

## Projekt „Energietechnik“

# Erarbeitung notwendiger Vorbehandlungsschritte zum effektiven Recycling der Metallphase in einem innovativen pyrometallurgischen Recyclingkonzept für Lithium-Ionen- Akkus

erstellt am

**Lehrstuhl für Thermoprozesstechnik**

**Vorgelegt von:**

Lorenz Jüttner  
12001507

**Betreuer:**

Dipl.-Ing. Lukas Wiszniewski  
Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Harald Raupenstrauch

Leoben, Oktober 2024

---

# EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt, den Einsatz von generativen Methoden und Modellen der künstlichen Intelligenz vollständig und wahrheitsgetreu ausgewiesen habe und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

## AFFIDAVIT

I declare in lieu of oath, that I have written this work independently, have not used any sources or aids other than those indicated, have fully and truthfully disclosed the use of generative methods and models of artificial intelligence, and have not used any other unauthorized aids.

---

Ort/Datum

---

Unterschrift



---

## **Kurzfassung:**

Lithium-Ionen-Akkus (LIBs) spielen aufgrund ihrer hohen Energiedichte eine zentrale Rolle in der Elektrifizierung des Energiesystems und finden vielfältige Anwendungen. Angesichts der steigenden Nachfrage nach dieser Energiespeichertechnologie und der Kritikalität einiger in LIBs verwendeter Rohstoffe entsteht die Notwendigkeit effektiver Recyclingprozesse. Am Lehrstuhl für Thermoprozesstechnik wurde dahingehend der RecoPhos-Prozess entwickelt, ein innovatives pyrometallurgisches Recyclingverfahren für LIBs. Hierbei wird eine Wertmetallphase gewonnen, während Lithium gasförmig abgeschieden wird. Um die LIBs für den RecoPhos-Prozess vorzubereiten, bedarf es jedoch der Vorbehandlung des Materials. Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher durch eine umfassende Literaturrecherche die Eigenschaften verschiedener Vorbehandlungsschritte und die technische Machbarkeit im Zusammenhang mit dem RecoPhos-Prozess untersucht. Ziel ist es, eine Metallphase zu erzeugen, die den industriellen Anforderungen der Sekundärmetallurgie hinsichtlich geringer Anteile an Cu, Mn und P entspricht. Basierend auf der Literaturrecherche und unter Berücksichtigung vorangegangener praktischer Ergebnisse wurde ein mehrstufiger Recyclingprozess entworfen, der eine hohe Schwarzmasse-Ausbeute bei geringen Verunreinigungen ermöglicht. Die Wechselwirkungen der Prozessschritte sowie das Verhalten des feinen Schwarzmassepulvers erfordern jedoch weitere Untersuchungen. Dieser Prozess könnte wesentlich zur Effektivität des RecoPhos-Prozesses und seiner praktischen Anwendung beitragen.

---

## **Abstract:**

Due to their high energy density, lithium-ion batteries (LIBs) play a central role in the electrification of the energy system and have a wide range of applications. Given the increasing demand for this energy storage technology and the criticality of some raw materials used in LIBs, the need for effective recycling processes arises. Hence, the RecoPhos process, an innovative pyrometallurgical recycling process for LIBs, was developed at the Chair of Thermal Process Engineering. Here a valuable metal phase is obtained while lithium is separated via the gas phase. However, in order to prepare the LIBs for the RecoPhos process, the material needs to be pretreated. As part of this thesis, the properties of various pretreatment steps and the technical feasibility in connection with the RecoPhos process were examined through a comprehensive literature search. The aim is to create a metal phase that meets the requirements given by industry such as secondary metallurgy where low Cu, Mn and P contents are demanded. Based on the literature research and under the consideration of previous practical results, a multi-stage recycling process that enables a high black mass yield with low impurities was designed. However, the interactions between the process steps and the behavior of the fine black mass powder require further investigation. This process could significantly contribute to the effectiveness of the RecoPhos process and its practical application.

---

# Inhaltsverzeichnis

<b>Inhaltsverzeichnis .....</b>	<b>VI</b>
<b>Akronyme.....</b>	<b>VIII</b>
<b>Abbildungsverzeichnis.....</b>	<b>IX</b>
<b>Tabellenverzeichnis .....</b>	<b>XI</b>
<b>1 Einleitung .....</b>	<b>12</b>
<b>2 Grundlagen des Lithium-Ionen-Akku Recyclings .....</b>	<b>14</b>
2.1 Rohstoffthematik & europäische Bestrebungen .....	14
2.2 Aufbau von Lithium-Ionen-Akkus .....	18
2.3 Überblick LIB-Recyclingprozesse und deren Anforderungen .....	22
<b>3 RecoPhos-Prozess .....</b>	<b>26</b>
<b>4 Vorbehandlung .....</b>	<b>29</b>
4.1 Demontage .....	29
4.2 Entladung .....	32
4.3 Mechanische Zerkleinerung .....	34
4.4 Thermische Vorbehandlung .....	41
4.5 Siebverfahren .....	48
4.6 Hydrometallurgische Vorbehandlung .....	56
4.7 Dichtentrennung .....	60
4.8 Magnetische Abscheidung .....	62
4.9 Wirbelstromabscheidung .....	65
4.10 Elektrostatische Abscheidung .....	66
4.11 Flotation .....	68
<b>5 Diskussion.....</b>	<b>71</b>
<b>6 Fazit .....</b>	<b>75</b>
<b>7 Literaturverzeichnis.....</b>	<b>77</b>
<b>8 Anhang .....</b>	<b>88</b>



---

# Akronyme

BEV	Battery-Electric-Vehicle / Batterie-Elektrofahrzeug
bzw.	beziehungsweise
EHZ	Elektrohydraulische Zerkleinerung
EU	Europäische Union
EV	Electric Vehicle / Elektrofahrzeug
gew.%	Gewichtsprozent bzw. Massenprozent <sup>1</sup>
ggf.	gegebenenfalls
LCO	Lithium-Kobaltdioxid
LFP	Lithium-Eisenphosphat
LIB	Lithium-Ion-Battery / Lithium-Ionen-Akku
LiPF <sub>6</sub>	Lithiumhexafluorphosphat
NCA	Lithium-Nickel-Kobalt-Aluminiumoxid
NMC	Lithium-Nickel-Mangan-Kobaltdioxid
NMP	N-Methyl-2-pyrrolidon
PVDF	Polyvinylidenfluorid
SBR	Styrol-Butadien-Kautschuk
TG-MS	Thermogravimetrische Massenspektroskopie
TPT	Lehrstuhl für Thermoprozesstechnik
u.a.	unter anderem
XPS	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie
z.B.	zum Beispiel

---

<sup>1</sup> Diese Schreibweise weicht von der korrekten Schreibweise „Massenanteil von x %“ laut Norm ISO 80000-1 zur Definition und Schreibweise von SI-Einheiten ab. Im Sinne der einfacheren und flüssigeren Lesbarkeit dieser Bachelorarbeit wird diese Schreibweise „gew.%“ gleichgesetzt.



---

# Abbildungsverzeichnis

<b>Abbildung 1:</b> a) Prognose der LIB-Nachfrage bis 2030 nach Bereichen Elektrofahrzeuge (xEV); Energiespeichersysteme (ESS); Computer, Unterhaltungselektronik und Kommunikation (3C); Mikromobilität und Sonstige b) Geplante Produktionskapazitäten der 10 größten LIB-Hersteller bis 2028 nach Kathodenart [1] .....	15
<b>Abbildung 2:</b> Rohstoffanteil verschiedener Kathodenmaterialien in Massenprozent [17] .20	
<b>Abbildung 3:</b> Massenanteile der LIB-Komponenten nach Kathodentyp [19] .....	21
<b>Abbildung 4:</b> Schematische Darstellung der LIB-Zellformen: a) zylindrische Zelle b) prismatische Zelle c) Knopf-Zelle und d) Pouch-Zelle [20] .....	21
<b>Abbildung 5:</b> Schematische Darstellung des a) InduRed-Reaktors [7] b) InduMelt-Reaktors [31] .....	27
<b>Abbildung 6:</b> Schematische Darstellung der Auftrennung einer Jellyroll-Zelle in Wasser [37] .....	30
<b>Abbildung 7:</b> Schematische Darstellung einer automatisierten Demontagelinie auf Komponentenebene [44] .....	31
<b>Abbildung 8:</b> Schematische Darstellung verschiedener Zerkleinerungsapparate a) Hammermühle b) Schredder c) Granulator [33] .....	34
<b>Abbildung 9:</b> Thermogravimetrische Analyseergebnisse von a) Graphit mit PVDF-Bindemittel b) Graphit mit SBR-Bindemittel c) LCO mit PVDF-Bindemittel [27] .....	42
<b>Abbildung 10:</b> Elementspezifische kumulative Korngrößenverteilung gemischter LIBs ...	49
<b>Abbildung 11:</b> Vergleich der Wiederfindungsraten von Al, Co und Cu in den untersuchten Fraktionen zwischen a) konventioneller Zerkleinerung und b) Abriebwäsche [54] .....	52
<b>Abbildung 12:</b> Korngrößenverteilungen von a) LCO, NMC und NCA [75] b) NMC622 und Graphit [73] und c) LFP und Ruß (CB „carbon black“) [74] .....	53
<b>Abbildung 13:</b> Korngrößenverteilungen unterschiedlicher Schwarzmassen-Mischungen (BM1: LCO & NMC532, BM2: NMC532 & NMC622 & NMC811, BM3: NMC532) [26] .....	54

---

<b>Abbildung 14:</b> Schematische Darstellung der elektrostatischen Abscheidung mittels Ionenbeschuss [104] .....	67
<b>Abbildung 15:</b> Schematische Darstellung der Schaumflotation [33].....	69
<b>Abbildung 16:</b> Schematische Darstellung eines LIB-Recyclingprozesses basierend auf dem RecoPhos-Prozess.....	74

---

# Tabellenverzeichnis

<b>Tabelle 1:</b> Übersicht Eigenschaften verschiedener Batterietypen nach Kathodenmaterial [5]	19
<b>Tabelle 2:</b> Übersicht der Verfahren mechanischer Zerkleinerung	39
<b>Tabelle 4:</b> Übersicht der Verfahren thermischer Vorbehandlung	46
<b>Tabelle 5:</b> Elementanalyse der Fraktionen nach Shin et al. in gew.% [28]	49
<b>Tabelle 6:</b> RFA-Elementanalyse der gesamten Schwarzmasse vor der Siebanalyse sowie der Fraktionen nach der Siebanalyse nach Zhang et al. in gew.% [72]	50
<b>Tabelle 7:</b> Übersicht der Siebverfahren	54
<b>Tabelle 8:</b> Übersicht hydrometallurgischer Verfahren	58
<b>Tabelle 9:</b> Dichten häufiger Kathodenmaterialien, Separator Graphit, Aluminium und Kupfer [88,89]	60
<b>Tabelle 10:</b> Magnetische Suszeptibilität $\chi$ von Rein-Kathodenmaterialien [97]	63
<b>Tabelle 11:</b> Deklaration des Einsatzes KI-basierter Werkzeuge	88

# 1 Einleitung

Lithium-Ionen-Akkus (LIBs) finden aufgrund ihrer hohen Energiedichte heutzutage bereits in vielen Bereichen Anwendung. In Anbetracht der Wende des Energiesystems hin zu fluktuierender erneuerbarer Energieerzeugung und der zunehmenden Elektrifizierung wird der Bedarf dieser Energiespeichertechnologie jedoch deutlich steigen. Im Zeitraum von 2022 bis 2030 soll die Nachfrage von 0,7 TWh auf 2,5 TWh bis 4,5 TWh ansteigen. Dies ist vorrangig auf die steigende Anzahl batteriebetriebener Fahrzeuge zurückzuführen [1].

Die gängigen Lithium-Ionen-Akkus enthalten allerdings Rohstoffe wie Lithium (Li), Kobalt (Co), Nickel (Ni), Mangan (Mn) und Graphit, deren Versorgungslage problematisch ist. Um Abhängigkeiten zu reduzieren, die Versorgung der wirtschaftlich kritischen Materialien sicherzustellen und zudem die Nachhaltigkeit der LIB-Produktion zu steigern, erfordert es daher die Implementierung von Recyclingprozessen [2]. Im Jahr 2023 wurden allerdings nur 3 % der Lithium-Ionen-Akkus recycelt – es besteht somit ein deutlicher Bedarf zusätzlicher Recyclingkapazitäten [3].

Für die Realisierung des Recyclings von Lithium-Ionen-Akkus stehen eine Reihe verschiedener Prozesse zur Verfügung. Diese können in hydro-, biohydro- und pyrometallurgische Recyclingprozesse eingeteilt werden. Des Weiteren kann abhängig von der Weiterverwendung des recycelten Materials in Closed-Loop- und Open-Loop-Recycling unterschieden werden. Bei Ersterem wird das recycelte Material zur Produktion neuer LIBs verwendet, während beim Open-Loop-Recycling das Material in Prozessen außerhalb der LIB-Produktion Anwendung findet. Diese Prozesse bringen allerdings auch unterschiedliche Anforderungen an das Material mit sich [4,5].

**FEHLER! VERWENDEN SIE DIE REGISTERKARTE 'START', UM HEADING 1 DEM TEXT  
ZUZUWEISEN, DER HIER ANGEZEIGT WERDEN SOLL.**

---

Die Eigenschaften des Materials hängen hierbei maßgeblich von den angewandten Vorbehandlungsschritten ab. Neben der Entladung, Demontage, thermischen Vorbehandlung sowie der mechanischen Zerkleinerung durchläuft das Material üblicherweise physikalische und/oder chemische Trennverfahren. Jeder dieser Schritte weist unterschiedliche Eigenschaften auf und kann durch verschiedene Methoden oder Parameter realisiert werden. In einem mehrstufigen Prozess können die Schritte zudem zum Teil signifikante Wechselwirkungen aufweisen [6].

Einen möglichen Prozess zum Recycling von LIBs stellt der „RecoPhos“-Prozess dar. Dieses am Lehrstuhl für Thermoprozesstechnik entwickelte pyrometallurgische Verfahren basiert auf einem induktiv beheizten Schütttschichtreaktor. Durch diesen Prozess kann das LIB-Material in eine Metall- und eine Schlackephase überführt werden, während Li über die Gasphase abgeschieden wird [7]. Dieser Prozess stellt das Herzstück des in dieser Arbeit betrachteten Recyclingprozesses dar.

Das Ziel dieser Arbeit ist es daher, als Erstes mögliche Recyclingprozesse zu identifizieren und deren Anforderungen zu bestimmen. Auf Basis der Anforderungen von LIB-Recyclingprozessen soll zudem ermittelt werden, welche Vorbehandlungsschritte für den Einsatz im RecoPhos-Prozess geeignet sind und welche spezifischen Eigenschaften diese aufweisen. Abschließend gilt es, die gewonnenen Erkenntnisse zusammenzuführen und zu beantworten, welche Schritte in einem möglichen Recyclingprozess notwendig sind, um den Anforderungen an das Material gerecht zu werden.

Diese Fragestellungen werden durch eine umfassende Literaturrecherche zu den relevanten Vorbehandlungsschritten ausführlich untersucht. Zur besseren Nachvollziehbarkeit der nachfolgenden Kapitel werden jedoch zunächst die Grundlagen des LIB-Recyclings näher betrachtet.

## 2 Grundlagen des Lithium-Ionen-Akku Recyclings

Das Recycling von Lithium-Ionen-Akkus ist ein wichtiges Instrument, um die Nachhaltigkeit in der Batterieproduktion zu fördern. Doch was genau sind die Treiber des LIB-Recyclings? Um Vorbehandlungsschritte gezielt an LIBs anpassen zu können, ist es zudem essenziell zu wissen, wie diese aufgebaut sind und in welchem Prozessumfeld sie sich bewegen. In diesem Kapitel soll daher anhand der Motivation hinter dem Recycling – der Rohstoffversorgung –, dem Aufbau von Lithium-Ionen-Akkus sowie einem Überblick der Recyclingprozesse und ihren Anforderungen in die komplexe Thematik des LIB-Recyclings eingeführt werden.

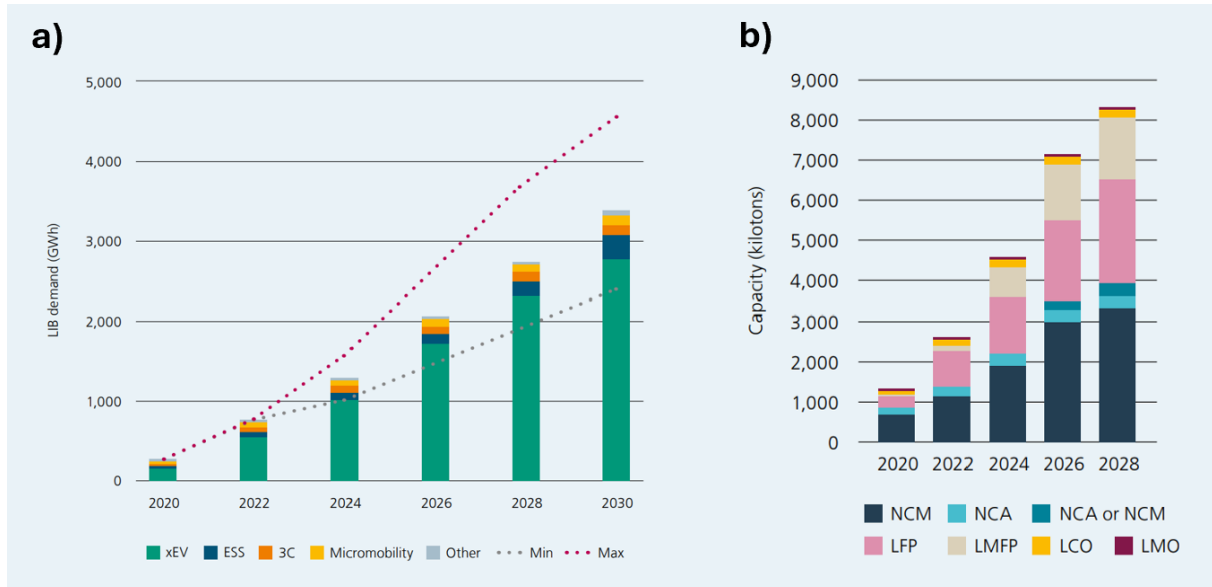
### 2.1 Rohstoffthematik & europäische Bestrebungen

Lithium-Ionen-Akkus werden heutzutage in einer Vielzahl an Anwendungen genutzt, von tragbaren Elektronikgeräten über Speicher bis hin zu Elektroautos. Die weltweit bereits hohe Nachfrage nach Materialien wie Co, Mn, Ni, Li und Graphit, welche in LIBs vorhanden sind, wird durch die steigenden Produktionszahlen an LIBs weiter verschärft. Dies kann zu Versorgungsengpässen, Preisschwankungen sowie Marktmonopolen führen [8]. In diesem Kapitel werden die steigende Nachfrage, die Versorgungslage kritischer Elemente sowie europäische Bestrebungen, um die Versorgung sicherzustellen, beleuchtet.

Bereits im Zeitraum von 2020 bis 2022 hat die Nachfrage nach LIBs einen deutlichen Anstieg erlebt. Zwischen 2022 und 2030 wird jedoch eine noch stärkere Zunahme prognostiziert. Wie in **Abbildung 1** ersichtlich, soll sich laut Hettesheimer et al. die Nachfrage in diesem Zeitraum von ca. 0,7 TWh im Jahr 2022 gemäß der Minimum- und Maximum-Szenarien auf 2,5 TWh bis 4,5 TWh steigern [1]. McKinsey geht indes von einer Steigerung von 27% pro Jahr aus und prognostiziert somit eine Nachfrage von ca. 4,7 TWh [9]. Während die Nachfrage in den Bereichen Computer, Unterhaltungselektronik und Kommunikation sowie Mikromobilität geringfügig zunehmen und im Bereich Energiespeichersysteme stärker steigen soll, wird die Elektromobilität klar als einflussreichster Treiber der steigenden Nachfrage gesehen. Dies spiegelt sich auch in der geplanten Produktion der 10 größten Hersteller von

**FEHLER! VERWENDEN SIE DIE REGISTERKARTE 'START', UM HEADING 1 DEM TEXT ZUZUWEISEN, DER HIER ANGEZEIGT WERDEN SOLL.**

LIBs bis 2028 wider: Zukünftig werden demnach vorrangig die in der Elektromobilität verwendeten NMC- und LFP/LMFP-haltigen LIBs produziert werden, während LCO und LMO nur einen geringen Anteil an der Produktion einnehmen werden [1].



**Abbildung 1:** a) Prognose der LIB-Nachfrage bis 2030 nach Bereichen Elektrofahrzeuge (xEV); Energiespeichersysteme (ESS); Computer, Unterhaltungselektronik und Kommunikation (3C); Mikromobilität und Sonstige b) Geplante Produktionskapazitäten der 10 größten LIB-Hersteller bis 2028 nach Kathodenart [1]

Diese erhöhte Nachfrage muss in Zukunft durch ausreichende Rohstoffversorgung gedeckt werden. Dabei sind insbesondere die Materialien Co, Mn, Ni, Li und Graphit von Bedeutung. Diese Materialien sind jedoch bereits heute stark nachgefragt. Zudem beschränken sich die Vorkommen und die Förderung dieser Materialien zum Teil auf wenige Länder, wodurch Abhängigkeiten entstehen. Darüber hinaus sind die europäischen Recyclingraten dieser Materialien derzeit gering. Insbesondere die Versorgung von Co steht dabei häufig im Fokus: Knapp die Hälfte der weltweiten Kobaltreserven liegt in der Demokratischen Republik Kongo, und ca. 75 % des weltweit abgebauten Cowerden derzeit dort gefördert. Das Co ist hier zumeist ein Nebenprodukt des Kupferabbaus. Ungefähr 20 % des Co stammen dabei aus dem Kleinbergbau, wo Kinderarbeit und Menschenrechtsverletzungen dokumentiert wurden. Mit der sinkenden Nachfrage nach Co für die LIB-Produktion und der gesteigerten Kupferproduktion der nächsten Jahre ist keine Knappheit zu erwarten, es kann jedoch aufgrund der Förderung als Nebenprodukt von Kupfer (Cu) zu Preisschwankungen kommen [9,10].

**FEHLER! VERWENDEN SIE DIE REGISTERKARTE 'START', UM HEADING 1 DEM TEXT  
ZUZUWEISEN, DER HIER ANGEZEIGT WERDEN SOLL.**

---

Im Fall von Li sind die Reserven regional gut verteilt und theoretisch ausreichend, um die Nachfrage zu decken [9]. Auch in Österreich existieren Lithium-Vorkommen – die Förderung soll 2025 beginnen [11]. Die hochwertigen Vorkommen beschränken sich allerdings auf die Länder Argentinien, Australien, Chile und China. Etwa 70 % der globalen Lithiumreserven liegen in der Atacamawüste in Argentinien, Bolivien und Chile vor. Durch die technologische Wende hin zu Lithium-lastigen Akkus ist hier eine signifikante Steigerung der Förderung notwendig [9].

Neben Li ist auch Cu in allen LIBs enthalten. Cu wird aufgrund seiner guten elektrischen Leitfähigkeit in elektrotechnischen Geräten bzw. zur Energieübertragung häufig verwendet. Mit der zunehmenden Elektrifizierung des Energiesystems wird eine deutliche Zunahme der Nachfrage an Cu erwartet. Auch Cu wird kaum innerhalb der europäischen Union gefördert, sondern überwiegend importiert. Knapp 50 % der globalen Reserven liegen hierbei in Mittel- und Südamerika vor, insbesondere Chile. Weitere wichtige Förderländer umfassen Australien, China, Russland, Mexiko, die Demokratische Republik Kongo, und Sambia [12].

Bei Ni und Mn zeigt sich ein ähnliches Bild: Die Eigenproduktion innerhalb der EU ist gering. Im Jahr 2022 stammten nur 20 % des in der EU verarbeiteten Ni aus europäischen Ländern. Mit 38 % der Importe wurde dabei der Großteil aus Russland bezogen [13]. Bezüglich Mn ist der größte Produzent mit 29 % der globalen Produktion Südafrika, gefolgt von Australien (16 %) und Gabun (14 %). Im Jahr 2020 wurden 82 % des Mn für die EU aus Südafrika und Gabun bezogen [14]. Da sich die Vorkommen auf viele Länder verteilen, ist die Gefahr von Versorgungsengpässen aufgrund politischer Konflikte gering. Zudem wird bis 2030 eine Zunahme von LFP-haltigen LIBs anstelle zusätzlicher NMC-LIBs erwartet. Dennoch kann es zu einer moderaten Versorgungsknappheit kommen [9,14].

Obwohl Graphit im Vergleich zu anderen Rohstoffen billig ist, ist die Versorgungslage dennoch prekär. Die Produktion von sphärischem Graphit, welcher für die Herstellung von Anoden verwendet wird, geschieht zu knapp 90 % in China. Da die Anoden heutiger LIBs fast ausschließlich aus Graphit bestehen, besteht eine klare Abhängigkeit der gesamten LIB-Produktion von einem Land [8].

Die wirtschaftliche Bedeutsamkeit sowie das Versorgungsrisiko dieser kritischen Elemente werden von der Europäischen Union mittels der „Liste der kritischen Rohstoffe“ festgehalten. Anhand mehrerer Studien wurden verschiedene Rohstoffe analysiert und auf ihre Versorgungslage und wirtschaftliche Relevanz geprüft. Auch die in diesem Kapitel genannten Rohstoffe wurden dabei betrachtet. Demnach werden Li, Co und Graphit aufgrund ihrer problematischen Versorgungslage und hohen Relevanz als „kritisch“ eingestuft. Ni, Mn und



**FEHLER! VERWENDEN SIE DIE REGISTERKARTE 'START', UM HEADING 1 DEM TEXT  
ZUZUWEISEN, DER HIER ANGEZEIGT WERDEN SOLL.**

---

Cu weisen ebenfalls eine hohe wirtschaftliche Relevanz auf, werden aufgrund der besseren Versorgungslage jedoch als „nicht-kritische Rohstoffe“ eingestuft [2].

Um Versorgungsknappheit und Kostensteigerungen entgegenzuwirken, hat die europäische Union im Jahr 2020 im Rahmen des Green Deals die „Battery Directive“ beschlossen. Anhand dieser wurden Maßnahmen gesetzt, um den Umgang mit chemischen Speichern in der EU nachhaltiger und resilienter zu gestalten und das Recycling zu fördern. Diese Richtlinie wurde im Juli 2023 mit der „Neuen Batterieverordnung“ (EU-Verordnung 2023/1542) spezifiziert und erweitert und setzt Ziele bezüglich u.a. Sammlung, Kennzeichnung, CO<sub>2</sub>-Fußabdruck, Recyclingquoten und Reporting [15].

Die im Rahmen dieser Arbeit besonders relevanten, beschlossenen Recyclingquoten dieser neuen Verordnung lauten wie folgt: Gemessen am Durchschnittsgewicht sollen bis 2026 mindestens 65 % und bis 2031 70 % der Masse eines Lithium-Ionen-Akkus recycelt werden. Bezogen auf das elementspezifische Recycling gelten Mindestrecyclingquoten von 90 % für Co, 90 % für Kupfer (Cu), 90 % für Ni sowie 50 % für Li bis 2028. Im Jahr 2032 steigen diese Mindestwerte auf jeweils 95 %, 95 %, 95 % und 80 %. Diese Vorgaben gelten jedoch nur für tragbare Akkus <5 kg (z.B. Handys, Laptops) und Akkus leichter Beförderungsmittel <25 kg (z.B. E-Scooter, E-Motorräder). Für industrielle- und EV-Akkus wurden keine Ziele definiert. Jedoch muss laut der Verordnung hierfür Infrastruktur errichtet werden, um die Abgabe dieser Altakkus kostenlos zu ermöglichen [15].

Ein weiterer Punkt der Verordnung setzt einen Schritt vor dem Recyclingprozess an: Die Sammlungsquote tragbarer LIBs liegt aktuell bei nur ungefähr 10 %, [16] soll jedoch bis 2025 mindestens 45 % und 2027 73 % betragen. Die Mindest-Sammlungsquote Akkus leichter Beförderungsmittel soll 2028 bei 51 % und 2031 bei 61 % liegen. Für industrielle- und EV-Akkus wurden erneut keine Ziele genannt. Die nachfolgende Sortierung der LIBs soll durch die Einführung des „Batteriepasses“ erleichtert werden [15]. Derzeit gibt es keine verpflichtende oder harmonisierte Kennzeichnung von LIBs in Bezug auf ihre Struktur und Zusammensetzung. Dies kann einerseits zu Sicherheitsproblemen, z.B. auf Deponien, und andererseits zu einer gemischten LIB-Fraktion führen, was das Recycling von Wertstoffen erschwert [10]. Der Batteriepass soll hier Abhilfe schaffen, indem ab 2027 alle Akkus leichter Beförderungsmittel, industrielle Akkus >2 kWh sowie EV-Akkus mit einem QR-Code versehen werden müssen, welcher Informationen über die Demontage, Sicherheitsaspekte und die detaillierte Zusammensetzung des Akkus liefert [15].

Um zudem die Zirkularität in Bezug auf die Produktion neuer LIBs zu fördern, werden Mindestanteile an recyceltem Material eingeführt. In der ersten Phase (bis 2031) müssen Produzenten von LIBs mindestens 16 % recyceltes Co, 6 % recyceltes Li sowie 6 % recyceltes

Ni in der Produktion neuer LIBs verwenden. Diese Mindestwerte steigen in der zweiten Phase (bis 2036) auf respektive 26 % Co, 12 % Li sowie 15 % Ni [15].

In diesem Kapitel wurden der steigende Bedarf, die Versorgungslage sowie europäische Bestrebungen in Bezug auf gewisse kritische Elemente beleuchtet. Um Recyclingprozesse effektiv konzipieren zu können, ist es jedoch notwendig die Zusammensetzung von LIBs zu kennen. Daher wird im nächsten Kapitel welche weiteren Materialien in Lithium-Ionen-Akkus vorkommen und wie diese allgemein aufgebaut sind näher betrachtet.

