

# Lithiumrecycling aus Batteriematerialien mit einem mechanochemischen Ansatz

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

von der KIT-Fakultät für Chemie und Biowissenschaften

des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

Von

M. Sc. David Sebastian Geiß

1. Referent/Referentin: Prof. Dr. Helmut Ehrenberg

2. Referent/Referentin: Prof. Dr. Annie Powell

Tag der mündlichen Prüfung: 9.5.2025



Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons Namensnennung 4.0 International Lizenz (CC BY 4.0): <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.de>

## **Selbständigkeitserklärung**

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst habe, dass ich keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe, dass ich die wörtlich oder inhaltlich übernommenen Stellen als solche gekennzeichnet habe und dass ich die Satzung des KIT zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis in der jeweils gültigen Fassung beachtet habe.

Karlsruhe, den

David Geiß



# Inhaltsverzeichnis

|   |       |
|---|-------|
| Abbildungsverzeichnis .....   | IX    |
| Tabellenverzeichnis.....  | XVII  |
| Abkürzungen .....   | XVIII |
| Kurzfassung .....   | XX    |
| Abstract .....  | XXIII |
| 1. Motivation.....  | 1     |
| 2. Einführung und theoretische Grundlagen .....                                       | 3     |
| 2.1 Analytische Methoden .....  | 3     |
| 2.1.1 Röntgen-Pulverdiffraktometrie .....   | 3     |
| 2.1.2 Röntgenabsorptionsspektroskopie .....   | 5     |
| 2.1.3 Energiedispersive Röntgenspektroskopie mit Rasterelektronenmikroskopie<br>..... | 6     |
| 2.1.4 Mößbauerspektroskopie .....   | 7     |
| 2.1.5 Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma .....           | 8     |
| 2.2 Kathodenmaterialien für Lithium-Ionen-Akkumulatoren.....                          | 9     |
| 2.3 Batterierecycling .....   | 10    |
| 2.3.1 Pyrometallurgie .....   | 11    |
| 2.3.2 Hydrometallurgie.....   | 13    |
| 2.3.3 Direktes Recycling.....   | 14    |
| 2.3.4 Mechanochemisches Recycling.....  | 15    |
| 2.4 Stand der Technik im Lithiumeisenphosphat-Recycling .....                         | 17    |
| 2.5 Natrium-Ionen-Akkumulator.....  | 20    |
| 3. Experimenteller Teil .....   | 22    |

|   |    |
|---|----|
| 3.1 Mechanochemischer Recyclingprozess .....  | 22 |
| 3.1.1 Kugelmahlen .....   | 22 |
| 3.1.2 Wässriges Auslaugen und Aufreinigung .....  | 24 |
| 3.2 Ausbeuteberechnung .....  | 24 |
| 3.3 Berechnung der $\text{Li}_2\text{CO}_3$ -Reinheit und des Verlustes in unlöslichen Fraktionen . | 25 |
| 3.4 Analytische Methoden .....  | 26 |
| 3.4.1 Röntgen-Pulverdiffraktometrie .....   | 26 |
| 3.4.2 Röntgenabsorptionsspektroskopie .....   | 26 |
| 3.4.3 Energiedispersive Röntgenspektroskopie mit Rasterelektronenmikroskopie<br>.....               | 27 |
| 3.4.4 Mößbauerspektroskopie .....   | 27 |
| 3.4.5 Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma .....                         | 27 |
| 4. Ergebnisse und Diskussion .....  | 29 |
| 4.1 Lithiumrecycling aus Lithium-Nickel-Mangan-Cobalt-Oxid .....                                    | 30 |
| 4.1.1 Optimierung der Parameter beim reaktiven Kugelmahlen .....                                    | 30 |
| 4.1.2 Wässriges Auslaugen und Aufreinigung mit Aluminium als Reduktionsmittel<br>.....              | 38 |
| 4.1.3 Wässriges Auslaugen und Aufreinigung mit Calcium als Reduktionsmittel                         | 47 |
| 4.1.4 Wässriges Auslaugen und Aufreinigung mit Magnesium als Reduktionsmittel<br>.....              | 53 |
| 4.2 Rückgewinnung der Übergangsmetalle aus Lithium-Nickel-Mangan-Cobalt-Oxid<br>.....               | 57 |
| 4.2.1 Rückgewinnungsraten der d-Elemente als Metallkomposit .....                                   | 58 |
| 4.2.2 Auslaugung mit Säure .....  | 59 |

|   |    |
|---|----|
| 4.3 Lithiumrecycling aus Lithiumeisenphosphat mit Aluminium als Reduktionsmittel .....                                  | 61 |
| 4.3.1 Einfluss der Mahlzeiten auf das reaktive Kugelmahlen .....  | 61 |
| 4.3.2 Einfluss des Lithiumeisenphosphat zu Aluminium Verhältnisses auf das reaktive Kugelmahlen .....                   | 66 |
| 4.3.3 Einfluss von Mahlatmosphäre und Mahlgeometrie auf das reaktive Kugelmahlen .....                                  | 68 |
| 4.3.4 Einfluss des Lithiumeisenphosphat zu Aluminium Verhältnisses auf das wässrige Auslaugen .....                     | 70 |
| 4.3.5 Ausbeute und Reinheit nach wässrigem Auslaugen .....  | 72 |
| 4.3.6 Weitere Ansätze zur Prozessoptimierung zur Erhöhung der Lithiumausbeute .....                                     | 75 |
| 4.4 Lithiumrecycling aus Lithiumeisenphosphat mit Calcium als Reduktionsmittel  | 81 |
| 4.4.1 Einfluss der Mahlzeiten und des Lithiumeisenphosphat zu Calcium Verhältnisses auf das reaktive Kugelmahlen.....   | 81 |
| 4.4.2 Wässriges Auslaugen von Lithiumeisenphosphat gemahlen mit Calcium...  | 86 |
| 4.5 Lithiumrecycling aus Lithiumeisenphosphat mit Magnesium als Reduktionsmittel .....                                  | 88 |
| 4.5.1 Einfluss der Mahlzeiten und des Lithiumeisenphosphat zu Magnesium Verhältnisses auf das reaktive Kugelmahlen..... | 89 |
| 4.5.2 Einfluss der Mahlparameter auf das wässrige Auslaugen .....   | 90 |
| 4.5.3 Einfluss der Passivierungsschicht und Mahlatmosphäre des Magnesiums auf das wässrige Auslaugen .....              | 92 |
| 4.6 Vanadiumrecycling aus Natriumvanadiumphosphat für Natrium-Ionen-Akkumulatoren.....                                  | 93 |
| 4.6.1 Mechanochemisches Recycling.....  | 93 |

|   |     |
|---|-----|
| 4.6.2 Direktes Recycling.....                             | 96  |
| 5. Zusammenfassung und Ausblick.....                      | 98  |
| Literaturverzeichnis .....                                | 102 |
| Anhang .....  | 113 |
| Beiträge von Co-Autoren und anderen Wissenschaftlern..... | 120 |
| Danksagungen.....   | 122 |



