

Wiederverwendung von Lithiumeisenphosphat aus Produktionsausschüssen

Direktes Recycling in der Batterieproduktion

P. Rittlewski, T. Grom, C. Glanz, J. Grimm, A. Balinski, K. P. Birke

ZUSAMMENFASSUNG In der Batterieproduktion führen viele serielle Prozessschritte mit engen Fertigungstoleranzen zu hohen Ausschussquoten. In dieser Arbeit werden Ansätze aufgezeigt, die eine direkte Wiederverwendung des wertvollen Kathodenaktivmaterials in der gleichen Charge ermöglichen. Hierfür werden verschiedene Methoden zur Delamination der Kathodenbeschichtung von der Stromkollektorfolie sowie Nachbehandlungsschritte erörtert.

STICHWÖRTER

Batteriefertigung, Recycling, Wärmebehandlung

Direct recycling in battery production

ABSTRACT Many serial process steps with tight manufacturing tolerances lead to high scrap rates in battery production. This paper presents approaches that enable the direct reuse of valuable cathode active material in the same batch. To this end, various methods for delaminating the cathode coating from the current collector foil and post-treatment steps are discussed.

1 Einleitung und Motivation

Der globale Markt für das Recycling von Lithium-Ionen-Batterien wird bis zum Jahr 2033 auf einen Wert von 23,96 Milliarden USD ansteigen, ausgehend von einem Wert von 3,54 Milliarden USD im Jahr 2023 [1]. Im Jahr 2023 betrug der Anteil der dem Recycling zugeführten Batteriematerialien, die aus Produktionsausschüssen stammen, 46 % und die Entwicklung bis 2035 wird auf 14 % geschätzt. Langfristig wird der Anteil an Produktionsausschüssen nicht unter 5 % fallen, sodass die Produktionsausschüsse in diesem wachsenden Markt eine signifikante Rolle spielen [2, 3].

Von besonderem Interesse sind die werthaltigen Aktivmaterialien auf der Kathodenseite und deren Integration in eine Kreislaufwirtschaft. Die Ausschüsse stellen eine Besonderheit dar, da die Materialien noch keine Alterung durch den Betrieb in einer Batterie erfahren haben. Bei kobalthaltigen aktiven Materialien sind pyro- und hydrometallurgische Verfahren der Stand der Technik, um die wertvollen Metalle aus dem Kathodenmaterial zurückzugewinnen [4]. Bei kobaltfreien oder kobaltarmen Kathodenmaterialien, wie Lithium-Eisenphosphat (LFP), ist das Recycling mit diesen Verfahren aufgrund ihres geringen Wertes oft nicht wirtschaftlich [5].

Um trotzdem eine effiziente Recyclingstrategie für solche Materialien zu finden, müssen Verfahren entwickelt werden, die weniger Energie- und Ressourcenverbrauch über den gesamten Stoffkreislauf verursachen. Ein generalisierter Forschungsansatz ist das sogenannte „direkte Recycling“, bei dem durch Verringerung der verfahrenstechnischen Prozessschritte der Materialkreislauf effizient geschlossen werden soll. Dabei werden die Materialien nicht in ihre einzelnen Bestandteile zerlegt und zurück-

gewonnen, sondern das Aktivmaterial soll erhalten bleiben und im gleichen Anwendungszweck wieder zum Einsatz kommen. Die Herausforderung dieser Verfahren liegt darin, die Reinheit der Komponenten zu gewährleisten, das heißt effektive Trennverfahren zu entwickeln, welche die Materialien weder morphologisch noch chemisch verändern. In der Literatur wurden bereits verschiedene direkte Recyclingverfahren beschrieben, bei denen das aktive Material direkt oder nach Regenerierungsschritten als Batteriematerial wiederverwendet wird, anstelle des kompletten chemischen Aufschlusses durch die Hydrometallurgie [6, 7].

Die Ablösung des aktiven Materials von der Stromkollektorfolie ist ein wichtiger Prozess, um eine möglichst hohe Reinheit zu erreichen und die Rückgewinnungsrate zu erhöhen. Bei modernsten Zerkleinerungsverfahren wird die Elektrodenbeschichtung häufig abgelöst, jedoch ist die anschließende Trennung der sogenannten Schwarzmasse (Elektrodenbeschichtung) von anderen zerkleinerten Batteriebestandteilen aufwändig und kostenintensiv. Daher ist sowohl für Produktionsabfälle als auch für bereits verwendete Kathoden ein Delaminationsschritt mit weniger Verunreinigungen erforderlich, um eine direkte Wiederverwendung als Aktivmaterial zu erlauben [8]. Es wurden bereits verschiedene Methoden beschrieben, etwa mehrere lösungsmittelbasierte Verfahren in Kombination mit mechanischer Behandlung wie Rühren oder Ultraschall, wobei die Delamination auf der Lösung des Bindemittels durch das Lösemittel [9, 10] beruht. Die elektrohydraulische Fragmentierung verfolgt die Strategie des mechanischen Ablösens der Beschichtung in Wasser durch Impulse, die mithilfe elektrischer Entladung generiert werden [11]. Die elektrochemische Delamination nutzt die anodische Oxidation und Sauerstoffbildung an der Aluminiumfolie, um die Beschichtung abzulösen [12].

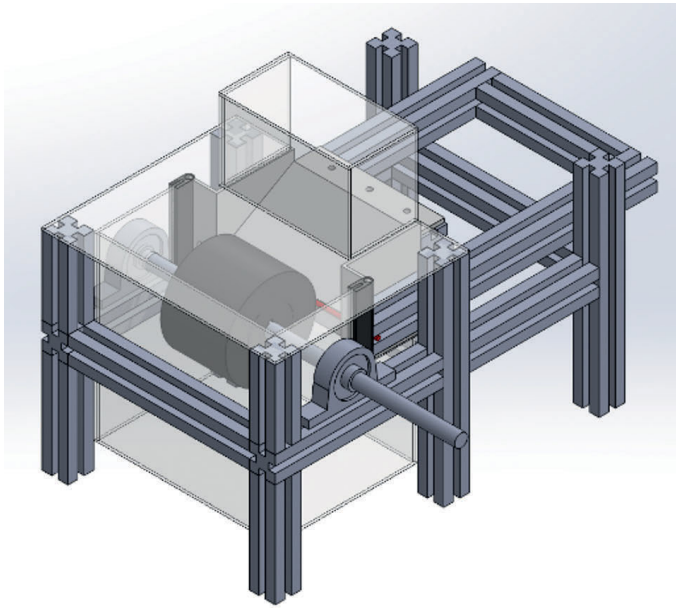
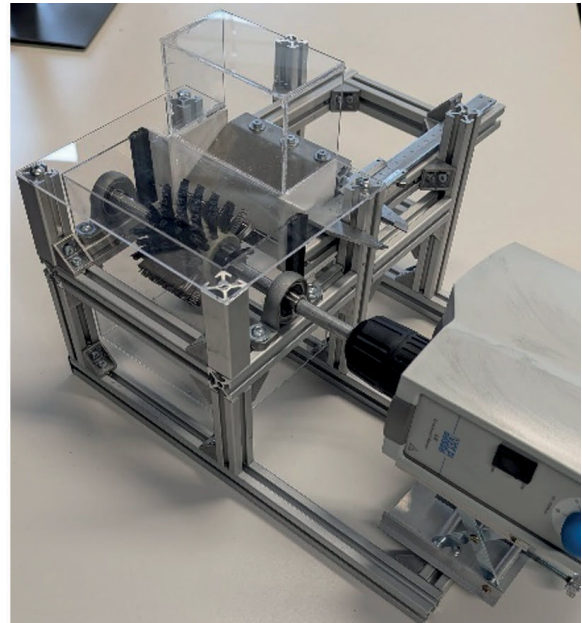