## **2.2 Aufbau von Lithium-Ionen-Akkus**

Nachdem die Motivation hinter dem LIB-Recycling diskutiert wurde, gilt es nun einen genaueren Blick auf die spezifischen Materialien sowie den strukturellen Aufbau von Lithium-Ionen-Akkus zu werfen. Ein tiefgehendes Verständnis ihrer Zusammensetzung ermöglicht die effiziente Gestaltung von Vorbehandlungsschritten und ist zur optimalen Abstimmung des Recyclingprozesses unerlässlich.

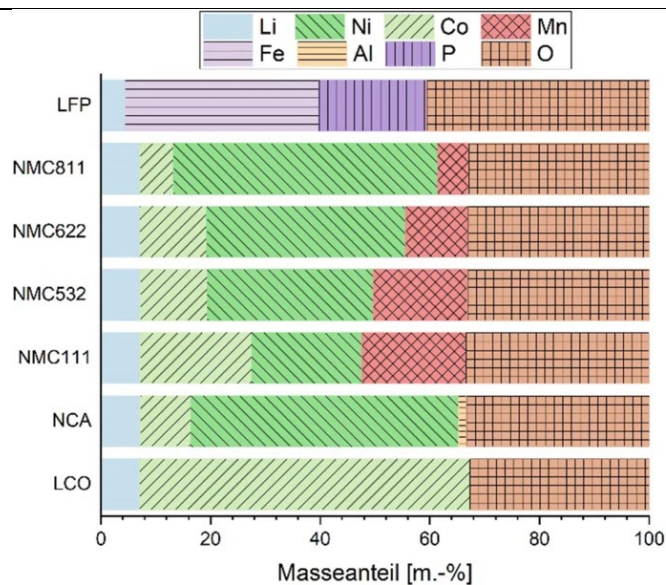
In erster Instanz können LIBs in Akkusatz oder Pack, Modul und Zelle eingeteilt werden. Die Zellen werden dabei parallel oder seriell zusammengeschaltet, um ein Modul zu bilden. Diese werden wiederum in einem Gehäuse aus Aluminium (Al) oder Eisen (Fe) bzw. Stahl eingebettet und somit zu einem Pack zusammengefasst. Im Laufe dieser Arbeit wird insbesondere die Zelle näher betrachtet. LIB-Zellen bestehen aus einer Vielzahl unterschiedlicher Komponenten. Dazu zählen Kathode, Anode, Elektrolyt, Separator sowie Bindemittel. Kathodenseitig kommen eine Vielzahl verschiedener Oxide zum Einsatz, welche unterschiedliche Energiedichten, Spannungen, Zyklenfestigkeiten, Stabilitäten und Kosten mit sich bringen, und somit unterschiedliche Anwendungsfälle aufweisen. Die gängigsten Kathodenmaterialien, ihre Eigenschaften und Anwendungsfälle sind in **Error! Reference source not found.** angeführt [5,6]. In **Abbildung 2** ist zudem ersichtlich aus welchen Elementanteilen sich die reinen Kathodenmaterialien zusammensetzen. Hierbei zeigt sich, dass LCO vorrangig aus Co besteht, während NMC und NCA geringere Anteile an Co aufweisen und stattdessen höhere Anteile an Ni. Während NMC verschiedene Anteile an Mn verwendet, beinhaltet NCA statt Mn geringe Anteile Al. LFP weist eine gänzlich andere Zusammensetzung aus Fe und P auf [17]. Mit dem erwarteten Anstieg der Elektromobilität in den nächsten Jahren werden vor allem im Fall von NMC, NCA und LFP signifikante zusätzliche Produktionskapazitäten prognostiziert, während LCO und LMO zwar derzeit häufig verwendet werden, aber in Zukunft eine untergeordnete Rolle spielen sollen [1].

**FEHLER! VERWENDEN SIE DIE REGISTERKARTE 'START', UM HEADING 1 DEM TEXT  
ZUZUWEISEN, DER HIER ANGEZEIGT WERDEN SOLL.**

**Tabelle 1:** Übersicht Eigenschaften verschiedener Batterietypen nach Kathodenmaterial [5]

Batterietyp	Chemische Formel	Nennspannung [V/Zelle]	Energiedichte [Wh/kg]	Zyklusfestigkeit [#]
Lithium-Kobalt-Oxid (LCO)	$\text{LiCoO}_2$	3,60	150 bis 200	500 bis 1000
Lithium-Eisen-Phosphat (LFP)	$\text{LiFePO}_4$	3,20	90 bis 160	2,000 bis 7000
Lithium-Mangan-Oxid (LMO)	$\text{Li}_2\text{MnO}_3$	3,70	100 bis 150	400 bis 750
Lithium-Nickel-Kobalt-Aluminium-Oxid (NCA)	$\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$	3,70	200 bis 260	400 bis 1000
Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt-Oxid (NMC)	$\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (Ni:Mn:Co = 1:1: 1, 6:2:2, 5:3:2 oder 8:1:1)	3,70	160 bis 230	2000 bis 3000

**FEHLER! VERWENDEN SIE DIE REGISTERKARTE 'START', UM HEADING 1 DEM TEXT ZUZUWEISEN, DER HIER ANGEZEIGT WERDEN SOLL.**

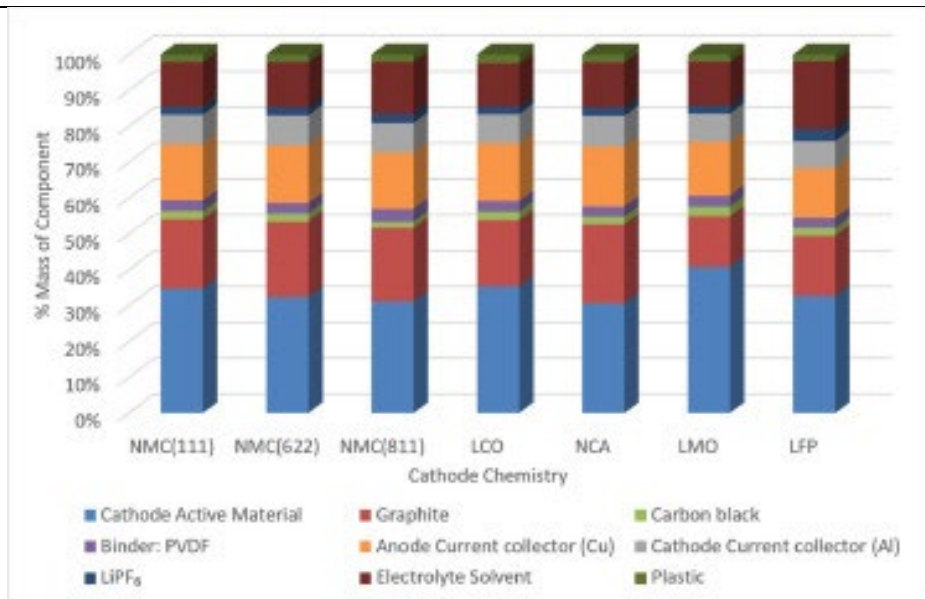


**Abbildung 2:** Rohstoffanteil verschiedener Kathodenmaterialien in Massenprozent [17]

Anodenseitig wird an Alternativen wie Lithium-Titan-Oxid, Graphen und silikonbasierten Materialien geforscht. Derzeit wird in der deutlichen Mehrheit der Fälle jedoch Graphit als Anodenmaterial verwendet. Die Leiterfolie besteht hier aus Cu, während kathodenseitig Al verwendet wird. Um die Aktivmasse (Anoden- und Kathodenmaterial) an den Leiterfolien zu befestigen, werden organische Bindemittel verwendet. Für die Kathode wird hierfür zumeist Polyvinylidenfluorid (PVDF) verwendet, während anodenseitig auch Carboxymethylcellulose (CMC) oder Natrium-Styrol-Butadien-Kautschuk (Na-SBR) zum Einsatz kommen. Sowohl in der Anode als auch in der Kathode ist zudem Ruß vorzufinden.

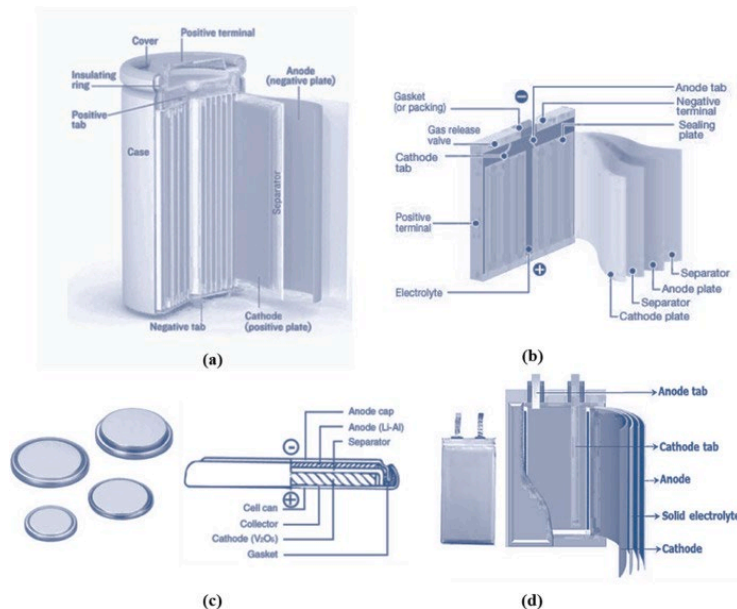
Die Anode und Kathode werden durch einen Polymer-Separator getrennt. Dieser ist von einem Elektrolyten, basierend auf Lithiumsalzen wie  $\text{LiClO}_4$  oder meistens  $\text{LiPF}_6$ , welche in organischen Lösungsmitteln wie Ethylen oder Ethylen-Karbonat gelöst sind, durchnässt. Die letzte Komponente, das Gehäuse, besteht zumeist aus Fe bzw. Stahl, oder Al [6,18]. Diese Komponenten machen, wie in **Abbildung 3** veranschaulicht, im Vergleich zur Kathoden- oder Anoden-Aktivmasse einen erheblichen Massenanteil des gesamten Lithium-Ionen-Akkus aus, wobei Unterschiede der Massenanteile abhängig von dem Batterietyp erkennbar sind [19].

**FEHLER! VERWENDEN SIE DIE REGISTERKARTE 'START', UM HEADING 1 DEM TEXT ZUZUWEISEN, DER HIER ANGEZEIGT WERDEN SOLL.**



**Abbildung 3:** Massenanteile der LIB-Komponenten nach Kathodentyp [19]

Die erwähnten Batterietypen können durch verschiedene Zellformen realisiert werden. Die 4 häufigsten Zellformen sind dabei zylindrische, prismatische, Pouch- und Knopfzellen. **Abbildung 4** stellt den Aufbau dieser Zellen schematisch dar. Während Pouch- und Knopfzellen vorrangig in kleinen Bauteilen Anwendung finden, werden zylindrische und prismatische Zellen bei größeren Kapazitäten, wie z.B. bei Elektrofahrzeugen, verbaut [20,21].



**Abbildung 4:** Schematische Darstellung der LIB-Zellformen: a) zylindrische Zelle b) prismatische Zelle c) Knopf-Zelle und d) Pouch-Zelle [20]

Im Sinne des Recyclings gilt es, diese Struktur aufzubrechen und die Komponenten bzw. Elemente möglichst rein voneinander zu trennen. Hierfür bedarf es der Entwicklung spezieller Recyclingprozesse. Über bestehende Verfahren sowie ihre Anforderungen in Verbindung mit dem RecoPhos-Prozess wird im Folgenden ein Überblick verschafft.

## **2.3 Überblick LIB-Recyclingprozesse und deren Anforderungen**

Wie im vorangehenden Kapitel dargestellt, weisen Lithium-Ionen-Akkus eine komplexe Zusammensetzung auf, die unterschiedliche Ansätze für das effektive Recycling erforderlich macht. Die intensive Forschung der letzten Jahre hat dabei eine Vielzahl an unterschiedlichen Verfahren hervorgebracht, welche grob in hydrometallurgische, pyrometallurgische und biohydrometallurgische Recyclingprozesse unterteilt werden können. Jeder dieser Prozesse weist spezifische Vor- und Nachteile auf und birgt zudem gewisse Anforderungen, welche einerseits prozessbedingt sein können, oder jedoch vom angestrebten Ergebnis abhängen [4,5]. In diesem Kapitel sollen die Eigenschaften dieser Prozesse näher beleuchtet werden.

Eine erste Gruppe an Recyclingprozessen stellen die hydrometallurgischen Prozesse dar. Diese nutzen Chemikalien, um durch Laugung die metallische Fraktion zu lösen, anschließend chemisch aufzureinigen und die einzelnen Elemente zu trennen. Die gängigsten hydrometallurgischen Prozesse umfassen die Laugung mit Säuren oder Basen, Fällung sowie Extraktion [22]. Hydrometallurgische Prozesse weisen gute Selektivität und sehr gute Recyclingraten von bis zu 100 % auf. Sie sind jedoch auch mit einer Vielzahl an Prozessschritten, hohen Anlagenanforderungen und großen Mengen an verunreinigtem Abwasser verbunden. Für jedes zusätzliche abzuscheidende Element sind 1 bis 2 zusätzliche Prozessschritte nötig. Um dies zu vermeiden, ist es besonders wichtig, so viele Materialien wie möglich vorab abzuscheiden [7].

Wie die Hydrometallurgie basiert die Biohydrometallurgie ebenso auf chemischen Prozessen zur Trennung einzelner Elemente. Anstatt Chemikalien kommen hier jedoch Schwefel- und Eisen-oxidierende Mikroorganismen zum Einsatz. Die zwei relevantesten Verfahren sind hierbei die Biolaugung und die Biosorption. Zu den verwendeten Mikroorganismen gehören z.B. *Acidithiobacillus thiooxidans*, *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans* und *Aspergillus niger*. Biohydrometallurgische Prozesse profitieren von ihrem geringeren Energiebedarf, geringen Betriebskosten sowie der niedrigeren Produktion von Schadstoffen im Vergleich zu herkömmlichen Prozessen. Zu ihren Nachteilen

**FEHLER! VERWENDEN SIE DIE REGISTERKARTE 'START', UM HEADING 1 DEM TEXT  
ZUZUWEISEN, DER HIER ANGEZEIGT WERDEN SOLL.**

---

zählen jedoch die geringe Reaktionsgeschwindigkeit sowie das niedrigere Entwicklungsstadium und der damit einhergehende Bedarf weiterer Forschung [20].

Eine der Herausforderungen im LIB-Recycling ist die Zusammensetzung und Fluktuation des Abfallstroms hinsichtlich der beinhalteten Kathodenmaterialien [23]. Dies macht vor allem hydrometallurgischen Prozessen zu schaffen. Des Weiteren sind sie anfällig für Verunreinigungen wie Fluor (F), Chlor (Cl), Graphit und Phosphor (P) [24]. Hier können pyrometallurgische Prozesse Abhilfe schaffen, da sie widerstandsfähig gegen Verunreinigungen und flexibel gegenüber fluktuierenden Schwarzmassezusammensetzungen sind. Flüchtige Komponenten können verdampft werden, während das anodische Graphit als Reduktionsmittel, oder durch Oxidation zum Aufrechterhalten der Temperatur verwendet werden kann [7,23].

Die Pyrometallurgie basiert allgemein auf Prozessen bei hohen Temperaturen und profitiert von der Erfahrung der etablierten Metallgewinnung aus Erzen und Sekundärrohstoffen. Sie wird zudem auf großem Maßstab angewandt, wie z.B. in der Eisen- und Stahlindustrie. Diese pyrometallurgischen Verfahren kommen zum Teil auch im LIB-Recycling zu Tragen. Zu ihnen gehören zählen beispielsweise die Kalzinierung, das Rösten sowie die carbothermische Reduktion. Auch der RecoPhos-Prozess, welcher in Kapitel 3 näher beschrieben wird, fällt in diese Kategorie [5]. Ein Vorteil pyrometallurgischer Prozesse ist, dass sie flexibel gegenüber verschiedenen oder gemischten Kathodenmaterialien sind [23,24]. Sie weisen jedoch auch gewisse Nachteile auf. Dazu zählen einerseits der hohe Energieverbrauch sowie die geringe Selektivität, da die Metalle zumeist in einer Legierung vorliegen. Wenn diese nicht direkt weiterverwendet werden können, bedarf es weiterer, z.B. hydrometallurgischer Schritte zur Trennung der Metalle [5].

Auch verschiedenste Kombinationen an mechanischen Vorbehandlungsschritten und Hydro-, Biohydro- und Pyrometallurgie sind möglich, um die Trennung zu verbessern und hohe Wiederfindungsraten zu erzielen [5,23]. In Bezug auf den RecoPhos-Prozess könnten daher z.B. hydro- oder biohydrometallurgische Prozesse nachgeschaltet werden, um die in der Legierung enthaltenen Elemente aufzutrennen.

Aus welchen Schritten Recyclingprozesse schlussendlich bestehen, hängt auch davon ab, welches Produkt erzielt werden soll. Im LIB-Recycling kann man hier zwischen offenen- und geschlossenen Kreislaufsystemen („open-/closed-loop“-Recycling) unterscheiden. In geschlossenen Systemen werden die aus den Altakkus gewonnenen, reinen Materialien zur Herstellung neuer Akkus verwendet. Dafür werden zumeist hydro- oder biohydrometallurgische Prozesse verwendet. In offenen Systemen werden die gewonnenen Materialien hingegen für andere Prozesse abseits der LIB-Produktion wiederverwendet.

**FEHLER! VERWENDEN SIE DIE REGISTERKARTE 'START', UM HEADING 1 DEM TEXT  
ZUZUWEISEN, DER HIER ANGEZEIGT WERDEN SOLL.**

---

Hierbei ist im Fall des RecoPhos-Prozesses die Stahlindustrie besonders interessant: Um einen Teil des Kobaltbedarfs zu substituieren, kann hier nämlich die Metalllegierung aus dem RecoPhos-Prozess eingesetzt werden [5]. Es kann jedoch nicht jede LIB-Legierung eingebracht werden: Zum einen sollte die Legierung einen möglichst hohen Anteil an Co enthalten. Während NMC- und NCA-Kathoden zwar einen geringen Anteil Co enthalten, liefern nur LCO-Kathodenmaterialien beträchtliche Anteile an Co. Des Weiteren gilt es, Verunreinigungen in der produzierten Legierung zu verhindern. Für den Einsatz in der Sekundärmetallurgie gelten nach Rücksprache mit Anwender in der Stahlindustrie für Cu, Mn und P in der Legierung die folgenden Grenzwerte: Cu <0,4 gew.%; Mn <0,05 gew.%; P <0.002 gew.%. Diese Grenzwerte können jedoch abhängig von dem Einsatzzweck unterschiedlich ausfallen und werden für diese Arbeit als Beispiel im weiteren Verlauf herangezogen.

Da sich die Metalle in der Legierung anreichern, liegen die Grenzwerte von Cu und Mn in der Schwarzmasse noch niedriger. P hingegen wird während des RecoPhos-Prozesses größtenteils über die Gasphase abgeschieden, wodurch höhere Werte in der Schwarzmasse möglich sind. Auf Basis vergangener InduMelt-Versuche wurde eine Anreicherung von Cu von der Schwarzmasse zur Legierung um den Faktor 2,27 ermittelt. Der Massenanteil in der Schwarzmasse darf daher maximal 0,18 gew.% betragen. Im Fall von Mn und P liegen weniger Daten vor, wodurch sich noch keine aussagekräftigen Werte in Bezug auf deren Anreicherung in der Legierung ermitteln lassen. Auch der RecoPhos-Prozess selbst hat gewisse Anforderungen. Hier gilt es z.B. den Al-Gehalt der Schwarzmasse unter 6 gew.% zu halten, um einer aluminothermischen Reaktion vorzubeugen und der Verschlackung von Li entgegenzuwirken. Zudem können zu hohe Anteile an Kohlenstoff (C) das Schmelzverhalten negativ beeinflussen und zu einer ungewollten Aufkohlung der Legierung führen [25].

Gewisse Anforderungen gelten auch für geschlossene Recyclingkreisläufe. Hydro- und biohydrometallurgische Verfahren sind zum Teil anfällig auf Störstoffe. Bei hydrometallurgischen Prozessen zählen hierzu, F, Cl, Graphit und P [24]. Des Weiteren können hohe Anteile an Al sowie Silikate und Eisenoxide die Laugung negativ beeinflussen. Klare Grenzwerte für hydrometallurgische Prozesse wurden jedoch nicht definiert [5,26]. Da der RecoPhos-Prozess die erwähnten Elemente F, Cl und P in der Legierung verringert, könnte die Kombination des RecoPhos-Prozesses mit einer nachgeschalteten hydrometallurgischen Behandlung vielversprechend sein. Bezüglich der Laugung gilt, dass sich sowohl bei hydro- als auch biohydrometallurgischen Prozessen kleine Korngrößen positiv auf den Prozess auswirken, da dieser dadurch effektiver und schneller abläuft. Ein klarer Grenzwert bezüglich der Korngröße wurde nicht definiert, zumal die Effektivität auch z.B. von den verwendeten Reagenzien beeinflusst wird und somit vom Verfahren abhängt. Eine



**FEHLER! VERWENDEN SIE DIE REGISTERKARTE 'START', UM HEADING 1 DEM TEXT  
ZUZUWEISEN, DER HIER ANGEZEIGT WERDEN SOLL.**

---

Korngröße <200 µm scheint jedoch erstrebenswert [27,28]. Bei biohydrometallurgischen Prozessen wurden bisher ebenso keine klaren Grenzwerte für Störstoffe definiert. Es konnten jedoch gewisse negative Auswirkungen von Silber (Ag), Cu und Mn beobachtet werden: Ag<sup>+</sup>- und Cu<sup>2+</sup>-Ionen können einerseits die Effektivität der Laugung steigern, sie können jedoch auch gleichzeitig hemmend bzw. toxisch auf Mikroorganismen wirken. Es gilt daher, den Gehalt zu beobachten [29]. Ähnliche Auswirkungen konnten beim Einsatz von Aspergillus niger beobachtet werden. Hier hemmte Mn die Produktion der zur Laugung benötigten Zitronensäure [30].

Allgemein gilt, dass Mn zumeist in der Oxidverbindung der Kathodenmaterialien wie NMC gebunden ist. Daher ist es nicht möglich, es durch physikalische Vorbereitungsschritte zu trennen. Dasselbe gilt für das in LFP-Kathoden enthaltene P und Fe. Wie jedoch Cu, Al, elektrolytischer P sowie weitere Verunreinigungen verringert werden können, wird in Kapitel 4 ausführlich erläutert.

Bereits mehrmals wurde nun der so genannte „RecoPhos-Prozess“ erwähnt. Dieser stellt den Hauptschritt des in dieser Arbeit betrachteten Recyclingverfahrens dar und wird im folgenden Kapitel erläutert. .

## 3 RecoPhos-Prozess

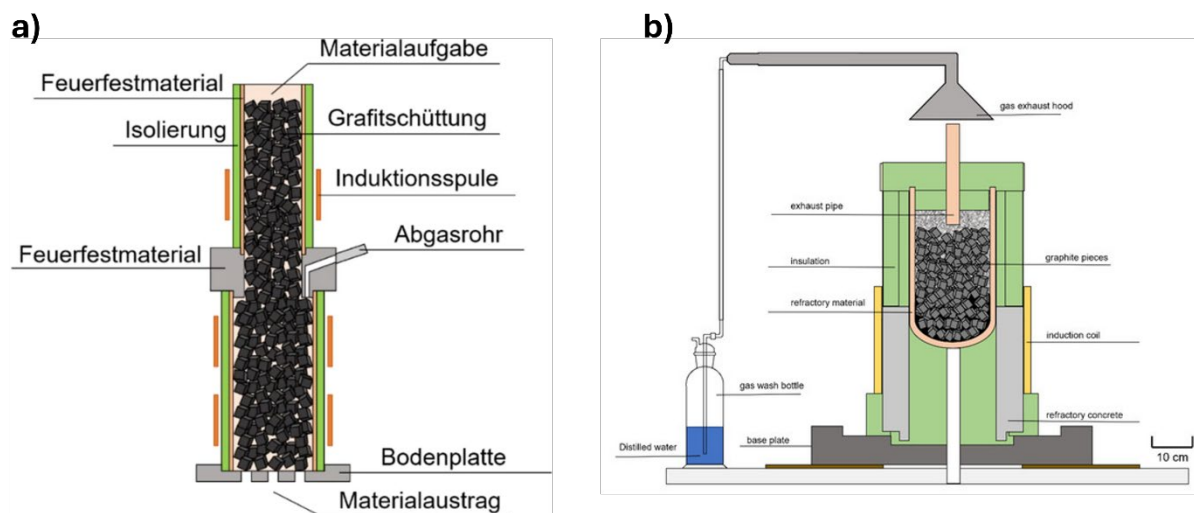
Ein mögliches pyrometallurgisches Recyclingverfahren wurde am Lehrstuhl für Thermoprozesstechnik der Montanuniversität Leoben konzipiert: Der innovative „RecoPhos“-Prozess wurde ursprünglich zur Rückgewinnung von P aus Klärschlämmen erforscht, er weist jedoch auch spezifische Eigenschaften auf, die das Recycling von LIBs ermöglichen. Zu diesen zählen ein geringer Sauerstoffpartialdruck, die große Reaktionsoberfläche sowie die Möglichkeit, gasförmige Reaktionsprodukte über ein Abgasrohr zu entfernen [7].

Diese Eigenschaften sind auf die spezielle Funktionsweise des „InduRed“-Reaktors zurückzuführen: Dieser besteht aus einem mit Graphitwürfeln gefüllten, induktiv beheizten Schüttschichtreaktor. Die Graphitwürfel dienen hierbei, im durch die Spule erzeugten Magnetfeld, als Suszeptormaterial. Da sie einen elektrischen Widerstand aufweisen, koppeln die Würfel in das Magnetfeld ein, ein Wirbelstrom entsteht und über Widerstandsverluste erhitzen sich die Würfel. Beim Auftreffen des Aktivmaterials an deren Oberfläche entsteht folglich ein feiner Schmelzfilm, der die Diffusion von Gasen aufgrund seiner kurzen Diffusionswege und seiner großen Oberfläche ermöglicht. Dies begünstigt die Trennung von flüchtigen Elementen wie Li und P über die Gasphase. Darüber hinaus lässt sich bei der Verwendung von mehreren Spulen das vertikale Temperaturprofil einstellen. Das ermöglicht die Erstellung von Schmelz-, Reaktions- und Output-Zonen. Die Schwarzmasse wird hierbei oben mit Inertgas eingeblasen und in der obersten Zone, der Schmelzzone, bis zum Schmelzpunkt erhitzt. Von dort fließt das flüssige Material weiter in die Reduktionszone, wo durch die Bereitstellung von ausreichend Energie die Reduktionstemperatur erreicht wird. Die Graphitwürfel sollen an der dort vonstattengehenden Reduktion nicht teilnehmen, wodurch das Material einen gewissen Kohlenstoffanteil als Reduktionsmittel erfordert. Die Reduktion wird von dem hohen CO- zu CO<sub>2</sub>-Verhältnis bei geringem Sauerstoffpartialdruck begünstigt, welches sich während der Reaktionsprozesse bildet. In dieser Zone gehen die flüchtigen Elemente P und Li in die Gasphase über und können somit abgetrennt werden. Um das Material schließlich aus dem Reaktor auszutragen und die Verfestigung zu verhindern, wird in der Output-Zone ausreichend Hitze zur Verfügung gestellt. Wie dieser Reaktor grundlegend aufgebaut ist, ist in **Abbildung 5** schematisch illustriert.

Dieser Prozess erzeugt drei verschiedene Fraktionen: Eine Metallphase, eine Schlackephase sowie eine Waschflüssigkeit, in der das Li ausgewaschen wird. Für die

**FEHLER! VERWENDEN SIE DIE REGISTERKARTE 'START', UM HEADING 1 DEM TEXT ZUZUWEISEN, DER HIER ANGEZEIGT WERDEN SOLL.**

Metallphase wird je nach verwendeter Schwarzmasse eine möglichst reine Kobalt-Nickel-Eisen-Legierung angestrebt, während Sauerstoff-affine Elemente wie Al und Mn verschlackt werden sollen. Abhängig von dem Material und den Anforderungen des Recyclingprozesses können die Produkte z.B: über hydro- oder biohydrometallurgische Verfahren nachbehandelt, oder direkt als Rohstoffe verkauft werden [7].



**Abbildung 5:** Schematische Darstellung des a) InduRed-Reaktors [7] b) InduMelt-Reaktors [31]

Um die Komplexität während der Versuche zu verringern und dadurch mehr Versuche zu geringeren Kosten zu ermöglichen, wurde ein diskontinuierlicher Batch-Prozess basierend auf dem RecoPhos-Prozess entwickelt: Das „InduMelt“-Verfahren. Dieses in **Abbildung 5b** dargestellte Verfahren verwendet nur eine Spule. Dadurch lässt sich kein vertikales Temperaturprofil einstellen und die Gasphase wird anstatt direkt in der Reduktionszone auf der Oberseite des MgO-Tiegels abgesaugt und in destilliertem Wasser gewaschen. Da der Tiegel einen geschlossenen Boden aufweist, sammelt sich hier das geschmolzene Material am Boden und kann erst nachdem der Tiegel abgekühlt ist entfernt werden [7,31].