# Abbildungsverzeichnis

|  |    |
|--|----|
| <b>Abbildung 1:</b> Reflexion von Röntgenstrahlen an Netzebenen, die Grundlage der Bragg-Gleichung. Gezeichnet nach Ref. (11). .....   | 4  |
| <b>Abbildung 2:</b> Schema der Prozessschritte beim Recycling von Lithium-Ionen-Akkumulatoren. Zunächst werden die Akkumulatoren einer Vorbehandlung unterzogen, danach kann entweder Pyro- oder Hydrometallurgie angewendet werden. Im Anschluss an die Pyrometallurgie ist noch eine hydrometallurgische Auslaugung nötig. Die Hydrometallurgie erfordert dagegen eine komplexere Vorbehandlung. ....                                    | 12 |
| <b>Abbildung 3:</b> Physikalische, strukturelle und chemische Effekte ausgelöst durch mechanische Energie. Gezeichnet nach Ref. (8) .....  | 16 |
| <b>Abbildung 4:</b> Stand der Technik des Recyclings von LFP. Auf Labormaßstab gibt es hydrometallurgische und direkte Recyclingansätze. Gezeichnet nach Ref. (27) .....   | 19 |
| <b>Abbildung 5:</b> Schematische Darstellung des Recyclingprozesses zur Rückgewinnung von Lithium aus LFP. Durch reaktives Kugelmahlen wird die Olivinstruktur aufgebrochen. Die lösliche Li-Al-Verbindung muss dann nach dem wässrigen Auslaugen zersetzt werden, um in einer zweiten Auslaugung $\text{Al}_2\text{O}_3$ abzufiltrieren (Abbildung selbst entworfen, angepasst aus Ref. (70)). ....                                       | 22 |
| <b>Abbildung 6:</b> Röntgendiffraktogramme einer Mischung aus NMC und Al mit Molverhältnis 1:1 mit Verhältnis von Kugeln zu Mahlgut (B/S) 10:1 gemessen nach verschiedenen Mahlzeiten. Die intensivsten Bragg-Reflexe wurden zur Phasenanalyse markiert. Reflexe mit „?“ können aufgrund zu geringer Intensität nicht zu einer passenden Phase zugeordnet werden. 2-3 h sind zur Vollendung der mechanochemischen Reaktion notwendig. .... | 31 |
| <b>Abbildung 7:</b> Röntgendiffraktogramme von Mischung aus NMC und Al mit unterschiedlichem Molverhältnis mit B/S 10:1, gemahlen für 3 h. Mit höherem Aluminiumanteil bildet Al Legierungen mit den Übergangsmetallen. ....   | 32 |
| <b>Abbildung 8:</b> Röntgendiffraktogramme einer Mischung aus NMC und Al mit Molverhältnis 1:1 und verschiedenen B/S Verhältnissen. Die 20:1-Probe wurde 2 h gemahlen, die anderen beiden je 3 h. Nach dieser Mahlzeit war jeweils kein NMC-Startmaterial mehr im XRD zu sehen. ....   | 33 |
| <b>Abbildung 9:</b> Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektren (XANES) der Co K-Kante von unbehandeltem NMC und NMC gemahlen mit Al-Folie für verschiedene Mahlzeiten (1:1   |    |

|  |    |
|--|----|
| Molverhältnis von NMC zu Al, B/S 10:1). Die Spektren für CoO und Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> sind zum Vergleich dargestellt.....  | 34 |
| <b>Abbildung 10:</b> Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektren (XANES) der Ni K-Kante von NMC gemahlen mit Al-Folie für verschiedene Mahlzeiten (1:1 Molverhältnis von NMC zu Al, B/S 10:1). Das Spektrum für NiO ist zum Vergleich dargestellt. ....   | 35 |
| <b>Abbildung 11:</b> Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektren (XANES) der Mn K-Kante von unbehandeltem NMC und NMC gemahlen mit Al-Folie für verschiedene Mahlzeiten (1:1 Molverhältnis von NMC zu Al, B/S 10:1). Die Spektren für metallisches Mn, MnO, Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> und MnO <sub>2</sub> sind zum Vergleich dargestellt.....   | 36 |
| <b>Abbildung 12:</b> Röntgendiffraktogramme einer Mischung aus NMC und Reduktionsmittel mit unterschiedlichen Molverhältnissen und B/S 10:1 gemessen nach 2 h Mahlen. Als Reduktionsmittel wurden reines Calcium und verschiedene Al/Ca-Mischungen eingesetzt. Bei der Al/Ca 2:1 Mischung mit niedrigstem Calciumanteil wurde 3 h gemahlen bis kein NMC mehr im XRD identifiziert werden konnte..... | 37 |
| <b>Abbildung 13:</b> Röntgendiffraktogramme der Produkte nach dem wässrigen Auslaugungs- und Aufreinigungsprozess einer Mischung aus NMC und Al mit Molverhältnis 1:1 gemahlen für 3 h. Nach Zersetzung von Li-Al-Nebenprodukten kann aufgereinigtes Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> zurückgewonnen werden. ....   | 40 |
| <b>Abbildung 14:</b> Schematische Darstellung des Recyclingprozesses zur Rückgewinnung von Lithium aus NMC mittels Carbonatisierung. LiAlO <sub>2</sub> wird mit CO <sub>2</sub> aus der Luft in LACHH umgewandelt und anschließend zersetzt, um aufgereinigtes Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> zurückzugewinnen.....  | 42 |
| <b>Abbildung 15:</b> Röntgendiffraktogramme der Produkte nach der Carbonatisierung und dem wässrigen Auslaugungsprozess einer Mischung aus NMC und Al mit Molverhältnis 1:1 gemahlen für 3 h. LiAlO <sub>2</sub> wird in LACHH umgewandelt, anschließend kann aufgereinigtes Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> zurückgewonnen werden.....  | 43 |
| <b>Abbildung 16:</b> Röntgendiffraktogramme der Produkte nach der Katoit-Bildung und dem wässrigen Auslaugungsprozess einer Mischung aus NMC und Al mit Molverhältnis 1:1 gemahlen für 3 h. LiAlO <sub>2</sub> wird in LiOH umgewandelt, anschließend kann aufgereinigtes Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> zurückgewonnen werden.....   | 46 |
| <b>Abbildung 17:</b> EDX-REM-Messungen der 1. Unlöslichen Fraktion im Katoit-Prozess. Farbgebung: Ca blau, Al orange, O grün, Ni gelb, Mn türkis, Co pink. Die Ni-, Mn- und Co-Bilder  |    |

