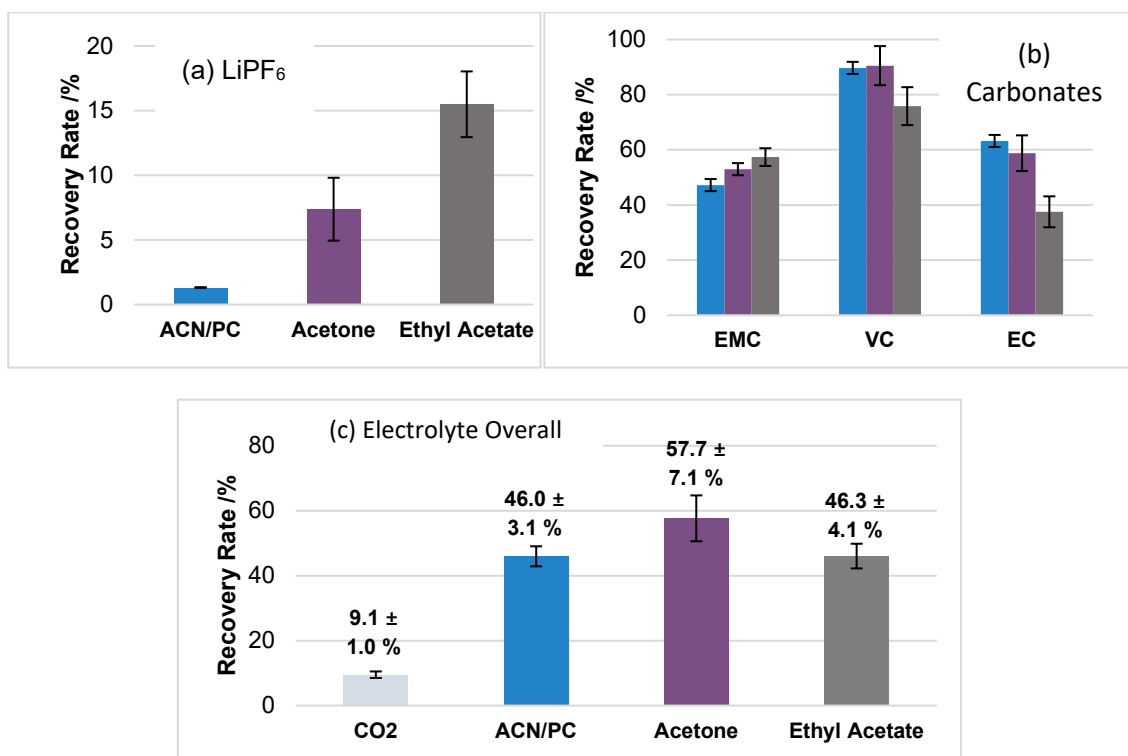


Abbildung11: Ermittelte Rückgewinnungsraten von LiPF₆ (a), den verwendeten Karbonaten (b) und dem Elektrolyten insgesamt (c).

Während mit reinem CO₂ innerhalb der kurzen Extraktionsdauer kein LiPF₆ extrahiert wurde, waren die extrahierten Mengen bei Aceton (7,4 %) und Ethylacetat (15,5 %) deutlich höher als bei den 3ACN/PC-Versuchen (1,3 %). Die niedrigen Gesamtextraktionsraten sind auf die deutlich geringere Extraktionsdauer zurückzuführen. Dennoch wurde eine bemerkenswerte Verbesserung bei der Durchführung der Salzextraktion durch eine schnellere Methode mit ökonomischeren und ökologischeren Co-Lösungsmitteln im Vergleich zu Literaturberichten erzielt.