Um mögliche Vorbehandlungsschritte vor dem RecoPhos-Prozess akkurat auswählen zu können, ist es erforderlich zu wissen, welche gewissen Eigenschaften die Schwarzmassen aufweisen und wie sie sich im RecoPhos-Prozess verhalten. Parallel zu dieser Projektarbeit wurden dahingehend experimentelle Untersuchungen zur Korngrößenverteilung und zum Schmelzverhalten von realen Schwarzmassen sowie deren Verhalten im InduMelt-Reaktor durchgeführt [32]. Bei der Siebanalyse konnte hierbei keine selektive Trennung realisiert werden. Als beste Grenze zur Trennung von Al und Cu, ohne signifikant Co mitabzuscheiden, stellte sich hier 125 µm heraus. Die Schmelzanalyse diente dazu, das Schmelzverhalten der Schwarzmasse abhängig vom Kohlenstoffanteil zu analysieren, um Aussagen über die

**FEHLER! VERWENDEN SIE DIE REGISTERKARTE 'START', UM HEADING 1 DEM TEXT  
ZUZUWEISEN, DER HIER ANGEZEIGT WERDEN SOLL.**

---

Weiterverwendung im InduMelt-Reaktor treffen zu können. Hierbei wiesen die LCO-haltigen, flotierten Schwarzmassen mit 4,7 gew.% bzw. 10 gew.% C das beste Schmelzverhalten auf und wurden daher für die nachfolgenden Versuche mittels der InduMelt-Reaktor ausgewählt. Dabei konnte bei beiden Versuchen erfolgreich eine Wertmetallphase mit hohen Anteilen an Co und Ni erzielt werden. Die Legierungen wiesen dabei jedoch deutliche Verunreinigungen mit Cu, Mn und P auf, die beispielsweise die Grenzwerte für die Weiterverwendung der Legierung in Stahlwerken übersteigen. Es gilt daher, die Verunreinigungen vor dem RecoPhos-Schritt zu verringern. Darüber hinaus kam es zur deutlichen Lithiumverschlackung. Hier könnte die Anpassung des Al- und C-Gehaltes Abhilfe schaffen. Diese Problemstellungen könnten durch die Wahl passender Vorbehandlungsschritte reduziert oder sogar eliminiert werden [32].

Für ein effektives Recycling der in der Metallphase enthaltenen Wertstoffe sind zusätzliche Prozessschritte vor dem RecoPhos-Verfahren erforderlich. Im folgenden Kapitel wird erläutert, welche Vorbehandlungsschritte in Frage kommen, um die komplexe Struktur von LIBs aufzubrechen, die Schwarzmasse vorzubereiten, Verunreinigungen zu trennen und schließlich die Wertmetalle effizient zurückzugewinnen.

## **4 Vorbehandlung**

LIBs weisen eine komplexe Struktur und Chemie auf, um den Transport der Lithium-Ionen zwischen Anode und Kathode während der Lade- und Entladevorgänge zu ermöglichen. Um diese komplexe Struktur aufzubrechen und die Rückgewinnung der Wertmetalle zu unterstützen, sind Vorbehandlungsschritte notwendig. Demnach müssen nach der Demontage und der Entladung die Aktivmasse aus den Modulen gewonnen werden, die organischen Bindemittel eliminiert und Verunreinigungen entfernt werden, um das Material für die nachfolgenden Recyclingschritte vorzubereiten.

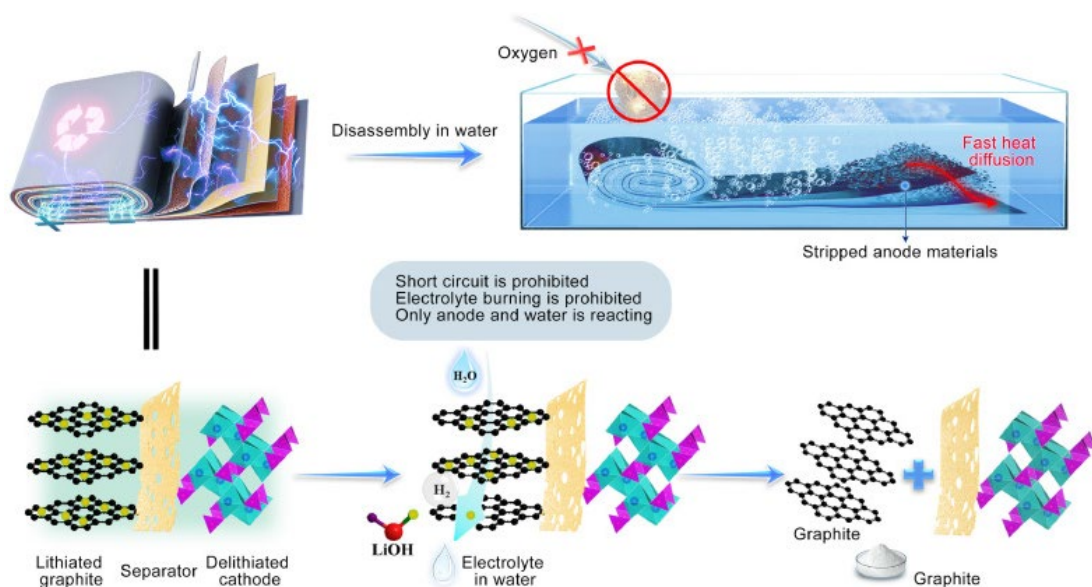
### **4.1 Demontage**

Einen der zentralsten Schritte der derzeitigen LIB-Recyclingmethoden stellt der Zerkleinerungsschritt dar, welcher die verschiedenen Zellkomponenten zum Teil fein vermischt. Dieser gemischte Abfallstrom bedarf in weiterer Folge mehrerer unterschiedlicher Trennmethoden, um die Komponenten voneinander abzutrennen. Abhängig vom Verfahren kann es zudem zu Kreuz-Kontamination der unterschiedlichen Materialströme aufgrund von nichtidealem Trennverhalten kommen. Effektive Trennmethoden und hohe Reinheitsgrade der resultierenden Materialströme sind essenziell für die Weiterverwendung der gewonnenen Materialien und somit auch für die Wirtschaftlichkeit des gesamten LIB-Recyclingprozesses. Die Demontage der Zellen in ihre Komponenten vor der Zerkleinerung kann hierbei zur deutlichen Verbesserung des Trenngrades und der Reinheit der Materialien sowie zur Verringerung der Kreuz-Kontamination beitragen [33].

Eine erste Methode der Demontage ist dabei die händische Demontage. Diese konnte bereits mehrmals erfolgreich demonstriert werden [34–38]. Bi et al. analysierten dahingehend in Aluminiumhülsen eingebettete LIBs, indem sie die Aluminiumhülsen mithilfe eines automatisierten Schneiders öffneten und die Pouch-Zellen anschließend händisch in Anode, Kathode und Separator trennten. Die Kathode inklusive Al-Folie wurde weiter thermisch behandelt, zerkleinert und schließlich einer Siebanalyse unterzogen. Diese ergab, dass sich 75,9 gew.% der gesamten zerkleinerten Masse in der Fraktion <0,4 mm befand und durch die vorangehende Demontage hier mit 99,7 gew.% Kathodenmaterial und lediglich 0,3 gew.% Al

**FEHLER! VERWENDEN SIE DIE REGISTERKARTE 'START', UM HEADING 1 DEM TEXT ZUZUWEISEN, DER HIER ANGEZEIGT WERDEN SOLL.**

hohe Reinheiten erzielt werden konnten [34,35]. Eine der am häufigsten verwendeten Zellarten ist neben der erwähnten Pouchzelle die Jellyroll-Zelle: Zhao et al. entwickelten eine innovative Methode, diesen Zelltyp in seine Komponenten zu trennen, indem sie die Zelle unter Wasser händisch abrollten. Die Funktionsweise des Prozesses ist in **Abbildung 6** schematisch dargestellt. Das anodenseitige  $\text{LiC}_x$  reagiert dabei exotherm mit  $\text{H}_2\text{O}$  und produziert Wasserstoff und  $\text{LiOH}$ . Die lokale Erhitzung fördert dabei die Zersetzung des Bindemittels und die durch die Blasenbildung entstehende physikalische Krafteinwirkung verstärkt die Ablösung des Anodenmaterials von der Cu-Leiterfolie. Das Li aus der Anode und dem Elektrolyten geht dabei fast vollständig in die Lösung über, nur  $(205 \pm 10)$  ppm Li finden sich im Graphit wieder. Separator, Kathode und Al-Folie reagieren weder mit dem Wasser noch der Luft, können intakt abgetrennt und weiteren Behandlungen unterzogen werden. Neben hohen Wiederfindungsraten (Kathodenmaterial: 100 gew.%; Anodenmaterial: 95,46 gew.%; Cu-Folie: 100 gew.%; Al-Folie: 100 gew.%; Li: 98,77 gew.%), dem geringen Abfallstrom und niedrigen Kosten kommt diese Methode ohne vorangehende Entladung aus. Des Weiteren verhindert sie die stark exotherme Reaktion des lithiierten Graphits mit Luft, welche zur Verbrennung des Elektrolyten oder sogar Explosionen führen kann. Es geht jedoch nicht klar hervor, welcher Anteil des gesamten Li abgeschieden ist bzw. wie viel Li in dem resultierenden Kathodenmaterial wiederzufinden ist [37]. Diese Methode ist für das Recycling im RecoPhos-Prozess daher gegebenenfalls ungeeignet, im Fall, dass der Großteil des Li bereits vorab über die Lösung abgeschieden wurde.

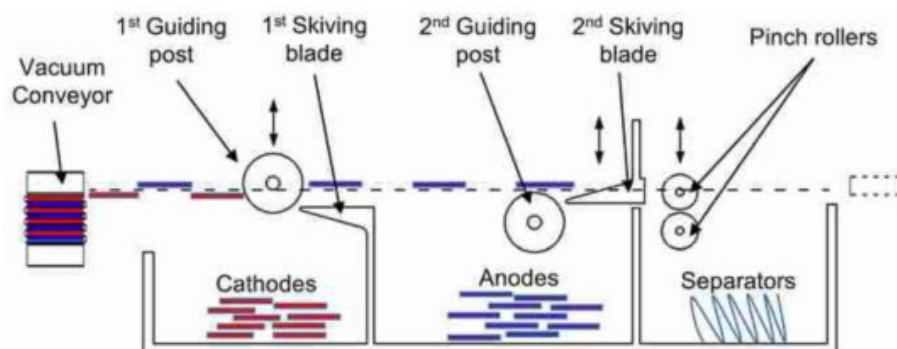


**Abbildung 6:** Schematische Darstellung der Auftrennung einer Jellyroll-Zelle in Wasser [37]

**FEHLER! VERWENDEN SIE DIE REGISTERKARTE 'START', UM HEADING 1 DEM TEXT ZUZUWEISEN, DER HIER ANGEZEIGT WERDEN SOLL.**

Während die händische Demontage im Labormaßstab machbar ist, stößt sie in der Praxis bei größeren zu verarbeitenden LIB-Volumina auf gewisse Herausforderungen. Zu diesen zählen die Sicherheit am Arbeitsplatz (Gefährdung durch Elektrizität, Feuer, Chemie, ...), der große Zeit- und Arbeitsaufwand sowie ein Mangel an Personal mit geeigneten Qualifikationen. All dies geht mit hohen Kosten einher - Abhilfe schaffen hierbei automatisierte Verfahren [39–41]. Durch Automatisierung in Form von z.B. Greifern, Roboterarmen zum Aufschrauben und Tastern zur Ladungsmessung können Zeit gespart, Gefährdung von Personal verringert werden und dadurch auch die Kosten gesenkt werden [41].

Einige Arbeiten beschäftigten sich bereits mit der Automatisierung der Demontage bis zum Zell-Level [42,43]. Bezüglich der automatisierten Demontage hin zu Zell-Komponenten ist die Forschungslage jedoch weniger fortgeschritten. Eine Forschungsgruppe der Virginia Tech errichtete eine automatisierte Demontagelinie für Pouch-Zellen mit Z-Faltstruktur. Das von Li et al. konzipierte Verfahren, wie in **Abbildung 7** ersichtlich, trennt die Zelle effektiv in Kathode, Anode und Separator. Der Prozess lieferte bei der Testung mit Dummy-Zellen gute Ergebnisse, jedoch ist er limitiert bezüglich der speziellen Fold- und Zellstruktur. Er ist zudem unflexibel gegenüber deformierten Zellen, der Anhaftung von Aktivmaterialien am Separator und befindet sich allgemein in einem frühen Entwicklungsstadium [44].



**Abbildung 7:** Schematische Darstellung einer automatisierten Demontagelinie auf Komponentenebene [44]

Bevor es zur Zelle kommt, birgt ebenso die vorangehende Demontage zum Zell-Level einige Herausforderungen. Zum einen sind die Zellen abhängig von der Anwendung auf unterschiedlichste Arten verbaut. Dies zeigt sich z.B. wenn man den Einbau von LIBs im Nissan Leaf, Tesla Model S und BMW i3 vergleicht: In Ersterem wurden Pouch-Zellen verbaut, welche vergleichsweise einfach demontierbar sind. Im Tesla Model S hingegen wurden zylindrische Zellen verwendet und vorrangig mit Klebstoffen befestigt. Der BMW i3 verwendet wiederum prismatische Zellen, welche unter hohem Druck stehen und spezielle Werkzeuge

zur Demontage benötigen [39]. Zusätzlich zum vielfältigen, komplexen Aufbau erschweren die spärliche Informationslage zu Gehäuse-, Modul- und Zellaufbau sowie die mangelnde Berücksichtigung der Demontage beim Produktdesign die Konzeptionierung von neuen Demontagelinien. Eine vollständige Automatisierung der Demontage, insbesondere bis zur Komponentenebene, scheint daher aktuell nicht realisierbar. Um die Komplexität zu verringern, greifen manche Verfahren auf hybride Arbeitsweisen zurück, bei denen manche Schritte per Hand, und manche Schritte automatisiert durchgeführt werden [41]. Mehr Forschung und Anstrengungen hinsichtlich Produktdesign, Informationsaustausch und Standardisierung sind zur Implementierung von automatisierten Systemen notwendig. Neue Entwicklungen könnten zudem von künstlicher Intelligenz, maschineller Bildverarbeitung, Machine-Learning, adaptiver Regelung und verbesserter Hardware profitieren. Zukünftige automatisierte Prozesse könnten dadurch optimierte Abläufe erlernen, Strukturen besser erkennen und die Demontage effektiver gestalten [43].

Rekapitulierend scheint aufgrund der Limitierungen händischer Demontage sowie der Komplexität, des schwierigen Betriebes und des frühen Entwicklungsstadiums automatisierter Verfahren ein Recyclingprozess basierend auf der Zerkleinerung der gesamten Zelle derzeit vielversprechender [45]. Um jedoch die Sicherheit während dieses Prozesses zu gewährleisten und die Effizienz des Recyclings zu maximieren, ist die Entladung der Altakkus ein wesentlicher Schritt. Daher wird im Folgenden auf den Nutzen sowie mögliche Verfahren der Entladung eingegangen.

## **4.2 Entladung**

Wie im vorangehenden Kapitel erwähnt, ist das LIB-Recycling mit gewissen Gefährdungen verbunden, die es zu minimieren gilt. Eines dieser Gefahrenpotentiale ist die Elektrizität: Denn nach der Sammlung können Altakkus eine elektrische Restladung aufweisen. Diese kann während der Demontage oder Zerkleinerung durch einen Kurzschluss zu einer Entzündung des Materials führen. Dies stellt eine erhebliche Gefährdung für das Personal, insbesondere während der händischen Demontage sowie für die eingesetzten Geräte dar. Um die Sicherheit am Arbeitsplatz zu gewährleisten, sollte daher die Restladung des Altakkus abgebaut werden.

Neben den Sicherheitsaspekten kann die Entladung positive Auswirkungen auf die allgemeine Effektivität des Lithium-Recyclings haben: Denn das Li wandert bei der Entladung von der Anode in die Kathode. Das ermöglicht gezielteres Recycling indem beispielsweise die Mitabscheidung von Li mit dem Graphit während der Flotation reduziert werden kann. Dieser



**FEHLER! VERWENDEN SIE DIE REGISTERKARTE 'START', UM HEADING 1 DEM TEXT  
ZUZUWEISEN, DER HIER ANGEZEIGT WERDEN SOLL.**

---

Aspekt bedarf jedoch noch weiterer Untersuchungen [46–48]. Die Effektivität der Entladung hängt zudem vom verwendeten Verfahren ab. Welche Möglichkeiten es dafür gibt, wird im Folgenden erläutert.

Zur Entladung werden hauptsächlich die folgenden drei Methoden angewandt: elektrolytische Entladung, ohmsche Entladung und kryogene Entladung. Erstere verwendet verschiedene Salze, um die Ladung der Batterie zu neutralisieren. Diese Methode ist grundsätzlich gut geeignet, jedoch kann die Verwendung von Chlorid-, Bromid-, oder Iodid-Salzen zu schwerer Korrosion führen. Durch die Schädigung des Materials kann Wasser in das Innere des Akkus gelangen, wodurch es wiederum zu einer exothermen Reaktion kommen kann. Alkalimetallsalze (Phosphat, Carbonat, oder Sulfat) stellten sich jedoch als sicherer heraus. Auch hier ist jedoch geringfügige Kontamination des Batterieinneren möglich, was nachfolgende Recyclingschritte erschweren könnte [6].

Eine weitere Möglichkeit der Entladung stellt die ohmsche Entladung dar. Sie kann z.B. über leitende Partikel wie Metallspäne oder Graphit erfolgen. In einem idealen Prozess würde die Restladung zurückgewonnen, anstatt dissipiert. In der Praxis stellt sich dies jedoch als herausfordernd dar, da die Batterieschutzschaltung und die Sicherungen umgangen werden müssen und eine elektrische Verbindung hergestellt werden muss [33]. Bei der ohmschen Entladung ist zudem darauf zu achten, den Akku nicht zu über-entladen. Zunächst wandern alle Li-Ionen von der Anode in die Kathode. Wird jedoch weiter entladen, führt es dazu, dass das Cu der Anode zu  $\text{Cu}^{2+}$  oxidiert, durch den Separator wandert, an der Kathode zu metallischem Cu reduziert wird und sich schließlich dort anlagert. Dies schwächt zum einen die Struktur der Cu-Folie und zum anderen lagert sich Cu an der Kathode an. Beides führt zu höheren Anteilen an Cu in der Schwarzmasse [49].

Darüber hinaus kann die kryogene Entladung angewandt werden, bei der mithilfe von flüssigem Stickstoff die Restladung entfernt wird. Diese Methode ist jedoch mit gefährdenden Arbeitsbedingungen sowie hohen Kosten verbunden und wird daher nicht näher betrachtet [6].

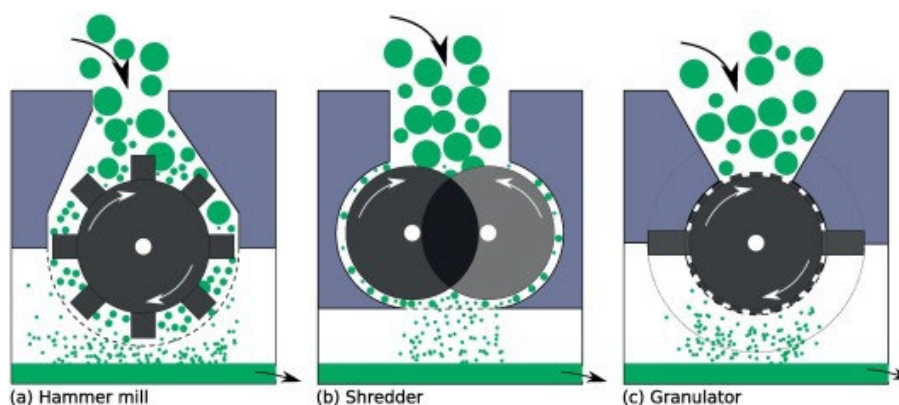
Die beschriebenen Herausforderungen der Entladung spiegeln sich auch in der Anwendung in der industriellen Praxis wider: Aufgrund der schwierigen industriellen Implementierung elektrolytischer Entladung, der Unsicherheit verbunden mit ohmscher Entladung und der hohen Kosten der kryogenen Entladung greifen die meisten industriellen Recyclingprozesse auf die Zerkleinerung in einer sicheren Umgebung ohne vorangehende Entladung zurück. Dadurch können die Komplexität und die Kosten des Prozesses gesenkt werden [6]. Der erwähnte Zerkleinerungsschritt ist ein zentraler Aspekt dieses Ansatzes, der die nachfolgenden Recyclingschritte maßgeblich beeinflusst. Im Folgenden Kapitel werden daher

verschiedene Methoden der mechanischen Zerkleinerung sowie ihre Auswirkungen auf die Gewinnung der Schwarzmasse näher beleuchtet.

### 4.3 Mechanische Zerkleinerung

Die mechanische Zerkleinerung ist ein zentraler Schritt in den meisten LIB-Recyclingverfahren. Sie dient nicht nur zur Volumenreduzierung, sondern auch der Aufkonzentrierung der Wertmaterialien, insbesondere der Gewinnung der Schwarzmasse, die für die nachfolgenden Prozesse entscheidend ist. Nach der Sammlung und ggf. Entladung durchlaufen die LIB-Zellen meist einen oder mehrere Zerkleinerungsschritte, wodurch die aufwändige händische Demontage umgangen wird [50].

Verschiedene Methoden zur Zerkleinerung werden dabei angewandt, die sich in rein mechanische, thermo-mechanische und chemisch-mechanische Methoden einteilen lassen [8,33]. In der Fachliteratur findet sich eine Vielfalt an Begriffen für mechanische Zerkleinerungsapparate; im Allgemeinen lassen sich die meisten Geräte jedoch in Schredder, Mühlen und Granulatoren einteilen. Diese drei Apparate sind in **Abbildung 8** schematisch dargestellt. Die Unterteilung zwischen diesen Kategorien ist jedoch nicht immer eindeutig, insbesondere bei Schreddern und Granulatoren. Sie kann sowohl vom Prozess als auch vom zu zerkleinernden Material abhängen [33].



**Abbildung 8:** Schematische Darstellung verschiedener Zerkleinerungsapparate a) Hammermühle  
b) Schredder c) Granulator [33]

Schredder zeichnen sich durch ein hohes Drehmoment, niedrige Drehzahlen und ineinandergreifende Messer aus, während Granulatoren höhere Drehzahlen aufweisen, die Messer nicht zwingend ineinandergreifen und die Sprödigkeit des Materials ausnutzen. Bei Mühlen, insbesondere den im LIB-Recycling oft verwendeten Hammermühlen, basiert die

**FEHLER! VERWENDEN SIE DIE REGISTERKARTE 'START', UM HEADING 1 DEM TEXT  
ZUZUWEISEN, DER HIER ANGEZEIGT WERDEN SOLL.**

---

Zerkleinerung auf dem Prinzip der kinetischen Schlag- und Pralleinwirkung [33]. Während Schredder oder Schneidmühlen vorrangig zur groben Zerkleinerung der gesamten Zellen zu Pulver und größeren Folienpartikeln eingesetzt werden, dienen Schlag- und Prallmühlen der Verarbeitung hin zu feinem Schwarzmassepulver [45]. Darüber hinaus können diese Apparate für eine Vielzahl an Methoden zur mechanischen Zerkleinerung eingesetzt werden. Welche Verfahren hierbei möglich sind und welche Eigenschaften sie mit sich bringen wird im Folgenden erläutert. Zudem wird am Ende des Kapitels **Tabelle 2** ein Überblick über die behandelten Studien verschafft.

Erstens kann zwischen einstufiger und zweistufiger Zerkleinerung unterschieden werden: Die Verarbeitung von LIB-Zellen zu Schwarzmassepulver mithilfe eines Granulators erwies sich hierbei im Vergleich zu einem zweistufigen Verfahren, bestehend aus einem groben Schredder gefolgt von einer feinen Hammermühle, als ineffektiv. Lediglich 10 gew.% konnten in der Korngrößenfraktion  $<0,5$  mm zurückgewonnen werden, während der zweistufige Prozess 50 gew.% in derselben Fraktion erreichte [51]. Auch Diekmann et al. stellten fest, dass eine deutlich höhere Gewinnung von Schwarzmassepulver mithilfe eines zweistufigen Zerkleinerungsprozesses im Gegensatz zu einem einstufigen Prozess erzielt werden kann. In ihrer Studie wurde nach einer ersten Mühle ein sekundärer, „sanfter“ Schneidmühlenprozess nachgeschaltet. Hierbei konnte die Ausbeute der NMC-Schwarzmasse von 60 gew.% (nach dem einstufigen Prozess) mithilfe des zweistufigen Prozesses auf 75 gew.% erhöht werden. Bemerkenswerterweise führte die zweifache Zerkleinerung nicht zu einer signifikanten Erhöhung der Massenanteile an Cu oder Al in der Schwarzmasse, insbesondere in den feinen Fraktionen  $<500$   $\mu\text{m}$ , die größere Massen aufwiesen [52]. In einer weiteren Studie wendeten Peng et al. ebenfalls einen 2-stufigen Prozess an, bei dem das LCO-haltige Material zwei Mühlen mit unterschiedlichen Drehzahlen, zuerst 100-400 Umdrehungen/min, dann 1000-1200 Umdrehungen/min, durchlief, gefolgt von einer magnetischen Abscheidung und Siebanalyse. Näher betrachtet wurden danach die Fraktionen 0,125 mm, 0,25 mm, 0,5 mm und 1 mm. Dabei zeigte sich, dass in der kleinsten Fraktion ein sehr geringer Cu-Anteil von 0,4 gew.% erreicht werden konnte. Das Co verteilte sich jedoch gleichmäßig über die Fraktionen, wobei in der kleinsten Fraktion nur 7,75 gew.% des gesamten ursprünglichen Co wiedergefunden wurde. Eine effektive Trennung von Cu und Co in der kleinsten Fraktion konnte somit nicht erreicht werden [53].

Im Vergleich dazu stellt die Verwendung eines Abriebwäschers eine vielversprechendere Methode zur selektiven Trennung von Co dar. Dafür wurden zwei Verfahren anhand ihrer Korngrößenverteilungen mit den Fraktionen  $>4750$   $\mu\text{m}$ , 4750  $\mu\text{m}$  bis 2360  $\mu\text{m}$ , 2360  $\mu\text{m}$  bis 850  $\mu\text{m}$ , 850  $\mu\text{m}$  bis 212  $\mu\text{m}$ , 212  $\mu\text{m}$  bis 38  $\mu\text{m}$  und  $<38$   $\mu\text{m}$  verglichen. Das erste

**FEHLER! VERWENDEN SIE DIE REGISTERKARTE 'START', UM HEADING 1 DEM TEXT  
ZUZUWEISEN, DER HIER ANGEZEIGT WERDEN SOLL.**

---

Referenzverfahren nutzte einen einstufigen Zerkleinerungsprozess mithilfe einer Schneidmühle. Zwar konnten bereits 89,7 gew.% des Cu und 91,0 gew.% des Al der LCO-Schwarzmasse bei 850 µm abgeschieden werden, jedoch wurden auch 56,3 gew.% des Kathodenmaterials mitabgeschieden, wodurch keine ausreichende Selektivität gegeben war. Im zweiten Verfahren wurde der Schneidmühle ein Abriebwäscher, konkret ein WEMCO 1 L Abriebwäscher im Labormaßstab bei 1000 Umdrehungen/min, 70 % Stoffdichte und 10 gew.% LIBs zu Quarzsand nachgeschaltet. Dies ermöglichte es, dass durch die Prall-, Scher- und Reibungswirkung 80 gew.% des Co in der kleinsten Fraktion <38 µm wiedergewonnen wurden, während nur 7 gew.% des ursprünglichen Al und nur 6,1 gew.% des Cu in derselben Fraktion auftraten. Es ist jedoch zu beachten, dass im Vergleich zu den anderen Verfahren ein breiterer Korngrößenbereich abgedeckt wurde und nur Wiederfindungsraten angegeben wurden. Da die Gewichtsanteile der verschiedenen Elemente in den einzelnen Fraktionen nicht bekannt sind, können keine eindeutigen Aussagen über die Reinheit der Fraktionen getroffen werden [54].

Bisher wurden sowohl trockene als auch, im Fall des Abriebwäschers, nasse Zerkleinerungsverfahren betrachtet. Welche unterschiedlichen Auswirkungen auf die Schwarzmasse trockene- im Vergleich zu nassen Verfahren haben, wurde u.a. von Zhang et al. untersucht. Sie fanden heraus, dass das trockene, zweistufige Mühlen mithilfe einer Schneid- und einer Prallmühle mit 48,26 gew.% der Schwarzmasse in der Fraktion <250 µm feineres Material produzierte, als das nasse (Prall-) Mühlen mit Wasser. Bei letzterem fanden sich nur 30,46 gew.% in der gleichen Fraktion wieder. Im trockenen Verfahren verteilte sich die Masse vorrangig auf die kleinsten und größten Fraktionen, während die Verteilung des nassen Verfahrens gleichmäßiger war. Das nasse Verfahren begünstigt, dass zerkleinertes Material schneller gesiebt wird, somit die Mühle früher verlässt und beugt dadurch übermäßiger Zerkleinerung der Materialien vor. Dies hat jedoch gleichzeitig ein schlechteres Trennverhalten zur Folge: Da das Pulver nicht rechtzeitig von der Folie getrennt werden kann, durchlaufen beide Materialien das Sieb. Dadurch weist das nasszerkleinerte Material deutlich höhere Anteile an Al, Cu und Fe in den Fraktionen <0,25 mm auf als das trockenzerkleinerte Material. Für die genauere Elementanalyse der Fraktionen wird auf Kapitel 4.5 verwiesen. Des Weiteren kommt es zu Materialverlusten über das Wasser, da sich das Pulver darin löst. Aufgrund des schärferen Trenngrades zwischen Grob- und Feinpartikeln, der größeren Ausbeute an Pulver und des besseren Trennverhaltens zwischen Aktivmasse und Leiterfolien ist das trockene Verfahren dem nassen Verfahren vorzuziehen [55].