Bild 1 Laboraufbau zur Bürstendelamination. Grafik und Foto: Fraunhofer IPA

Diese Verfahren erfordern Hilfsstoffe wie Wasser oder Lösungsmittel, die mit dem Aktivmaterial reagieren können, was zur Auslaugung von Lithium und zu weiteren Trocknungsschritten oder Filterprozessen führen kann. Mit Mahlprozessen existieren zusätzliche Möglichkeiten die Beschichtungsmaterialien trockenmechanisch ohne weitere Prozessmedien vom Stromkollektor zu trennen. Hierbei entstehen die gleichen Herausforderungen, wie beim konventionellen Recycling. Das Mahlgut enthält ebenso Feinfraktionen des Stromkollektors, die wieder separiert werden müssen. Die Wirtschaftlichkeit sowie die ökologischen Auswirkungen all dieser Methoden hängen von der Art und Menge der verwendeten Lösungsmittel sowie vom Energie- und Wasserverbrauch ab [13].

Die thermische Delamination beruht auf der Binderzersetzung und damit dem Haftungsverlust der Elektrodenbeschichtung. Dieses Verfahren scheint für das direkte Recycling vorteilhaft zu sein, weil das Rezyklat auch in allen anderen Delaminationsprozessen eine thermische Nachbehandlung benötigt, um das Bindemittel für die Wiederverwendung des Aktivmaterials zu zersetzen [14]. Die Anzahl der Prozessschritte ist damit am geringsten und bietet das höchste Potenzial eine kurze effiziente Kreislaufführung zu gestalten. Der Nachteil dieses Verfahrens ist, dass das Bindemittel und im Falle von Oxidmaterialien wie Lithiumkobaltoxid oder Nickel-Mangan-Kobalt-Oxiden auch Ruß, nicht wiederverwendet werden kann und die Zersetzung des gängigsten Bindemittels Polyvinylidenfluorid (PVDF) zur Bildung von giftigem Fluorwasserstoff (HF) führt [15].

Diese Studie stellt mehrere Delaminationsverfahren gegenüber, darunter ein innovatives trockenes Verfahren, das ohne zusätzliche Prozessmedien auskommt und einen wasserbasierten Prozess, um die Auswirkungen des Wassers auf LFP-Rezyklat zu beurteilen. Zudem wird der Einfluss der thermischen Nachbehandlung auf die Struktur und elektrochemische Aktivität untersucht, da diese einen relativ hohen Energieverbrauch im Gesamtprozess bewirkt. Aus den Ergebnissen werden mögliche Prozessrouten erörtert, wie eine direkte Rückführung von Produktionsausschüssen von LFP in eine Batterieproduktion gelingen kann.



2 Material und Methoden

Diese Studie untersucht das direkte Recycling beschichteter Kathodenfolien. Als Ausgangsmaterial dient Produktionsausschuss, der von der Varta Microbattery GmbH bereitgestellt wurde. Die Kathoden bestehen aus LFP als Aktivmaterial, Polyvinylidenfluorid (PVDF) als Binder und Leitrüß beschichtet auf einer Aluminiumfolie.

Im Recyclingprozess wurde die Trennung der aktiven Kathodenschicht von der Aluminiumfolie untersucht (Delamination). Anschließend wurden Teile des Rezyklats thermisch behandelt, neu beschichtet und elektrochemisch charakterisiert.

2.1 Delaminationsverfahren

Bei der Delamination wurden zwei verschiedene Verfahren betrachtet: eine trockene mechanische Methode und eine wasserbasierte Methode. Das mechanische Verfahren löst die Beschichtung mittels einer rotierenden Bürste aus Polyethylen von den Elektrodenfolien. Vergleichbare Versuche konnten mittels einer eigens dafür entwickelten Laborapplikation realisiert werden. Der Aufbau ist in **Bild 1** dargestellt.

Die Bürste wird durch einen Laborrührer (Velp Scientifica F201A0151 LS) angetrieben, die Elektrodenfolien händisch der Bürste zugeführt und über eine Welle mit einstellbarem Abstand zur Bürste delaminiert ($-1,5$ – $0,5$ cm; 300 – 1200 min⁻¹). Die gebürsteten Folien wurden gewogen und anschließend mittels Dimethylsulfoxid (Carl Roth, $\geq 99,8$ % p.a.) von verbliebenem Aktivmaterial befreit, erneut gewogen und so die Delaminations-effizienz bestimmt.

Die wasserbasierte Methode wurde bei Raumtemperatur in Wasser mit einem Feststoff-zu-Flüssigkeit-Verhältnis von 25 g/L durchgeführt. Verschiedene Bedingungen wurden mit einer Ultraschallsonotrode (Bandelin electronic UW 3200, 20 kHz, 100 W, 10 min) und einem Rührwerk (Propellerrührer 400 min⁻¹, 10 min) realisiert. Nach der mechanischen Behandlung wurde die Feinfraktion, angereichert mit der Kathodenaktivschicht, durch

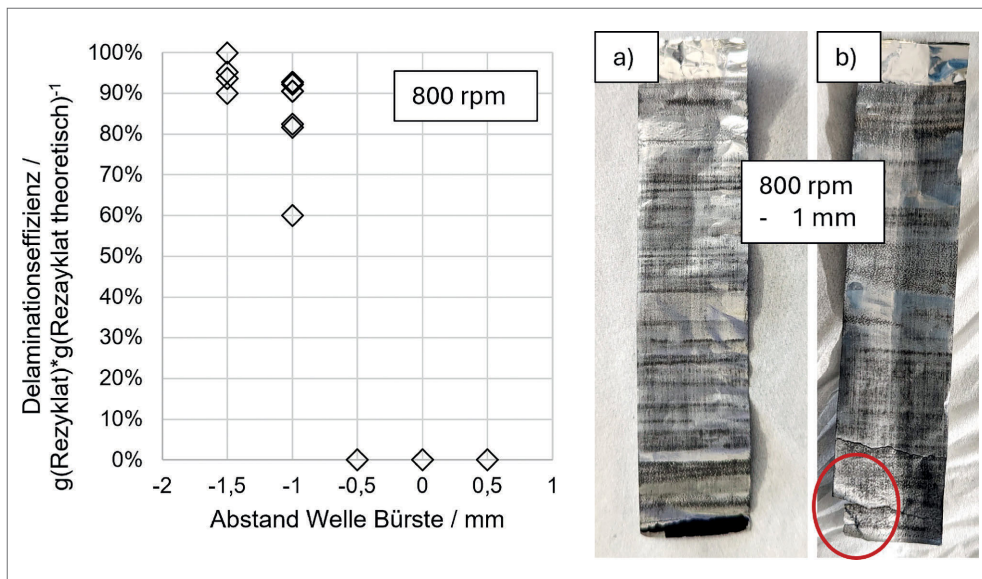


Bild 2 Links: Delaminationseffizienz für Bürstenabstände in der trocken mechanischen Delamination bei 800 rpm. Rechts: abgebürstete Folien bei 800 rpm und -1 mm Bürstenabstand, a) und b): a) nach einmaligem und b) nach dreimaligem Abbürsten. Grafik und Fotos: Fraunhofer IPA

Sieben mit einer Maschenweite von 500 μm von der Aluminiumfolie getrennt. Nach der Wasserbehandlung wurden große Stücke der Aluminiumfolie manuell entfernt. Die Delaminationsausbeute wurde in beiden Fällen durch den Vergleich der Masse des erhaltenen Rezyklats mit der Masse der eingewogenen Folien unter der Annahme eines konstanten Aluminiumgehalts von 10 % bestimmt.