Die Extraktion von Karbonaten, insbesondere der zyklischen Karbonate, war effizienter, während der Vergleich der verwendeten Co-Lösungsmittel Trends mit einer erhöhten linearen Karbonatextraktion von 3ACN/PC (47,2 %) über Aceton (53,0 %) zu Ethylacetat (57,4 %) zeigte, während sich die Extraktionen der zyklischen Karbonate von Ethylacetat mit deutlich geringeren extrahierten Mengen an EC (37,5 %) über Aceton (58,8 %) zu 3ACN/PC (63,2 %) verbesserten. Dies steht im Einklang mit der Polarität des Lösungsmittels. Das polarere Co-Lösungsmittel zeigte eine bessere Extraktion von zyklischem (~polarem) Carbonat und eine schlechtere Extraktion von linearem Carbonat, während weniger polare Co-Lösungsmittel umgekehrte Trends zeigten. Diese Tendenzen sollten bei der Carbonatrückgewinnung durch lösungsmittelgestützte CO₂-Extraktion beachtet werden. Bei Anwendung der thermischen Verdampfung ist vor allem die Extraktion der zyklischen Karbonate wichtig, während ohne Verdampfung auch die Entfernung und Rückgewinnung der linearen Karbonate von Bedeutung ist und über das verwendete Co-Lösungsmittel maßgeschneidert werden könnte. Alles in allem ist die lösungsmittelunterstützte CO₂-Extraktion in der Lage, Karbonate effektiv zu entfernen und zurückzugewinnen, auch mit deutlich verkürzten Extraktionsdauern und den neu in Betracht gezogenen Co-Lösungsmitteln. Das gehandhabte geschredderte Material wurde ebenfalls extrahiert und es wurden sowohl Restkarbonate als auch Leitsalz gefunden. Dies deckt sich mit umfangreichen qualitativen Analysen und zeigt, dass trotz thermischer Verdampfung die Elektrolytrückgewinnung durch Extraktionsverfahren deutlich verbessert werden kann. Allerdings ließen die Inhomogenität des Shreddermaterials und seine unbekannte quantitative Zusammensetzung keine zuverlässige Berechnung der Extraktionsraten zu, weshalb auch die zuvor gezeigten grundlegenden Vergleichsstudien mit verschiedenen Co-Lösungsmitteln mit wohldefinierten Proben und nicht mit dem komplexen Shredder durchgeführt wurden.

Für die Anwendung in einer "Kaltrecycling-Prozessroute" sollten die Extraktionsparameter und die Verwendung von Co-Lösungsmitteln auf die angestrebten Verbindungen zugeschnitten werden, da die untersuchten Lösungsmittel gegensätzliche Trends bei der Salz- und Karbonatentfernung zeigten und sogar bei der Karbonatentfernung je nach Eigenschaften des Co-Lösungsmittels zwischen linearer und zyklischer Karbonatextraktion unterschieden werden konnte. Aus ökonomischer und ökologischer Sicht wurde die Anwendbarkeit gängigerer Lösungsmittel demonstriert und führte zu einer deutlich schnelleren Leitsalzzrückgewinnung.

c) Unterarbeitspaket 4.3: Resynthese

Ziel des Arbeitspakets:

Zur Überprüfung des wiedergewonnenen Materials wird das MEET Resynthese für die Elektrodenkomponenten durchführen. Aus den recycelten Materialien können mit wiederaufbereiteten Elektrolyten „komplett“ recycelte Batterien gefertigt werden.

Liste der Ergebnisse:

- Resynthese der Elektrodenmaterialien und elektrochemische Charakterisierung

Schlagwort 1: elektrochemische Charakterisierung

Erhaltenes Versuchsmaterial der TU Clausthal wurde zur Herstellung neuer graphitischer Anoden verwendet. Der Graphit wurde aus der Flotation mit vorgeschalteter H_2SO_4 Laugung (0.5 M und 2 M) gewonnen. Die durchgeführte Elementanalytik zeigte bis zu 98 % C-Anteil.

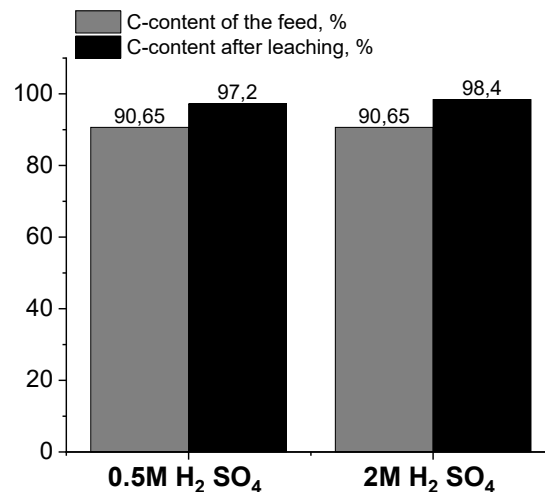


Abbildung 13: Kohlenstoffanteil der verschiedenen Fraktionen.