Ein weiteres, unkonventionelleres nasses Verfahren stellt die elektrohydraulische Zerkleinerung (EHZ) dar. Dieses Verfahren nutzt gepulste Funkenentladungen bei hoher

**FEHLER! VERWENDEN SIE DIE REGISTERKARTE 'START', UM HEADING 1 DEM TEXT  
ZUZUWEISEN, DER HIER ANGEZEIGT WERDEN SOLL.**

---

Spannung, welche Schockwellen hervorrufen, die sich durch das flüssige Trägermedium ausbreiten. Diese kurzen, aber heftigen mechanischen Stöße greifen effektiv Schwachstellen im zu zerkleinernden Material an [56]. Vanderbruggen et al. untersuchten die Anwendung dieses EHZ-Verfahren für das LIB-Recycling und verglichen es mit einem einstufigen rein-mechanischen Mühl-Verfahren und einer thermo-mechanischen Zerkleinerung. Die EHZ lieferte dabei mit 56 gew.% in der Fraktion <1000 µm die größte Ausbeute an feinem Pulver aller betrachteten Verfahren (rein-mechanisch: 36 gew.%, thermo-mechanisch: 51 gew.%). Bei genauerer Betrachtung der Elementverteilung zeigt sich allerdings, dass die EHZ nur geringfügig mehr Aktivmasse produziert als das thermo-mechanische Verfahren. Sie bringt jedoch deutlich mehr Cu, Al und Gehäusematerialien in die Feinfraktion ein. Diese Verunreinigungen verteilen sich zudem homogen in den Feinfraktionen unter 1000 µm. Eine nachgeschaltete Abtrennung der einzelnen Elemente mittels Siebverfahren ist daher nicht möglich [8]. Eine Möglichkeit, die Trennung von Folien- und Aktivmaterial zu verbessern, ist die Anwendung von thermo-mechanischen Verfahren:

Eine große Herausforderung bei der Trennung der Folien von der Aktivmasse stellt das organische Bindemittel dar. Hier kann das thermo-mechanische Verfahren Abhilfe leisten. Denn bei Temperaturen von über 500 °C zersetzen sich sowohl das kathodenseitige Bindemittel PVDF, als auch das anodenseitige Bindemittel (z.B. SBR), wodurch die Trennung von Aktivmasse und Folien begünstigt wird. Auf die Auswirkungen thermischer Verfahren auf das Trennverhalten der Vorbehandlungsschritte wird in Kapitel 4.4 näher eingegangen; hier wird vorerst nur ein Verfahren in direkter Verbindung mit mechanischer Zerkleinerung näher betrachtet: Vanderbruggen et al. konnten beispielsweise durch Vakuumpyrolyse bei 500 °C bis 650 °C eine Ausbeute von 51 gew.% der Schwarzmasse in der Fraktion <1 mm erzielen, wobei sich der Großteil der Masse in der Fraktion <63 µm konzentrierte. Das einstufige rein-mechanische Verfahren hingegen wies im Vergleich nur 36 gew.% auf. Die Elementanalyse zeigte, dass im Vergleich zum rein-mechanischen Verfahren jedoch deutlich mehr Al in die Feinfraktionen gelangt. Dies scheint darauf zurückzuführen, dass Fluorwasserstoff, welcher während der Pyrolyse aus dem Elektrolyten hervorgeht, das Al oxidiert und Risse hervorruft. Es wurde daher ein mechanisch-thermisches Verfahren vorgeschlagen, bei dem zuerst Pulver mit einem geringen Anteil an Al-Verunreinigungen hergestellt wird und im Anschluss ein thermisches Verfahren durchläuft, um das Bindemittel zu zersetzen. Dieses Verfahren begünstigt zudem gleichmäßigere Zersetzung des Bindemittels aufgrund der größeren Oberfläche. Nach diesem thermischen Verfahren sollte ein weiterer mechanischer Zerkleinerungsschritt folgen, um die Aktivmasse in der Feinfraktion aufzukonzentrieren. Die optische Analyse des Materials zeigte, dass es nach dem thermischen Verfahren jedoch nicht

**FEHLER! VERWENDEN SIE DIE REGISTERKARTE 'START', UM HEADING 1 DEM TEXT  
ZUZUWEISEN, DER HIER ANGEZEIGT WERDEN SOLL.**

---

zur vollständigen Delamination des Kathodenmaterials von der Al-Folie kam. Dies könnte zum einen auf unvollständige Zersetzung des PVDF zurückzuführen sein. Eine weitere Erklärung könnte sein, dass auch hier das Al wechselwirkt, indem es ggf. durch zu hohe Temperaturen seinen Schmelzpunkt von 660 °C erreicht und dadurch das Kathodenmaterial an sich bindet. Im Hinblick auf weitere nachfolgende Vorbehandlungsschritte sei zudem anzumerken, dass das thermo-mechanische Verfahren einen deutlich positiven Einfluss auf Flotation hatte, indem es die selektive Trennung von Kathoden- und Anodenmaterial förderte [8].

Eine weiteres thermo-mechanisches Verfahren, welches jedoch niedrige Temperaturen nutzt, stellt die kryogene Zerkleinerung dar: Vorteil hierbei ist, dass ähnlich wie bei nassen Verfahren die Gasentwicklung gehindert wird, ohne jedoch die vorhin genannten Nachteile bezüglich der gleichmäßigeren Verteilung von Verunreinigungen aufzuweisen [3]. Kryogene Zerkleinerung hat sich auch bei der Trennung vom Kathodenmaterial von der Al-Leiterfolie als effektiv erwiesen. Da das PVDF bei 235 K in einen gläsernen Zustand übergeht und das Al bei diesen Temperaturen gleichzeitig widerstandsfähiger wird, wird selektive Trennung der Kathodenmaterialien von der Leiterfolie ermöglicht. Bei einer 5-minütigen Niedertemperaturbehandlung und anschließender 30-sekündiger kryogener Zerkleinerung konnte die Abschälffizienz um 62,26 % gesteigert werden, wobei das erzeugte Pulver in der Fraktion <150 µm lediglich 0,88 gew.% Al aufwies [57].

Neben rein mechanischen und thermo-mechanischen Verfahren ist auch die chemisch-mechanische Zerkleinerung eine Option. Diese beruht auf der Beimischung von Chemikalien wie PVC, oder Materialien wie Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, um die Schwarzmasse empfänglicher für die hydrometallurgische Laugung und Abscheidung von z.B. Li, Co und Ni zu machen [22]. Da diese Prozesse auf eine nachfolgende hydrometallurgische Behandlung ausgelegt sind und nach der Laugung und chemischen Abscheidung bereits in ausreichender Reinheit vorliegen, kommen sie für den RecoPhos-Prozess nicht in Frage. Aus diesem Grund werden chemisch-mechanische Verfahren hier nicht näher betrachtet.

Bisher lag der Fokus auf Korngrößenverteilungen sowie der Ausbeute der Schwarzmasse. Die Zerkleinerung beeinflusst jedoch nicht nur stark die Korngrößenverteilung, sondern auch die Eigenschaften der Elektrodenmaterialien. Bei der Untersuchung der Feinfraktion von LCO-LIBs anhand Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) zeigte sich, dass sich organische Verbindungen an der Oberfläche des Materials anlagern. Diese Anlagerungen stammen von der Zersetzung des Elektrolyten während der Zerkleinerung. Da sie auch nachfolgende Trennschritte beeinflussen, bedürfen sie näherer Betrachtung und müssen ggf. durch z.B. thermische Verfahren behandelt werden [50]. Wenn keine thermische Behandlung durchgeführt wurde, können zudem die Bindemittel zu Agglomerationen der

**FEHLER! VERWENDEN SIE DIE REGISTERKARTE 'START', UM HEADING 1 DEM TEXT  
ZUZUWEISEN, DER HIER ANGEZEIGT WERDEN SOLL.**

Schwarzmassepartikel führen. Dies resultiert in größeren Korngrößen der Schwarzmasse, was sich ebenfalls auf die nachgeschalteten Trennverfahren auswirken kann. Eine Methode, die Agglomerationen zu verringern und dadurch die Produktion von feineren Pulverfraktionen zu begünstigen, ohne auf eine thermische Behandlung zurückzugreifen, wurde von Zhan et al. vorgestellt. Dabei wurde Kathodenmaterial auf 210 µm gesiebt und einem Mixer mit hohen Scherkräften beigefügt und für verschiedene Zeitintervalle zerkleinert. Während anfangs der Großteil des Kathodenmaterials der Fraktion 105 µm bis 210 µm zugehörte, fand sich nach 5 min Zerkleinerung 97,8 gew.% des Materials in den Fraktionen <74 µm wieder und nach 20 min schließlich 100 gew.% in der kleinsten Fraktion (<37 µm). Das Kathodenmaterial konnte dadurch effektiv vom Bindemittel PVDF getrennt werden, wodurch die Agglomerationen deutlich verringert werden konnten. Jedoch ist keine Information darüber vorhanden, wie sich Cu und Al im Mixer verhalten, was im Hinblick auf die Erhöhung des Trenngrades von Interesse wäre [58].

**Tabelle 2:** Übersicht der Verfahren mechanischer Zerkleinerung

Verfahren	Eigenschaften	Ergebnis	Quelle
Einstufige Zerkleinerung	Granulator, Siebung bei 0.5mm	10 gew.% in Fraktion <0.5 mm	[51]
Zweistufige Zerkleinerung	grober Schredder & feine Hammermühle, Siebung bei 0.5mm	50 gew.% in Fraktion <0.5 mm	[51]
Einstufige Zerkleinerung	Mühle	60 gew.% Ausbeute Schwarzmasse	[52]
Zweistufige Zerkleinerung	Mühle & "sanfte" Schneidmühle	75 gew.% Ausbeute Schwarzmasse, größere Massen in Fraktion <0.5 mm	[52]
Zweistufige Zerkleinerung	zwei Mühlen, unterschiedliche Drehzahlen: 1.: 100-400 U/min, 2.: 1000-1200 U/min, Siebanalyse: 0,125 mm, 0,25 mm, 0,5 mm und 1 mm	geringer Anteil Cu in Fraktion <0.125 mm: 0,4 gew.%, jedoch nur 7,75 gew.% Co; gleichmäßige Verteilung Co	[53]

**FEHLER! VERWENDEN SIE DIE REGISTERKARTE 'START', UM HEADING 1 DEM TEXT  
ZUZUWEISEN, DER HIER ANGEZEIGT WERDEN SOLL.**

Einstufige Zerkleinerung	Schneidmühle, Siebanalyse: 4750 µm, 2360 µm, 850 µm, 212 µm, 38 µm	Abscheidung bei 850 µm: 89,7 gew.% des Cu, 91,0 gew.% des Al und 56,3 gew.% des LCO	[54]
Abriebwäscher	Schneidmühle & Abriebwäscher (1000 U/min, 70 % Stoffdichte, 1:10 LIB zu Quarzsand), Siebanalyse: 4750 µm, 2360 µm, 850 µm, 212 µm, 38 µm	Fraktion <38 µm: 80 gew.% des Co, 7 gew.% des Al, 6 gew.% des Cu	[54]
Trockene Zerkleinerung	Schneid- & Prallmühlen (zweistufig), Siebung bei 0.25 mm	48,26 gew.% der Schwarzmasse in Fraktion <0.25 mm	[55]
Nasse Zerkleinerung	Prallmühlen mit Wasser, Siebung bei 0.25 mm	30,46 gew.% der Schwarzmasse in Fraktion <0,25 mm, höhere Anteile an Al, Cu und Fe	[55]
Elektrohydraulische Zerkleinerung	Siebanalyse: 1000 µm, 500 µm, 125 µm, 63 µm	56 gew.% Pulver in Fraktion <1000 µm; deutliche Anteile an Cu, Al, Gehäuse; Verunreinigungen über die Fraktionen verteilt	[8]
Thermo- mechanische Zerkleinerung	Vakuumpyrolyse, 500 °C bis 650 °C, Siebanalyse	51 gew.% der Schwarzmasse in Fraktion <1 mm (Vergleich nicht-thermisch: 36 gew.%); vorrangig <63 µm; Anteile an Al in Feinfraktion durch hohe Temperatur	[8]
Kryogene Zerkleinerung	5 min Niedertemperaturbehandlung, 30 s kryogene Zerkleinerung, Siebanalyse	gute Trennung Al-Kathode: Steigerung um 62%; nur 0.88 gew.% Al in Fraktion <150 µm	[57]



**FEHLER! VERWENDEN SIE DIE REGISTERKARTE 'START', UM HEADING 1 DEM TEXT  
ZUZUWEISEN, DER HIER ANGEZEIGT WERDEN SOLL.**

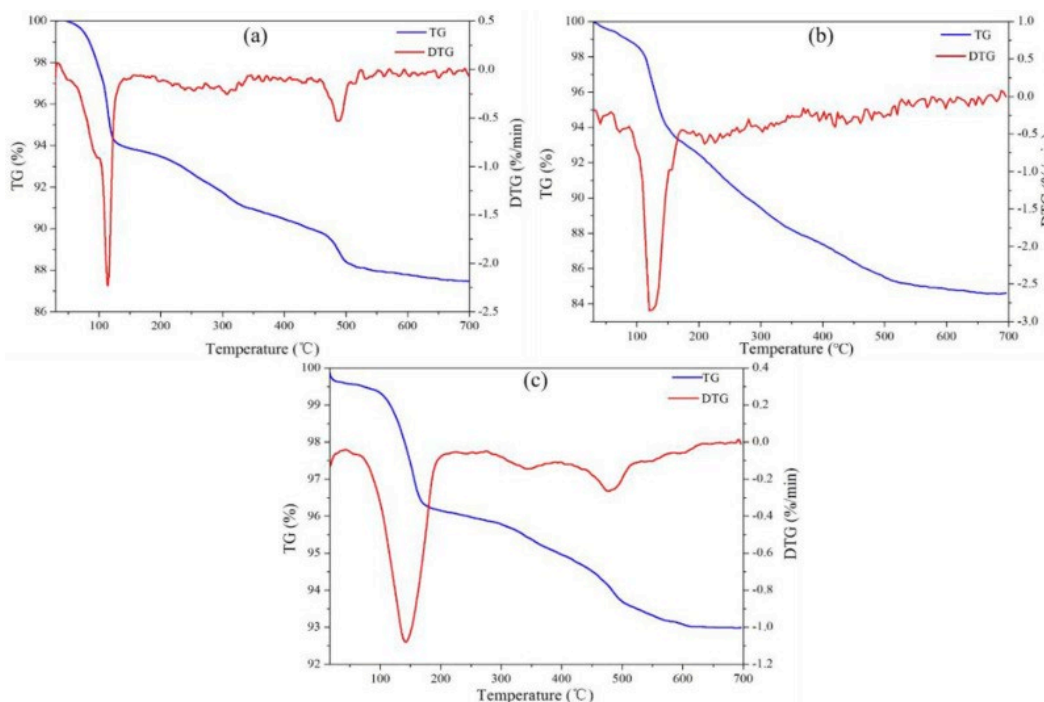
Chemisch- mechanische Zerkleinerung	Verwendung von z.B. PVC, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Erleichtert hydrometallurgische Extraktion	[22]
Deagglomeratio n	Mixer, Kathodenmaterial <210 µm, Siebanalyse: 105 µm, 74 µm, 37 µm	Anfangs Großteil es Materials in Fraktion 105 µm bis 210 µm, nach 5 min Zerkleinerung 97,8 gew.% des Materials in Fraktion < 74 µm, nach 20 min 100 gew.% in Fraktion <37 µm	[58]

Die mechanische Zerkleinerung bildet die Grundlage für die weitere Verarbeitung von Lithium-Ionen-Akkus, da sie das Material in eine für nachfolgende Prozesse geeignete Form bringt. Wie bei der thermo-mechanischen Zerkleinerung erläutert, kann thermische Vorbehandlung dabei helfen, das Potenzial der Rückgewinnung wertvoller Materialien weiter zu steigern. Im nächsten Kapitel werden die verschiedenen Methoden der thermischen Vorbehandlung näher betrachtet, die entscheidend dazu beitragen können, die Effizienz und Effektivität der Recyclingprozesse weiter zu verbessern.

#### 4.4 Thermische Vorbehandlung

Im vorangehenden Kapitel wurde bereits die Vakuumpyrolyse als thermisches Verfahren angeführt, welche die Ausbeute der Schwarzmasse steigerte. Neben der Vakuumpyrolyse stehen jedoch noch eine Reihe weiterer thermischer Vorbehandlungsverfahren für das Recycling von Lithium-Ionen-Akkus zu Verfügung. Die Pyrolyse kann beispielsweise unter verschiedenen Atmosphären, Temperaturen, Drücken und Haltezeiten durchgeführt werden sowie durch die Beimischung von Materialien oder die Anwendung von Mikrowellen unterstützt werden. Des Weiteren können reduktive-, oder auch zweistufige Verfahren angewandt werden sowie die In-Situ-Produktion von Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Bevor diese Verfahren näher beschrieben werden, gilt es jedoch die grundlegenden Prinzipien der thermischen Vorbehandlung zu betrachten.

Der Mehrwert der thermischen Vorbehandlung liegt darin, dass sie die Bindemittel, die die Kathoden- und Anodenmaterialien an den Leiterfolien befestigen, zersetzen kann. Dies begünstigt nachfolgende Prozessschritte und fördert die Trennung der Materialien [59]. Zur effektiven Anwendung dieser Verfahren ist es essenziell zu wissen, wie sich die Materialien bei verschiedenen Temperaturen verhalten. Zhang et al. führten dahingehend eine thermogravimetrische Analyse in Bezug auf die Pyrolyseeigenschaften von LCO-Kathoden und Graphit-Anoden unter einer Stickstoff-Atmosphäre durch. Dabei betrachteten sie Temperaturen im Rahmen von 20 °C bis 700 °C bei einer Heizrate von 10 °C/min. **Abbildung 9** illustriert die Ergebnisse dieser Analyse: Sie zeigt den Anteil des Gewichts (in Blau) sowie die Änderung des Gewichts über den Temperaturrahmen einer Graphit-Anode mit PVDF-Bindemittel, einer LCO-Kathode mit PVDF sowie einer weiteren Anode mit SBR als Bindemittel.



**Abbildung 9:** Thermogravimetrische Analyseergebnisse von a) Graphit mit PVDF-Bindemittel b) Graphit mit SBR-Bindemittel c) LCO mit PVDF-Bindemittel [27]

Dabei ist ersichtlich, dass es zwischen 30 °C bis 150 °C zu einer ersten deutlichen Gewichtsabnahme kommt. In diesem Temperaturbereich verdampft der Elektrolyt. Diese Verdampfung ist insbesondere in Bezug auf die Abscheidung des im Elektrolyten  $\text{LiPF}_6$  enthaltenen P interessant, da dies eine der wenigen Möglichkeiten ist, den Anteil an P während der Vorbehandlung zu verringern. Dieser Anteil an P beschränkt sich nicht nur auf LFP-LIBs, sondern findet in den meisten LIB-Zellen Anwendung. Eine weitere Gewichtsabnahme findet bei 450 °C bis 550 °C statt: In diesem Temperaturbereich zersetzen sich beide organischen

---

Bindemittel PVDF und SBR. Aus der thermogravimetrischen Analyse wurde hier 500 °C als optimale Pyrolysetemperatur für den weiteren Versuch bestimmt. Bei dieser Temperatur befanden sich ca. 3,95 gew.% organische Bindemittel im Graphit sowie 2,72 gew.% PVDF im Kathodenmaterial. Weitere Ergebnisse dieser Studie waren, dass die thermische Vorbehandlung in feineren Korngrößen, gleichmäßigeren Strukturen sowie einer deutlichen Verbesserung der Flotationseigenschaften führten [60]. Aus Basis dieses Wissens über das thermische Verhalten der LIB-Komponenten können Vorbehandlungsschritte zur Anwendung für das LIB-Recycling erstellt werden. Im Folgenden werden mehrere unterschiedliche Verfahren betrachtet und die wichtigsten Informationen in

**Tabelle 3** zusammengefasst.

Als erstes Verfahren sei die Vakuumpyrolyse näher beschrieben: Sun and Qui betrachteten das Verhalten von LCO-LIBs, welche mechanische Vorbehandlung durchlaufen hatten, anhand von Vakuumpyrolyse im Bereich von 450 °C bis 700 °C. Dabei konnten sie 100 % Freisetzung des Kathodenmaterials erreichen, wobei sich eine Temperatur von 600 °C, eine Dauer von 30 min und ein Gasdruck von 1 kPa als optimale Parameter herausstellten. Es stellte sich heraus, dass die Freisetzung ab 500 °C zunahm, Temperaturen über 600 °C jedoch ungeeignet sind. Wie bereits in Kapitel 4.3 erwähnt, führen zu hohe Temperaturen dazu, dass das Al versprödet, in das Pulver übergeht und somit die Abtrennung erschwert. Als Vergleich zur Vakuumpyrolyse wurde die Pyrolyse bei atmosphärischem Druck und 600 °C durchgeführt. Hierbei wurde das PVDF-Bindemittel ebenfalls zersetzt und die Freisetzung des LCO-Kathodenmaterials begünstigt, jedoch oxidierte die Elektrode und wurde dadurch brüchig. Dies unterstreicht die Notwendigkeit des Vakuums [61]. In einer weiteren Studie zur Pyrolyse analysierten Zheng et al. LFP-LIBs: Sie erhielten dabei ähnliche Ergebnisse bezüglich der optimalen Temperatur, wobei ihre Versuche allerdings unter einer Sauerstoff-Atmosphäre stattfanden. Bei 600 °C und einer Haltezeit von 1 h zersetzte sich das PVDF vollständig. Zudem konnte beobachtet werden, dass sich die Oxidationsstufe des Fe von  $\text{Fe}^{2+}$  zu  $\text{Fe}^3$  verschob. Dies begünstigte die nachfolgende hydrometallurgische Fällung von  $\text{FePO}_4$  [62].

Zhang et al. untersuchten eine weitere Variation der Pyrolyse. Sie betrachteten sowohl Kathoden- als auch Anodenmaterial von Handy-Akkus bei 500 °C für 10 min unter einer Stickstoff-Atmosphäre. Dieses Material analysierten sie dann genauer in Bezug auf die Ausbeute sowie auf die Auswirkung auf die Korngröße. Im Vergleich zu einer einstufigen mechanischen Zerkleinerung konnte hier nach der Pyrolyse und anschließender Zerkleinerung die Ausbeute des Kathodenmaterials von 82,88 gew.% auf 99,78 gew.% und im Fall des Anodenmaterials von 88,08 gew.% auf 99,60 gew.% gesteigert werden. Zudem bedarf das pyrolysierte Material einer kürzeren Zerkleinerungsdauer. Hinsichtlich der

**FEHLER! VERWENDEN SIE DIE REGISTERKARTE 'START', UM HEADING 1 DEM TEXT  
ZUZUWEISEN, DER HIER ANGEZEIGT WERDEN SOLL.**

Korngrößenverteilung zeigte sich, dass sich die mittlere Korngröße des pyrolysierten Materials deutlich hin zu kleineren Korngrößen verschiebt. Während der Massenanteil der Fraktion <200 µm des Anoden- bzw. Kathodenmaterials ohne Pyrolyse 60,27 gew.% bzw. 70,60 gew.% betrug, erhöhte sich dieser Anteil nach der Pyrolyse auf 69,41 gew.% bzw. 90,49 gew.%. Nach sekundärer Siebanalyse der Fraktion <200 µm stellte man fest, dass 78,91 gew.% bzw. 82,49 gew.% des Materials dieser Fraktion in einer Korngröße <45 µm vorliegen, während der Anteil des Materials beim Versuch ohne Pyrolyse nur 44,89 gew.% bzw. 42,24 gew.% ausmachte. Die geringere Korngröße dieses Materials kann die Effektivität nachfolgender hydrometallurgischer Prozesse erhöhen, da die Partikel nach der Zersetzung der Bindemittel besser voneinander getrennt sind [63]. Ebendiese Trennung und die kleinere Korngröße könnten sich auch positiv auf eine nachfolgende Siebanalyse auswirken und den Trenngrad erhöhen. Darüber ist anhand dieser Studie jedoch keine Aussage zu treffen, da keine Elementanalyse der Fraktionen vorgenommen wurde. Diese Thematik der Siebung wird in Kapitel 4.5 genauer aufgegriffen.

Klassische thermische Vorbehandlungen haben sowohl hohe benötigte Temperaturen als auch die Freisetzung von korrosivem Fluorwasserstoff als Nachteile. Dem kann Verwendung von Kalziumoxid während der Pyrolyse Abhilfe schaffen. Anstatt bei ca. 500 °C zersetzt sich das PVDF bereits bei 300 °C und einer Haltezeit von 10 min, wodurch die Entstehung von HF unterbunden werden kann. Dadurch können sowohl klare wirtschaftliche als auch ökologische Vorteile realisiert werden. Mit optimierten Parametern konnten hierbei 97,1 gew.% Kathodenmaterial Ausbeute erzielt werden [64]. Ein weniger signifikanter, aber ähnlicher Effekt konnte erzielt werden, indem die Kathode mit Dimethylformamid (DMF) erhitzt wurde: Hiermit konnte die notwendige Temperatur auf 450 °C gesenkt werden, und die Ausbeute nach 2 h betrug 98,93 gew.% [65].

Eine weitere Möglichkeit stellt die mikrowellenunterstützte Pyrolyse dar. Diese benötigt zum einen nur niedrigere Temperaturen von ca. 360 °C im optimalen Fall und ist mit einer Heizrate von 3,5 °C/s zudem 20-mal schneller als konventionelle thermische Verfahren. Aufgrund von punktuellen Temperaturspitzen und Funken kann es jedoch zum Schmelzen der Al-Folie kommen, was die nachfolgende Abtrennung erschwert [66].

Nicht nur Pyrolyseverfahren finden im LIB-Recycling Anwendung. Yang et al. untersuchten beispielsweise die reduktive thermische Vorbehandlung näher. Hierbei wurden NMC-Kathodenstücke unter Luftausschluss in einem Rohrofen in einer Stickstoffatmosphäre erhitzt und mittels thermogravimetrischer Massenspektroskopie (TG-MS) analysiert. Als optimale Bedingungen bei diesem Verfahren stellten sich eine Temperatur von 600 °C und eine Haltezeit von 15 min heraus, wobei vollständige Trennung der Aktivmasse von den Leiterfolien

**FEHLER! VERWENDEN SIE DIE REGISTERKARTE 'START', UM HEADING 1 DEM TEXT  
ZUZUWEISEN, DER HIER ANGEZEIGT WERDEN SOLL.**

---

realisiert wurde. Die Analyse zeigte eine Gewichtsabnahme bei 500 °C aufgrund der Zersetzung des PVDF sowie eine weitere Abnahme des Gewichts zwischen 500 °C und 650 °C, einhergehend mit einer Spitze an CO<sub>2</sub>-Produktion bei 550 °C. Dies ist laut den Autoren auf eine Redox-Reaktion zwischen dem Kathodenmaterial und dem Acetylenruß zurückzuführen, wodurch die Metalle Ni, Co und Mn teilweise reduziert werden. Hierbei ändert sich ebenso die ursprüngliche Molekülstruktur des Kathodenmaterials. Die Reduktion wirkt sich des Weiteren positiv auf die Laugung des Materials aus [67]. Mögliche Implikationen der reduzierten Metalle für die magnetische Abscheidung werden zudem in Kapitel 4.8 betrachtet.

Während die bisher genannten Verfahren vorrangig die Zersetzung des Bindemittels zum Ziel hatten, analysierten Xiao et al. die In-situ-Produktion von Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> aus gemischtem LMO-, LCO- und NMC-Kathodenmaterial. Bei einer Temperatur von 700 °C, Vakuum und einer Haltezeit von 30 min kam es zum Zerfall der Oxidstruktur. Durch die Freisetzung des Li aus der Kristallstruktur als Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> konnte 81,9 gew.% des Li gewonnen werden [68]. Dieselbe Forschungsgruppe befasste sich näher mit LMO-Kathodenmaterial: Nach einer thermischen Behandlung bei 800 °C für 45 min konnte hierbei neben dem Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Mn in Form von Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> gewonnen werden [69]. Zwar könnte das Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> im RecoPhos-Prozess verarbeitet werden, da es nach dem beschriebenen Verfahren jedoch sehr rein vorliegt, scheint eine weitere pyrometallurgische Behandlung nach diesem Verfahren überflüssig.

Alternativ zu den bisher genannten einstufigen Verfahren, die ggf. eine weitere Behandlung des Kohlenstoffanteils benötigen, ist es auch möglich, ebendiesen durch zweistufige Verfahren zu eliminieren. Im ersten Schritt bei 450 °C bis 500 °C erfolgt dabei die Zersetzung der Bindemittel und die Trennung der Aktivmasse von den Folien mittels eines Vibrationssiebs. Auf diesen folgt ein sekundärer Schritt bei 700 °C bis 900 °C, welcher sowohl verbleibende organische Reste als auch den Kohlenstoffanteil eliminiert [59].