|  |    |
|--|----|
| zeigen ein gleiches Muster, was auf das Metallkomposit hindeutet. Ca, Al und O zeigen dagegen ein anderes Muster, was für diese drei Elemente aber gleich ist, was auf die Katoit-Bildung hindeutet (Messungen durchgeführt von Udo Geckle). .....   | 47 |
| <b>Abbildung 18:</b> Schematische Darstellung des Recyclingprozesses zur Rückgewinnung von Lithium aus NMC mit Calcium als Reduktionsmittel. Lösliches $\text{Ca(OH)}_2$ wird durch Oxalsäure ausgefällt. Das lösliche Lithiumoxalat kann anschließend bei $550^\circ\text{C}$ zum Carbonat zersetzt werden. ....  | 48 |
| <b>Abbildung 19:</b> Röntgendiffraktogramme der Produkte nach dem wässrigen Auslaugungsprozess und der Aufreinigung mittels Oxalsäure einer Mischung aus NMC und Ca mit Molverhältnis 2:3 gemahlen für 2 h. $\text{Ca(OH)}_2$ kann mittels Oxalsäure aus der lithiumhaltigen Lösung ausgefällt werden. Nach Erhitzen kann aufgereinigtes $\text{Li}_2\text{CO}_3$ zurückgewonnen werden. ....                                  | 49 |
| <b>Abbildung 20:</b> Schematische Darstellung des Recyclingprozesses zur Rückgewinnung von Lithium aus NMC mit Calcium als Reduktionsmittel. Es wird in Oxalsäure-Lösung ausgelaugt, dabei fällt das lösliche $\text{Ca(OH)}_2$ aus. Das lösliche Lithiumoxalat kann anschließend bei $550^\circ\text{C}$ zum Carbonat zersetzt werden. ....   | 51 |
| <b>Abbildung 21:</b> Röntgendiffraktogramme der Produkte nach der Oxalsäure-Auslaugung und der Aufreinigung einer Mischung aus NMC und Ca mit Molverhältnis 2:3 gemahlen für 2 h. Calciumoxalat verbleibt mit dem Metallkomposit im unlöslichen Teil, während die lithiumhaltige Lösung weiter aufgereinigt wird. ....   | 52 |
| <b>Abbildung 22:</b> Schematische Darstellung des Recyclingprozesses zur Rückgewinnung von Lithium aus NMC mit Magnesium als Reduktionsmittel. Nach wässrigem Auslaugen muss lediglich die $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{LiOH}$ -Mischung umgewandelt werden. Hierfür kann beispielsweise in Oxalsäure gelöst werden, um durch Erhitzen auf $550^\circ\text{C}$ anschließend reines $\text{Li}_2\text{CO}_3$ zu erhalten. .... | 54 |
| <b>Abbildung 23:</b> Röntgendiffraktogramme der Produkte nach dem wässrigen Auslaugungsprozess und der Aufreinigung mittels Oxalsäure einer Mischung aus NMC und Mg mit Molverhältnis 1:3 gemahlen für 3 h. Nach der wässrigen Auslaugung wird in Oxalsäure gelöst, um die $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{LiOH}$ -Mischung umzuwandeln. ....  | 55 |
| <b>Abbildung 24:</b> Vergleich der Ausbeute und Reinheit der optimierten Recyclingprozesse für Al, Ca und Mg als Reduktionsmittel. ....  | 57 |

|  |    |
|--|----|
| <b>Abbildung 25:</b> Rückgewinnungsraten von Ni, Mn und Co als Metallkomposit aus dem unlöslichen Teil des Lithiumrecyclingprozesses. Die Bestimmung erfolgte mittels ICP-OES aus den optimierten Prozessen: Calciumprozess mit Oxalsäure-Auslaugung, Magnesiumprozess mit wässriger Auslaugung, Aluminiumprozess mit Katoitbildung und Aluminium-Carbonatisierungsprozess. ....   | 59 |
| <b>Abbildung 26:</b> Röntgendiffraktogramme der Produkte nach der H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Auslaugung des unlöslichen Teils einer Mischung aus NMC und Al mit Molverhältnis 1:1 behandelt nach dem Katoitprozess. Für die Auslaugung wurde 18 h bei RT gerührt. Der lösliche Teil wurde wegen der hygroskopischen Salze bei 120 °C 12 h getrocknet. ....  | 60 |
| <b>Abbildung 27:</b> Röntgendiffraktogramme einer Mischung aus LFP und Al mit Molverhältnis 1:3 mit Verhältnis von Kugeln zu Mahlgut (B/S) 10:1 gemessen nach verschiedenen Mahlzeiten. Die intensivsten Bragg-Reflexe wurden zur Phasenanalyse markiert. Reflexe mit Fragezeichen können aufgrund zu geringer Intensität nicht zu einer passenden Phase zugeordnet werden. 2-3 h sind zur Vollendung der mechanochemischen Reaktion notwendig (Abbildung selbst entworfen, angepasst aus Ref. (70)). .... | 62 |
| <b>Abbildung 28:</b> Mößbauerspektren von unbehandeltem LFP und LFP gemahlen mit Al-Folie für verschiedene Mahlzeiten (1:3 Molverhältnis von LFP zu Al). Die weißen Kreise stellen die experimentellen Daten dar, die rote Linie die Kurvenanpassung, die Differenz zu den Daten die blaue Linie und die entfaltenen Spektren sind als rote, blaue oder grüne Singulets bzw. Doublets dargestellt (Abbildung entworfen von Sylvio Indris, angepasst aus Ref. (70)). ....                                   | 64 |
| <b>Abbildung 29:</b> Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektren (XANES) der Fe K-Kante von unbehandeltem LFP und LFP gemahlen mit Al-Folie für verschiedene Mahlzeiten (1:3 Molverhältnis von LFP zu Al). Die Spektren für metallisches Eisen, FeO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> und Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> sind zum Vergleich dargestellt (Abbildung entworfen von Sylvio Indris, angepasst aus Ref. (70)).   | 65 |
| <b>Abbildung 30:</b> Röntgendiffraktogramme von Mischungen aus LFP und Al mit unterschiedlichem Molverhältnis und Verhältnis von Kugeln zu Mahlgut (B/S) 10:1 gemessen nach 3 h Kugelmahlen. $X \approx 5,6$ für Al <sub>x</sub> Fe <sub>2</sub> , durch Gitterparameter identifiziert (Abbildung selbst entworfen, angepasst aus Ref. (70)). ....   | 67 |
| <b>Abbildung 31:</b> Röntgendiffraktogramme einer Mischung aus LFP und Al mit Molverhältnis 1:2 und B/S 10:1 gemessen nach verschiedenen Mahlzeiten. Im Gegensatz zu allen übrigen   |    |

|   |    |
|---|----|
| Experimenten von LFP mit Al wurde unter Argon gemahlen. Die geänderte Mahlatmosphäre führt zu einer leicht beschleunigten Reaktion. ....  | 69 |
| <b>Abbildung 32:</b> Röntgendiffraktogramme der Produkte nach dem wässrigen Auslaugungs- und Aufreinigungsprozess einer Mischung aus LFP und Al mit Molverhältnis 1:3 gemahlen für 3 h. Nach Zersetzung von Li-Al-Nebenprodukten kann aufgereinigtes $\text{Li}_2\text{CO}_3$ zurückgewonnen werden (Abbildung selbst entworfen, angepasst aus Ref. (70)). ....   | 71 |
| <b>Abbildung 33:</b> Molare Anteile des Lithium-Verlustes während des wässrigen Auslaugungsprozesses und Lithiumrückgewinnungsrate an aufgereinigtem $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Gemessen wurden die Mischungen aus LFP und Al mit Molverhältnis 1:2, 1:3 und 1:5, gemahlen für 3 h. Dadurch, dass für den Lithium-Verlust ICP-OES Messungen verwendet wurden und die Rückgewinnungsrate über die Gewichte an Ausgangsmaterial und Produkt bestimmt wurde, kann die Gesamtmenge 100 % übersteigen (Abbildung selbst entworfen, angepasst aus Ref. (70)). ....        | 73 |
| <b>Abbildung 34:</b> Gewichtsprozent-Reinheit der Mischungen aus LFP und Al mit Molverhältnis 1:2 und 1:3 berechnet aus ICP-OES-Ergebnissen. Zur Berechnung wurde die in Kapitel 3.3 angegebene Vorgehensweise genutzt. Bei der Sauerstoffverunreinigung wurden die stöchiometrischen Mengen an Sauerstoff in $\text{Li}_2\text{CO}_3$ und $\text{Li}_3\text{PO}_4$ vom Messwert abgezogen. Verunreinigungen, die unter „Andere“ zusammengefasst werden, sind vermutlich C und H (Abbildung selbst entworfen, angepasst aus Ref. (70) und ergänzt um LFP-2Al). .... | 75 |
| <b>Abbildung 35:</b> Röntgendiffraktogramme der Produkte nach der Katoit-Bildung und dem wässrigen Auslaugungsprozess einer Mischung aus LFP und Al mit Molverhältnis 1:3 gemahlen für 3 h. $\text{LiAlO}_2$ wird in $\text{LiOH}$ und das Katoit umgewandelt, anschließend kann LACHH zu $\text{Li}_2\text{CO}_3$ aufgereinigt werden. ....  | 78 |
| <b>Abbildung 36:</b> Röntgendiffraktogramme der Produkte nach der Auslaugung mit Salzsäure und Aufreinigung durch wässrige Auslaugung einer Mischung aus LFP und Al mit Molverhältnis 1:3 gemahlen für 3 h. Die löslichen Fraktionen wurden aufgrund der hygroskopischen Eigenschaften von $\text{LiCl}$ unter Vakuum getrocknet und unter Argon gemessen. ....   | 79 |
| <b>Abbildung 37:</b> Röntgendiffraktogramme einer Mischung aus LFP und Ca mit Molverhältnis 1:3 und B/S 10:1 gemessen nach verschiedenen Mahlzeiten. 1-2 h sind zur Vollendung der mechanochemischen Reaktion notwendig (Abbildung entworfen von Triantafillia, angepasst aus der Masterarbeit). ....   | 82 |