Danach wurde die Evaluierung zur Eignung und elektrochemischen Verhaltens des zurückgewonnenen Graphits durchgeführt. Die beiden Kohlenstofffraktionen wurden hierbei weder weiter thermisch konditioniert oder mit gelaugt. Die Resynthese selbst orientierte sich an den ProZell Vorgaben zur Elektrodenzusammensetzung und bestand aus:

94 wt% recyceltes Material

2 wt% CMC, 3 wt% SBR 1 wt% C65

EC/EMC 3/7 + 2 wt% VC; 1 M LiPF_6

Es wurden damit Vollzellen gegen NCM622 gefertigt und die Formierung bei 0.2C (2 Zyklen) durchgeführt um die Zyklenstabilität zu ermitteln. Anschließend wurde für 200 Zyklen bei 1C zyklisiert. Zusätzlich wurden Messungen mit einem 3-Elektroden Setup mit einer Li-Referenzelektrode von 0,1 – 0,02 V gemacht, um die praktische Kapazität zu bestimmen.

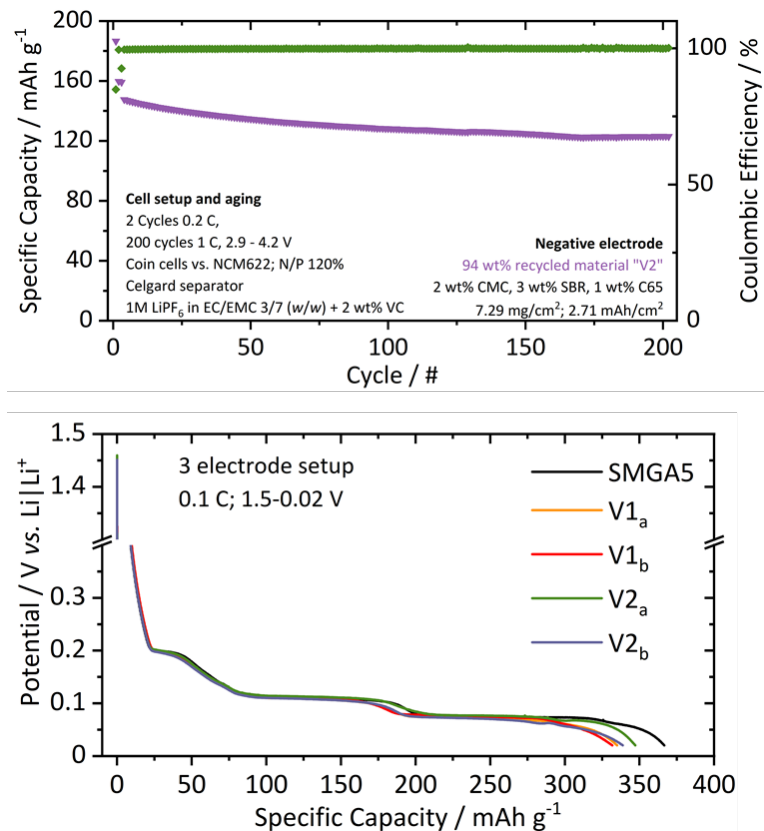


Abbildung 14: Vollzellen gegen NMC622 (oben) sowie das 3-Elektroden Setup mit einer Li-Referenzelektrode (unten).

Die erreichten Kapazitäten lagen hier bei 332 mAh g⁻¹ (V1b) – 348 mAh g⁻¹ (V2b). Das zu Anfang schlechtere Verhalten bei der Zyklenstabilität lässt sich auf Aluminium Verunreinigungen zurückführen, welche mittels SEM-EDX gefunden wurden.

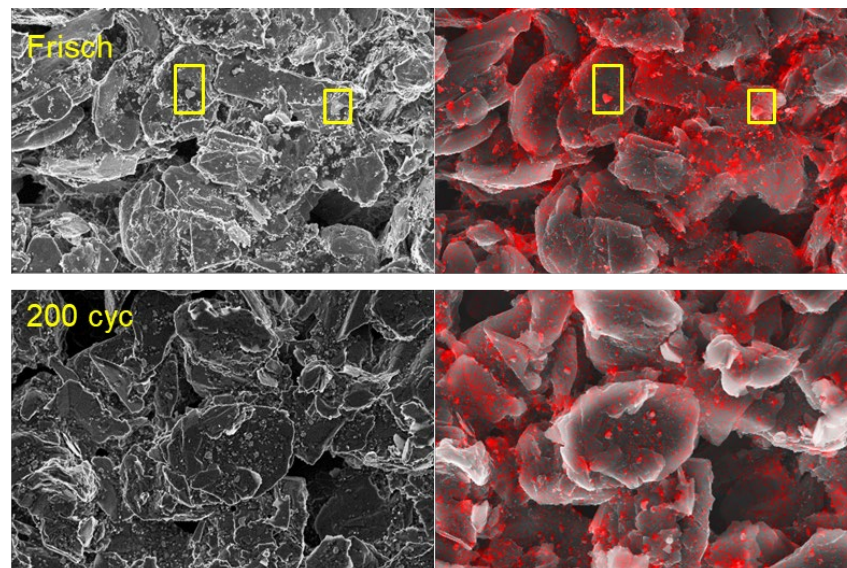


Abbildung 15: Al-Mapping (rot) zeigt Partikel auf der Oberfläche, welche Aluminium enthalten.