**FEHLER! VERWENDEN SIE DIE REGISTERKARTE 'START', UM HEADING 1 DEM TEXT ZUZUWEISEN, DER HIER ANGEZEIGT WERDEN SOLL.**

**Tabelle 3:** Übersicht der Verfahren thermischer Vorbehandlung

Verfahren	Material	Eigenschaften	Ergebnis	Quelle
Vakuum- pyrolyse	LCO-LIBs	Variation von Temperatur (450 °C bis 700 °C), Haltezeit, und Gasdruck	100 % Freisetzung des Kathodenmaterials; optimale Parameter: 600 °C, 30 min, 1 kPa; Versprödung von Al bei >600 °C	[61]
Pyrolyse	LCO-LIBs	600 °C; atmosphärischer Druck	gute Freisetzung des Kathodenmaterials, jedoch brüchige Al-Folie durch Oxidation	[61]
Pyrolyse	LFP-LIBs	Temperaturvariation von 450 °C bis 650 °C; Sauerstoffatmosphäre	Optimale Parameter: 600 °C, 1 h Haltezeit; Oxidation von Fe <sup>2+</sup> zu Fe <sup>3+</sup>	[62]
Pyrolyse	Anoden- & Kathodenmaterial gemischter LIBs	500 °C; 10 min Haltezeit; Siebanalyse; Vergleich mit rein mechanischer Zerkleinerung	Steigerung Ausbeute Kathode: von 82,88 gew.% auf 99,78 gew.% ; Steigerung Ausbeute Anode: von 88,08 gew.% auf 99,60 gew.%; Steigerung Anteil Kathode in Fraktion <200 µm von 70,6 gew.% auf 90,5 gew.%; Steigerung Anteil Anode in Fraktion <200 µm von 60,3 gew.% auf 69,4 gew.%; 79 gew.% des Anoden- bzw. 83 gew.% des Kathodenmaterials der Fraktion <200 µm kleiner als 45 µm	[63]
Pyrolyse mit Zusatzstoffen	Gemischte LIBs	Beimischung von CaO; 300 °C; 10 min Haltezeit	Verringerung d. benötigten Temperatur von 500 °C auf 300 °C; Unterbindung der HF-Produktion; 97 gew.% Ausbeute Kathodenmaterial	[64]
Pyrolyse mit Zusatzstoffen	Gemischte LIBs	Beimischung von DMF; 450 °C; 2 h Haltezeit	Verringerung d. benötigten Temperatur von 500 °C auf 450 °C; 98,9 gew.% Ausbeute Kathodenmaterial	[65]
Mikrowellen-unterstützte Pyrolyse	Gemischte LIBs	Mikrowellenunterstützt; 360 °C	Verringerung d. benötigten Temperatur von 500 °C auf 360 °C; hohe Heizrate (3,5 °C/s); Schmelzen von Al durch punktuelle Temperaturspitzen	[66]

**FEHLER! VERWENDEN SIE DIE REGISTERKARTE 'START', UM HEADING 1 DEM TEXT ZUZUWEISEN, DER HIER ANGEZEIGT WERDEN SOLL.**

Reduktives Verfahren	NMC-LIBs	Stickstoffatmosphäre; TG-MS	Optimale Parameter: 600 °C, 15 min Haltezeit; Reduktion von Ni, Co und Mn; positiver Effekt auf hydrom. Laugung	[67]
In-Situ-Produktion von Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	LMO-, LCO- und NMC-Kathoden	700 °C; 30 min Haltezeit; Vakuum	Zerfall der Oxidstruktur; Gewinnung 82 gew.% des Li als Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	[68]
In-Situ-Produktion von Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	LMO-Kathoden	800 °C; 45 min Haltezeit; Vakuum	Abscheidung von sowohl Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> als auch Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	[69]
Zweistufiges Verfahren	Gemischte LIBs	1. Stufe: 450 °C bis 500 °C; 2. Stufe: 700 °C bis 900 °C	1. Stufe: Zersetzung des Bindemittels & Trennung Aktivmasse von Folien; 2. Stufe: Elimination des C-Anteils & organischer Reste	[59]

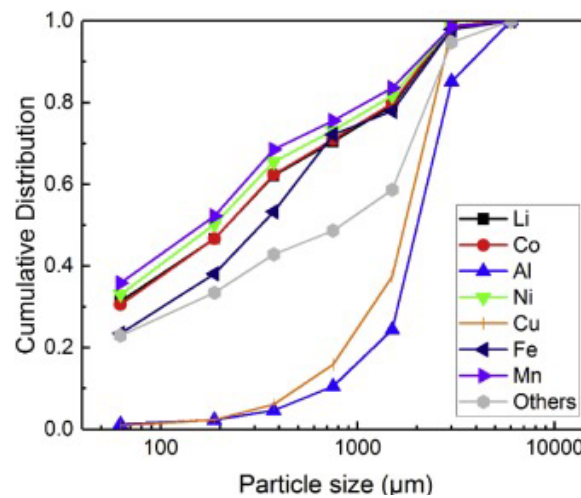
Die bisher beschriebenen Vorbehandlungsschritte erläutern zusammenfassend die Demontage von LIBs, um das Ausgangsmaterial zu erhalten sowie Möglichkeiten zur Verminderung von Gefahrenquellen durch Entladung. Die nachfolgende Zerkleinerung und thermische Behandlung zielen darauf ab, die Ausbeute der Schwarzmasse zu optimieren und können die Eigenschaften des Materials beeinflussen. Die Vorbehandlungen der nachfolgenden Kapitel haben hingegen einen anderen, ebenso zentralen Zweck im LIB-Recycling: Die Abscheidung einzelner Materialien. Als erste Vorbehandlung dieser Gruppe wird im nächsten Kapitel auf die Trennung anhand unterschiedlicher Partikelgrößen eingegangen.

## **4.5 Siebverfahren**

Nach der mechanischen Zerkleinerung und gegebenenfalls thermischen Vorbehandlung ist es entscheidend, die verschiedenen Materialfraktionen effizient zu trennen, um eine gezielte Rückgewinnung der wertvollen Komponenten zu ermöglichen. Siebverfahren spielen hierbei eine zentrale Rolle, da sie es ermöglichen, Partikel unterschiedlicher Größe zu separieren. Im Folgenden wird aufgezeigt, wie diese Verfahren zur Verbesserung der Schwarzmasseausbeute und Reinheit beitragen, wie sich vorangehende Schritte auf Siebverfahren auswirken. Zusätzlich werden zu Beginn die Grundlagen von Siebverfahren im LIB-Recycling erläutert.

In dieser Arbeit werden Siebverfahren zum einen hinsichtlich der Ausbeute an Schwarzmassenpulver untersucht, sowie ein besonderes Augenmerk auf die Abtrennung von Verunreinigungen wie Al und Cu gelegt. Die Abtrennung dieser Verunreinigungen ist insbesondere relevant, um beispielsweise die Anforderungen von Stahlwerken an die Legierung im Sinne eines Open-Loop-Recyclingprozesses zu erfüllen. Die Trennung von Gehäuse, Separator und Leiterfolien von der Aktivmasse basiert auf deren unterschiedlichen Materialeigenschaften. Im Gegensatz zu den spröden Eigenschaften der Aktivmasse weisen Al und Cu duktilen Verhalten und höhere Zugfestigkeit auf, wodurch sie nach vorangehender Zerkleinerung in größeren Partikelgrößen vorliegen als die Aktivmasse [8]. Eine scharfe Trennlinie bzw. eine effektive Siebgröße zu finden stellt jedoch eine Herausforderung dar: Wie in **Abbildung 10** ersichtlich, geht die Senkung der Verunreinigungen anhand Siebverfahren ggf. mit einer deutlichen Mit-Abscheidung der Kathodenmaterialien einher. Es muss daher zwischen Reinheit und Ausbeute der Kathodenmaterialien abgewogen werden [26,70].





**Abbildung 10:** Elementspezifische kumulative Korngrößenverteilung gemischter LIBs

Die Eigenschaften des LIB-Materials hinsichtlich der Partikelgröße sind jedoch zusätzlich stark von den vorangehenden Vorbehandlungsschritten abhängig. Shin et al. untersuchten LCO-LIBs nach einer einstufigen mechanischen Zerkleinerung durch eine Mühle auf ihre Korngrößenverteilung mittels 850 µm, 200 µm und 106 µm Siebstufen. Die Fraktion >850 µm enthielt vorrangig Plastik-Verpackungsmaterial, Stahl-Gehäuse, Separatormaterial sowie Al- und Cu-Folien. Die Fraktionen <850 µm wurden näher auf die enthaltenen Elemente analysiert; die Ergebnisse sind in **Tabelle 4** ersichtlich:

**Tabelle 4:** Elementanalyse der Fraktionen nach Shin et al. in gew.% [28]

Partikelgröße	Co	Li	Fe	Al	Cu	Ni	Rest
<106 µm	23,16	2,33	5,54	0,14	0,23	0,89	67,71
106 µm bis 199 µm	22,70	2,34	6,15	0,23	0,29	0,78	67,51
200 µm bis 850 µm	28,32	2,67	6,45	0,45	0,83	0,82	60,46

Hier konnten Anteile von Co zwischen 22,7 gew.% und 28,32 gew.% bei Verunreinigungen durch Al und Cu von 0,14 gew.% bis 0,45 gew.% bzw. 0,23 gew.% bis 0,83 gew.% erreicht werden, mit noch geringeren Verunreinigungen in den Fraktionen <200 µm. Dies ist in Bezug auf die Weiterverwendung der Legierung im Stahlwerk ein gutes Ergebnis, jedoch hält es den Grenzwert vor dem InduRed-Schritt noch nicht ein. Zusätzlich ist anzumerken, dass hier keine Information über die gesamte Ausbeute des Schwarzmasspulvers, oder die Massenanteile der verschiedenen Fraktionen und somit die Effektivität der Prozessschritte vorhanden ist [28]. Eine weitere Studie zur einstufigen Zerkleinerung lieferte ähnliche Ergebnisse: Granata et al. betrachteten in ihren Untersuchungen gemischte LIBs nach einer mechanischen

**FEHLER! VERWENDEN SIE DIE REGISTERKARTE 'START', UM HEADING 1 DEM TEXT  
ZUZUWEISEN, DER HIER ANGEZEIGT WERDEN SOLL.**

Zerkleinerung anhand 2 mm, 1 mm, 0,5 mm, 0,25 mm, 0,2 mm und 0,125 mm Sieben. Dabei stellte sich heraus, dass die Kathodenmaterialien vorrangig in den Fraktionen <1 mm vorzufinden waren (81 gew.% des Co, 88 gew.% des Mn, 62 gew.% des Ni sowie 82 gew.% des Li), während sich nur 33 gew.% des Al und 21 gew.% des Cu in diesen Fraktionen wiederfanden. Trennt man das Material bei 0,5 mm wäre es möglich, diese Wiederfindungsraten von Al und Cu auf 25 gew.% bzw. 14 gew.% zu verringern, ohne signifikant mehr Kathodenmaterial abzuscheiden. Hier sind jedoch nur die Wiederfindungsraten und nicht die Massenanteile der Elemente in den Fraktionen angeführt [71].

Eine weitere Möglichkeit der mechanischen Zerkleinerung stellen zweistufige Verfahren dar. Dahingehend untersuchten Zhang et al. sehr detailliert die Korngrößenverteilungen und die Verteilung der Elemente nach einer zweistufigen Zerkleinerung durch einen Schredder und eine Prallmühle. Die Ergebnisse der Elementanalyse der Fraktionen sind in **Tabelle 5** ersichtlich.

**Tabelle 5:** RFA-Elementanalyse der gesamten Schwarzmasse vor der Siebanalyse sowie der Fraktionen nach der Siebanalyse nach Zhang et al. in gew.% [72]

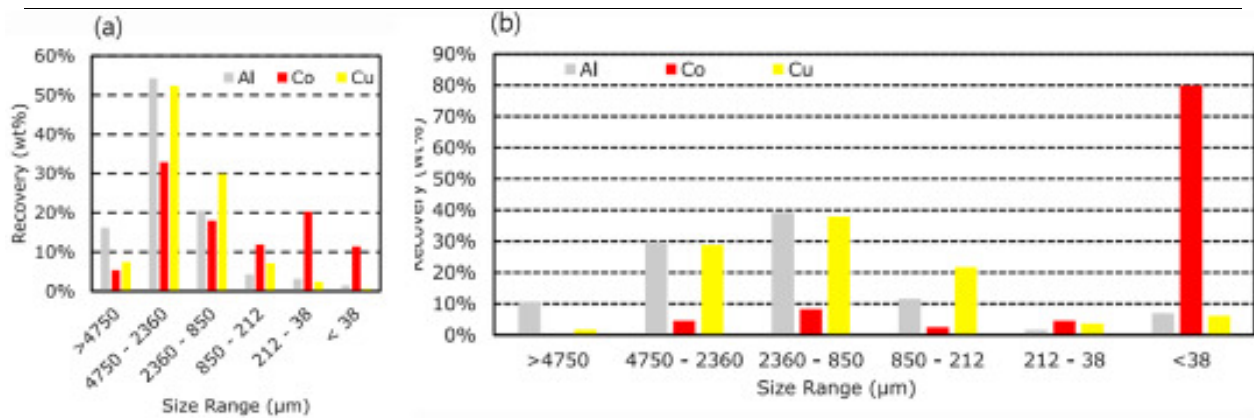
Fraktion in mm	C	O	Cu	Co	Al	F	Mn	Si	P	Fe
Schwarzmasse gesamt	29,946	17,414	7,167	17,619	21,597	2,677	1,679	0,432	0,488	0,197
>2	28,079	5,564	0,962	1,265	59,550	1,203	0,742	0,691	0,254	0,329
2 bis 1	24,509	7,600	30,550	3,624	29,800	0,600	0,345	0,673	0,365	0,263
1 bis 0,5	11,102	9,800	48,300	3,891	22,300	1,400	0,372	1,010	0,413	0,308
0,5 bis 0,25	14,939	14,000	50,200	5,364	10,800	2,100	0,596	0,587	0,498	0,298
0,25 bis 0,1	33,526	25,900	1,420	29,880	2,440	3,950	1,674	0,188	0,542	0,102
0,1 bis 0,075	32,403	26,000	0,614	32,630	2,040	3,540	1,644	0,152	0,579	0,088
0,075 bis 0,045	34,204	25,800	0,611	29,420	2,400	4,100	2,138	0,198	0,676	0,100
<0,045	36,528	24,400	0,601	26,860	2,000	3,600	4,572	0,279	0,645	0,136

Es zeigt sich hierbei, dass das Kathodenmaterial in den Fraktionen kleinerer Partikelgröße aufkonzentriert wird. Es kommt jedoch trotz ähnlicher analysierter Feinfraktionen im Vergleich zu [28] zu mehr Verunreinigungen, was auf die zweistufige Zerkleinerung zurückzuführen sein könnte. Es bedarf daher einer genauen Abstimmung zwischen der größeren Pulverausbeute

durch zweistufige Zerkleinerung und der Einbringung von Verunreinigungen. Kombiniert man die Elementanalyse mit der Massenverteilung der unterschiedlichen Fraktionen, ergeben sich Wiederfindungsraten in den Fraktionen  $>0,25$  mm von 94,14 gew.% Al sowie 95,16 gew.% Cu, während sich 94,39 gew.% des Co in der Fraktion  $<0,25$  mm wiederfanden [72]. Diekmann et al. konnten des Weiteren mithilfe eines zweistufigen Zerkleinerungsprozesses die Schwarzmasse-Ausbeute in der Fraktion  $<500$   $\mu\text{m}$  von 60 gew.% auf 75 gew.% erhöhen, während der Anteil von Cu und Al lediglich von 1,7 gew.% auf 1,8 gew.% bzw. von 0,5 gew.% auf 0,6 gew.% anstieg [52].

In Kapitel 4.3 wurden bereits neben ein- und zweistufigen Verfahren auch nasse und trockene mechanische Zerkleinerungsverfahren verglichen. Dabei zeigte sich, dass es bei trockenen Verfahren zu einer größeren Schwarzmasseausbeute in den Fraktionen  $<0,25$  mm kam und weniger Verunreinigungen in die Feinfraktionen eingebracht wurden. Bei nassen Verfahren spiegelt sich das schlechtere Trennverhalten auch in der Elementanalyse der analysierten Fraktionen unter 250  $\mu\text{m}$  wieder: Die Feinfraktion dieses Verfahrens wies Anteile an Co zwischen 20,8 gew.% und 30,1 gew.% auf und das Kathodenmaterial (vorrangig LCO) scheint sich auch auf die Fraktionen  $>250$   $\mu\text{m}$  verteilt zu haben. Die genannten Feinfraktionen des trockenen Verfahrens wiesen hingegen Anteile zwischen 42,2 gew.% und 47,6 gew.% Co auf und es wurde somit deutlich mehr Co in den Feinfraktionen aufkonzentriert. Zudem wies das trockene Verfahren deutlich geringere Anteile an Cu, Al und Fe in den Feinfraktionen auf als das nasse Verfahren, und somit ein besseres Trennverhalten. Die Massenanteile der Verunreinigungen können der zusammenfassenden **Tabelle 6** am Ende des Kapitels entnommen werden. Eine Elementanalyse der Fraktionen  $>250$   $\mu\text{m}$  ist nicht vorhanden. Aufgrund des schärferen Trenngrades zwischen Grob- und Feinpartikeln, dem größeren Anteil an Pulver und des besseren Trennverhaltens zwischen Aktivmasse und Leiterfolien ist das trockene Verfahren dem nassen Verfahren vorzuziehen [55].

Die Verwendung eines Abriebwäschers hat sich im Kapitel zur mechanischen Zerkleinerung bereits als effektiv herausgestellt, um Kathodenmaterial von LCO-LIBs in der Feinstfraktion zu konzentrieren. Nach dem Verfahren fanden sich 80 gew.% des Co in der Fraktion  $<38$   $\mu\text{m}$  wieder, während sich nur 7 gew.% des Al und 6,1 gew.% des Cu in derselben Fraktion wiederfanden. Somit wird, wie **Abbildung 11** ersichtlich, im Vergleich zum konventionellen Zerkleinerungsverfahren eine deutlich selektivere Trennung ermöglicht [54].



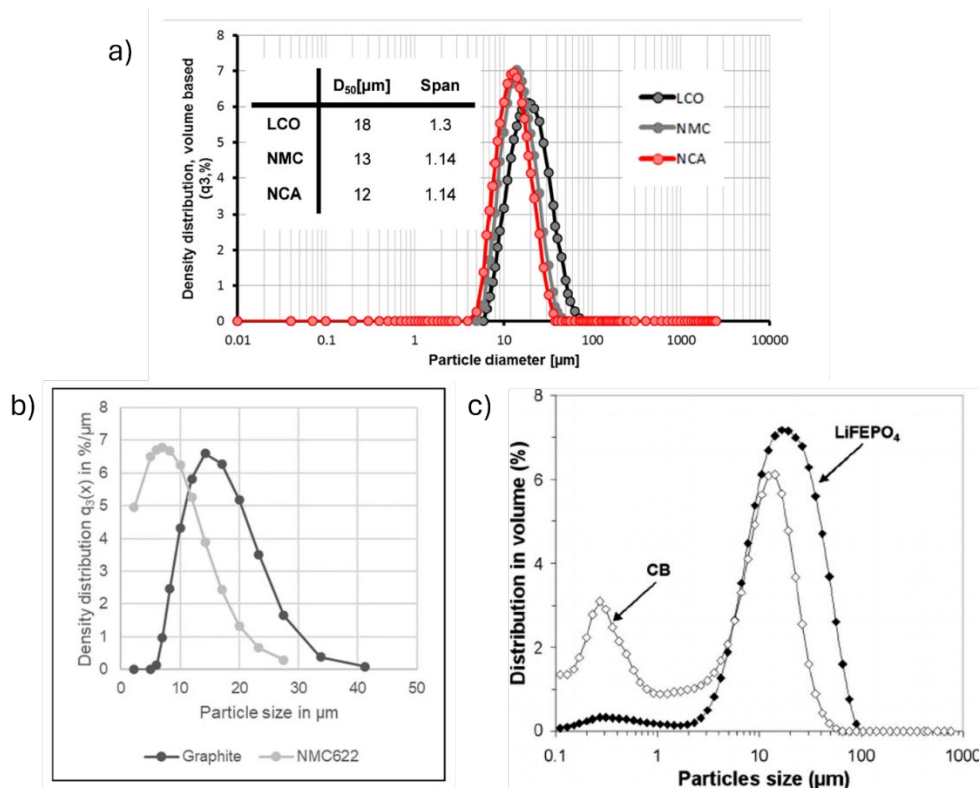
**Abbildung 11:** Vergleich der Wiederfindungsraten von Al, Co und Cu in den untersuchten Fraktionen zwischen a) konventioneller Zerkleinerung und b) Abriebwäsche [54]

Neben den erwähnten Verfahren der mechanischen Zerkleinerung wirkt sich auch die thermische Vorbehandlung auf Siebverfahren aus. Im vorangehenden Kapitel wurde bereits festgestellt, dass thermische Verfahren durch die Zersetzung des Bindemittels die Ausbeute des Kathodenpulvers deutlich steigern können [63]. Vanderbruggen et al. verglichen dahingehend Schwarzmassen einer rein-mechanischen, einer thermo-mechanischen und einer elektromechanischen Vorbehandlung. Auch hier bestätigte sich der Trend hin zu größerer Schwarzmasseausbeute durch die thermo-mechanische Vorbehandlung (Pyrolyse bei 500 °C bis 650 °C). Die Elementanalyse der Fraktionen (Siebgrößen 1000 µm, 500 µm, 125 µm, 63 µm) zeigte, dass kaum Cu in den Fraktionen <1000 µm vorhanden war, jedoch erhebliche Anteile an Al. Dies könnte auf die hohe Pyrolysetemperatur zurückzuführen sein, wodurch es zu Korrosion und zur Schmelze des Al gekommen sein kann. Die Elementanalyse spiegelt dies wider, indem in der kleinsten Fraktion (<63 µm) vorrangig Graphit und wenig Kathodenmaterial vorzufinden war, jedoch in jenen Fraktionen, in welchen mehr Kathodenmaterial vorzufinden war, auch mehr Al vorzufinden war. Daher lag nach der thermischen Vorbehandlung keine Selektivität zwischen Al und dem Kathodenmaterial vor [8]. Abhilfe zur Aluminiumproblematik könnte hierbei eine niedrigere Pyrolysetemperatur, oder die Verwendung von z.B. CaO zur Senkung der notwendigen Temperatur zur Zersetzung des Bindemittels liefern. Dadurch könnten sowohl ein größerer Anteil der Feinfraktion, als auch selektivere Trennung der Aktivmaterialien von Verunreinigungen ermöglicht werden [64]. Das elektromechanische Verfahren der Studie von Vanderbruggen et al. wies eine ähnliche Ausbeute der Schwarzmasse auf, jedoch bringt es neben Al auch signifikante Anteile an Cu ein. Diese Verunreinigungen waren zudem gleichmäßig über die Fraktionen verteilt und sind somit nicht über die Größe selektiv separierbar [8].

Es unterscheiden sich jedoch nicht nur, wie bisher beschrieben, die Partikelgrößen der Kathodenmaterialien von Materialien wie Cu- und Al-Leiterfolien. Die Kathodenmaterialien

**FEHLER! VERWENDEN SIE DIE REGISTERKARTE 'START', UM HEADING 1 DEM TEXT ZUZUWEISEN, DER HIER ANGEZEIGT WERDEN SOLL.**

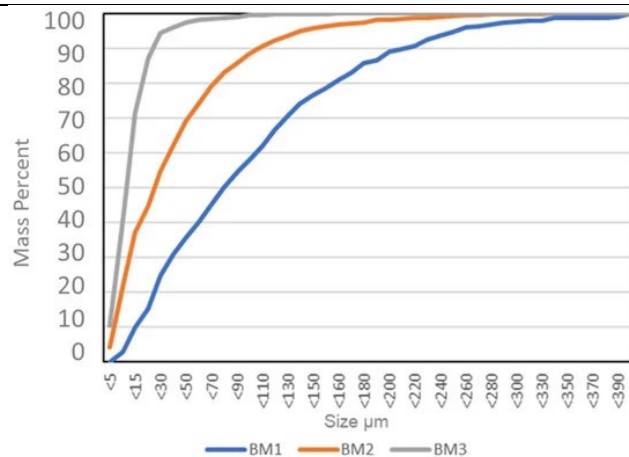
weisen auch untereinander geringfügig unterschiedliche Korngrößenverteilungen auf, wie in **Abbildung 12** ersichtlich. Die durchschnittlichen Korngrößen der verschiedenen Reinkathodenmaterialien befinden sich im Rahmen von 7  $\mu\text{m}$  (NMC622) bis 20  $\mu\text{m}$  (LFP), während Graphit eine durchschnittliche Korngröße von 14  $\mu\text{m}$  aufwies. Die Unterschiede der durchschnittlichen Korngrößen der Reinkathodenmaterialien sind somit marginal [73–75].



**Abbildung 12:** Korngrößenverteilungen von a) LCO, NMC und NCA [75] b) NMC622 und Graphit [73] und c) LFP und Ruß (CB „carbon black“) [74]

Mischungen verschiedener Schwarzklassen hingegen können jedoch unterschiedliche Verteilungen aufweisen, wie in **Abbildung 13** ersichtlich. Dies könnte einerseits auf unterschiedliche Strukturen der Kathodenmaterialien zurückzuführen sein, oder auch auf unterschiedliche Anteile an Graphit und Verunreinigungen. Dies sollte bei der Abtrennung von Verunreinigungen aus gemischten LIB-Reststoffströmen näher betrachtet werden und könnte eine Möglichkeit sein, unterschiedliche Schwarzklassenmaterialien voneinander zu trennen [26].

**FEHLER! VERWENDEN SIE DIE REGISTERKARTE 'START', UM HEADING 1 DEM TEXT ZUZUWEISEN, DER HIER ANGEZEIGT WERDEN SOLL.**



**Abbildung 13:** Korngrößenverteilungen unterschiedlicher Schwarzmassen-Mischungen (BM1: LCO & NMC532, BM2: NMC532 & NMC622 & NMC811, BM3: NMC532) [26]

**Tabelle 6:** Übersicht der Siebverfahren

Verfahren	Eigenschaften	Ergebnis	Quelle
Einstufige mechanische Zerkleinerung	Mühle; Siebe: 850 µm, 200 µm und 106 µm; LCO-LIBs	>850 µm: Separatormaterial, Al- und Cu-Folien; <850 µm 22,7 gew.% bis 28,3 gew.% Co, geringe Verunreinigungen: 0,14 gew.% bis 0,45 gew.% Al, 0,23 gew.% bis 0,83 gew.% Cu; noch geringere Verunreinigungen in Fraktion <200 µm	[28]
Einstufige mechanische Zerkleinerung	Siebe: 2 mm, 1 mm, 0,5 mm, 0,25 mm, 0,2 mm, 0,125 mm; gemischte LIBs	Kathodenmaterialien vorrangig in den Fraktionen <1 mm: 81 gew.% des Co, 88 gew.% des Mn, 62 gew.% des Ni, 82 gew.% des Li; Wiederfindungsraten Verunreinigungen: 33 gew.% des Al und 21 gew.% des Cu in Fraktion <1 mm; 25 gew.% des Al und 14 gew.% des Cu in Fraktion <0,5 mm	[71]
Zweistufige mechanische Zerkleinerung	Schredder & Prallmühle; Siebe: 2 mm, 1 mm, 0,5 mm, 0,25 mm, 0,1 mm, 0,075 mm, 0,045 mm; gemischte LIBs	genaue Elementanalyse d. Fraktionen (siehe Fließtext); höhere Pulverausbeute im Vergleich zu einstufigem Prozess, jedoch auch mehr Verunreinigungen; Wiederfindungsraten des Al/Cu >0,25 mm: 94 gew.% bzw. 95 gew.%; Wiederfindungsrate Co <0,25 mm: 94 gew.%	[72]

**FEHLER! VERWENDEN SIE DIE REGISTERKARTE 'START', UM HEADING 1 DEM TEXT  
ZUZUWEISEN, DER HIER ANGEZEIGT WERDEN SOLL.**

Zweistufige mechanische Zerkleinerung	Sieb: 0,5 mm	Steigerung des Schwarzmasse-Ausbeute im Vergleich zu einstufigen Prozess: von 60 gew.% auf 75 gew.%; Anstieg der Verunreinigungen nur von 1,7 gew.% auf 1,8 gew.% Cu und 0,5 gew.% auf 0,6 gew.% Al	[52]
Nasse Zerkleinerung	Zerkleinerung mit Wasser; Siebe: 250 µm, 100 µm, 75 µm; vorrangig LCO-LIBs	Erhöhte Mengen an Co in Fraktion >250 µm; Fraktion <250 µm: 21 gew.% bis 30 gew.% Co; Verunreinigungen Fraktion <250 µm: Cu: 0,4 gew.% bis 11,0 gew.%; Al: 1,8 gew.% bis 4,9 gew.%; Fe: 1,0 gew.% bis 2,9 gew.%	[55]
Trockene Zerkleinerung	Siebe: 250 µm, 100 µm, 75 µm; vorrangig LCO-LIBs	Fraktion <250 µm: 42,2 gew.% bis 47,6 gew.% Co; Verunreinigungen Fraktion <250 µm: Cu: 0,8 gew.% bis 1,4 gew.%; Al: 2,0 gew.% bis 2,2 gew.%; Fe: 0,8 gew.% bis 1,5 gew.%	[55]
Abriebwäscher	Siebe: 4750 µm, 2360 µm, 850 µm, 212 µm, 38 µm	Wiederfindungsraten Fraktion <38 µm: 80 gew.% des Co, 7 gew.% des Al, 6,1 gew.% des Cu; deutlich selektivere Trennung als bei konventioneller Zerkleinerung; mehr Informationen siehe Abbildung 11	[54]
Pyrolyse	500 °C bis 650 °C; Siebe: 1000 µm, 500 µm, 125 µm, 63 µm; gemischte LIBs	höhere Schwarzmasseausbeute; kaum Cu in Fraktionen <1000 µm, jedoch erhebliche Anteile Al durch hohe Temperaturen; geringe Selektivität zwischen Al und Kathodenmaterial; Fraktion <63 µm: vorrangig Graphit	[8]
Elektrohydraulische Zerkleinerung	Siebe: 1000 µm, 500 µm, 125 µm, 63 µm; gemischte LIBs	ähnliche Schwarzmasseausbeute wie Pyrolyse; neben Al auch signifikante Anteile Cu; schwierige Trennung der Verunreinigungen, da sie gleichmäßig über die Fraktionen verteilt sind	[8]

Neben physikalischen und thermischen Vorbehandlungsschritten ist es auch möglich, die Schwarzmasse mittels chemischer Verfahren aufzubereiten. An dieser Stelle kommen hydrometallurgische Verfahren ins Spiel, die es ermöglichen, Metalle aus den zuvor gewonnenen Fraktionen herauszulösen. Im folgenden Kapitel wird erläutert, welche Verfahren hierbei zum Einsatz kommen können, um Wertmaterialien mit hoher Reinheit zurückzugewinnen.

## **4.6 Hydrometallurgische Vorbehandlung**

Das hydrometallurgische Recycling von Lithium-Ionen-Akkus ist ein umfangreiches Forschungsfeld, das eine Vielzahl an möglichen Recyclingprozessen bietet. Im Kontext der Vorbehandlung konzentriert sich dieser Abschnitt insbesondere auf die Zersetzung des Bindemittels sowie auf die Laugung, gefolgt von Fällungs- oder Extraktionsverfahren. Diese Schritte sind entscheidend, um die Wertmetalle effizient zu isolieren und für die Weiterverarbeitung vorzubereiten [76].