Die erhaltenen Rezyklate aus diesen beiden Prozessen wurden einerseits als gebrauchsfertige Rezyklate zur direkten Wiederverwendung eingesetzt und andererseits einer weiteren thermischen Nachbehandlung unterzogen, um den Einfluss auf die Dispersions- und Beschichtungseigenschaften zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurden die Rezyklate einer einstündigen Wärmebehandlung bei 600 °C unter Argon-Atmosphäre unterzogen. Dadurch entstanden insgesamt vier Proben des Rezyklats:

trocken-mechanisch delaminiert (tr), wasserbasiert delaminiert (nass), thermisch behandelt trocken-mechanisch delaminiert (tr600) und thermisch behandelt wasserbasiert delaminiert (nass600).

Das thermisch unbehandelte Recyclingmaterial wurde in NMP (N-Methyl-2-pyrrolidon) bei 60 °C für 48 Stunden gerührt, um das PVDF im Rezyklat zu lösen. Die Dispersion wurde auf einen Feststoffgehalt von etwa 50 % eingedampft, um sie direkt wiederverwenden zu können. Die thermisch behandelten Rezyklate, deren Bindemittel zersetzt war, wurden einer PVDF-Lösung (3 Gew. % PVDF-Anteil im beschichteten Material) in NMP zugesetzt und für 10 Minuten in einem Planetenmischer bei 2000 U/min (Thinky ARE-250) gemischt. Die Dispersionen dieser Recyclingmaterialien wurden mit einer Rake mit einer Filmdicke von 200 μm auf Aluminiumfolie aufgetragen.

Halbzellen wurden mit Knopfzellegehäusen des Formats "CR2032" zur elektrochemischen Charakterisierung assembliert. Als Anode wurde eine Lithiumfolie (\varnothing 16 mm, 0,25 mm Stärke von LTS-Chem), als Separator ein Celgard-Separator mit einer Dicke von 25 μm und als Elektrolyt 1 M Lithiumhexafluorophosphat (LiPF_6), gelöst in Ethylencarbonat/Dimethylcarbonat (30:70) + 2 Gew. % Vinylencarbonat, verwendet.

2.2 Charakterisierung der Rezyklate

Die erhaltenen Rezyklate wurden mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA) mit gekoppelter Massenspektrometrie (MS) hinsichtlich ihres Temperaturverhaltens unter Luft- beziehungsweise Inertatmosphäre bis 1000 °C untersucht. Die Struktur des Kathodenaktivmaterials wurde durch Röntgendiffraktometrie (XRD) im Winkelbereich von 10–70 2θ bestimmt und die Beschichtungen mit Querschliffen untersucht. Die Stabilität der Kathodenstreifen während der wasserbasierten Behandlung wurde durch Bestimmung mittels Ionenchromatographie (IC) der Wasserphase über die Zeit bewertet.

Das CTS-LAB-Instrument der BaSyTech GmbH wurde für die Lade- und Entladekurven sowie die C-Rate-Messungen verwendet. Die Mindestspannung betrug 3 V und die maximale Ladespannung 3,7 V. Zunächst wurden drei Formierungsschritte bei 0,05 C (Laden/Entladen) durchgeführt, gefolgt von C-Raten von 0,1 C, 0,2 C, 0,5 C, 1 C, 2 C und 5 C während des Ladens und Entladens mit jeweils drei Zyklen. Für die Impedanzmessungen wurden die Zellen auf 50 % SoC geladen und das Gerät „Arbin Instruments LBT21084“ gekoppelt mit „Gamry Reference 3000 AE“ verwendet. Die Amplitude betrug 10 mV um das Leerlaufpotential in einem Frequenzbereich von 100 kHz bis 10 mHz.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Trocken-mechanische Delamination

Die trocken mechanische Delamination wurde anhand des in Kapitel 2 dargestellten Laboraufbaus untersucht. Die Ergebnisse für die Delaminationseffizienz bei unterschiedlichem Bürstenabstand sind in **Bild 2** dargestellt.

Der Nullpunkt des Bürstenabstands ist in dieser Untersuchung als jener Punkt definiert, an dem die Borsten der Bürste die Welle, über welche die Elektrodenfolien geführt werden, ohne sichtbare Verformung berühren. Ein negativer Abstand bedeutet, dass die Borsten durch elastische Verformung Druck auf die Folien ausüben.

Im Bereich zwischen 0,5 mm und -0,5 mm Abstand beträgt die Abtragsrate 0 %, da der auf die Elektroden ausgeübte Druck nicht ausreicht, um die Bindung zwischen Aktivmaterial und Ableiter-

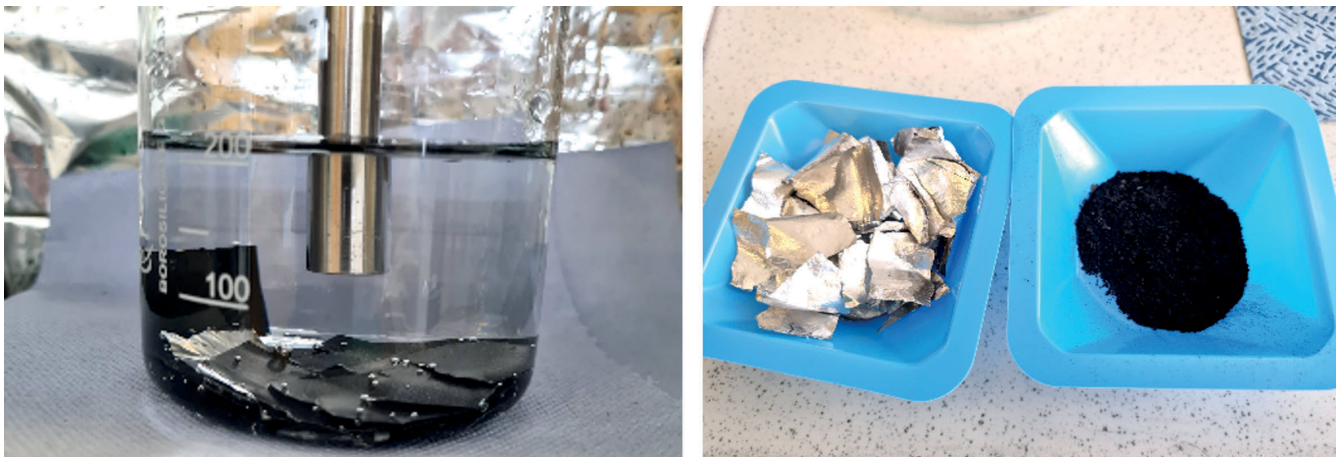


Bild 3 Versuchsaufbau hydrodynamische Delamination mit Ultraschallsonotrode (links) und getrennte Fraktionen Aluminiumfolie und LFP (Lithium-Eisenphosphat)-Beschichtung nach Sieben und Trocknung (rechts). Foto: Fraunhofer IPA