|   |    |
|---|----|
| <b>Abbildung 38:</b> REM-Bilder mit 5,00 x Vergrößerung und 2 µm Skala einer Mischung aus LFP und Ca mit Molverhältnis 1:3 und B/S 10:1 gemessen nach verschiedenen Mahlzeiten (Messungen durchgeführt von Udo Geckle, angepasst aus Triantafillia's Masterarbeit). .....   | 84 |
| <b>Abbildung 39:</b> EDX-REM-Messungen einer Mischung aus LFP und Ca mit Molverhältnis 1:3 und B/S 10:1 gemessen nach 15 min Mahlen. Farbgebung: Fe pink, Ca türkis, O grün, P blau. Das Ca-Bild unterscheidet sich von den anderen, was darauf hindeutet, dass LFP und Ca noch nicht reagiert haben (Messungen durchgeführt von Udo Geckle, übernommen aus Triantafillia's Masterarbeit). .....  | 85 |
| <b>Abbildung 40:</b> EDX-REM-Messungen einer Mischung aus LFP und Ca mit Molverhältnis 1:3 und B/S 10:1 gemessen nach 30 min Mahlen. Farbgebung: Fe pink, Ca türkis, O grün, P blau. Das Fe-Bild unterscheidet sich von den anderen, was auf die neu gebildeten Eisen-Produkte nach der Reaktion hindeutet (Messungen durchgeführt von Udo Geckle, übernommen aus Triantafillia's Masterarbeit). .....                                      | 86 |
| <b>Abbildung 41:</b> Röntgendiffraktogramme der Produkte nach dem wässrigen Auslaugungsprozess und der Aufreinigung mittels Oxalsäure einer Mischung aus LFP und Ca mit Molverhältnis 1:3 gemahlen für 3 h. $\text{Ca(OH)}_2$ kann mittels Oxalsäure aus der lithiumhaltigen Lösung ausgefällt werden. Nach Erhitzen kann aufgereinigtes $\text{Li}_2\text{CO}_3$ zurückgewonnen werden (angepasst aus Triantafillia's Masterarbeit). ..... | 87 |
| <b>Abbildung 42:</b> Röntgendiffraktogramme einer Mischung aus LFP und Mg mit Molverhältnis 1:6 und B/S 10:1 gemessen nach verschiedenen Mahlzeiten. Weniger als 5 min sind zur Vollendung der mechanochemischen Reaktion notwendig (angepasst aus Triantafillia's Masterarbeit). .....   | 89 |
| <b>Abbildung 43:</b> Röntgendiffraktogramme der Produkte nach der wässrigen Auslaugung einer Mischung aus LFP und Mg mit Molverhältnis 1:6 gemahlen für 7 h (angepasst aus Triantafillia's Masterarbeit). .....   | 91 |
| <b>Abbildung 44:</b> Röntgendiffraktogramme der Produkte nach der wässrigen Auslaugung einer Mischung aus NVP und Al mit Molverhältnis 1:5 gemahlen für 5 h mit B/S 40:1. ....  | 94 |
| <b>Abbildung 45:</b> Röntgendiffraktogramme der Produkte nach der wässrigen Auslaugung einer Mischung aus NVP und Ca mit Molverhältnis 2:9 gemahlen für 1 h mit B/S 40:1. ....  | 95 |

|   |     |
|---|-----|
| <b>Abbildung 46:</b> Aluminiumfolie mit (teilweise) abgelöstem NVP nach verschiedenen Behandlungen: Behandlung mit NMP im Ultraschallbad, Erhitzen auf 500 °C und Erhitzen auf 700 °C. Nach Erhitzen auf 700 °C konnte NVP nicht von der Al-Folie getrennt werden. ....   | 96  |
| <b>Abbildung 47:</b> Röntgendiffraktogramme der Ansätze zum direkten Recycling. Gemessen wurden reines NVP als Referenz und NVP nach verschiedenen Ansätzen zur Ablösung des Materials von der Al-Folie. ....   | 97  |
| <b>Abbildung 48:</b> Röntgendiffraktogramme einer Mischung aus NMC (Umicore) und Al mit Molverhältnis 1:1 und B/S Verhältnis 20:1 in der Kugelmühle Pulverisette 5 gemessen nach verschiedenen Mahlzeiten. Die mechanochemische Reaktion verläuft nach dem gleichen Mechanismus wie in der kleinen Kugelmühle. Nach 15-20 min ist die Reaktion abgeschlossen. ....  | 113 |
| <b>Abbildung 49:</b> Röntgendiffraktogramme der löslichen Fraktionen nach der Carbonatisierung und dem wässrigen Auslaugungsprozess und einem zweiten Prozesszyklus mit dem unlöslichen Teil. Es wurde mit einem 1:1 Molverhältnis von NMC zu Al und für 3 h gemahlen. ....   | 113 |
| <b>Abbildung 50:</b> Röntgendiffraktogramme der Produkte nach der Oxalsäure-Auslaugung bei 100 °C und der Aufreinigung einer Mischung aus NMC und Ca mit Molverhältnis 2:3 gemahlen für 2 h. Calciumoxalat verbleibt mit dem Metallkomposit im unlöslichen Teil, während die lithiumhaltige Lösung weiter aufgereinigt wird. ....   | 114 |
| <b>Abbildung 51:</b> Mößbauerspektrum von LFP gemahlen mit Al für 5 h (1:3 Molverhältnis von LFP zu Al) (Abbildung entworfen von Sylvio Indris, angepasst aus Ref. (70)). ....  | 115 |
| <b>Abbildung 52:</b> Fouriertransformation der ausgeweiteten Röntgen-Absorptions-Feinstruktur-Spektren (EXAFS) der Fe K-Kante von unbehandeltem LFP und LFP gemahlen mit Al-Folie für verschiedene Mahlzeiten (1:3 Molverhältnis von LFP zu Al). Die radiale Verteilungsfunktion von Fe <sup>0</sup> wurde zum Vergleich dargestellt (Abbildung entworfen von Sylvio Indris, angepasst aus Ref. (70)). .... | 115 |
| <b>Abbildung 53:</b> Röntgendiffraktogramme der Produkte nach dem Kugelmahlen, der Auslaugung und Aufreinigung einer Mischung aus LFP und Al-Folie mit Molverhältnis 1:1 (Abbildung selbst entworfen, angepasst aus Ref. (70)). ....  | 116 |