In den vorangegangenen Kapiteln wurde bereits festgestellt, dass die Zersetzung des Bindemittels maßgeblich zur Trennung der LIB-Komponenten und der Verringerung von Agglomerationen beiträgt. Diese Zersetzung des Bindemittels kann auch mithilfe chemischer Verfahren erreicht werden. Fu et al. untersuchten zu diesem Zweck eine Formamid-Lösung, griffen jedoch zusätzlich auf Pyrolyse bei 550 °C zurück, um die restlichen Bindemittel zu entfernen [77]. Eine weitere Methode stellt die Verwendung von Fenton-Reagens ( $\text{Fe}_{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$ ) dar. Mithilfe dieser Chemikalie konnte PVDF erfolgreich zersetzt werden, ohne auf thermische Vorbehandlung zurückzugreifen. Außerdem konnte die Effektivität der nachfolgenden Flotation gesteigert werden, wie in Kapitel 4.11 genauer ausgeführt [78]. Neben Formamid und Fenton ist N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) ebenfalls eine effektive Methode, um PVDF aufzulösen. Gekoppelt mit der Anwendung von Ultraschallwellen konnte hier die Zersetzung von 99 gew.% des Bindemittels beobachtet werden [6].

Mithilfe hydrometallurgischer Verfahren ist es neben der Zersetzung des Bindemittels auch möglich, einzelne Elemente selektiv zu trennen. Im Fall von Cu ist dies effektiv durch Laugung der Schwarzmasse mit einer Schwefelsäure-Lösung und anschließender Extraktion mit Cyanex301 möglich. Durch optimale Wahl des pH-Wertes konnten die  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen vollständig gelöst werden, während je nur ca. 10 gew.% des Co, Ni und Mn gelöst wurden. Durch die anschließende Extraktion mittels Cyanex301 konnte wiederum 99 gew.% des Cu extrahiert werden. Gleichzeitig fand nur geringe Extraktion der Metallionen statt, wodurch eine sehr effektive und selektive Trennung von Cu erzielt werden konnte [79]. Anstatt Schwefelsäure verwendeten Kolmachikhina et al. Ammoniumsulfat und konnten ebenfalls effektive Laugung des Cu (82 gew.% bis 87 gew.%) erzielen. Im Gegensatz zur Verwendung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ging mit diesem Verfahren jedoch wesentlich weniger Co in Lösung (0,25 gew. bis 0,52 gew.%) [80]. In einer weiteren Studie wurde die Entfernung von Cu aus einer Lösung mit Kobalt-, Nickel- und Mangansulfaten getestet: Dabei wurden durch Anpassung des pH-Wertes 96,7 gew.% Entfernung des Cu und Wiederfindungsraten von >96 gew.% der restlichen Metalle erreicht [81].



**FEHLER! VERWENDEN SIE DIE REGISTERKARTE 'START', UM HEADING 1 DEM TEXT  
ZUZUWEISEN, DER HIER ANGEZEIGT WERDEN SOLL.**

---

Auch im Fall des zweiten Leiterfolienmaterials, Al, ist eine effektive Trennung von der Schwarzmasse möglich, und zwar mittels NaOH-Lösung. Die NaOH-Lösung löste Al selektiv, ohne Fe, Cu, Co oder Ni mitabzuscheiden. Am Ende des Prozesses konnten im Produkt <50 ppm Aluminium festgestellt werden [81]. Auch Cognet et al. untersuchten die Abscheidung von Al, jedoch betrachteten sie die Fällung aus HCl-, HNO<sub>3</sub>- und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösungen mittels Carboxylat- und Bipyridin-Liganden. Mit Carboxylat konnten aus den HCl- und HNO<sub>3</sub>-Lösungen Pulver mit 98 gew.% bzw. 95 gew.% Aluminium gewonnen werden und somit beinahe das gesamte Al aus der Lösung entfernt werden. Im Fall von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wurde hingegen zu 28 gew.% eine Mischung aus Mn und Cu mitabgeschieden und es entstand weniger Fällungsprodukt. Die zweite untersuchte Ligande, Bipyridin, entfernte wiederum erfolgreich das gesamte Cu aus den Lösungen HCl und HNO<sub>3</sub> und das Fällungsprodukt bestand zu 95 gew.% bzw. 99 gew.% aus Cu. Die Lösung H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> lieferte wiederum ein gemischtes Pulver aus 56 gew.% Cu, 15 gew.% Al, 15 gew.% Ni und 12 gew.% Mn [82]. Hydrometallurgische Verfahren stellen eine Besonderheit in Bezug auf die letztgenannten Elemente Mn und Ni dar: Dies ist nämlich die einzige Vorbehandlung, die selektiv Mn und Ni abscheiden kann. Da sie üblicherweise in der Oxidstruktur gebunden sind, ist deren Separation durch physikalische Trennmethoden nicht realisierbar. Im Folgenden werden mögliche Verfahren erläutert:

Castillo et al. stellten ein zweistufiges Verfahren vor, um mittels Anpassung des pH-Wertes Mn und Li selektiv zu trennen. Nach mechanischer Zerkleinerung wurden in einem ersten Schritt anhand einer HNO<sub>3</sub>-Lösung 100 gew.% des Li und 95 gew.% des Mn gelöst, während Fe<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup> und Co<sup>2+</sup> fast ausschließlich in das Filtrat übergangen. Im zweiten Schritt wurde mit Natronlauge der pH-Wert angepasst und dadurch Mn ausgefällt, wodurch zwei sehr reine Fraktionen aus Mn und Li erzeugt werden können. Zwar ist dies eine der wenigen Möglichkeiten, Mn aus der Schwarzmasse abzutrennen, jedoch ist es fraglich, ob dieser Prozess vor dem RecoPhos-Prozess sinnvoll ist, da Li bereits sehr rein vorliegt [83]. Keller et al. bestätigten zudem die Möglichkeit der selektiven Trennung von Mangan- und Kobaltsulfaten mittels D2EHPA. Sie konnten dabei Wiederfindungsraten an Mn durch Extraktion von 60 gew.% erzielen, während die Extraktion von Co mit Wiederfindungsraten <10 gew.% gehemmt wurde [84].

Wie Mn ist auch Ni üblicherweise in der Oxidstruktur gebunden, kann jedoch durch hydrometallurgische Methoden getrennt werden: Es konnte beispielsweise nach der Laugung von Schwarzmasse mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gelöst werden und in weiterer Folge mit dem Komplexbildner Dimethylglyoxim (DMG) gefällt werden. Dabei konnte eine Wiederfindungsrate von ca. 99 gew.% erreicht werden, ohne andere Metalle mitabzuscheiden.

**FEHLER! VERWENDEN SIE DIE REGISTERKARTE 'START', UM HEADING 1 DEM TEXT  
ZUZUWEISEN, DER HIER ANGEZEIGT WERDEN SOLL.**

Ni ist im Fall des RecoPhos-Prozesses keine Verunreinigung, jedoch ist ein höherer Co-Gehalt für Stahlwerke erstrebenswert, und dies kann durch die Abtrennung von Ni erreicht werden [85].

Ziel der meisten hydrometallurgischen Prozesse ist eine Aneinanderreihung verschiedener Verfahren, um die Komponenten selektiv und mit hoher Reinheit abzuscheiden. Zuerst werden die Verunreinigungen Cu, Al und Fe entfernt und anschließend Li, Mn, Ni und Co mit hoher Reinheit aus der Lauge getrennt. Experimente zeigten eine erfolgreiche selektive Fällung oder Extraktion mehrerer Metalle bei hoher Reinheit. Die Autoren merkten jedoch an, dass die Hochskalierung mit hohen Kosten aufgrund der Vielzahl der benötigten Schritte verbunden sei und dass ein Prozess, der nur 1-2 Metalle abtrennt, von Vorteil sein könnte [86].

Es konnte somit eine Reihe an potentiellen Verfahren zur hydrometallurgischen Abscheidung verschiedener Metalle identifiziert werden. Es sei abschließend jedoch angemerkt, dass die genannten Verfahren nicht an einen pyrometallurgischen Hauptschritt angepasst sind, sondern zumeist auf weitere hydrometallurgische Behandlungen abzielen. Es bedarf daher näherer Betrachtung der Machbarkeit eines hydrometallurgischen Schrittes vor einem pyrometallurgischen Schritt, insbesondere in Bezug auf die Wiederherstellung des Feststoffes, seiner Zusammensetzung und seines Verhaltens im RecoPhos-Prozess. Sinnvoller könnte es hierbei sein, hydrometallurgische Verfahren als Nachbehandlungsschritte nach einem pyrometallurgischen Schritt durchzuführen. Nachdem sich die Metalle in der Legierung aufkonzentriert haben könnte diese gezielter von Verunreinigungen befreit werden. Nachbehandlungsschritte liegen jedoch außerhalb des Rahmens dieser Arbeit. Des Weiteren ist der Mehrwert eines hybriden hydro- und pyrometallurgischen Ansatzes im Vergleich zu einem rein-hydro- oder -pyrometallurgischen Prozess zu bewerten.

**Tabelle 7:** Übersicht hydrometallurgischer Verfahren

Separierte s Material	Eigenschaften des Verfahrens	Ergebnis	Quelle
Bindemitte 	Formamid; Pyrolyse bei 550 °C	erfolgreiche Zersetzung des Bindemittels, jedoch muss zusätzlich auf Pyrolyse zurückgegriffen werden	[77]
Bindemitte 	Fenton	Erfolgreiche Zersetzung des PVDF ohne thermische Behandlung; Verbesserung der Flotationseigenschaften	[78]

**FEHLER! VERWENDEN SIE DIE REGISTERKARTE 'START', UM HEADING 1 DEM TEXT  
ZUZUWEISEN, DER HIER ANGEZEIGT WERDEN SOLL.**

Bindemittel I	NMP; Ultraschallwellen	Zersetzung von 99 gew.% des Bindemittels	[6]
Cu	Laugung mit H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; Extraktion mit Cyanex301	vollständige Laugung von Cu; nur 10 gew.% des Co, Ni und Mn gelöst; Extraktion 99 gew.% des Cu bei geringer Extraktion anderer Metallionen	[79]
Cu	Laugung mit (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	effektive Laugung Cu: 82 gew.% bis 87 gew.% des Cu in Lösung; geringe Laugung von Co: 0,25 gew.% bis 0,52 gew.%	[80]
Cu	Variation des pH-Werts; Lösung mit Metallsulfaten	Trennung 96,7 gew.% des Cu und >96 gew.% des Co, Ni und Mn durch Anpassung des pH-Werts	[81]
Al	Laugung mit NaOH	selektive Lösung von Al; keine Mitabscheidung von Fe, Cu, Co oder Ni; <50 ppm Al im Produkt	[81]
Al	Fällung aus HCl-, HNO <sub>3</sub> - und H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Lösungen mittels Caboxylat-Liganden	HCl- und HNO <sub>3</sub> -Lösungen: gesamtes Al aus Lösung entfernt; Fällungsprodukt mit 98 gew.% bzw. 95 gew.% Al; H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Lösung: weniger Fällungsprodukt; neben Al 28 gew.% Cu-Mn-Mischung im Pulver	[82]
Cu	Fällung aus HCl-, HNO <sub>3</sub> - und H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Lösungen mittels Bipyridin-Liganden	HCl- und HNO <sub>3</sub> -Lösungen: gesamtes Cu aus Lösung entfernt; Fällungsprodukt mit 95 gew.% bzw. 99 gew.% Al; H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Lösung: Fällungsprodukt aus 56 gew.% Cu, 15 gew.% Al, 15 gew.% Ni, 12 gew.% Mn	[82]
Li und Mn	zweistufig: Laugung von Li und Mn mittels HNO <sub>3</sub> , Fällung von Mn durch pH-Anpassung mittels NaOH	Laugung: 100 gew.% des Li und 95 gew.% des Mn gelöst; Fe, Ni und Co im Filtrat; pH-Anpassung: selektive Trennung von Li und Mn, sehr reine Fraktionen	[83]
Co und Mn	Co- und Mn-Sulfate; Extraktion mit D2EHPA	Wiederfindungsraten nach Extraktion: 60 gew.% des Mn, <10 gew.% des Co	[84]
Ni	Laugung mit H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ; Fällung mit DMG	Wiederfindungsrate Ni ca. 99 gew.%; Produkt des Verfahrens: Li als Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	[87]

Nach diesem Exkurs zu chemischen Verfahren werden die nächsten Kapitel physikalische Trenntechniken behandeln. Eine Methode innerhalb dieser Gruppe stellt hierbei die Trennung von Materialien anhand unterschiedlicher Dichte dar.

## 4.7 Dichtentrennung

Die Dichtentrennung ist eine bewährte physikalische Methode, die dazu verwendet wird, Materialien niedriger Dichte von Materialien höherer Dichte zu trennen. Im Rahmen des LIB-Recyclings wird die Methode primär angewandt, um Polymere und Papier von der dichteren Schwarzmasse zu trennen. Darüber hinaus lassen sich jedoch auch die Dichteunterschiede der zwischen den restlichen Schwarzmassekomponenten nutzen, um auch diese gezielt zu trennen. In diesem Kapitel werden Verfahren der Dichtentrennung, wie Schütteltische, Windsichter, Zentrifugen sowie die Verwendung von schweren Fluiden im Kontext des LIB-Recyclings näher betrachtet [33].

Zunächst soll jedoch ein Überblick über die Dichten der Schwarzmassekomponenten verschafft werden. Die unterschiedlichen Dichten verschiedener Kathodenmaterialien sowie von Graphit, Al, Cu und des Separators sind in **Tabelle 8** ersichtlich. Dabei zeigt sich, dass die Dichten der Kathodenmaterialien recht ähnlich sind, wobei LFP die geringste und LCO die höchste Dichte aufweisen. Cu hat mit Abstand die höchste Dichte, während Al, Graphit und der Separator niedrigere Dichten aufweisen [88,89].

**Tabelle 8:** Dichten häufiger Kathodenmaterialien, Separator Graphit, Aluminium und Kupfer [88,89]

Material	Dichte in kg/m <sup>3</sup>
Separator	1200
Kupfer	8930
Aluminium	2698
LFP	3600
LMO	4280
NCA	4450
NMC111	4770
LCO	5050

Graphit

2200

---

Nachdem die Dichten der Materialien bekannt sind, soll nun näher auf die verschiedenen Verfahren der Dichtentrennung von LIB-Materialien eingegangen werden. Die häufigste ist hierbei das Windsichten. Das Windsichten basiert auf der Fähigkeit des Systems, Material aufgrund seiner Dichte und Fläche durch einen Luftstrom aus der Masse auszutragen. Zu den möglichen Varianten zählen dabei der Zigzag-Windsichter, der Zentrifugal-Windsichter und der 3-Fraktion-Windsichter [90]. Ersterer wird vorrangig zur Trennung von Material größerer Korngrößen anstatt der Trennung der Schwarzmassekomponenten verwendet. Bi et al. bestimmten hierbei die optimale Luftströmungsgeschwindigkeit zur Trennung von Cu-Folien, Al-Folien und LFP-Schwarzmasse. Sie erhielten Fraktionen mit einem Cu- und Al-Gehalt von 97 gew.% bzw. 96 gew.% Reinheit, wobei jedoch keine Information über die Korngrößenverteilung vorhanden ist [91]. Eine weitere Studie untersuchte eine zweistufige pneumatische Abscheidung von zerkleinertem Material  $>0,25$  mm. In der ersten Stufe wurden Polymere und Schwarzmasse ausgetragen, während Cu und Al zurückblieben. In der zweiten Stufe wurde die Strömungsgeschwindigkeit angepasst, wodurch Al ausgetragen und dadurch vom Cu getrennt wurde. Mit diesem Verfahren konnten Wiederfindungsraten von 92,1 gew.% für Cu und 96,7 gew.% für Al erreicht werden. Über den Massenanteil von Cu und Al in der Feinfraktion liegen jedoch keine Informationen vor. Ein wichtiges Ergebnis hinsichtlich der Trennung von feinem Material war zudem, dass die Effektivität der pneumatischen Abscheidung mit abnehmender Partikelgröße sank [92].

Neben dem Windsichten stellen Schütteltische eine weitere Methode der Dichtentrennung dar. Eine Sonderform des Schütteltisches ist hierbei der Wilfley-Tisch, welcher das Material mithilfe einer wässrigen Suspension trennt. Dieser ist mit einem Anwendungsbereich zwischen 2 mm bis 0,1 mm auch für feinere Fraktionen geeignet. In einer Studie von Da Costa et al. wurde nach einer ersten Zerkleinerung das Material  $>10$  mm einer zweiten Zerkleinerung übergeben, danach das Material auf 0,1 mm gesiebt und die Fraktion  $>0,1$  mm mithilfe des Wilfley-Tisches getrennt. Welche Korngrößenverteilung das Material direkt vor der Verarbeitung im Wilfley-Tisch hatte, ist leider nicht bekannt. Die Fraktion hoher Dichte wies dabei einen Cu-Anteil von 66 gew.% auf, wodurch Cu abgetrennt und aufkonzentriert werden konnte. Dieses Verfahren kann somit zwar feineres Material trennen, es ist jedoch nicht besonders effektiv [93].

Während die Trennung von Feinstmaterial mit den bisher beschriebenen Methoden nicht möglich ist, konnte mittels Zentrifugen effektive Trennung von Schwarzmasse  $<0,25$  mm erzielt

werden: Bei der Trennung von LCO und Graphit mithilfe von Zentrifugen beobachteten Zhang et al. eine resultierende gereinigte Schwarzmassefraktion bestehend aus 84,9 gew.% LCO-Kathodenmaterial. 83,14 gew.% des ursprünglichen LCOs konnten dadurch in der produzierten Fraktion wiedergefunden werden. Wolf et al. hingegen betrachteten eine LFP-Ruß-Mischung und erreichten in ihren Versuchen eine Abscheidung von 90 gew.% bis 100 gew.% des LFP in der Zentrifuge, während 10 gew.% bis 60 gew.% des Rußes ausgetragen wurden. Ob diese Methode auch zur Trennung von Verunreinigungen kleiner Partikelgrößen von der Aktivmasse oder zur Trennung verschiedener Kathodenmaterialien angewandt werden kann, wurde jedoch nicht untersucht [94,95].

Eine Methode, die hingegen trotz der ähnlichen Dichten der Kathodenmaterialien deren selektive Trennung ermöglicht, ist die Trennung anhand schwerer Flüssigkeiten. Dies wurde von Al-Shammari und Farhad gezeigt, indem sie die in **Tabelle 8** genannten Kathodenmaterialien sowie Graphit erfolgreich unter der Verwendung von Clerici-Lösung trennten. Diese Lösung weist bei Raumtemperatur eine Dichte von  $4360 \text{ kg/m}^3$  und bei  $90 \text{ }^\circ\text{C}$   $5000 \text{ kg/m}^3$  auf. Durch Mischung der Lösung mit destilliertem Wasser wurde die Trenngrenze eingestellt, wonach das Material geringerer Dichte nach dem Stoke'schen Gesetz Auftrieb erfuhr und jenes mit höherer Dichte zum Boden sank. Während die technische Machbarkeit gegeben ist und dieses Verfahren hohe Reinheiten erzielt, ist die Wirtschaftlichkeit aufgrund der hohen Kosten der Lösung jedoch fraglich [88].

Nach der Betrachtung der Dichtentrennung als physikalische Trennmethode bietet die magnetische Abscheidung eine weitere Möglichkeit, Materialien anhand ihrer physikalischen Eigenschaften zu separieren. Diese Methode nutzt die unterschiedlichen magnetischen Eigenschaften der Materialien, um eine gezielte Trennung zu ermöglichen.

## **4.8 Magnetische Abscheidung**

Mithilfe magnetischer Abscheidung können magnetische von nichtmagnetischen Materialien effizient getrennt werden. Basierend auf den unterschiedlichen magnetischen Eigenschaften lassen sich Materialien weiter in ferromagnetische, paramagnetische und nichtmagnetische Kategorien unterteilen, was eine selektive Trennung mithilfe von Magneten unterschiedlicher Intensität ermöglicht. In Bezug auf LIB-Materialien ist dies insbesondere für die Trennung von Fe (ferromagnetisch, Stahlgehäuse), Al (paramagnetisch) und Cu (diamagnetisch) relevant [3]. Darüber hinaus zeigen verschiedene Aktivmaterialien ebenfalls variierende magnetische Eigenschaften [3].

**FEHLER! VERWENDEN SIE DIE REGISTERKARTE 'START', UM HEADING 1 DEM TEXT  
ZUZUWEISEN, DER HIER ANGEZEIGT WERDEN SOLL.**

Die Trennung des Stahlgehäuses, der Al- und Cu-Folien von der Schwarzmasse wurde von Marinos und Mishra untersucht. Für die Abscheidung der ferromagnetischen Stahlgehäuse-Partikel wurde aufgrund ihrer starken Anziehungskraft ein schwacher Magnet verwendet und dadurch effektiv abgeschieden. Für die nachfolgende Trennung von Cu und Al wurde das Material  $>85\ \mu\text{m}$  der Abscheidung mittels eines Seltene-Erden-Magneten unterzogen. Dabei zeigte sich, dass sich das Material der Fraktion  $1000\ \mu\text{m}$  bis  $4760\ \mu\text{m}$  im Fall von Cu von 23 gew.% auf 50 gew.% in der nichtmagnetischen Fraktion aufkonzentrierte. Der Anteil von Al stieg ebenso von 50 gew.% auf 66,7 gew.% und Co folgte dem Al und nahm von 10 gew.% auf 23 gew.% zu. Das ferromagnetische Fe fand sich hier in der magnetischen Fraktion wieder, konnte jedoch in der feineren Fraktion aufgrund des zu niedrigen Anteils nicht näher bestimmt werden. Auch in der Fraktion  $1000\ \mu\text{m}$  bis  $297\ \mu\text{m}$  konnte die Anreicherung von Cu, Al und Co nachgewiesen werden (Cu: von 1,5 gew.% auf 2,2 gew.%; Al: von 0,6 gew.% auf 2,3 gew.%; Co: von 21,7 gew.% auf 30,3 gew.%). Zudem stellte sich heraus, dass sich die magnetische Abscheidung positiv auf die nachgeschaltete Wirbelstromabscheidung auswirkte, da reinere Fraktionen produziert werden konnten [96].

Neben der Trennung der LIB-Komponenten kann magnetische Abscheidung auch angewandt werden, um Kathodenmaterialien voneinander zu trennen. **Tabelle 9** zeigt die magnetischen Suszeptibilitäten der Reinkathodenmaterialien LFP, LMO, NMC111 und LCO. Dabei sticht besonders LCO heraus, da es eine deutlich geringere magnetische Suszeptibilität aufweist und sich somit zur selektiven Abscheidung anbietet. Ellis und Montenegro untersuchten genau dies und erzielten erfolgreiche Trennung von LFP und LCO aus einer Suspension mithilfe eines Nass-Hochintensitäts-Magnetabscheiders. Bei optimalen Parametern fanden sich 64,1 gew.% des LFP und 29,2 gew.% des LCO in der magnetischen Fraktion wieder, während in der nichtmagnetischen Fraktion 35,8 gew.% des LFP und 70,8 gew.% des LCO abgeschieden wurden. In weiterer Folge wurde ein Prozess zur effektiven Trennung von LFP, LMO und LCO auf Basis ihrer unterschiedlichen magnetischen Suszeptibilitäten entwickelt [97]. Im Projekt ReCell konnten anhand dieses Verfahrens die Kathodenmaterialien LMO, NMC und LCO mit Wiederfindungsraten von 94 gew.%, 92 gew.% und 92 gew.% erfolgreich getrennt werden [33]. Die magnetischen Eigenschaften des Materials können jedoch auch durch vorangehende Vorbehandlungsschritte beeinflusst werden.

**Tabelle 9:** Magnetische Suszeptibilität  $\chi$  von Rein-Kathodenmaterialien [97]

Kathodenmaterial	$\chi$ in $\text{m}^3/\text{kg}$
------------------	----------------------------------

**FEHLER! VERWENDEN SIE DIE REGISTERKARTE 'START', UM HEADING 1 DEM TEXT ZUZUWEISEN, DER HIER ANGEZEIGT WERDEN SOLL.**

LFP	$4,82 \cdot 10^{-3}$
LMO	$3,52 \cdot 10^{-3}$
NMC111	$2,26 \cdot 10^{-3}$
LCO	$8,91 \cdot 10^{-5}$

Wie in Kapitel 4.4 bereits erwähnt kann die thermische Vorbehandlung ggf. Auswirkungen auf die magnetische Abscheidung haben. In [67] wurde gezeigt, dass die Metalle Ni, Co und Mn nach Pyrolyse in einer Stickstoffatmosphäre bei 600 °C zum Teil reduziert vorlagen. Da reduzierte Metalle stärker magnetisch sind, kann sich dies wiederum auf die magnetische Abscheidung auswirken. Bei gemischten LIB-Inputströmen könnte es durch den unterschiedlichen Grad der Reduktion zu unterschiedlichem Verhalten in der magnetischen Abscheidung kommen. Zheng et al. zeigten zudem, dass sich die Ordnungszahl von Fe nach einer thermischen Behandlung bei 600 °C unter Sauerstoff von Fe<sup>2+</sup> auf Fe<sup>3+</sup> änderte [62]. Betrachtet man das magnetische Magnetit (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) und das nichtmagnetische Hämatit (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) welche Oxidationszahlen Fe<sup>2+</sup> und Fe<sup>3+</sup> bzw. im Fall von Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ausschließlich Fe<sup>3+</sup> aufweisen, zeigt sich, dass bei einem stöchiometrischen Anteil an Fe<sup>2+</sup> magnetisches Verhalten vorhanden ist. In welcher Verbindung und Struktur das Fe in der LIB-Aktivmasse vorliegt und ob die Verringerung der Ordnungszahl in ähnlicher Weise den Magnetismus senkt, bedarf jedoch näherer Betrachtung. Neben der Elementverbindung hat ebenso die Gitterstruktur eines Materials Einfluss auf seine magnetischen Eigenschaften. Aus diesem Grund weist LFP, durch seine von den restlichen Kathodenmaterialien abweichende Olivinstruktur, andere magnetische Eigenschaften auf [98]. Doch nicht nur der Einfluss durch thermische Verfahren erschwert die magnetische Abscheidung.

Eine weitere Herausforderung der selektiven Trennung von magnetischen Partikeln aus der Schwarzmasse stellt die feine Korngröße dar. Durch sie kann es zu Agglomerationen kommen, wodurch nichtmagnetische Partikel fälschlicherweise mitausgetragen werden. Dies erfordert spezielle magnetische Trennverfahren, die auch bei feinem Pulver wirksam sind. Hier könnte die Zentrifugal-Magnetabscheidung Abhilfe leisten. Bei diesem Verfahren wird das Pulver in einer Zentrifuge fein zerstreut und magnetisch abgeschieden. Der Prozess wurde für die Trennung feines magnetischen Mineralstoffpulvers erfolgreich erprobt. Ob dies auch für die Trennung von leicht magnetischem Kathodenmaterial vom diamagnetischen Cu in der feinen Pulverfraktion, oder die Trennung verschiedener Kathodenmaterialien anwendbar ist, bedarf jedoch weiterer Forschung [99]. Eine andere Möglichkeit zur magnetischen Abscheidung von



feinem Pulver bietet das Hochgradient-Magnetscheiden. Durch dieses Verfahren konnte erfolgreich eine feine Pulvermischung von LFP und Graphit voneinander getrennt werden [100].

Eine weitere physikalische Trennmethode, die sich Magnetismus zu Nutze macht, ist die Wirbelstromabscheidung. Hierbei wird Magnetismus jedoch genutzt, um mithilfe des magnetischen Feldes Wirbelströme in leitendem Material zu erzeugen. Wie dies im LIB-Recycling Anwendung findet, wird im folgenden Kapitel erläutert.

## **4.9 Wirbelstromabscheidung**

Die Wirbelstromabscheidung ist ein weiteres etabliertes Verfahren, das herkömmlich beispielsweise im Recycling von Nichteisenmetallen und Elektroschrott eingesetzt wird. Sie basiert auf der Fähigkeit des vom Abscheider ausgehenden magnetischen Feldes, in leitenden Komponenten Wirbelströme zu erzeugen und diese dadurch abzulenken. Der Trenngrad hängt hierbei von dem Verhältnis der elektrischen Leitfähigkeit zur Dichte des Materials ab. Dadurch kann zum Beispiel Al aufgrund seiner hohen Leitfähigkeit und geringen Dichte effektiv separiert werden [101].

Wie dieses Verfahren im LIB-Recycling angewandt werden kann, wurde u.a. von Bi et al. analysiert. Hierbei wurden LFP-Kathoden zunächst händisch getrennt und danach einer thermischen Behandlung bei 240 °C für 120 min unterzogen, um das Bindemittel zu schwächen. Anschließend wurde das Material mittels eines Schredders mechanisch zerkleinert und schließlich dem Wirbelstromabscheider übergeben. Dieser trennte das Material in eine Nichteisenmetallfraktion (Al) und eine Nichtmetallfraktion (Kathodenmaterial) und erreichte eine Wiederfindungsrate von 92,52 gew.% LFP [102]. Dieselbe Forschungsgruppe betrachtete in einem Folgeexperiment gemischtes Anoden- und Kathodenmaterial. Dabei konnte die Abtrennung von sowohl Al als auch Cu mit einer Wiederfindungsrate von 100 gew.% in der Nichteisenfraktion und 96,7 gew.% Wiederfindungsrate der LFP-Graphit-Mischung erzielt werden. Die Verhältnisse im Inputstrom bei diesem Versuch entsprachen allerdings nicht jener von LIBs, sondern enthielt dieser Großteils Cu und Al [35]. Dieser Prozess wurde in weiterer Folge anhand der unterschiedlichen Materialeigenschaften von Al und Cu angepasst, um in einem Schritt LFP, Cu und Al in drei einzelnen Fraktionen zu erhalten. In Bezug auf das LFP-Kathodenmaterial ist anzumerken, dass es im Gegensatz zu anderen Kathodenmaterialien einen höheren spezifischen

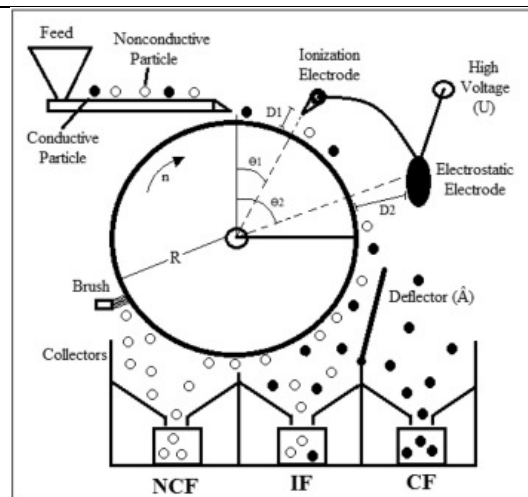
Widerstand und somit geringere elektrische Leitfähigkeit aufweist. Aus diesem Grund ist es einfacher mittels Wirbelstromabscheidung abtrennbar als andere Kathodenmaterialien [103].