Diese Partikel waren stabil während der gesamten Zyklierung, was möglicherweise auf Al₂O₃ schließen lässt. Es konnte abschließend nicht geklärt werden, woher die Partikel stammen, möglich wären aber Quellen wie Kathoden- oder Separator Coatings.

2. Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Der Großteil der bewilligten Mittel wurde für Personalkosten (Pos. 0812) verwendet neben Ausgaben für Dienstreisen und Verbrauchsmaterial.

3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die beantragten Stellen und Mittel sind im Rahmen des Projektes und den damit verbundenen Arbeiten angemessen gewesen. Die geplanten Arbeiten konnten im normalen Zeitraum durchgeführt werden, wobei auch die notwendigen Methoden und Charakterisierungen den gewünschten Erkenntnisgewinn gebracht haben.

4. Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere die Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

Neben dem grundlegenden Erkenntnisgewinn für die Batterieentwicklung wurden mit den konkreten chemischen und physikalischen Ergebnissen der Gruppe an der Universität Münster (MEET, Münster Electrochemical Energy Technology) innovative Konzepte für das Recycling von Lithium-Ionen Batteriezellen sowie neue Erkenntnisse bei der Charakterisierung und Resynthese der Materialien erhalten. Damit wird auch langfristig zur internationalen Wettbewerbsfähigkeit des Standortes Deutschland und zu einer breiten Basis für die Batterieentwicklung beigetragen. Mittelfristig wurde schon an der WWUM akademischer Nachwuchs in der Batterieforschung in Form von Vorlesungen, praktischen Arbeiten und berufsqualifizierenden Abschlüssen in dem Themenbereich ausgebildet. Langfristig soll Einfluss auf die Entwicklung und Fertigung von Batteriematerialien und Zellen in Hochschule und Industrie genommen werden. Weiterhin können durch die erzielten Ergebnisse auch neue Arbeitsplätze im Zukunftsmarkt Elektromobilität in Deutschland geschaffen werden. Auch konnten bereits einige neue Projektanträge durch die Arbeiten am Projekt eingereicht werden.

5. Während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordenen Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Es sind keine relevanten Ergebnisse von dritter Seite bekannt.

6. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen des Ergebnisses nach Nr. 5 der NABF

Siehe separate Tabelle

Quellenverzeichnis

- (1) Kröger, T.-N.; Wiemers-Meyer, S.; Harte, P.; Winter, M.; Nowak, S.: Direct Multielement Analysis of Polydisperse Microparticles by Classification-Single-Particle ICP-OES in the Field of Lithium-Ion Battery Electrode Materials. *Analytical Chemistry* **2021**, 93, 7532-7539.
- (2) Lain, M. J.: Recycling of lithium ion cells and batteries. *Journal of power sources* **2001**, 97, 736-738.
- (3) Schmidt, M.; Hemmer, R. P.; Wohlfahrt-Mehrens, M.; Arnold, G.; Vogler, C.: Process for recycling negative-electrode materials from spent lithium batteries. Google Patents, 2003.
- (4) Xu, J.; Thomas, H.; Francis, R. W.; Lum, K. R.; Wang, J.; Liang, B.: A review of processes and technologies for the recycling of lithium-ion secondary batteries. *Journal of power sources* **2008**, 177, 512-527.
- (5) Bernardes, A.; Espinosa, D. C. R.; Tenório, J. S.: Recycling of batteries: a review of current processes and technologies. *Journal of power sources* **2004**, 130, 291-298.
- (6) Sloop, S. E.; Parker, R.: System and method for processing an end-of-life or reduced performance energy storage and/or conversion device using a supercritical fluid. Google Patents, 2011.
- (7) Sloop, S. E.: System and method for removing an electrolyte from an energy storage and/or conversion device using a supercritical fluid. Google Patents, 2007.
- (8) Nowak, S.; Winter, M.: The Role of Sub- and Supercritical CO₂ as "Processing Solvent" for the Recycling and Sample Preparation of Lithium Ion Battery Electrolytes. *Molecules* **2017**, 22.
- (9) Liu, Y.; Mu, D.; Dai, Y.; Ma, Q.; Zheng, R.; Dai, C.: Analysis on Extraction Behaviour of Lithium-ion Battery Electrolyte Solvents in Supercritical CO₂ by Gas Chromatography. *INTERNATIONAL JOURNAL OF ELECTROCHEMICAL SCIENCE* **2016**, 11, 7594-7604.
- (10) Grützke, M.; Mönnighoff, X.; Horsthemke, F.; Kraft, V.; Winter, M.; Nowak, S.: Extraction of lithium-ion battery electrolytes with liquid and supercritical carbon dioxide and additional solvents. *RSC Advances* **2015**, 5, 43209-43217.
- (11) Grützke, M.; Kraft, V.; Weber, W.; Wendt, C.; Friesen, A.; Klamor, S.; Winter, M.; Nowak, S.: Supercritical carbon dioxide extraction of lithium-ion battery electrolytes. *The Journal of supercritical fluids* **2014**, 94, 216-222.
- (12) Peschel, C.; van Wickeren, S.; Preibisch, Y.; Naber, V.; Werner, D.; Frankenstein, L.; Horsthemke, F.; Peuker, U.; Winter, M.; Nowak, S.: Comprehensive Characterization of Shredded Lithium-Ion Battery Recycling Material. *Chemistry–A European Journal* **2022**.

Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN --	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Schlussbericht
3. Titel InnoRec – Innovative Recyclingprozesse für neue Lithium-Zellgenerationen	
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] Winter, Martin Nowak, Sascha	5. Abschlussdatum des Vorhabens 30.09.2022
	6. Veröffentlichungsdatum 19.04.2023
	7. Form der Publikation Schlussbericht
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) Westfälische Wilhelms-Universität MEET Batterieforschungszentrum Corrensstr. 46 48149 Münster	9. Ber. Nr. Durchführende Institution 3120051700
	10. Förderkennzeichen 03XP0246C
	11. Seitenzahl 23
12. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	13. Literaturangaben 12
	14. Tabellen 1
	15. Abbildungen 15
16. Zusätzliche Angaben --	
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum) TIB Hannover, 19.04.2023	
18. Kurzfassung <p>Ein zukünftiger Recyclingprozess muss eine hohe Flexibilität aufweisen und dynamisch auf neue Produktionstechniken und eingesetzte neue Materialien reagieren, sodass eine möglichst energie-effiziente Multimaterialrückgewinnung erfolgt, die auf die Variation der jeweiligen Inputströme und Outputnachfrage reagieren kann. Die zu entwickelnde Prozessroute soll zudem für einzelne Verbindungen und Elemente wie Elektrolyt, Elektrodenmaterial und elementare Inhaltsstoffe individuell optimierbar sein. Hierzu sind mechanische, thermische und chemische Prozessstufen in unterschiedlicher Weise einzusetzen und zu verschalten. Die Arbeitsziele der WWUM gliederte sich in drei Unterarbeitsarbeitspakete, welche allerdings miteinander verbunden waren. In der Analyse wurden die Ausgangsmaterialien auf ihre Zusammensetzung analysiert. Ferner wurden auch die wiedergewonnenen Stoffe auf ihre Zusammensetzung und Reinheit geprüft. Dadurch sollte der Einfluss der Wiedergewinnung auf das Material festgestellt werden, als auch der Arbeitsschutz während der Lagerung und Prozessierung betrachtet werden. Bei der Extraktion sollte der gesamte Elektrolyt aus den Zellen wiedergewonnen werden. Bei der Resynthese sollten die Anoden- und Kathodenmaterialien wieder in „battery grade“ Materialien überführt und in Zellen eingesetzt werden. Das MEET Batterieforschungszentrum der WWU Münster besitzt weitreichende Erfahrungen im Bereich der Darstellung, Entwicklung, Optimierung und Charakterisierung von Elektrodenmaterialien (Anoden- und Kathodenmaterialien, Inaktivkomponenten) als auch im Bereich der Entwicklung, des Aufbaus und der elektrochemischen Charakterisierung diverser Zellchemien für Lithium-Ionen-Batterien. Insbesondere sind Erfahrungen im Bereich der Synthese, Modifikation und elektrochemischen Charakterisierung von neuartigen Aktivmaterialien und deren Kombination im Vollzellensystem vorhanden. Zusätzlich wurden schon Erfahrungen im Bereich Recycling der Hauptkomponenten einer Batterie (Anode, Kathode, Elektrolyt) gesammelt und durch anschließende Resynthese und Charakterisierung der Elektroden ergänzt.</p>	
19. Schlagwörter Recyclingprozesse, Resynthese, Next Gen Lithiumbatterien	
20. Verlag --	21. Preis --