|  |     |
|--|-----|
| <b>Abbildung 54:</b> Röntgendiffraktogramme der Produkte nach dem Kugelmahlen, der Auslaugung und Aufreinigung einer Mischung aus LFP und Al-Folie mit Molverhältnis 1:2 (Abbildung selbst entworfen, angepasst aus Ref. (70)).  | 116 |
| <b>Abbildung 55:</b> Röntgendiffraktogramme der Produkte nach dem Kugelmahlen, der Auslaugung und Aufreinigung einer Mischung aus LFP und Al-Folie mit Molverhältnis 1:5 (Abbildung selbst entworfen, angepasst aus Ref. (70)).  | 117 |
| <b>Abbildung 56:</b> Röntgendiffraktogramm des löslichen Teils nach Rühren bei RT über Nacht einer Mischung aus LFP und Al-Folie mit Molverhältnis 1:3.  | 117 |
| <b>Abbildung 57:</b> Röntgendiffraktogramme einer Mischung aus LFP und Al mit Molverhältnis 1:8 mit Verhältnis von Kugeln zu Mahlgut (B/S) 10:1 gemessen nach verschiedenen Mahlzeiten.  | 118 |
| <b>Abbildung 58:</b> Röntgendiffraktogramme der Produkte nach der Oxalsäure-Auslaugung bei 80 °C und der Aufreinigung einer Mischung aus LFP und Ca mit Molverhältnis 1:3 gemahlen für 3 h. Calciumoxalat verbleibt im unlöslichen Teil, während die lithiumhaltige Lösung weiter aufgereinigt wird. Als unerwünschte Nebenreaktion löst die Säure auch Teile der Eisenverbindungen. | 118 |
| <b>Abbildung 59:</b> Röntgendiffraktogramme einer Mischung aus LFP und Mg mit Molverhältnis 1:1 und B/S 10:1 gemessen nach verschiedenen Mahlzeiten (angepasst aus Triantafillia's Masterarbeit).  | 119 |



## Tabellenverzeichnis

|  |     |
|--|-----|
| <b>Tabelle 1:</b> Vergleich der Vor- und Nachteile der aktuell bedeutendsten Kathodenmaterialien.<br>(9) (20) (21) (22) .....                    | 10  |
| <b>Tabelle 2:</b> Vor- und Nachteile der pyrometallurgischen Recyclingmethode. (6) (26) (29).....  | 13  |
| <b>Tabelle 3:</b> Vor- und Nachteile der hydrometallurgischen Recyclingmethode. (6) (7) .....  | 14  |
| <b>Tabelle 4:</b> Vor- und Nachteile des direkten Recyclings. (6) (26) .....   | 15  |
| <b>Tabelle 5:</b> Optimierte Parameter beim reaktiven Kugelmahlen mit verschiedenen Kathodenmaterialien und Reduktionsmitteln. ....              | 23  |
| <b>Tabelle 6:</b> Übersicht aller Experimente des Recyclings von NMC mit Al, Ca und Mg und deren Lithium-Rückgewinnungsraten und Reinheiten..... | 114 |

## Abkürzungen

|         |   |
|---------|---|
| B/S     | Verhältnis von Kugeln zu Mahlgut  |
| EDX-REM | Energiedispersive Röntgenspektroskopie mit Rasterelektronenmikroskopie          |
| EDTA    | Ethylendiamintetraessigsäure  |
| eq      | Äquivalente   |
| EXAFS   | Ausgeweitete Röntgen-Absorptions-Feinstruktur                                   |
| ICP-OES | Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma                 |
| IS      | Isomerieverschiebung  |
| LACHH   | $\text{Li}_2\text{Al}_4(\text{CO}_3)(\text{OH})_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ |
| LFP     | Lithiumeisenphosphat  |
| LCO     | Lithium- Cobalt-Oxid  |
| LIB     | Lithium-Ionen-Akkumulator   |
| LMO     | Lithium- Mangan-Oxid  |
| NCA     | Lithium-Nickel-Cobalt-Aluminium-Oxid  |
| NMC     | Lithium-Nickel-Mangan-Cobalt-Oxid   |
| NMC111  | $\text{Li}(\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33})\text{O}_2$         |
| NMC622  | $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$            |
| NMP     | N-Methyl-2-pyrrolidon   |
| NVP     | Natriumvanadiumphosphat   |
| QS      | Quadrupolaufspaltung  |
| RT      | Raumtemperatur  |

|       |  |
|-------|--|
| SIB   | Natrium-Ionen-Akkumulator                                |
| Wt%   | Gewichtsprozentanteil                                    |
| XANES | Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie              |
| XAS   | Röntgenabsorptionsspektroskopie                          |
| XRD   | Röntgen-Pulverdiffraktometrie bzw. -Pulverdiffraktogramm |

## Kurzfassung

Lithium-Ionen-Akkumulatoren (LIB) sind aus unserem Alltag kaum wegzudenken. Die Anwendung reicht von Smartphones und Laptops über Elektroautos bis hin zu stationären Energiespeichern. Im Zuge der rasant steigenden Nachfrage nach Elektroautos auch im Zusammenhang mit der Erfüllung von Klimazielen in vielen Staaten weltweit, wird auch das Recycling von Akkumulatoren eine große ökonomische und ökologische Herausforderung darstellen. Schon aktuell müssen etwa eine halbe Millionen Tonnen LIB recycelt werden. (1) Da der Rohstoffbedarf für Akkumulatoren rasant zunimmt, wird bereits vor 2050 eine Ressourcenknappheit vorhergesagt. Weil aktuell eingesetzte Recyclingmethoden wie Pyro- und Hydrometallurgie zahlreiche Nachteile aufweisen, wird eine Technologie zum ökologisch und ökonomisch effizienten Recycling dringend benötigt.

Bei dem in dieser Arbeit genutzten Recyclingansatz wird die chemische Umwandlung des Kathodenmaterials mechanochemisch durch Kugelmahlen initiiert. Das findet lösungsmittelfrei und damit im Gegensatz zu kommerziellen Methoden auch ohne Zusatz von großen Mengen an Säure statt. Die Verwendung von Aluminiumfolie, die bereits als Stromkollektor in Akkumulatoren vorliegt, ermöglicht außerdem das Recycling von Kathodenabfall mit Abfall, wenn kontaminierte Aluminiumfolie aus den geschredderten Akkumulatoren genutzt wird. Nach dem Mahlen kann Lithium wässrig ausgelaugt werden.