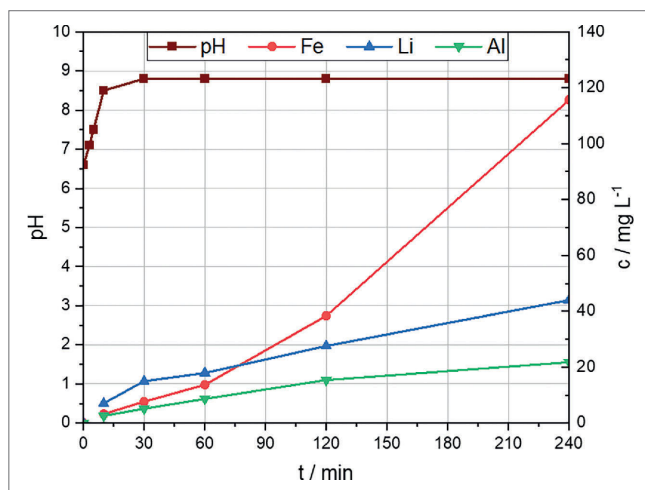


Bild 4 Konzentration unterschiedlicher Kationen und pH-Wert des Prozesswassers in Abhängigkeit der Auslagerungszeit. Grafik Fraunhofer IPA

folie oder innerhalb des Aktivmaterials zu überwinden. Wird der Abstand um 0,5 mm auf -1 mm verringert, steigt die Abtragseffizienz sprunghaft auf Werte zwischen 60 % und 93 %. Trotz starker Schwankungen, bedingt durch die manuelle Handhabung der Folien, kann eine deutliche Ablösung des Rezyklats von der Folie beobachtet werden. Nach einmaligem Bürsten verbleiben noch Reste des Aktivmaterials am Anfang der Beschichtung auf der Folie zurück (Bild 2 a)); mehrfaches Bürsten führt zu einer vollständigen Delamination dieser Bereiche, jedoch mit der Einschränkung, dass die Folie reißen kann (Bild 2 b)) und Folienfragmente im Rezyklat wiederzufinden sind.

Eine weitere Verringerung des Abstands führt zu einer kontinuierlichen Steigerung der Delaminationseffizienz auf über 90 %. Aufgrund der begrenzten Motorleistung konnte die Drehzahl von 800 rpm nicht konstant gehalten werden, wodurch der Einfluss der manuellen Führung weiter zunahm. Eine zu kurze Verweildauer im Apparat führt durch ein Stocken des Motors zu einer verminderten Delaminationseffizienz, während eine zu lange Verweildauer das Risiko des Einreißen der Folie erhöht.

Insgesamt konnte die mechanische Delamination mittels Bürste und ohne Hilfsstoffe demonstriert werden. Durch die Wahl geeigneter Prozessparameter kann die Rückgewinnungsquote auf weit über 90 % gesteigert werden. Das Skalierungs- und Automa-

tisierungspotenzial ist durch mögliche Rolle-zu-Rolle-Verfahren groß und die Kosten durch den Verzicht auf Hilfsstoffe im Vergleich zu vielen anderen Verfahren gering. Sollte Ausschuss in nicht aufgerollter Form (wie Schnipsel, zerknitterte Folien) vorliegen, so sind weitere Lösungen wie etwa eine Nass-mechanische Delamination vorteilhafter.

3.2 Delamination in Wasser

Die Delamination in Wasser wurde unter hydrodynamischen Bedingungen unter Verwendung eines Propellerrührers (400 U/min, 10 min) und einer Ultraschall-Sonotrode (100 W, 10 min) untersucht. Die Ergebnisse sind in Bild 3 dargestellt.

Innerhalb von 10 Minuten wurde bei beiden Verfahren eine fast vollständige Delamination erreicht. Aus ökonomischen Gesichtspunkten ist eine möglichst kurze Prozesszeit wünschenswert. Zudem wird durch Erhöhen der Prozesszeit einerseits die Aluminiumfolie weiter zerkleinert, was zu Rückständen von Aluminium in der Feinfraktionen führen kann und andererseits eine Reaktion des Aktivmaterials mit dem Prozesswasser begünstigt (Bild 4).

Der pH-Wert sowie die Konzentrationen von Aluminium, Lithium und Eisen wurden während der Reaktion überwacht. Während der Delamination stieg der pH-Wert der wässrigen Phase von 6,6 auf 8,8, was auf eine mögliche Zersetzung der Kathodenfolien hindeutet. Aus den aufgezeichneten Konzentrationsprofilen geht hervor, dass sowohl die Aluminiumfolie als auch das Lithiumeisenphosphat in gewissem Maße zersetzt wurden. Nach vierstündiger Reaktion stiegen die Konzentrationen von Aluminium, Lithium und Eisen auf 21,8, 44,0 beziehungsweise 115,6 mg/l. Daraus lässt sich schließen, dass bei längeren Prozesszeiten und auch während des Trocknens der abgetrennten Kathodenmaterialien LFP in gewissem Maße zersetzt wird. Das stellt einen Nachteil des wässrigen Prozesses dar und lässt darauf schließen, dass eine möglichst kurze Kontaktzeit mit Wasser vorteilhaft ist.

3.3 Charakterisierung der Rezyklate und Beschichtungen

Die thermogravimetrischen Analysen in Bild 5 zeigen, dass bei der thermischen Behandlung des Rezyklates nur der Binder zersetzt wird, allerdings der Leitruß im Rezyklat enthalten bleibt.

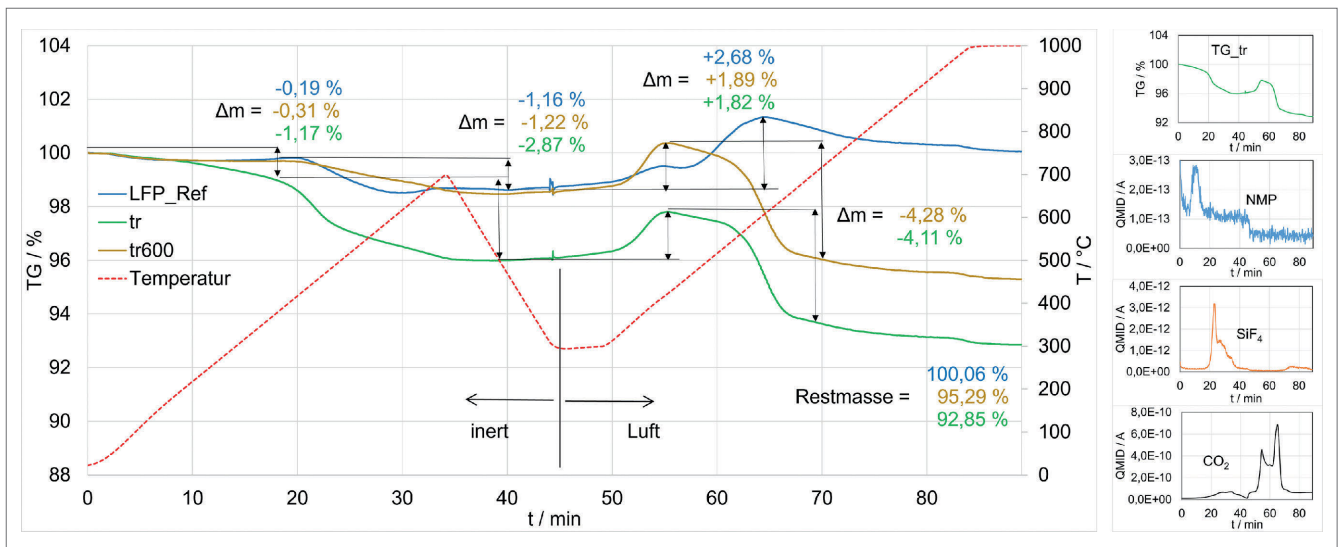


Bild 5 Thermogravimetrie-Verläufe des trocken delaminierten Rezyklates vor und nach der thermischen Behandlung unter Ar-Atmosphäre und Luft im Vergleich zu handelsüblichem LFP400 der Firma IBU-tec (links); TG-Verlauf des trocken delaminierten Rezyklates mit charakteristischen Ausgasungen aus der MS (Massenspektrometrie)-Analyse parallel (rechts). Grafik: Fraunhofer IPA