Die Wirbelstromabscheidung gehört der Kategorie der elektrophysikalischen Trennmethode an. In dieser Kategorie ist jedoch noch eine weitere Methode interessant für die Vorbehandlung von Lithium-Ionen-Akkus: Und zwar die elektrostatische Abscheidung. Ihre Funktionsweise sowie ihre Anwendung im LIB-Recycling wird daher im nächsten Kapitel näher beleuchtet.

## **4.10 Elektrostatische Abscheidung**

Eine Möglichkeit, Materialien aufgrund ihrer elektrischen Leitfähigkeit von Nichtleitern abzuscheiden, wie z.B. Cu von Kunststoff-Isolatoren, ist die elektrostatische Abscheidung. Wie die Wirbelstromabscheidung ist auch sie ein gängiges Verfahren zum Recycling von Elektroschrott. Die Trennung geschieht hierbei jedoch durch die Kräfte, die auf geladene oder polarisierte Partikel in einem elektrischen Feld wirken. Die Ladung der Partikel kann auf verschiedene Weisen passieren, wie Induktion, Kontaktelektrizität oder Ionenbeschuss [104]. Wie dies im LIB-Recycling Anwendung findet, wird im Folgenden behandelt.

Silveira et al. nutzten beispielsweise die Methode des Ionenbeschusses, um Leiter-, Mittel- und eine Nichtleiter-Fraktion voneinander zu trennen. Ein Schema des Prozesses ist in **Abbildung 14** veranschaulicht. In ihren Versuchen konnten sie die Metallfraktion und Polymerfraktion effektiv mit hohen Reinheiten von 98,98 gew.% der leitenden, metallischen Fraktion und 99,6 gew.% der nichtleitenden Polymerfraktion voneinander trennen. Zudem wurden optimale Parameter für die Drehzahl, Spannung, Distanz der Elektrode und Winkel des Deflektors hinsichtlich der Trennung von LIB-Material bestimmt. Eine genaue Elementanalyse der Fraktionen war jedoch nicht vorhanden [104].



**Abbildung 14:** Schematische Darstellung der elektrostatischen Abscheidung mittels Ionenbeschuss [104]

Neben der Trennung von Polymeren und Metallen wurde die Trennung von LFP-Kathoden von der Al-Leiterfolie untersucht. Dabei wurde nach einer thermischen Vorbehandlung bei 300 °C für 120 min eine Siebanalyse durchgeführt. Diese ergab eine reine Fraktion an Al (>99 gew.%) in der Korngrößenfraktion >1,6 mm und >99 gew.% Kathodenmaterial in der Fraktion <0,4 mm. Die restlichen Fraktionen wiesen eine Mischung an Al und LFP auf und wurden mittels Korona-elektrostatischer Trennung behandelt. Eine genaue Elementanalyse ist nicht vorhanden, jedoch konnte laut Aussage der Autoren Al effektiv von LFP getrennt werden. Die Trennung von Aktivmaterial und Folie durch die thermische Zersetzung des Bindemittels wurde als besonders wichtig zur effektiven Trennung der Komponenten hervorgehoben [34]. Dies zeigt, dass Aktivmaterialien von Leiterfolien auf Basis ihrer unterschiedlichen elektrischen Eigenschaften getrennt werden könnten. Die Recherche ergab derzeit jedoch keine weitere Information zur elektrostatischen Trennung zwischen Aktivmasse und feinen Leiterfolien-Partikeln von Schwarzmassen-Mischungen.

Eine weitere Anwendung der elektrostatischen Abscheidung kann bei der bereits beschriebenen Abriebwäsche identifiziert werden: Hier wurde im Anschluss an die Abriebwäsche eine elektrostatische Trennung der Fraktion >38 µm durchgeführt. Diese enthielt vorrangig Cu, Al und Quarzsand. Auf Basis von [104] wurden die Parameter angepasst und die Leiterfolien mit einer Reinheit von 97,65 gew.% Metall in der Leiter-Fraktion erfolgreich abgetrennt [45]. Dies zeigt, dass der Quarzsand aufgrund seiner isolierenden Eigenschaften abgetrennt werden kann. Da manche hydrometallurgischen Prozesse empfindlich gegenüber Silikaten sind, könnte die elektrostatische Trennung hierfür interessant sein. Ob die Trennung

zwischen Aktivmasse und Silikaten kleiner Korngrößen möglich ist, bedarf jedoch weiterer Forschung.

Die Thematik des feinen Schwarzmasepulvers könnte jedoch eventuell durch zwei weitere elektrostatische Verfahren bewältigt werden: Die triboelektrische Aufladung oder die Dielektrophorese. Erstere basiert auf der Aufladung von Partikeln mittels Kollisionen an der Wand oder mit anderen Partikeln und der daraus entstehenden triboelektrischen Aufladung. Dieses Verfahren ist für feines Pulver mit Korngrößen im Bereich zweistelliger Mikrometer anwendbar und ist daher für das feine Schwarzmasepulver interessant. Bei einer Mischung von 50 gew.% Talkum und 50 gew.% Kalzit konnte beispielsweise der Talkumanteil um 53 % gesteigert werden. Triboelektrische Experimente mit LIB-Material sind jedoch noch ausständig [105]. Die Dielektrophorese ist ebenso ein Verfahren zur Trennung von Feinstpartikeln über ein elektrostatisches Feld. Giesler et al. untersuchten dahingehend das Trennverhalten von reinem LFP und Graphit. Die Partikel strömten in Wasser durch den Apparat, wobei durch das elektrische Feld mehr Graphit zurückgehalten wurde und somit vom LFP getrennt werden konnte. Hierdurch konnte das Graphit beinahe vollständig zurückgehalten werden und sehr reines LFP-Material produziert werden. Es wurde dabei jedoch zwischen 19 gew.% und 36 gew.% des LFPs mit dem Graphit mitabgeschieden. Auch hier sind jedoch keine Informationen über die Trennung von Verunreinigungen wie Cu und Al mittels Dielektrophorese vorhanden [106].

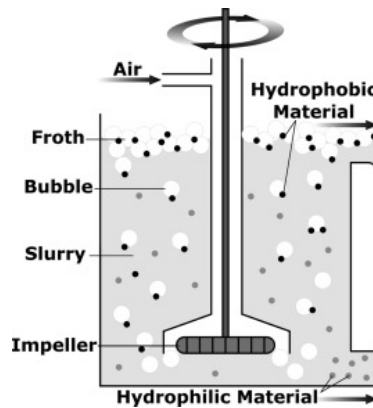
Ein weiteres Verfahren, das auf der Relativbewegung des zu trennenden Materials basiert, ist die Flotation. Die Trennung geschieht hierbei jedoch nicht auf elektrophysikalischen Effekten, sondern aufgrund unterschiedlicher Hydrophobizität. Diese Methode stellt die letzte in dieser Arbeit beschriebenen Vorbehandlungsmethode dar und wird im nächsten Kapitel genauer beschrieben.

## **4.11 Flotation**

Die Flotation ist ein im Bergbau etablierter Prozess, der dort zur Trennung mineralischer Erze verwendet wird. Die Trennung von Materialien geschieht hierbei durch Unterschiede in ihrer Hydrophobizität bzw. ihrer Benetzbarkeit. Dabei werden feine Luftblasen in eine Suspension des Materials eingebracht und das hydrophobe Material durch die Luftblasen an die Oberfläche transportiert, während das restliche Material zu Boden sinkt. Im Rahmen des LIB-Recyclings ist dies insbesondere für die Trennung des hydrophoben Graphits vom Kathodenmaterial anwendbar, wodurch der C-Gehalt eingestellt werden kann. Im Fall der

**FEHLER! VERWENDEN SIE DIE REGISTERKARTE 'START', UM HEADING 1 DEM TEXT ZUZUWEISEN, DER HIER ANGEZEIGT WERDEN SOLL.**

Schaumflotation, bei welcher das hydrophobe Material in einer Schaumschicht über der Suspension gesammelt wird, können verschiedene Reagenzien („Kollektoren“) eingesetzt werden, wie z.B. Kiefernöl, Alkohole oder zyklische Karbonate, um den Schaum zu stabilisieren. Dieser Prozess sei in **Abbildung 15** veranschaulicht [33].



**Abbildung 15:** Schematische Darstellung der Schaumflotation [33]

Um die Selektivität der Flotation der Schwarzmasse zu steigern, haben sich die Freisetzung des Aktivmaterials von den Leiterfolien und die Zersetzung des Bindemittels als essenziell herausgestellt. Grund dafür sind die hydrophoben Eigenschaften des PVDF, welches bei unzureichender Zersetzung dazu führt, dass Kathodenmaterial mit den Luftblasen ausgetragen wird. Um dem entgegenzuwirken, hat sich die Anwendung von Pyrolyse bei 500 °C zur Zersetzung der Bindemittel und der Trennung von Aktivmasse von den Leiterfolien als effektiv herausgestellt. Neben der thermischen Vorbehandlung stellten sich auch kryogene Zerkleinerung, Abriebwäsche sowie feine Zerkleinerung und De-Agglomeration als positive Einflüsse für die Flotation heraus, da diese zudem die Oberfläche und dadurch die hydrophoben Eigenschaften des Graphits verbesserten. Dadurch konnten abhängig vom Prozess Wiederfindungsraten und Reinheiten von über 90 gew.% erzielt werden [33]. In einer anderen Studie konnten Zhang et al. mittels eines Prozesses, basierend auf elektrolytischer Entladung, Prallzerkleinerung, und Siebung auf <0,2 mm gefolgt von Pyrolyse bei 550 °C und zweitstufiger Flotation die Reinheit der LCO-Fraktion von 67,25 gew.% auf 98,00 gew.% steigern. Über die totale Wiederfindungsrate und Verunreinigungen waren jedoch keine Informationen vorhanden [60]. Eine weitere Methode zur Zersetzung der Bindemittel stellt die Verwendung von Fenton-Reagens ( $\text{Fe}_{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$ ) dar. Fenton zersetzt die Bindemittel chemisch, fördert dadurch die Freisetzung der Aktivmaterialien und vermindert Agglomerationen, ohne auf thermische Verfahren zurückzugreifen. In einer Studie wurde nach mechanischer Zerkleinerung von LCO-LIBs die Fraktion <0,25 mm mit Fenton zersetzt und danach Flotation mit Methyl-Isobutyl-Carbinol (MIBC) unterzogen. Dabei wurde eine

**FEHLER! VERWENDEN SIE DIE REGISTERKARTE 'START', UM HEADING 1 DEM TEXT  
ZUZUWEISEN, DER HIER ANGEZEIGT WERDEN SOLL.**

---

Wiederfindungsrate von Co von 98,99 gew.% in der hydrophilen Fraktion erreicht. Gleichzeitig zeigte sich, dass sich Cu und Al mit Wiederfindungsraten von 94,95 gew.% bzw. 87,83 gew.% in der hydrophilen Fraktion anreicherten und somit durch die Verwendung von MIBC als Kollektor mitabgeschieden wurden [78]. Andere Autoren verzeichneten jedoch wesentlich geringere Wiederfindungsraten. Nachteil dieser Methode ist zudem die Verunreinigung der Schwarzmasse durch das Einbringen des in Fenton enthaltenen Fe [33]. Angenommen das gesamte im vorangehenden Versuch enthaltene Fe ginge in die Schwarzmasse über, würde der Massenanteil an Fe um ca. 0,3 gew.% zunehmen [78].

Neben der Trennung von Anoden- und Kathodenmaterial ist es auch möglich, grobe Al- und artikel voneinander zu trennen. Saneie et al. untersuchten dahinegehend das Verhalten der Schwarzmasse-Fraktion >1 mm, welche vorrangig aus Cu, Al und Polymerpartikeln bestand. Nach einem ersten Flotationsschritt zur Abtrennung des Polymeranteils mittels MIBC konnte das Cu mit bis zu 100 % Trenneffizienz über den Schaum abgeschieden werden. Das Al hingegen wurde nicht benetzt und ausgetragen, sondern sank zu Boden. Als optimale Parameter stellten sich Konzentrationen von 225 ppm Na<sub>2</sub>S und 100 ppm Kalium-Amyl-Xanthat (PAX) bei 20 min Aktivierungszeit, 10 min Kollektor-Konditionsdauer und einer Luftstromgeschwindigkeit von 7,7 m/s heraus. Ob auf diese Weise auch Cu von feinen Kathodenpartikeln getrennt werden kann, bedarf weiterer Forschung [107].

Dieses Verfahren stellt die letzte innerhalb der Literaturrecherche dieser Arbeit analysierten Vorbehandlungsmethoden dar. In diesem Kapitel konnte eine Vielzahl an unterschiedlichen Verfahren identifiziert werden, die die effektive Vorbereitung der Schwarzmasse sowie die Beseitigung von Verunreinigungen ermöglichen. Abschließend gilt es nun, diese Ergebnisse zu diskutieren und anhand der untersuchten Vorbehandlungsschritte einen Gesamtprozess zum effektiven Recycling der Metallphase basierend auf der RecoPhos-Technologie zu definieren.

## **5 Diskussion**

Durch die Literaturrecherche wurde eine Vielzahl an möglichen Vorbehandlungsschritten im LIB-Recycling analysiert.. Nun gilt es, notwendige Vorbehandlungsschritte basierend auf der RecoPhos-Technologie zu identifizieren. Die Vorbehandlungsschritte müssen hierbei so gewählt werden, dass sie nicht nur eine hohe Schwarzmasse-Ausbeute erzielen, sondern ebenso effektiv die Verunreinigungen reduzieren.

Zu Beginn des Recyclingprozesses müssen hierfür die Batterien entladen und demontiert werden. Es wird hierbei von einer händischen Demontage ausgegangen, da die Automatisierung komplex ist und es derzeit an Informationen über den exakten Aufbau der LIBs mangelt. Dies könnte sich jedoch mit der Einführung des Batteriepasses ändern. Um die Sicherheit während der händischen Demontage zu gewährleisten, müssen die Akkus zunächst entladen werden. Dies könnte über ohmsche Entladung geschehen, da sie ohne Chemikalien und Kälte auskommt und eventuell die Rückgewinnung der Ladung ermöglicht. Durch die Entladung geht zudem das Li in die Kathode über.

Anschließend gilt es, die Bindemittel zu zersetzen. Dies setzt die Aktivmaterialien von den Leiterfolien frei, steigert die Schwarzmasseausbeute und erhöht die Selektivität der nachfolgenden Schritte. Die thermische Behandlung sollte unter Vakuum und bei 500 °C bis maximal 600 °C ablaufen, um die Versprödung und das Schmelzen des Al zu unterbinden. Die notwendige Temperatur könnte durch die Beimischung von CaO oder DMF auf 300 °C bzw. 450 °C herabgesetzt werden, was gleichzeitig zu Energieeinsparungen führen kann.

Nach der thermischen Vorbehandlung muss das Material mechanisch zerkleinert werden, um das Schwarzmassepulver zu erhalten. Dafür stellte sich eine trockene, zweistufige Zerkleinerung, bestehend aus einer Prallmühle, gefolgt von einem „sanften“ Schneidmühlenprozess, als optimal heraus. Dadurch konnte die Schwarzmasseausbeute erhöht werden, ohne den Anteil an Verunreinigungen signifikant zu erhöhen. Der Anteil an Verunreinigungen muss jedoch genau beobachtet werden, da andere zweistufige Verfahren mehr Verunreinigungen einbrachten als der einstufige Prozess. Als vielversprechende Alternative sei hier der Abriebwäscher genannt: Dieser kommt ohne thermische Vorbehandlung aus und produzierte ein feines Schwarzmassepulver mit hohen Wiederfindungsraten des Kathodenmaterials. Bei diesem Verfahren könnten jedoch die positiven Effekte von thermischer Vorbehandlung auf nachfolgende Schritte wie die Flotation

**FEHLER! VERWENDEN SIE DIE REGISTERKARTE 'START', UM HEADING 1 DEM TEXT  
ZUZUWEISEN, DER HIER ANGEZEIGT WERDEN SOLL.**

---

verloren gehen. Dieses Verfahren ist weniger erforscht als konventionelle Zerkleinerungsverfahren und bedarf daher noch intensiverer Betrachtung.

Im Anschluss an die Zerkleinerung wäre es möglich, die Schwarzmasse hydrometallurgischer Trennung zu unterziehen. Hierdurch könnten einzelne Elemente selektiv getrennt werden und dadurch sogar Verunreinigungen wie Mn, das in der Oxidstruktur gebunden ist, entfernt werden. Chemische Verfahren sind jedoch komplex und aufwändig, und es ist unklar, inwiefern manche hydrometallurgische Verfahren in Verbindung mit dem RecoPhos-Prozess realisierbar sind. Daher werden sie vorerst nicht in den Recyclingprozess eingebunden. Sie könnten allerdings die Trennung von Verunreinigungen ermöglichen, falls die folgenden physikalischen Methoden zum Erreichen der Grenzwerte nicht ausreichen.

Zur einfachen Trennung von Cu und Al anhand ihrer Korngröße ist die Siebung eine effektive Methode. Bei der experimentell ermittelten Korngrößenverteilung realer Schwarzmassen stellte sich 125 µm als beste Trenngrenze heraus, um Cu und Al abzuscheiden, ohne Co signifikant mitabzuscheiden. Hier wies die Siebung im Gegensatz zur Literatur nur schlechte Selektivität auf. Die erwähnten angepassten Vorbehandlungsschritte können sich jedoch positiv auf die Siebung auswirken, indem sie bessere Selektivität und schärfere Trenngrenzen ermöglichen könnten. Die Siebung trennt das Material in eine grobe und eine feine Fraktion. Die grobe Fraktion, die vorrangig Cu und Al beinhaltet, könnte abhängig von der Korngröße durch Windsichten oder einen Wilfley-Tisch effektiv getrennt werden. Es ist hierbei vorteilhaft, das Windsichten nach der Siebung vorzunehmen, da die Effektivität des Windsichtens mit sinkender Partikelgröße abnimmt. Aufgrund der hohen Selektivität und des geringen Aufwandes ist das Windsichten anderen Verfahren zur Trennung von Al und Cu vorzuziehen.

In weiterer Folge ist jedoch vorrangig die feine Schwarzmasse von Interesse. Eine Verunreinigung, die hierbei schwierig zu entfernen ist, ist P. Er kann nicht aus der Oxidstruktur entfernt werden, sondern lediglich der im Elektrolyten vorhandene Anteil kann durch die thermische Vorbehandlung verringert werden. Es ist jedoch möglich, das LFP-Kathodenmaterial aus einer gemischten LIB-Schwarzmasse mittels magnetischer Abscheidung zu entfernen. Hierzu ist jedoch die Effektivität bei feinem Pulver näher zu untersuchen. Eventuell sind hier spezielle Magneten für kleine Partikelgrößen notwendig. Technologien zur magnetischen Abscheidung feiner Pulver sind vorhanden, jedoch gilt es die Wirksamkeit bei LIB-Schwarzmasse näher zu untersuchen.

Die Kathodenmaterialien können ebenso anhand ihrer Dichte getrennt werden. Dies ist allerdings vorrangig für grobes Material erforscht. Für feine Partikel kommen die Trennung durch schwere Fluide und das Zentrifugieren in Frage: Erstere ist jedoch mit hohem Aufwand



**FEHLER! VERWENDEN SIE DIE REGISTERKARTE 'START', UM HEADING 1 DEM TEXT  
ZUZUWEISEN, DER HIER ANGEZEIGT WERDEN SOLL.**

---

und hohen Kosten verbunden, während weitere mehr Forschung erfordert. Um den Anteil an feinem Cu und Al zu reduzieren, kann jedoch die Wirbelstromabscheidung angewandt werden.

Durch die Wirbelstromabscheidung ist es möglich, Cu, Al und Kathodenmaterial in einem Schritt effektiv in drei Fraktionen zu trennen. Hier bedarf es jedoch ebenfalls näherer Betrachtung hinsichtlich des Verhaltens feines Schwarzmassenpulvers. Es gilt auch den möglichen positiven Einfluss der vorangehenden magnetischen Abscheidung auf die Wirbelstromabscheidung zu analysieren.

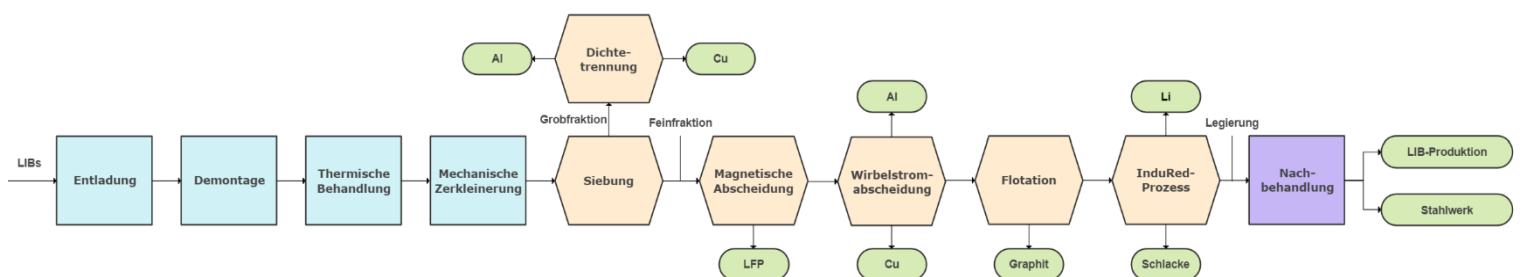
Die elektrostatische Trennung wurde vorrangig für größere Partikel und nicht für feines Schwarzmassenpulver untersucht. Sie könnte jedoch eine Möglichkeit darstellen, Silizium (Si) im Rahmen der Vorbereitung für einen hydrometallurgischen Schritt zu entfernen. Verfahren wie triboelektrische Aufladung und Dielektrophorese haben Potenzial, bedürfen allerdings noch weiterer Forschung.

Den letzten Schritt vor dem RecoPhos-Prozess stellt die Flotation dar. Sie ist essenziell, um den C-Gehalt der Schwarzmasse einzustellen. Die Flotation profitiert wie auch die Siebung von der Zersetzung des Bindemittels durch thermische Vorbehandlung. Schmelzanalysen der Schwarzmasse zeigten, dass der Anteil an C einen signifikanten Einfluss auf das Schmelzverhalten der Schwarzmasse. Bei den InduMelt-Versuchen wies die Probe mit 10 gew.% C besseres Schmelzverhalten auf [32]. Der benötigte Kohlenstoffanteil nach der Flotation ist bei angepassten Vorbehandlungsschritten und einem damit einhergehenden abweichenden Anteil an Al jedoch neu zu bewerten.

Bei einigen Schritten mangelt es an exakten Daten zu Wiederfindungsraten der Elemente bzw. der Zusammensetzung des produzierten Materials. Auch dort, wo diese Informationen vorhanden sind, ist zudem unklar, wie sich die einzelnen Schritte in einem mehrstufigen Gesamtprozess wie diesem gegenseitig hinsichtlich ihrer Effektivität beeinflussen. Es können daher keine Massenbilanz bzw. keine Wiederfindungsraten des Gesamtprozesses ermittelt werden. Um die Effektivität des Prozesses zu bewerten, ist es notwendig, nicht nur die einzelnen Schritte zu betrachten, sondern das Verhalten des Materials in einem Gesamtprozess näher zu untersuchen. Da die Schwarzmasse viele Schritte durchläuft, sind hier insbesondere die ungewollte Mitabscheidung von Kathodenmaterial mit den Verunreinigungen und die dadurch entstehende Verringerung der Ausbeute näher zu analysieren. Auch Abscheidung von Verunreinigungen kleiner Korngrößen ist in der Literatur oft nicht in ausreichender Tiefe behandelt und bedarf genauerer Untersuchungen. Aufgrund der mangelnden Daten ist es außerdem ungewiss, ob die Vorbehandlungsschritte ausreichen, um die Verunreinigungen aus dem Material zu entfernen. Möglicherweise bedarf es für die ausreichende Trennung der Elemente hydro-, biohydro- oder pyrometallurgischer

**FEHLER! VERWENDEN SIE DIE REGISTERKARTE 'START', UM HEADING 1 DEM TEXT ZUZUWEISEN, DER HIER ANGEZEIGT WERDEN SOLL.**

Nachbehandlungsschritte, um die Legierung weiter für Open- oder Closed-Loop-Recyclingprozesse aufzubereiten. Dies trifft insbesondere auf Mn zu, da es nicht durch die physikalischen Vorbehandlungsschritte eliminiert werden kann. Die Nachbehandlungsschritte könnten abhängig von ihrem Trennverhalten ggf. auch einzelne Vorbehandlungsschritte ersetzen. In Bezug auf die Trennung von Mn könnten zudem Schlackenbildner während des Prozesses Abhilfe schaffen. Wie ein möglicher Recyclingprozess basierend auf dem RecoPhos-Prozess und den beschriebenen Vorbehandlungsschritten aussehen könnte, ist in **Abbildung 16** dargestellt.



**Abbildung 16:** Schematische Darstellung eines LIB-Recyclingprozesses basierend auf dem RecoPhos-Prozess

Während die technische Machbarkeit dieses Prozesses zum Recycling der Metallphase auf Basis der Literaturrecherche plausibel erscheint, gilt es ebenso, die wirtschaftliche Komponente des Gesamtprozesses zu bewerten. Die erwartete Wiederfindungsrate des Kathodenmaterials nach dem Durchlauf der beschriebenen Vorbehandlungsschritte liegt hier bei ca. 75 gew.% bis 85 gew.%. Da die einzelnen Schritte maßgebliche Interdependenzen aufweisen bedarf es jedoch der näheren Betrachtung des Gesamtprozesses anstatt einzelner Schritte. Durch die Feinabstimmung der Vorbehandlungsschritte könnte die Wiederfindungsrate auf über 85 gew.% gesteigert werden. Im Fall der Verunreinigungen können aufgrund fehlender Daten und der starken gegenseitigen Abhängigkeiten der einzelnen Schritte zu diesem Zeitpunkt keine konkreten Wiederfindungsraten definiert werden. Insbesondere die Tatsache, dass der Prozess sehr viele Vorbehandlungsschritte, dadurch viele Anlagen benötigt und die Wiederfindungsrate senkt, könnte hier zu einem wirtschaftlichen Bottleneck führen. Die Wirtschaftlichkeit wird zudem stark von der zukünftigen Nachfrage, den vorgegebenen Recyclingquoten sowie dem Preis der recycelten Wertmaterialien abhängen.

## **6 Fazit**

Das Recycling von Lithium-Ionen-Akkus gewinnt zunehmend an Bedeutung, da die Nachfrage nach diesen Batterien aufgrund des Wachstums der Elektromobilität und der Energiespeicherung stetig steigt. Es bietet zudem die Möglichkeit, die Versorgungssicherheit wirtschaftlich relevanter Elemente wie Li, Co, Graphit, Ni, Mn und Cu zu wahren, Abhängigkeiten zu reduzieren und die Nachhaltigkeit der LIB-Produktion zu fördern.

Die Prozesse zum Recycling von LIBs können in hydro-, biohydro- und pyrometallurgische eingeteilt werden und sind auch dadurch charakterisiert, wo das recycelte Material Anwendung findet. Jeder dieser Prozesse und auch Anwendungsfälle wie die Verwertung der Legierung in einem Stahlwerk weisen gewisse Anforderungen auf. Für das Open-Loop-Recycling sind konkrete Grenzwerte für Cu, Mn und P vorhanden. Hydro- und biohydrometallurgische Prozesse hingegen können negativ von F, Cl, Graphit, Silikaten und Eisenoxiden bzw. Ag, Cu und Mn beeinflusst werden. Hier liegen jedoch keine genauen Grenzwerte vor.

Um herauszufinden, wie diese Verunreinigungen reduziert werden können und eine hohe Schwarzmasse-Ausbeute erzielt werden kann, wurde eine Vielzahl an Vorbehandlungsschritten und ihre spezifischen Eigenschaften untersucht. Dazu zählen die Demontage, Entladung, thermische Vorbehandlung, mechanische Zerkleinerung, Siebverfahren, hydrometallurgische Vorbehandlung, Dichtentrennung, magnetische- und elektrostatische Abscheidung, Wirbelstromabscheidung sowie Flotation. In weiterer Folge wurde auf Basis der umfassenden Literaturrecherche ein Beispielprozess basierend auf dem RecoPhos-Prozess wie folgt definiert:

- |                              |                            |
|------------------------------|----------------------------|
| 1. Entladung                 | 6. Magnetische Abscheidung |
| 2. Demontage                 | 7. Wirbelstromabscheidung  |
| 3. Thermische Vorbehandlung  | 8. Flotation               |
| 4. Mechanische Zerkleinerung | 9. RecoPhos-Schritt        |
| 5. Siebung                   | 10. Nachbehandlung         |

Nach dem Durchlauf der Vorbehandlungsschritte sind hierbei Wiederfindungsraten von ca. 75 gew.% bis 85 gew.% des Kathodenmaterials zu erwarten.

Die technische Machbarkeit des Prozesses scheint gegeben. Da die Vorbehandlungsschritte jedoch zum Teil starke Wechselwirkungen aufweisen, ist für die

***FEHLER! VERWENDEN SIE DIE REGISTERKARTE 'START', UM HEADING 1 DEM TEXT  
ZUZUWEISEN, DER HIER ANGEZEIGT WERDEN SOLL.***

---

Bewertung der Effektivität des Verhalten des LIB-Materials über den gesamten Ablauf der Prozesskette zu untersuchen. Insbesondere die Trennung von Verunreinigungen aus feinem Pulver bedarf näherer Betrachtung.