Nicht spezifikationsgerechter Produktionsausschuss an NMC622 ( $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ ) wurde mit Aluminium, Calcium oder Magnesium als Reduktionsmittel gemahlen. Bei dieser mechanochemischen Reaktion bildet sich das reduzierte Metallkomposit,  $\text{Li}_2\text{O}$  und das Oxid des Reduktionsmittels. Im Falle einer Reduktion mit Aluminium wird außerdem die Entstehung von  $\text{LiAlO}_2$  beobachtet. Die Reaktion in der Kugelmühle kann dabei durch die Mahlzeit, das molare Verhältnis der Reaktionsmischung, das Verhältnis von Kugeln zu Mahlgut und die Wahl des Reduktionsmittels kontrolliert werden.

Durch die Umwandlung des  $\text{LiAlO}_2$  in  $\text{Li}_2\text{Al}_4(\text{CO}_3)(\text{OH})_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (LACHH) beim wässrigen Auslaugen nach dem Mahlen von NMC mit Al können 70,7 % Lithium zurückgewonnen werden. Ein alternativer Prozess bei dem  $\text{LiAlO}_2$  zu  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$  reagiert, ermöglicht die Rückgewinnung von 77,3 % Lithium mit deutlich höherer Reinheit. Der optimierte Prozess mit Calcium als Reduktionsmittel und der Nutzung von Oxalsäure zur Trennung von Ca und Li ergibt eine Ausbeute von 96,8 %. Mit Magnesium können 87,7 % Lithium zurückgewonnen werden. Es wurde nachgewiesen, dass der unlösliche Teil nach der Auslaugung noch über 95 % an Ni, Mn und Co als Metallkomposit enthält. 97,8 % des unlöslichen Teils konnten bereits mit verdünnter Schwefelsäure bei Raumtemperatur (RT) aufgelöst werden, wobei sich Sulfate der d-Elemente bildeten.

Auch das Recycling von Lithium aus Lithiumeisenphosphat (LFP) mit Aluminium als Reduktionsmittel wird in dieser Arbeit tiefergehend untersucht. Es konnte durch testen verschiedenster Mahlparameter der zugrundeliegende Reaktionsmechanismus aufgeklärt werden. Als Reaktionsprodukte werden  $\text{Li}_2\text{O}$ , AlP,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , FeP,  $\text{Fe}_2\text{P}$  und metallisches Eisen identifiziert.

Die Mischungen von LFP und Al mit einem Molverhältnis von 1:1 und 1:2 ergeben eine niedrigere Ausbeute an Lithium und eine Mischung von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  nach wässriger Auslaugung. Die Erhöhung des Molverhältnisses auf 1:3 ergibt eine höhere Ausbeute an phasenreinem  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , weswegen dieses Verhältnis als optimal identifiziert wird. Jedoch können auch hier lediglich 28 % Lithium zurückgewonnen werden. ICP-OES-Messungen zeigen, dass Li fast ausschließlich im unlöslichen Teil nach der 1. Auslaugung als  $\text{LiAlO}_2$  zurückgehalten wird. Durch verschiedene Ansätze der chemischen Umwandlung des  $\text{LiAlO}_2$  kann allerdings nur eine geringe Erhöhung der Ausbeute erreicht werden. Dadurch dass für LFP dreimal mehr Al im Vergleich zum Mahlen von NMC gebraucht wird, entsteht mehr  $\text{LiAlO}_2$  relativ zum  $\text{Li}_2\text{O}$  und ein größerer Anteil an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , was die Trennung von Li und Al deutlich schwieriger gestaltet. Es wird gefolgert, dass das mechanochemische Recycling von LFP mit Al ineffizient ist, da lediglich eine stabile lithiumhaltige Struktur in eine andere umgewandelt wird, ohne

dass eine signifikante Lithiumrückgewinnung erreicht werden kann. Durch Mahlen von LFP mit Ca und Mg können 65 % bzw. 55 % Lithium zurückgewonnen werden. Dabei werden 3 eq Ca und 6 eq Mg für eine effektive Lithiumauslaugung benötigt.

Der hier genutzte mechanochemische Recyclingansatz beruht auf Vorarbeiten von Dolotko und wurde zunächst lediglich für reine Kathodenmaterialien getestet. (2) In dieser Arbeit wird industrieller Produktionsausschuss an NMC untersucht, der Recyclingansatz zu höherer Lithiumrückgewinnung weiterentwickelt und die Methode auch auf andere Reduktionsmittel übertragen. Für NMC bietet der Ansatz vielversprechende Ergebnisse, sodass ein hohes Potential für eine großtechnische Anwendung besteht. Die Hochskalierung, selektive Fällung von Ni, Mn und Co, die Aufreinigung von Li und den d-Elementen auf Batteriereinheit sowie die Resynthese gehören jedoch noch zu weiteren Entwicklungsaufgaben. Das Recycling aus Schwarzmasse sollte ebenfalls untersucht werden. Im Falle von LFP blieb bei der Arbeit von Dolotko zunächst unklar, warum nur eine niedrige Rückgewinnungsrate erreicht werden kann. In dieser Arbeit wurde durch die Aufklärung des Reaktionsmechanismus die Ursache gefunden. Die Weiterentwicklung zeigt dadurch nur geringe Verbesserungen.

## Abstract

Lithium-ion batteries (LIB) are an integral part of our everyday lives. Their application ranges from smartphones and laptops over electric vehicles to stationary energy storage systems. In the course of the rapidly growing demand for electric vehicles also along with the fulfilment of climate goals in many states around the globe, recycling of batteries will also become a large economic and ecological challenge. Already today around half a million tons of LIBs need to be recycled. (1) As the demand of resources for batteries is growing rapidly, a shortage of resources is predicted even before 2050. Because currently employed recycling methods like pyro- and hydrometallurgy show numerous disadvantages, a technology for ecological and economically efficient recycling is strongly desired.

The recycling approach in this work utilizes a chemical conversion of the cathode material by ball-milling. The milling is conducted solvent-free, and thus without adding large amounts of acid in contrast to commercial methods. The use of aluminium-foil, which is already present as current collector, enables the recycling of cathode material waste with waste, if contaminated aluminium-foil from shredded batteries is utilized. After milling, lithium can be leached with water.

Off-specification production scrap of NMC622 ( $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ ) was milled with aluminium, calcium or magnesium as reducing agents. This mechanochemical reaction leads to the formation of a reduced metallic composite,  $\text{Li}_2\text{O}$  and the oxide of the reducing agent. In the case of a reduction with aluminium, also  $\text{LiAlO}_2$  is observed as a product. The mechanochemical reaction can be controlled by adjusting milling time, molar ratio of components, ball to sample ratio, and the choice of the reducing agent.

After milling NMC with Al, the transformation of  $\text{LiAlO}_2$  to  $\text{Li}_2\text{Al}_4(\text{CO}_3)(\text{OH})_{12}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (LACHH) at the water leaching step leads to 70.7 % lithium recovery. An alternative process, which uses the reaction of  $\text{LiAlO}_2$  to  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ , gives a recovery rate of 77.3 % with a much higher purity. The optimised process with calcium as a reducing agent

and the utilisation of oxalic acid to separate Ca and Li results in a yield of 96.8 %. With magnesium 87.7 % lithium can be reclaimed. It was shown that the insoluble part after leaching still contains more than 95 % Ni, Mn and Co as metallic composite. 97.8 % of this insoluble part could be dissolved already in diluted sulfuric acid at room temperature, which led to the formation of d-element sulphates.

Also, the recycling of lithium from lithium iron phosphate (LFP) with aluminium as reducing agent is comprehensively investigated in this work. The analysis of various milling parameters enabled the revelation of the underlying reaction mechanism.  $\text{Li}_2\text{O}$ , AlP,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , FeP,  $\text{Fe}_2\text{P}$  and metallic iron can be identified as reaction products.