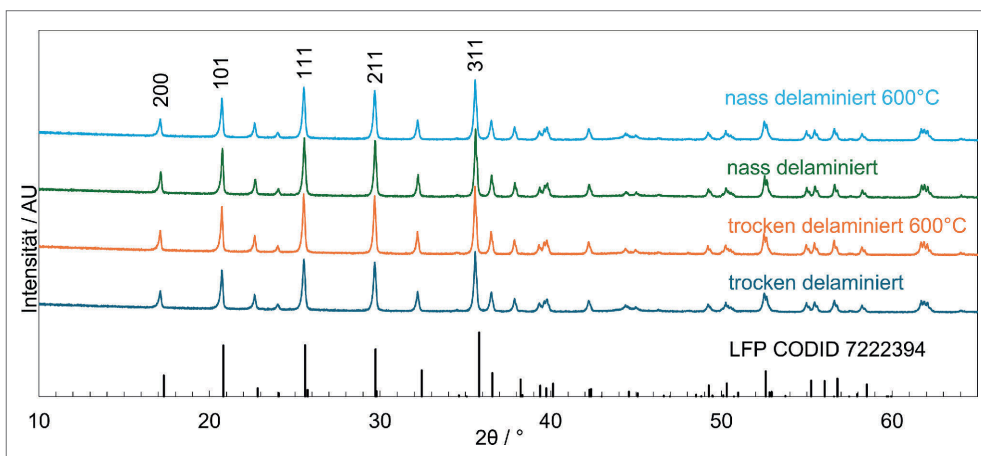


Bild 6 XRD (Röntgendiffraktometrie)-Spektren der unterschiedlichen Rezyklate. Grafik Fraunhofer IPA

Für die Wiederverwendung des thermisch behandelten Rezyklates muss lediglich neuer Binder verwendet werden, der Leitruß wird direkt wiederverwendet. Unter inerten Bedingungen zeigen das Referenzmaterial (LFP_Ref) sowie das thermisch behandelte Rezyklat (tr600) bis circa 300 °C praktisch keinen Masseverlust. Das unbehandelte Rezyklat (tr) hingegen verliert circa 1 % an Gewicht. Die Analyse der Ausgasungen deutet auf Feuchtigkeit sowie Rückstände von NMP, das in der Produktion als Lösemittel verwendet wird, hin. Zwischen 400 °C und 500 °C erfolgt bei tr wiederum ein stärkerer Masseverlust, was auf die Binderzersetzung zurückzuführen ist. Die Ausgasungen deuten auf Tetrafluorsilan hin, was durch die Reaktion von Fluorwasserstoff mit Siliziumdioxid, dem Material der Glaskapillare des Massenspektrometers, entsteht. Die Entstehung von HF und der Temperaturbereich lassen auf PVDF als Binder mit einem Masseanteil von circa 2–3 % schließen. Bei 600 °C ist die Binderzersetzung bereits komplett abgeschlossen, das heißt die thermisch behandelten Rezyklate werden bei der Temperaturbehandlung vom Binder und NMP-Resten befreit.

Im zweiten Teil der TGA unter Luftatmosphäre ist in allen Proben eine Massezunahme zu erkennen, was auf eine Oxidation des LFP zurückzuführen ist. Diese überlagert sich mit der

Verbrennung der Kohlenstoffbeschichtung, erkennbar an einer CO_2 -Ausgasung, was zum Ausgleich der Massezunahme durch die LFP-Oxidation führt. Im Gegensatz zum Referenzmaterial verlieren die beiden Rezyklate ab circa 500 °C nochmals circa 4 % ihrer Masse unter starker CO_2 -Entwicklung. Damit konnte gezeigt werden, dass der zugesetzte Leitruß noch vollständig im thermisch behandelten Rezyklat enthalten ist. Es lässt sich schlussfolgern, dass eine thermische Behandlung des Rezyklates bei 500 °C–600 °C unter Schutzgas erfolgen muss, um die Oxidation von LFP und Leitruß zu vermeiden und zugleich den Binder zu zersetzen. Die Auswirkungen dieser Binderzersetzung auf die Beschichtung und deren elektrochemischen Aktivität wird an späterer Stelle gezeigt.

Wie in **Bild 6** dargestellt, zeigen die XRD-Analysen der untersuchten Rezyklate keine signifikanten Abweichungen voneinander.

Alle Peaks sind anhand der dargestellten charakteristischen Millerschen Indizes der typischen Olivinstruktur von LFP zuzuordnen. Eine Änderung des Zellvolumens, wie es beispielsweise bei der Delithierung zu Eisenphosphat auftritt, würde die charakteristischen beschrifteten Peaks deutlich zu höheren Winkeln verschieben beziehungsweise bei Überlagerung beider Phasen die

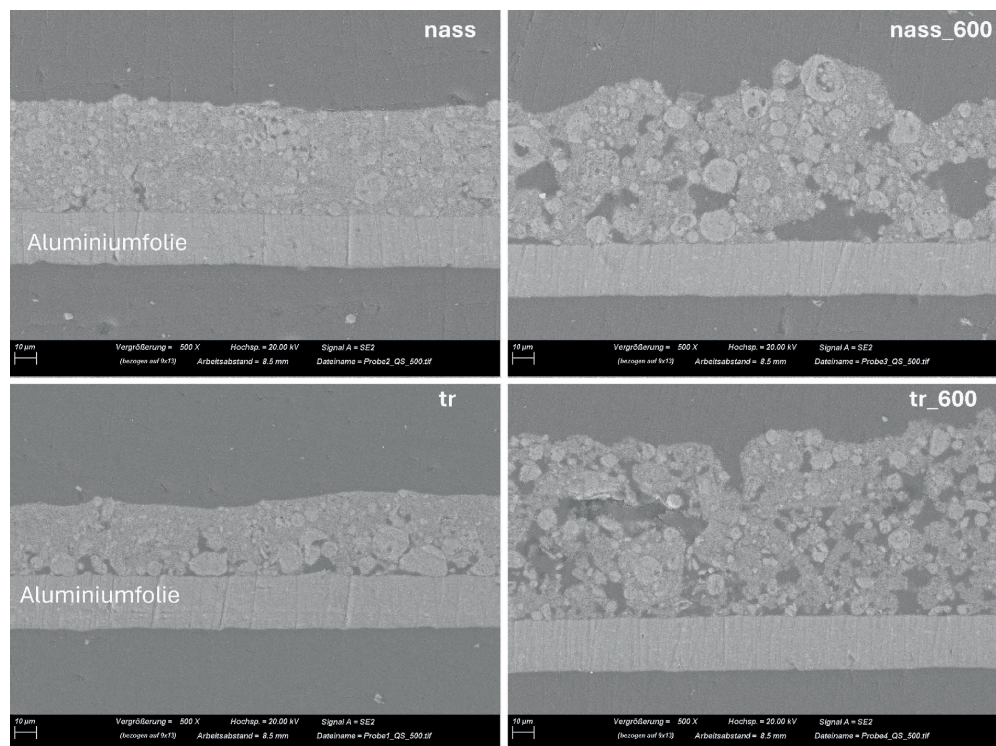


Bild 7 Rasterelektronen-Mikroskop-Aufnahmen der Querschnitte der mit Rezyklaten beschichteten Elektrodenfolien.
Foto: Fraunhofer IPA