Im Rahmen dieser Projektarbeit konnte eine fundierte theoretische Grundlage geschaffen werden, die als Basis für die Entwicklung zukünftiger Vorbehandlungsprozesse zum Recycling von Lithium-Ionen-Akkus dienen kann. Darüber hinaus hat der hier erarbeitete Prozess das Potenzial, die Effektivität erheblich zu steigern und maßgeblich dazu beizutragen, dass der RecoPhos-Prozess den Anforderungen industrieller Open- und Closed-Loop-Recyclingprozesse in der Praxis gerecht wird.

## 7 Literaturverzeichnis

1. Hettesheimer, T.; Neef, C.; Rosellón Inclán, I.; Link, S.; Schmaltz, T.; Schuckert, F.; Stephan, A.; Stephan, M.; Thielmann, A.; Weymann, L.; et al., Lithium-Ion Battery Roadmap - Industrialization Perspectives toward 2030, 2023.
2. European Commission. Directorate General for Internal Market, Industry, Entrepreneurship and SMEs., Study on the EU's list of critical raw materials (2020): final report, Publications Office, Brussels, 2020.
3. Bhar, M., S. Ghosh, S. Krishnamurthy, Y. Kaliprasad and S.K. Martha, A review on spent lithium-ion battery recycling: from collection to black mass recovery, RSC Sustain. 1 (2023), No. 5, 1150–1167.
4. A comprehensive review on the pretreatment process in lithium-ion battery recycling, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652621005497?via%3Dihub>, accessed on 10 July 2024.
5. Windisch-Kern, S., E. Gerold, T. Nigl, A. Jandric, M. Altendorfer, B. Rutrecht, S. Scherhauser, H. Raupenstrauch, R. Pomberger, H. Antrekowitsch and F. Part, Recycling chains for lithium-ion batteries: A critical examination of current challenges, opportunities and process dependencies, Waste Manag. 138 (2022), 125–139.
6. Premathilake, D.S., A.B. Botelho Junior, J.A.S. Tenório, D.C.R. Espinosa and M. Vaccari, Designing of a Decentralized Pretreatment Line for EOL-LIBs Based on Recent Literature of LIB Recycling for Black Mass, Metals 13 (2023), No. 2, 374.

**FEHLER! VERWENDEN SIE DIE REGISTERKARTE 'START', UM HEADING 1 DEM TEXT  
ZUZUWEISEN, DER HIER ANGEZEIGT WERDEN SOLL.**

---

7. Holzer, A., S. Windisch-Kern, C. Ponak and H. Raupenstrauch, A Novel Pyrometallurgical Recycling Process for Lithium-Ion Batteries and Its Application to the Recycling of LCO and LFP, *Metals* 11 (2021), No. 1, 149.
8. Vanderbruggen, A., N. Hayagan, K. Bachmann, A. Ferreira, D. Werner, D. Horn, U. Peuker, R. Serna-Guerrero and M. Rudolph, Lithium-Ion Battery Recycling—Influence of Recycling Processes on Component Liberation and Flotation Separation Efficiency, *ACS EST Eng.* 2 (2022), No. 11, 2130–2141.
9. Fleischmann, J., Hanicke, M., Horetsky, E., Ibrahim, D., Jautelat, S., Linder, M., Schaufuss, P., Torscht, L., & Van de Rijt, A., Battery 2030: Resilient, sustainable, and Circular, <https://www.mckinsey.com/industries/automotive-and-assembly/our-insights/battery-2030-resilient-sustainable-and-circular#/> ,accessed on 23 July 2024.
10. Halleux, V., New EU regulatory framework for batteries, Setting sustainability requirements, 2023, [https://www.europarl.europa.eu/RegData/etudes/BRIE/2021/689337/EPRS\\_BRI\(2021\)689337\\_EN.pdf](https://www.europarl.europa.eu/RegData/etudes/BRIE/2021/689337/EPRS_BRI(2021)689337_EN.pdf) ,accessed on 22 July 2024.
11. Pflügl, J., Australier sichern sich weitere drei Lithium-Stätten in Österreich. *Der Standard [Online]*, March 17, 2023, <https://www.derstandard.at/story/2000146476044/australier-krallen-sich-weiteredrei-lithium-vorkommen-in-oesterreich> ,accessed on 24 July 2024.
12. Gilsbach, L., Kupfer - Information zur Nachhaltigkeit, [https://www.bgr.bund.de/DE/Gemeinsames/Produkte/Downloads/Informationen\\_Nachhaltigkeit/kupfer.pdf;jsessionid=FA2AA295EA0863A49CDD10B4F1288EE4.internet942?\\_\\_blob=publicationFile&v=3](https://www.bgr.bund.de/DE/Gemeinsames/Produkte/Downloads/Informationen_Nachhaltigkeit/kupfer.pdf;jsessionid=FA2AA295EA0863A49CDD10B4F1288EE4.internet942?__blob=publicationFile&v=3) ,accessed on 24 July 2024.
13. SCRREEN, Nickel, Factsheets updates based on the EU factsheets 2020, [https://screen.eu/wp-content/uploads/2023/12/SCRREEN2\\_factsheets\\_NICKEL-update.pdf](https://screen.eu/wp-content/uploads/2023/12/SCRREEN2_factsheets_NICKEL-update.pdf) ,accessed on 24 July 2024.
14. SCRREEN, Manganese, Factsheets updates based on the EU factsheets 2020, [https://screen.eu/wp-content/uploads/2023/08/SCRREEN2\\_factsheets\\_MANGANESE.pdf-content/uploads/2023/12/SCRREEN2\\_factsheets\\_NICKEL-update.pdf](https://screen.eu/wp-content/uploads/2023/08/SCRREEN2_factsheets_MANGANESE.pdf-content/uploads/2023/12/SCRREEN2_factsheets_NICKEL-update.pdf) ,accessed on 24 July 2024.
15. European Union, Regulation (EU) 2023/1542 of the European Parliament and of the Council of 12 July 2023 concerning batteries and waste batteries, amending Directive 2008/98/EC and Regulation (EU) 2019/1020 and repealing Directive 2006/66/EC,

- Regulation (EU) 2023/1542, <http://data.europa.eu/eli/reg/2023/1542/oj> ,accessed on 22 July 2024.
16. Pohjalainen, E.; Teittinen, T.; van der Linden, A., ETC Report: Are we losing resources when managing Europe's waste?, Boreteng, 2019.
  17. Windisch-Kern, S., A. Holzer, C. Ponak, P. Nagovnak and H. Raupenstrauch, Recycling von Lithium-Ionen-Batterien: Herausforderungen und aktuelle Forschungsergebnisse, Berg Huettenmaenn Monatsh 166 (2021), No. 3, 150–156.
  18. Vanderbruggen, A., E. Gugala, R. Blannin, K. Bachmann, R. Serna-Guerrero and M. Rudolph, Automated mineralogy as a novel approach for the compositional and textural characterization of spent lithium-ion batteries, Minerals Engineering 169 (2021), 106924.
  19. Sommerville, R., P. Zhu, M.A. Rajaeifar, O. Heidrich, V. Goodship and E. Kendrick, A qualitative assessment of lithium ion battery recycling processes, Resources, Conservation and Recycling 165 (2021), 105219.
  20. Rautela, R., B.R. Yadav and S. Kumar, A review on technologies for recovery of metals from waste lithium-ion batteries, Journal of Power Sources 580 (2023), 233428.
  21. Harper, G., R. Sommerville, E. Kendrick, L. Driscoll, P. Slater, R. Stolkin, A. Walton, P. Christensen, O. Heidrich, S. Lambert, A. Abbott, K. Ryder, L. Gaines and P. Anderson, Recycling lithium-ion batteries from electric vehicles, Nature 575 (2019), No. 7781, 75–86.
  22. Xu, J., H.R. Thomas, R.W. Francis, K.R. Lum, J. Wang and B. Liang, A review of processes and technologies for the recycling of lithium-ion secondary batteries, Journal of Power Sources 177 (2008), No. 2, 512–527.
  23. Li, H., H. Qiu, M. Ranneberg, H. Lucas, T. Graupner, B. Friedrich, B. Yagmurlu, D. Goldmann, J. Bremer and M. Fischlschweiger, Enhancing Lithium Recycling Efficiency in Pyrometallurgical Processing through Thermodynamic-Based Optimization and Design of Spent Lithium-Ion Battery Slag Compositions, ACS Sustainable Resour. Manage. 1 (2024), No. 6, 1170–1184.
  24. Holzer, A., L. Wiszniewski, S. Windisch-Kern and H. Raupenstrauch, Optimization of a Pyrometallurgical Process to Efficiently Recover Valuable Metals from Commercially Used Lithium-Ion Battery Cathode Materials LCO, NCA, NMC622, and LFP, Metals 12 (2022), No. 10, 1642.
  25. Holzer, A., M. Baldauf, L. Wiszniewski, S. Windisch-Kern and H. Raupenstrauch, Influence of impurities on the high-temperature behaviour of the Lithium-Ion-Battery

- cathode material NMC under reducing conditions for use in the InduRed reactor concept, *Detritus* (2022), No. 20, 22–28.
26. Dadé, M., T. Wallmach and O. Laugier, Detailed Microparticle Analyses Providing Process Relevant Chemical and Microtextural Insights into the Black Mass, *Minerals* 12 (2022), No. 2, 119.
  27. Sahu, S. and N. Devi, Two-step leaching of spent lithium-ion batteries and effective regeneration of critical metals and graphitic carbon employing hexuronic acid, *RSC Adv.* 13 (2023), No. 11, 7193–7205.
  28. Shin, S.M., N.H. Kim, J.S. Sohn, D.H. Yang and Y.H. Kim, Development of a metal recovery process from Li-ion battery wastes, *Hydrometallurgy* 79 (2005), 3-4, 172–181.
  29. Roy, J.J., S. Rarotra, V. Krikstolaityte, K.W. Zhuoran, Y.D.-I. Cindy, X.Y. Tan, M. Carboni, D. Meyer, Q. Yan and M. Srinivasan, Green Recycling Methods to Treat Lithium-Ion Batteries E-Waste: A Circular Approach to Sustainability, *Adv. Mater.* 34 (2022), No. 25, e2103346.
  30. Horeh, N.B., S.M. Mousavi and S.A. Shojaosadati, Bioleaching of valuable metals from spent lithium-ion mobile phone batteries using *Aspergillus niger*, *Journal of Power Sources* 320 (2016), 257–266.
  31. Holzer, A., J. Zimmermann, L. Wiszniewski, T. Necke, C. Gatschlhofer, W. Öfner and H. Raupenstrauch, A Combined Hydro-Mechanical and Pyrometallurgical Recycling Approach to Recover Valuable Metals from Lithium-Ion Batteries Avoiding Lithium Slagging, *Batteries* 9 (2023), No. 1, 15.
  32. Jüttner, L., Experimentelle Untersuchungen zu den Eigenschaften von Schwarzmassen und deren Verhalten in einem innovativen pyrometallurgischen Recyclingkonzept für Lithium-Ionen-Akkus (in progress), Bachelorarbeit, Montanuniversität Leoben, Leoben, 2024.
  33. Sommerville, R., J. Shaw-Stewart, V. Goodship, N. Rowson and E. Kendrick, A review of physical processes used in the safe recycling of lithium ion batteries, *Sustainable Materials and Technologies* 25 (2020), e00197.
  34. Bi, H., H. Zhu, L. Zu, Y. Gao, S. Gao and Y. Bai, Environment-friendly technology for recovering cathode materials from spent lithium iron phosphate batteries, *Waste Manag. Res.* 38 (2020), No. 8, 911–920.



35. Bi, H., H. Zhu, L. Zu, S. He, Y. Gao and J. Peng, Combined mechanical process recycling technology for recovering copper and aluminium components of spent lithium-iron phosphate batteries, *Waste Manag. Res.* 37 (2019), No. 8, 767–780.
36. Bi, H., H. Zhu, J. Zhan, L. Zu, Y. Bai and H. Li, Environmentally friendly automated line for recovering aluminium and lithium iron phosphate components of spent lithium-iron phosphate batteries, *Waste Manag. Res.* 39 (2021), No. 9, 1164–1173.
37. Zhao, Y., Y. Kang, M. Fan, T. Li, J. Wozny, Y. Zhou, X. Wang, Y.-L. Chueh, Z. Liang, G. Zhou, J. Wang, N. Tavajohi, F. Kang and B. Li, Precise separation of spent lithium-ion cells in water without discharging for recycling, *Energy Storage Materials* 45 (2022), 1092–1099.
38. Marshall, J., D. Gastol, R. Sommerville, B. Middleton, V. Goodship and E. Kendrick, Disassembly of Li Ion Cells—Characterization and Safety Considerations of a Recycling Scheme, *Metals* 10 (2020), No. 6, 773.
39. Tan, W.J., C.M.M. Chin, A. Garg and L. Gao, A hybrid disassembly framework for disassembly of electric vehicle batteries, *Int J Energy Res* 45 (2021), No. 5, 8073–8082.
40. Blankemeyer, S., D. Wiens, T. Wiese, A. Raatz and S. Kara, Investigation of the potential for an automated disassembly process of BEV batteries, *Procedia CIRP* 98 (2021), 559–564.
41. Wu, S., N. Kaden and K. Dröder, A Systematic Review on Lithium-Ion Battery Disassembly Processes for Efficient Recycling, *Batteries* 9 (2023), No. 6, 297.
42. Klohs, D., C. Offermanns, H. Heimes and A. Kampker, Automated Battery Disassembly—Examination of the Product- and Process-Related Challenges for Automotive Traction Batteries, *Recycling* 8 (2023), No. 6, 89.
43. Beghi, M., F. Braghin and L. Roveda, Enhancing Disassembly Practices for Electric Vehicle Battery Packs: A Narrative Comprehensive Review, *Designs* 7 (2023), No. 5, 109.
44. Li, L., P. Zheng, T. Yang, R. Sturges, M.W. Ellis and Z. Li, Disassembly Automation for Recycling End-of-Life Lithium-Ion Pouch Cells, *JOM* 71 (2019), No. 12, 4457–4464.
45. Ji, Y., E.E. Kpodzro, C.T. Jafvert and F. Zhao, Direct recycling technologies of cathode in spent lithium-ion batteries, *CTR* 1 (2021), No. 2, 124–151.

46. Guo, R., L. Lu, M. Ouyang and X. Feng, Mechanism of the entire overdischarge process and overdischarge-induced internal short circuit in lithium-ion batteries, *Sci. Rep.* 6 (2016), 30248.
47. Grandjean, T.R., J. Groenewald and J. Marco, The experimental evaluation of lithium ion batteries after flash cryogenic freezing, *Journal of Energy Storage* 21 (2019), 202–215.
48. Langner, T., T. Sieber and J. Acker, Studies on the deposition of copper in lithium-ion batteries during the deep discharge process, *Sci. Rep.* 11 (2021), No. 1, 6316.
49. Kaas, A., C. Wilke, A. Vanderbruggen and U.A. Peuker, Influence of different discharge levels on the mechanical recycling efficiency of lithium-ion batteries, *Waste Manag.* 172 (2023), 1–10.
50. Zhang, X., L. Li, E. Fan, Q. Xue, Y. Bian, F. Wu and R. Chen, Toward sustainable and systematic recycling of spent rechargeable batteries, *Chem. Soc. Rev.* 47 (2018), No. 19, 7239–7302.
51. Pagnanelli, F., E. Moscardini, P. Altimari, T. Abo Atia and L. Toro, Leaching of electrodic powders from lithium ion batteries: Optimization of operating conditions and effect of physical pretreatment for waste fraction retrieval, *Waste Manag.* 60 (2017), 706–715.
52. Diekmann, J., C. Hanisch, L. Froböse, G. Schällicke, T. Loellhoeffel, A.-S. Fölster and A. Kwade, Ecological Recycling of Lithium-Ion Batteries from Electric Vehicles with Focus on Mechanical Processes, *J. Electrochem. Soc.* 164 (2017), No. 1, A6184-A6191.
53. Peng, C., F. Liu, A.T. Aji, B.P. Wilson and M. Lundström, Extraction of Li and Co from industrially produced Li-ion battery waste - Using the reductive power of waste itself, *Waste Manag.* 95 (2019), 604–611.
54. Widijatmoko, S.D., G. Fu, Z. Wang and P. Hall, Recovering lithium cobalt oxide, aluminium, and copper from spent lithium-ion battery via attrition scrubbing, *Journal of Cleaner Production* 260 (2020), 120869.
55. Zhang, T., Y. He, L. Ge, R. Fu, X. Zhang and Y. Huang, Characteristics of wet and dry crushing methods in the recycling process of spent lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources* 240 (2013), 766–771.
56. Fraunhofer IWKS, Elektrohydraulische Zerkleinerung EHZ, <https://www.iwks.fraunhofer.de/de/iwks-abteilungen/TrennungZerkleinerungstechnologien/PhysikalischeTrenntechnologien/EHZ-Anlage.html> ,accessed on 3 July 2024.

57. Wang, H., J. Liu, X. Bai, S. Wang, D. Yang, Y. Fu and Y. He, Separation of the cathode materials from the Al foil in spent lithium-ion batteries by cryogenic grinding, *Waste Manag.* 91 (2019), 89–98.
58. Zhan, R., T. Payne, T. Leftwich, K. Perrine and L. Pan, De-agglomeration of cathode composites for direct recycling of Li-ion batteries, *Waste Manag.* 105 (2020), 39–48.
59. Kim, S., J. Bang, J. Yoo, Y. Shin, J. Bae, J. Jeong, K. Kim, P. Dong and K. Kwon, A comprehensive review on the pretreatment process in lithium-ion battery recycling, *Journal of Cleaner Production* 294 (2021), 126329.
60. Zhang, G., Y. He, H. Wang, Y. Feng, W. Xie and X. Zhu, Application of mechanical crushing combined with pyrolysis-enhanced flotation technology to recover graphite and LiCoO<sub>2</sub> from spent lithium-ion batteries, *Journal of Cleaner Production* 231 (2019), 1418–1427.
61. Sun, L. and K. Qiu, Vacuum pyrolysis and hydrometallurgical process for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries, *J. Hazard. Mater.* 194 (2011), 378–384.
62. Zheng, R., L. Zhao, W. Wang, Y. Liu, Q. Ma, D. Mu, R. Li and C. Dai, Optimized Li and Fe recovery from spent lithium-ion batteries via a solution-precipitation method, *RSC Adv.* 6 (2016), No. 49, 43613–43625.
63. Zhang, G., Y. He, Y. Feng, H. Wang, T. Zhang, W. Xie and X. Zhu, Enhancement in liberation of electrode materials derived from spent lithium-ion battery by pyrolysis, *Journal of Cleaner Production* 199 (2018), 62–68.
64. Wang, M., Q. Tan, L. Liu and J. Li, A Facile, Environmentally Friendly, and Low-Temperature Approach for Decomposition of Polyvinylidene Fluoride from the Cathode Electrode of Spent Lithium-ion Batteries, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 7 (2019), No. 15, 12799–12806.
65. Zhong, X., J. Han, X. Mao, L. Chen, M. Chen, H. Zhu, H. Zeng and W. Qin, Innovative methodology for green recycling of spent lithium-ion batteries: Effective pyrolysis with DMF, *Journal of Cleaner Production* 377 (2022), 134503.
66. Diaz, F., Y. Wang, T. Moorthy and B. Friedrich, Degradation Mechanism of Nickel-Cobalt-Aluminum (NCA) Cathode Material from Spent Lithium-Ion Batteries in Microwave-Assisted Pyrolysis, *Metals* 8 (2018), No. 8, 565.
67. Yang, Y., G. Huang, S. Xu, Y. He and X. Liu, Thermal treatment process for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries, *Hydrometallurgy* 165 (2016), 390–396.

68. Xiao, J., J. Li and Z. Xu, Novel Approach for in Situ Recovery of Lithium Carbonate from Spent Lithium Ion Batteries Using Vacuum Metallurgy, *Environ. Sci. Technol.* 51 (2017), No. 20, 11960–11966.
69. Xiao, J., J. Li and Z. Xu, Recycling metals from lithium ion battery by mechanical separation and vacuum metallurgy, *J. Hazard. Mater.* 338 (2017), 124–131.
70. Porvali, A., M. Aaltonen, S. Ojanen, O. Velazquez-Martinez, E. Eronen, F. Liu, B.P. Wilson, R. Serna-Guerrero and M. Lundström, Mechanical and hydrometallurgical processes in HCl media for the recycling of valuable metals from Li-ion battery waste, *Resources, Conservation and Recycling* 142 (2019), 257–266.
71. Granata, G., E. Moscardini, F. Pagnanelli, F. Trabucco and L. Toro, Product recovery from Li-ion battery wastes coming from an industrial pre-treatment plant: Lab scale tests and process simulations, *Journal of Power Sources* 206 (2012), 393–401.
72. Zhang, T., Y. He, F. Wang, L. Ge, X. Zhu and H. Li, Chemical and process mineralogical characterizations of spent lithium-ion batteries: an approach by multi-analytical techniques, *Waste Manag.* 34 (2014), No. 6, 1051–1058.
73. Wilke, C., D.M. Werner, A. Kaas and U.A. Peuker, Influence of the Crusher Settings and a Thermal Pre-Treatment on the Properties of the Fine Fraction (Black Mass) from Mechanical Lithium-Ion Battery Recycling, *Batteries* 9 (2023), No. 10, 514.
74. Porcher, W., B. Lestriez, S. Jouanneau and D. Guyomard, Design of Aqueous Processed Thick LiFePO<sub>4</sub> Composite Electrodes for High-Energy Lithium Battery, *J. Electrochem. Soc.* 156 (2009), No. 3, A133.
75. Anton Paar GmbH, Particle size and zeta potential of electrode materials: better characterization, better performance, [https://covalentmetrology.com/wp-content/uploads/2021/05/XPCIA007EN-A\\_AppRep\\_Particle\\_size\\_and\\_zeta\\_potential\\_of\\_electrode\\_materials.pdf](https://covalentmetrology.com/wp-content/uploads/2021/05/XPCIA007EN-A_AppRep_Particle_size_and_zeta_potential_of_electrode_materials.pdf), accessed on 12 July 2024.
76. Li, L., X. Zhang, M. Li, R. Chen, F. Wu, K. Amine and J. Lu, The Recycling of Spent Lithium-Ion Batteries: a Review of Current Processes and Technologies, *Electrochem. Energ. Rev.* 1 (2018), No. 4, 461–482.
77. Fu, Y., Y. He, L. Qu, Y. Feng, J. Li, J. Liu, G. Zhang and W. Xie, Enhancement in leaching process of lithium and cobalt from spent lithium-ion batteries using benzenesulfonic acid system, *Waste Manag.* 88 (2019), 191–199.

78. He, Y., T. Zhang, F. Wang, G. Zhang, W. Zhang and J. Wang, Recovery of LiCoO<sub>2</sub> and graphite from spent lithium-ion batteries by Fenton reagent-assisted flotation, *Journal of Cleaner Production* 143 (2017), 319–325.
79. Lee, S.A. and M.S. Lee, Selective Extraction of Cu(II) from Sulfuric Acid Leaching Solutions of Spent Lithium Ion Batteries Using Cyanex 301, *Korean J. Met. Mater.* 57 (2019), No. 9, 596–602.
80. Kolmachikhina, E.B., K.D. Naumov and D.I. Bludova, Selective Copper Extraction from Spent Lithium-Ion Batteries, *SSP* 337 (2022), 45–51.
81. Gratz, E., Q. Sa, D. Apelian and Y. Wang, A closed loop process for recycling spent lithium ion batteries, *Journal of Power Sources* 262 (2014), 255–262.
82. Cognet, M., J. Cambedouzou, S. Madhavi, M. Carboni and D. Meyer, Targeted removal of aluminium and copper in Li-ion battery waste solutions by selective precipitation as valuable porous materials, *Materials Letters* 268 (2020), 127564.
83. Castillo, S., Advances in the recovering of spent lithium battery compounds, *Journal of Power Sources* 112 (2002), No. 1, 247–254.
84. Keller, A., P.L. Sterner, M.W. Hlawitschka and H.-J. Bart, Extraction kinetics of cobalt and manganese with D2EHPA from lithium-ion battery recycle, *Chemical Engineering Research and Design* 179 (2022), 16–26.
85. Timoshevskii, A.N., M.G. Ktalkherman, V.A. Emel'kin, B.A. Pozdnyakov and A.P. Zamyatin, High-temperature decomposition of lithium carbonate at atmospheric pressure, *High Temp* 46 (2008), No. 3, 414–421.
86. Or, T., S.W.D. Gourley, K. Kaliyappan, A. Yu and Z. Chen, Recycling of mixed cathode lithium-ion batteries for electric vehicles: Current status and future outlook, *Carbon Energy* 2 (2020), No. 1, 6–43.
87. Sattar, R., S. Ilyas, S. Kousar, A. Khalid, M. Sajid and S.I. Bukhari, Recycling of end-of-life LiNi<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Mn<sub>z</sub>O<sub>2</sub> batteries for rare metals recovery, *Environmental Engineering Research* 25 (2020), No. 1, 88–95.
88. Al-Shammari, H. and S. Farhad, Heavy liquids for rapid separation of cathode and anode active materials from recycled lithium-ion batteries, *Resources, Conservation and Recycling* 174 (2021), 105749.
89. Atkins, P.W. and J. de Paula, *Atkins' physical chemistry*, 8. ed., Oxford University Press, Oxford, 2006, ISBN 9780198700722.

90. Alade, J. and S.O. Bada, Wind-Sifting Separation: A Review, ACS Omega 8 (2023), No. 38, 34196–34205.
91. Bi, H., H. Zhu, L. Zu, S. He, Y. Gao and S. Gao, Pneumatic separation and recycling of anode and cathode materials from spent lithium iron phosphate batteries, Waste Manag. Res. 37 (2019), No. 4, 374–385.
92. Zhu, X., C. Zhang, P. Feng, X. Yang and X. Yang, A novel pulsated pneumatic separation with variable-diameter structure and its application in the recycling spent lithium-ion batteries, Waste Manag. 131 (2021), 20–30.
93. Da Costa, A.J., J.F. Matos, A.M. Bernardes and I.L. Müller, Beneficiation of cobalt, copper and aluminum from wasted lithium-ion batteries by mechanical processing, International Journal of Mineral Processing 145 (2015), 77–82.
94. Zhang, Y., Y. He, T. Zhang, X. Zhu, Y. Feng, G. Zhang and X. Bai, Application of Falcon centrifuge in the recycling of electrode materials from spent lithium ion batteries, Journal of Cleaner Production 202 (2018), 736–747.
95. Wolf, A., A. Flegler, J. Prieschl, T. Stuebinger, W. Witt, F. Seiser, T. Vinnay, T. Sinn, M. Gleiß, H. Nirschl and K. Mandel, Centrifugation based separation of lithium iron phosphate (LFP) and carbon black for lithium-ion battery recycling, Chemical Engineering and Processing - Process Intensification 160 (2021), 108310.
96. Marinos, D. and B. Mishra, An Approach to Processing of Lithium-Ion Batteries for the Zero-Waste Recovery of Materials, J. Sustain. Metall. 1 (2015), No. 4, 263–274.
97. Ellis, T. and J. Montenegro, Magnetic separation of electrochemical cell materials.
98. Abhilash, K.P., P.C. Selvin, B. Nalini, H. Xia, S. Adams and M.V. Reddy, Electrochemical Analysis of the Carbon-Encapsulated Lithium Iron Phosphate Nanochains and Their High-Temperature Conductivity Profiles, ACS Omega 3 (2018), No. 6, 6446–6455.
99. Yi, F., X. Liu, X. Ren, J. Zeng and L. Chen, Centrifugal dry magnetic separation of fine magnetic minerals, Powder Technology 439 (2024), 119732.
100. Hu, Z., J. Liu, T. Gan, D. Lu, Y. Wang and X. Zheng, High-intensity magnetic separation for recovery of LiFePO<sub>4</sub> and graphite from spent lithium-ion batteries, Separation and Purification Technology 297 (2022), 121486.

101. Al-Asheh, S., A. Aidan, T. Allawi, F. Hammoud, H. Al Ali and M. Al Khamiri, Treatment and recycling of spent lithium-based batteries: a review, *J Mater Cycles Waste Manag* 26 (2024), No. 1, 76–95.
102. Bi, H., H. Zhu, L. Zu, Y. Gao, S. Gao and Z. Wu, Eddy current separation for recovering aluminium and lithium-iron phosphate components of spent lithium-iron phosphate batteries, *Waste Manag. Res.* 37 (2019), No. 12, 1217–1228.
103. Bi, H., H. Zhu, L. Zu, Y. Bai, S. Gao and Y. Gao, A new model of trajectory in eddy current separation for recovering spent lithium iron phosphate batteries, *Waste Manag.* 100 (2019), 1–9.
104. Silveira, A., M.P. Santana, E.H. Tanabe and D.A. Bertuol, Recovery of valuable materials from spent lithium ion batteries using electrostatic separation, *International Journal of Mineral Processing* 169 (2017), 91–98.
105. Hansen, L., A. Wollmann, M. Weers, B. Benker and A.P. Weber, Triboelectric Charging and Separation of Fine Powder Mixtures, *Chem Eng & Technol* 43 (2020), No. 5, 933–941.
106. Giesler, J., L. Weirauch, A. Rother, J. Thöming, G.R. Pesch and M. Baune, Sorting Lithium-Ion Battery Electrode Materials Using Dielectrophoresis, *ACS Omega* 8 (2023), No. 29, 26635–26643.
107. Saneie, R., H. Abdollahi, S. Ghassa, D. Azizi and S. Chehreh Chelgani, Recovery of Copper and Aluminum from Spent Lithium-Ion Batteries by Froth Flotation: A Sustainable Approach, *J. Sustain. Metall.* 8 (2022), No. 1, 386–397.

## 8 Anhang

**Tabelle 10:** Deklaration des Einsatzes KI-basierter Werkzeuge

Gegenstand	Anteil KI (in %)	Tool/Version	Anmerkung	Verweis zu Prompting
Verbesserung des Schreibstils	30%	ChatGPT V3.5	Vorschläge zur besseren Lesbarkeit, zu Übergängen sowie der allgemeinen Verbesserung des Schreibstils	Sammlung der Prompts am Sekretariat des Lehrstuhls für TPT vorliegend
Rechtschreibprüfung	10%	Scribbr 08.2024	Korrektur von Rechtschreibfehlern; Prompting wird nicht unterstützt	-