The LFP-3Al molar ratio is identified as optimal composition, as LFP-Al and LFP-2Al are resulting in lower yield and a product mixture containing  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  and  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ . However, even with LFP-3Al only 28 % of the lithium is recovered. ICP-OES measurements show that almost all lithium is retained as  $\text{LiAlO}_2$  in the insoluble part after the first water leaching. With different approaches for the chemical conversion of  $\text{LiAlO}_2$  only a small increase in lithium recovery can be achieved. As for LFP a threefold amount of Al is required in comparison to NMC, more  $\text{LiAlO}_2$  relative to  $\text{Li}_2\text{O}$  and a larger portion of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  is generated, which makes the separation of Li and Al more complicated. It is concluded that the mechanochemical recycling method for the reduction of LFP with Al is not efficient, as it merely transforms one stable lithium containing compound into another, without achieving significant lithium recovery. Milling LFP with Ca and Mg are giving 65 % and 55 % lithium recovery, respectively. 3 eq of Ca and 6 eq of Mg are required for an effective leaching of lithium in these experiments.

The recycling approach employed in this work is based on preliminary work of Dolotko and was tested for pure cathode materials. (2) In this work, production scrap of NMC is investigated, the approach is developed towards higher lithium-recovery and the method is transferred to other reducing agents. For NMC promising results can be obtained, which offers the potential for a large-scale industrial application. Scale-up, selective precipitation of Ni, Mn and Co, purification of Li and the d-elements to battery



grade, as well as resynthesis are tasks for further development of this technology. Recycling of black mass should also be investigated. In the case of LFP, it remained unclear in the work of Dolotko, why only a low lithium-recovery rate can be achieved. In this work, the revelation of the underlying reaction mechanism showed the reason for this behaviour. Thus, further development of the technology only gives small improvements.

### 1. Motivation

Der rasant steigende Bedarf an wiederaufladbaren Batterien vor allem verursacht durch die hohe Nachfrage in der Elektromobilität, um die Energiewende zu bewältigen, bedeutet auch einen starken Anstieg der benötigten Ressourcen. (3) (4) Gerade auch der Lithiumbedarf könnte bis 2050 um bis zu 1000% steigen. (3) (1) Lithium ist zwar um ein Vielfaches günstiger als Cobalt und Nickel, (3) aber unerlässlich für alle LIBs. Da weniger als 5% aller LIBs weltweit aktuell recycelt werden und der Großteil auf Mülldeponien gelagert wird, (5) steht die Welt vor einer großen ökologischen und ökonomischen Herausforderung.

Die aktuell bereits industriell eingesetzten Recyclingverfahren Pyrometallurgie und Hydrometallurgie weisen beide ihre Schwächen auf, bei ersterem sind es giftige Abgase, hoher Energieverbrauch und niedrigere Recyclingraten, bei zweiterem ein komplexer und teurer Prozess mit viel korrosivem Abfall. (6) (7)

Mechanochemisches Recycling hat ein hohes Potential umweltfreundliches und kostengünstiges Recycling zu ermöglichen dadurch, dass wenige Chemikalien und Wasser verbraucht werden und durch die Nutzung von mechanischer Energie die Prozesse bei niedrigen Temperaturen und Normaldruck stattfinden können. (8)

In dieser Dissertation wird ein innovativer mechanochemischer Recyclingansatz genutzt, bei dem Aluminiumfolie als Reduktionsmittel verwendet wird. Dadurch dass das Kathodenmaterial auf Aluminiumfolie als Stromkollektor in Akkumulatoren beschichtet wird, fallen Aluminiumabfälle sowieso an. Die Methode erlaubt damit das Recycling von Abfall mit Abfall. Zusammen mit den anderen Vorteilen von mechanochemischem Recycling bietet dieser Ansatz die Chance für sowohl umweltfreundliches als auch ökonomisches Recycling, was mit den aktuellen industriellen Methoden noch nicht möglich ist.

Aufgrund des niedrigen Materialpreises von LFP, (9) ist es für dieses Kathodenmaterial noch herausfordernder einen tatsächlich profitablen Recyclingprozess zu entwickeln.

Ökonomisches Recycling von LFP ist daher aktuell noch nicht möglich. Dazu kommt, dass LFP einen wichtigen und wachsenden Marktanteil der Akkus ausmacht. (10)

Ein Ziel dieser Dissertation ist es daher, den Recyclingansatz für LFP tiefergehend zu verstehen, den zugrundeliegenden Reaktionsmechanismus aufzuklären und ihn weiterzuentwickeln, um eine hohe Lithiumrückgewinnung mit einem unkomplizierten und kostengünstigen Prozess zu erreichen. Darüber hinaus wird im Rahmen des EU-finanzierten Forschungsprojektes LiCORNE ein nicht spezifikationsgerechter Produktionsabfall an  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$  (NMC622) untersucht. Hierbei wird gleichwie bei LFP neben Aluminium auch die Übertragbarkeit des Ansatzes auf Calcium und Magnesium als Reduktionsmittel getestet. In Vorarbeiten von Oleksandr Dolotko wurde die Technologie lediglich für verschiedene reine Kathodenmaterialien als Modell getestet. Dabei zeigte sich auch, dass im Gegensatz zu den anderen Materialien für LFP eine geringe Lithiumrückgewinnung erzielt wurde, was noch weitere Forschungsarbeit notwendig macht. (2)

## 2. Einführung und theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden zunächst die theoretischen Grundlagen der in der Arbeit verwendeten analytischen Methoden erläutert, auch mit einem Fokus auf den Möglichkeiten und Grenzen der Methoden. Nach einem Vergleich verschiedener Kathodenmaterialien für Lithium-Ionen-Akkumulatoren wird der aktuelle Stand der Technik des Recyclings dieser Materialien ausgeführt. Abschließend werden innovative Ideen auf dem Labormaßstab für mechanochemisches Recycling und das Recycling von LFP beschrieben.

### 2.1 Analytische Methoden

#### 2.1.1 Röntgen-Pulverdiffraktometrie

Röntgenbeugung findet breite Anwendung, so kann beispielsweise eine qualitative und quantitative Phasenanalyse von kristallinen Stoffgemischen durchgeführt werden, es können aber auch Gitterparameter oder die Raumgruppe eines Kristalls bestimmt werden, sowie Dehnungs- oder Spannungszustände. (11)

Für die Erzeugung von Röntgenstrahlung wird meist eine Röntgenröhre verwendet. Aus einer glühenden Wolframkathode treten Elektronen in den evakuierten Zylinder aus und werden durch das angelegte elektrische Feld Richtung Anode beschleunigt. Die metallische Anode besteht dabei meist aus Kupfer, Molybdän, Silber, Cobalt oder anderen Metallen. Beim Aufprall der Elektronen auf die Anode werden diese abgebremst wobei Bremsstrahlung austritt. Bei bestimmten Energien kann es daneben aber auch zu dem Phänomen kommen, dass ein Elektron aus einer Atomschale im Kathodenmaterial herausgeschlagen wird. Charakteristische Röntgenstrahlung wird dann emittiert, wenn ein Elektron aus einer höheren Schale die entstandene Lücke in einer tieferliegenden Schale auffüllt. Wenn eine Lücke in der K-Schale beispielsweise durch ein Elektron in der L-Schale aufgefüllt wird, spricht man von  $K_{\alpha}$ -Strahlung. Wird diese Lücke dagegen durch ein Elektron aus der M-Schale aufgefüllt, spricht man von  $K_{\beta}$ -Strahlung. In der Praxis wird z.B. monochromatische  $K_{\alpha 1}$ -Strahlung angestrebt,