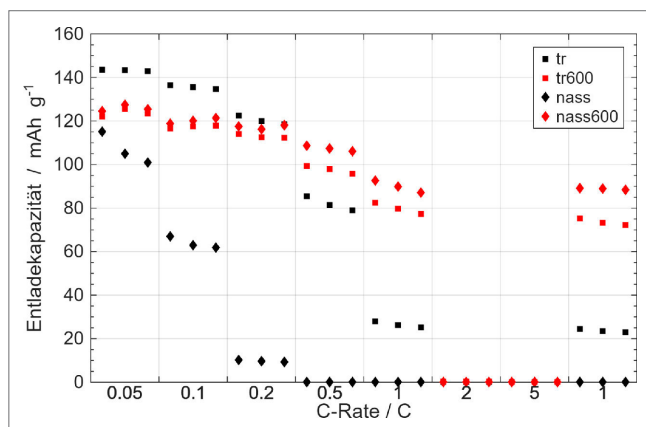


Bild 8 Entladekapazität über der C-Rate der unterschiedlichen Rezyklate
Grafik Fraunhofer IPA

Peaks verbreitern. Chemische Reaktionen unter Bildung kristalliner Fremdphasen können ebenso ausgeschlossen werden, da keine zusätzlichen Peaks auftreten, die ein abweichendes Kristallgitter anzeigen würden. Da weder eine Peakverschiebung noch eine andere Kristallstruktur detektierbar sind, zeigt die Stabilität der LFP-Struktur über alle Nachbehandlungsmethoden hinweg. Im Gegensatz zu den Ergebnissen aus Kapitel 3.2 lassen sich im Rezyklat keinerlei Anzeichen für eine Zersetzung des LFP finden. Dies deutet darauf hin, dass die Effekte des kurzzeitigen Einwirkens von Wasser auf das Rezyklat sehr gering und somit nicht im XRD detektierbar sind.

Von den Beschichtungen mit den verschiedenen Rezyklaten wurden jeweils Querschnitte präpariert. Dabei zeigen sich deutliche Unterschiede bezüglich der Dichten der Schichten und damit der Schichtdicken (**Bild 7**).

Mit den thermisch behandelten Rezyklaten entsteht eine wesentlich porösere Beschichtung. Es ist davon auszugehen, dass

hierdurch eine bessere Elektrolytdurchdringung der Schicht stattfindet. In den kompakteren Schichten der nicht thermisch behandelten Rezyklate zeichnet sich zudem eine gewisse Inhomogenität ab. Größere Partikel befinden sich eher in Nähe der Aluminiumbeschichtung. Das kann durch instabile Dispersionen auftreten, in denen große Partikel vor dem Trocknen durch die Schwerkraft absinken. Daraus kann ebenfalls eine ungleiche Verteilung von Binder und Leitruß resultieren, was sich wiederum auf die elektrische Leitfähigkeit innerhalb der Beschichtung auswirken kann. Die thermische Nachbehandlung zeigt hiermit einen signifikanten Einfluss auf die resultierende Struktur und Homogenität der Beschichtung.

Die hergestellten Knopfzellen wurden mittels C-Raten-Tests elektrochemisch charakterisiert. Die Ergebnisse in **Bild 8** sind jeweils Mittelwerte aus 3 Zellen. Der Aktivmaterialanteil wurde als 94% angenommen, wobei Aktivmaterial in diesem Fall als LFP inklusive leitender Kohlenstoff-Beschichtung definiert ist.

Nach der Formierung liegen die spezifischen Kapazitäten der direkten Beschichtung nach mechanischer Delamination (tr) bei circa 140 mAh/g. Die Werte für die mechanische Delamination mit thermischer Behandlung (tr600) und nasse Delamination nach thermischer Behandlung (nass600) sind mit circa 125 mAh/g gleichauf. Die direkte Beschichtung nach nasser Delamination (nass) erreicht circa 100 mAh/g.

Niedrige C-Raten, wie C/20, ermöglichen die Bestimmung der tatsächlichen Zellkapazität, da bei den hierbei anliegenden geringen Strömen und der verlängerten Ladezeit transportlimitierende Widerstände vernachlässigbar sind. Die vergleichbaren Kapazitätswerte von nass600 und tr600 deuten darauf hin, dass beide Delaminationsverfahren das Aktivmaterial in ähnlichem Maße beeinflussen. Ein signifikanter Lithiumverlust aus dem Aktivmaterial infolge der Nassbehandlung erscheint in Kombination mit der kurzen Prozesszeit von 10 min unwahrscheinlich.

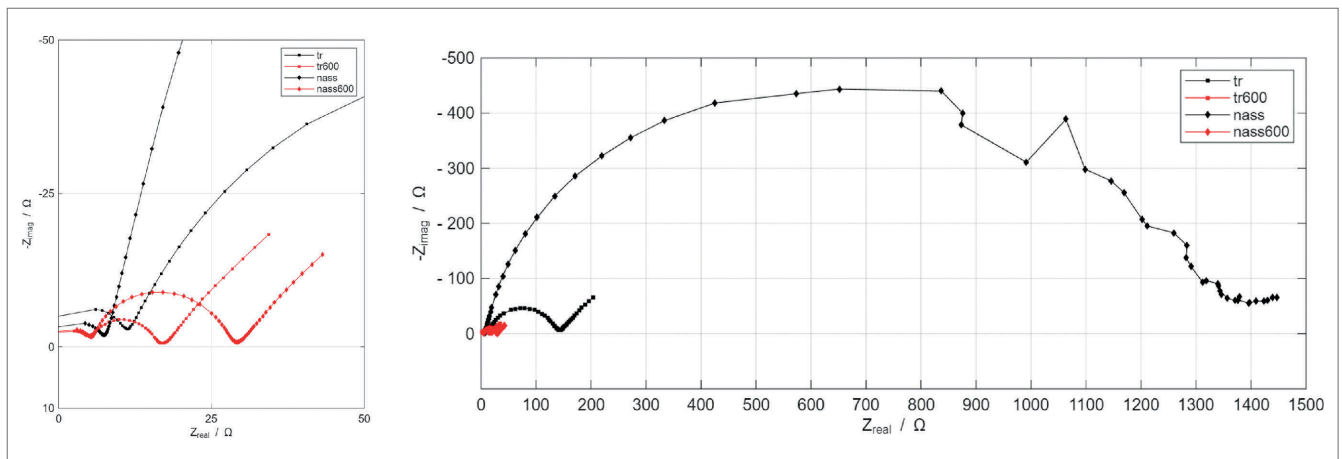


Bild 9 Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)-Spektren der untersuchten Rezyklate. Links im Bereich 0–50 Ω und rechts im Bereich von 0 bis 1500 Ω . Grafik Fraunhofer IPA

Bei niedrigen C-Raten ist der Unterschied zwischen nass und tr auffällig. Es scheint, als ob nass weniger Aktivmaterial zur Verfügung steht und somit weniger Kapazität als tr aufweist. Die Beschichtungsqualität zeigt einen erheblichen Einfluss. Entweder könnte das nass delaminierte Rezyklat an Haftkraft verlieren, was zu Verlust des elektrischen Kontaktes von Teilen der Beschichtung zum Stromsammelr führt oder Teile der Beschichtung sind durch Oberflächeneffekte auf Rezyklatpartikeln nur schwer für Elektrolyt zugänglich. Dies würde zu einem erhöhten Innenwiderstand führen, dessen Einfluss bereits bei sehr geringen C-Raten messbar wäre. Der hohe Kapazitätseinbruch von C/20 zu C/10 von circa 40 % sowie zu C/5 von circa 90 % deutet ebenfalls auf einen hohen Innenwiderstand hin.

Die Differenz zwischen thermisch behandeltem Material und trockenem nicht behandeltem Material in der initialen Kapazität deutet daraufhin, dass das Aktivmaterial in der thermischen Behandlung Schaden genommen hat. In der Literatur sind Zersetzungsmechanismen von LFP unter Argon in Beisein von PVDF kaum beschrieben. Röder *et al.* [16] beschreibt die Dekomposition von delithiertem LFP (Li_0FePO_4) unter Argon folgendermaßen:



Zu beachten ist, dass es sich in dieser Studie, im Vergleich zur Untersuchung von Röder *et al.*, nicht um delithiertes LFP handelt, weshalb die Frage der Übertragbarkeit zu stellen ist.

Ein weiterer Faktor könnte eine Reaktion von HF, das als Zersetzungsprodukt von PVDF in der thermischen Behandlung entsteht, mit LFP sein [17, 18]. Koltypin *et al.* verweisen darauf, dass HF direkt LiFePO_4 angreifen und schädigen kann [19]. Moderne LFP-Materialien verfügen in der Regel über eine Kohlenstoff-Beschichtung, die in Elektrolytumgebung vor einem solchen Angriff schützt [20]. Die Mengen an HF in dieser Elektrolytumgebung sind jedoch als sehr gering anzunehmen. Eine signifikant erhöhte Konzentration von HF während der thermischen Behandlung im Vergleich zur Batteriebetriebssituation kann diesen Schutz verringern.

Mit Erhöhung der C-Rate verlieren alle Beschichtungen an Kapazität, wobei der Verlust variiert. Bei 1C weist nass600 mit circa 90 mAh/g und damit einem Verlust von 28 % die höchste Restkapazität auf. Dicht gefolgt von tr600 mit circa 80 mAh/g und 35 % Verlust. Im Vergleich dazu zeigen die Direktbeschich-

tungen deutlichere Kapazitätsverluste: Die Restkapazität beträgt circa 25 mAh/g, was einem Verlust von über 80 % (tr) entspricht, beziehungsweise 0 mAh/g (nass) und damit einem Verlust von 100 % gleichkommend.

Mit höherer C-Rate gehen erhöhte Verluste durch Transportwiderstände einher. Diese sind deutlich in den Impedanzspektren zu erkennen (Bild 9).

Alle EIS (elektrochemische Impedanzspektroskopie)-Spektren weisen einen ausgeprägten zweiten Halbkreis auf. Die Ausprägung der Halbkreise unterscheidet sich signifikant. Die realen Widerstandsanteile im niederfrequenten Bereich der thermisch behandelten Rezyklate sind mit circa 15 Ω (Bürste) und 30 Ω (nasse Delamination) um ein Vielfaches kleiner als die der direkten Beschichtung mit 145 Ω (Bürste) und 1,3 k Ω (nass). Diese Widerstände bilden den Ladungstransfer zwischen Kathodenaktivmaterial und Elektrolyt ab und steigen mit geringerer aktiver Oberfläche des Materials. Die Ergebnisse der EIS stützen die Beobachtungen aus dem Rasterelektronen-Mikroskop, wonach die unbehandelten Rezyklate größere Agglomerate und somit eine geringere aktive Oberfläche des Aktivmaterials aufweisen. Gleichzeitig stützen sie die Ergebnisse zur C-Ratenstabilität, wobei das nass delaminierte Rezyklat mit dem Innenwiderstand im k Ω -Bereich bereits bei initialen kleinen C-Raten verringerte Kapazitäten zeigt. Demnach bewirken die höheren Widerstände einen größeren Spannungsabfall und damit ein schnelleres Erreichen der Entladeschlussspannung. Dieser Einfluss der Widerstände auf den Spannungsabfall steigt proportional mit steigender Stromdichte. Der Innenwiderstand der Halbzellen korreliert mit der Nachbehandlungsmethode des Rezyklates, speziell die thermische Nachbehandlung zeigt einen signifikant geringeren Innenwiderstand als die nicht thermisch behandelten Rezyklate.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegenden Untersuchungen zeigen unterschiedliche Ansätze von Prozessrouten zur Rückführung von LFP-Produktionsausschüssen in den Produktionsprozess. Angefangen von den beschichteten Kathoden als Input, wurden trocken- und nassmechanische Delaminationsmethoden untersucht und bewertet. Die Delaminationseffizienz konnte bei allen Verfahren auf über 90 % optimiert werden.

Das trockene Delaminationsverfahren mittels rotierender Bürste erwies sich als vielversprechender automatisierbarer Ansatz. Für die weitere Behandlung der zurückgewonnenen Beschichtungsmaterialien zeigte die thermische Behandlung von 600 °C unter Schutzgas einen signifikanten Einfluss auf die weitere Verarbeitbarkeit der Rezyklate. Durch die thermische Behandlung wird der Binder (PVDF) im Rezyklat zersetzt und muss anschließend in der Slurryherstellung wieder neu hinzugeben werden. Der Leitrußanteil verbleibt während der thermischen Behandlung im Rezyklat und wird somit direkt wiederverwendet. Im Vergleich dazu wurde das delaminierte Kathodenmaterial ohne thermische Nachbehandlung durch Mahlen und Sieben zerkleinert und anschließend bei 60 °C für 48 h in NMP gerührt. In dieser Zeit soll sich der Binder wieder im Lösemittel auflösen und somit ebenfalls Wiederverwendung finden.

Die XRD-Untersuchungen aller behandelten und unbehandelten Rezyklate zeigen keinerlei Veränderungen in der Struktur des Aktivmaterials, das heißt es treten weder durch den wässrigen Prozess noch durch den thermischen Prozess Phasenumwandlungen im Material auf. In den Querschliffen der erzeugten Beschichtungen zeigen sich allerdings deutliche Unterschiede in der Dichte und Homogenität der Beschichtungen. So sind bei den nicht thermisch behandelten Rezyklaten geringere Schichtdicken und größere Partikel in der Nähe zur Aluminiumfolie zu erkennen, was auf eine Entmischung nach der Nassbeschichtung hindeutet. Das wiederum verringert vermutlich die Elektrolytbenetzung des Aktivmaterials und könnte auch auf eine Inhomogenität von Binder und Leitruß hindeuten, was wiederum zu höheren elektrischen Widerständen führt. Diese wurden mittels Impedanzspektroskopie sowie C-Ratentests nachgewiesen. Die thermische Nachbehandlung scheint somit aktuell unverzichtbar für einen brauchbaren Innenwiderstand und eine C-Ratenstabilität von Energiespeichern mit Rezyklatanteil zu sein. Außerdem scheint sie Unterschiede, die auf die wässrige Behandlung, wie beispielsweise Auslaugung zurückzuführen sind, zu regenerieren.

Ein geringer Verlust der initialen Kapazität ist allerdings zu beobachten, die Ursache hierfür konnte noch nicht sicher bestimmt werden. Es liegt aber die Vermutung nahe, dass durch die thermische Behandlung geringe Mengen des Aktivmaterials chemisch verändert werden. Dies kann durch die Reaktion mit reaktiven Zersetzungsprodukten wie HF und/oder durch die reduktive Umgebung aufgrund des Kohlenstoffgehaltes auftreten.

Weitere Nachteile der thermischen Behandlung sind der Verlust des PVDF und ein erhöhter Energieaufwand. Die Prozessentwicklung einer Recyclingroute ohne thermische Nachbehandlung zur Wiederverwendung des Binders bleibt deshalb erstrebenswert, da dies zu einer effizienteren Nutzung der Ressourcen und einer Reduzierung der Abfallmenge führt.

FÖRDERHINWEIS


Gefördert durch das Land Baden-Württemberg Ministerium für Wirtschaft, Arbeit und Tourismus unter der Förder-Projekt-Kennung WM34–42–57/24.

Literatur

- [1] Fernández, L.: Forecast lithium-ion battery recycling market worldwide from 2023 to 2033. Internet: www.statista.com/statistics/1330758/lithium-ion-battery-recycling-market-value-worldwide/. Zugriff am 18.03.2026
- [2] Dokua Sasu, D.: Distribution of EV batteries supply for recycling worldwide in 2020, with a forecast from 2025 to 2040. Internet: www.statista.com/statistics/1415424/ev-battery-recycling-supply-worldwide-by-source/. Zugriff am 18.03.2026
- [3] Li-Cycle: Distribution of intake sources of lithium-ion batteries for recycling by Li-Cycle in FY 2023. Internet: www.statista.com/statistics/1330824/li-cycle-share-battery-intake-recycling-by-source/. Zugriff am 18.03.2026
- [4] Mossali, E.; Picone, N.; Gentilini, L. et al.: Lithium-ion batteries towards circular economy: A literature review of opportunities and issues of recycling treatments. *Journal of Environmental Management* 264 (2020), #110500
- [5] Bruno, M.; Fiore, S.: Material Flow Analysis of Lithium-Ion Battery Recycling in Europe: Environmental and Economic Implications. *Batteries* 9 (2023) 4, #231, doi.org/10.3390/batteries9040231
- [6] Xu, P.; Yang, Z.; Yu, X. et al.: Design and Optimization of the Direct Recycling of Spent Li-Ion Battery Cathode Materials. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 9 (2021) 12, pp. 4543–4553
- [7] Bai, Y.; Muralidharan, N.; Sun, Y.-K. et al.: Energy and environmental aspects in recycling lithium-ion batteries: Concept of Battery Identity Global Passport. *Materials Today* 41 (2020), pp. 304–315
- [8] Sommerville, R.; Shaw-Stewart, J.; Goodship, V. et al.: A review of physical processes used in the safe recycling of lithium ion batteries. *Sustainable Materials and Technologies* 25 (2020), e00197
- [9] Rahman, M.; Hoq, M.; Shin, H.: Influence of green solvents on the recovery of cathode active materials from electrode scraps: A comparative study. *Electrochimica Acta* 508 (2024), #145225
- [10] Ahuis, M.; Aluzoun, A.; Keppeler, M. et al.: Direct recycling of lithium-ion battery production scrap – Solvent-based recovery and reuse of anode and cathode coating materials. *Journal of Power Sources* 593 (2024), #233995
- [11] Koita, T.; Imaizumi, Y.; Narita, A. et al.: Separation and recovery of the active material from Cu foils in lithium-ion battery anodes by electrohydraulic fragmentation using pulsed discharge. *Waste management* 198 (2025), pp. 46–54
- [12] Kwak, W.; Ha, J.; Lee, J. et al.: Sustainable recycling of lithium-ion battery cathodes through facile electrochemical delamination. *Journal of Power Sources* 617 (2024), #235102
- [13] Bruno, M.; Fiore, S.: Low-cost and environmentally friendly physico-mechanical pre-treatments to recycle lithium iron phosphate cathodes. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 12 (2024) 2, #112106
- [14] Giles, E. C.; Jarvis, A.; Sargent, A. T. et al.: Direct recycling of EV production scrap NMC532 cathode materials. *RSC Sustainability* 2 (2024) 10, pp. 3014–3021
- [15] Guzmán, S. L.; Fehse, M.; Gucciardi, E. et al.: Exploring separation techniques for the direct recycling of high voltage spinel LNMO scrap electrodes. *Journal of Materials Chemistry A* 13 (2025) 4, pp. 2690–2706
- [16] Röder, P.; Baba, N.; Friedrich, K. A. et al.: Impact of delithiated Li₀FePO₄ on the decomposition of LiPF₆-based electrolyte studied by accelerating rate calorimetry. *Journal of Power Sources* 236 (2013), pp. 151–157
- [17] O'Shea, M.L. et al.: Spectroscopic studies of carbons. Pyrolysis of Polyvinylidene Fluoride. *Materials Chemistry and Physics* (1991) 26, pp. 193–205
- [18] Zulfiqar, S.; Zulfiqar, M.; Rizvi, M. et al.: Study of the thermal degradation of polychlorotrifluoroethylene, poly(vinylidene fluoride) and copolymers of chlorotrifluoroethylene and vinylidene fluoride. *Polymer Degradation and Stability* 43 (1994) 3, pp. 423–430
- [19] Koltypin, M.; Aurbach, D.; Nazar, L. et al.: More on the performance of LiFePO₄ electrodes—The effect of synthesis route, solution composition, aging, and temperature. *Journal of Power Sources* 174 (2007) 2, pp. 1241–1250
- [20] Zhao, Q.; Yu, Y.; Ouyang, Q. et al.: Surface modification of LiFePO₄ by Coatings for Improving of Lithium-ion Battery Properties. *International Journal of Electrochemical Science* 17 (2022) 11, #221142

Philipp Rittlewski, M.Sc.
philipp.rittlewski@ipa.fraunhofer.de


Tom Grom, M.Sc.

Dipl.-Wirt.-Ing. FH Carsten Glanz MBE 

Julian Grimm, M.Sc.

Prof. Dr.-Ing. Kai Peter Birke

Fraunhofer-Institut für Produktionstechnik und Automatisierung IPA
Nobelstr. 12, 70569 Stuttgart
www.ipa.fraunhofer.de

Dr.-Ing. Adam Balinski 

cylib GmbH
Philipsstr. 8, 52068 Aachen
www.cylib.de

LIZENZ



Dieser Fachaufsatz steht unter der Lizenz Creative Commons
Namensnennung 4.0 International (CC BY 4.0)