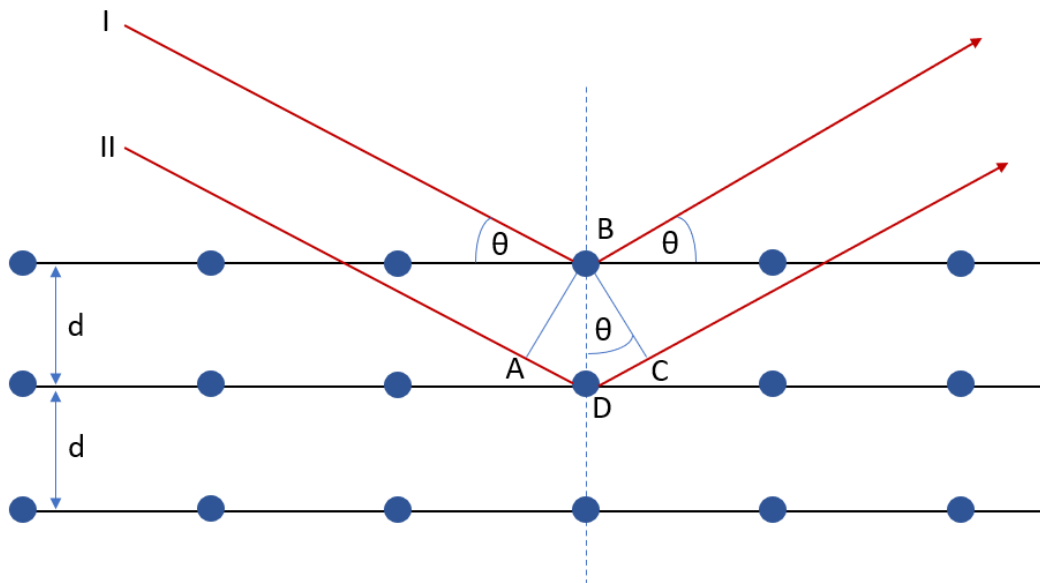
## 2. Einführung und theoretische Grundlagen

---

sodass durch entsprechende Filter oder Monochromatoren die Bremsstrahlung,  $K_{\beta}$ - und  $K_{\alpha 2}$ -Strahlung unterdrückt werden soll.

Treffen die erzeugten Röntgenstrahlen auf ein Kristallgitter, kann dies, wie in Abbildung 1 dargestellt, mit der Beugung an einer Netzebenenschar dargestellt werden. Ein monochromatischer Röntgenstrahl der Wellenlänge  $\lambda$  trifft unter einem bestimmten Winkel  $\theta_B$  (Braggwinkel) auf eine Netzebene und wird dabei mit gleichem Ausfallswinkel reflektiert. Wenn ein zweiter Strahl eine parallele Netzebene mit Abstand  $d$  trifft und ebenfalls reflektiert wird, kommt es zur Interferenz der Strahlen. Eine konstruktive Interferenz findet statt, wenn der um die Strecke  $ADC$  längere Weg des zweiten Strahls ein ganzzahliges Vielfaches  $n$  der Wellenlänge ist. Damit ergibt sich die sogenannte Bragg-Gleichung. (12)

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin(\theta)$$



**Abbildung 1:** Reflexion von Röntgenstrahlen an Netzebenen, die Grundlage der Bragg-Gleichung. Gezeichnet nach Ref. (11).

Nicht nur die durch eine Röntgenröhre erzeugte Strahlung kann für das in Abbildung 1 beschriebene Phänomen genutzt werden. Auch durch Synchrotronstrahlung kann Strahlung mit fast beliebiger Wellenlänge erzeugt werden. Wichtig ist für

Röntgendiffraktion, dass die Wellenlänge in der Größenordnung der atomaren Abstände, also im Å-Bereich, ist. (11)

In dieser Arbeit wurde hauptsächlich die qualitative Phasenanalyse angewandt. Jedes Einstoffsystem weist dabei ein charakteristisches Beugungsmuster mit definierten Lagen und Intensitäten der Reflexe auf. In einem Kristallgemisch kommt es dann zur Superposition der einzelnen Diffraktogramme, wodurch Reflexe aller vorhandenen Kristalle zu sehen sind. Wenn sich die Position der Reflexe zweier Stoffe überlagert, erscheint im Diffraktogramm ein Reflex mit entsprechend höherer Intensität. Zur Identifizierung der vorhandenen Phasen im Beugungsdiagramm wird dieses meist über Datenbanken mit bekannten Phasen verglichen. Wenn amorphe Phasen vorhanden sind, ist dies vor allem durch einen unebenen Untergrund erkennbar, wobei das gemessene Diffraktogramm hauptsächlich das der kristallinen Phase widerspiegelt, evtl. mit geringerer Intensität.

Für eine quantitative Phasenanalyse kann das Rietveld-Verfahren genutzt werden. Dieses Profilanpassungsverfahren benötigt für alle zu analysierenden Phasen ein Strukturmodell. Das Prinzip ist also, dass alle Reflexe des Diffraktogramms mit analytischen Funktionen beschrieben werden sollen und die Funktionsparameter im Verfeinerungsprozess so angepasst werden, dass die gemessene Intensität der Messpunkte möglichst der berechneten Intensität entspricht. Zur Optimierung wird die Methode der kleinsten Quadrate genutzt. Das Rietveld-Verfahren ermöglicht damit auch Aufschluss über die Kristallstrukturparameter der einzelnen Phasen.

### 2.1.2 Röntgenabsorptionsspektroskopie

Die in dieser Arbeit gezeigten Röntgenabsorptionsspektren wurden mittels Synchrotronstrahlung am DESY in Hamburg gemessen. Bei der Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) wird die Röntgenintensität vor und nach der Probe gemessen und so die Absorption in der Probe bestimmt. Die Energie der Röntgenstrahlung wird dabei variiert, bis bei einer bestimmten Energie ein Röntgenquant ein Elektron aus einem kernnahen Orbital herausschlagen kann. Diese

Methode ist elementspezifisch, jedes hat dabei also eine charakteristische Energie. Man spricht von der K-Kante bei der die Absorption stark ansteigt, wenn ein Elektron aus dem 1s-Orbital herausgeschlagen wurde. Das XAS-Spektrum kann in zwei Teile unterteilt werden, das Röntgen-Nahkanten-Absorptionsspektrum (XANES) und das daran anschließende Röntgen-Absorptions-Feinstruktur-Spektrum (EXAFS). Da es um elektronische Übergänge geht, hängt die Absorptionsenergie vor allem vom Oxidationszustand des absorbierenden Atoms ab, über die das XANES-Spektrum also Auskunft geben kann. Dabei führt ein höherer Oxidationszustand zu einer Verschiebung zu höherer Energie. Die Fouriertransformation des Teils des XAS-Spektrums nach der Absorptionskante, EXAFS genannt, erlaubt hingegen Auskunft über Nachbaratome und lokale geometrische Struktur. (13)

### 2.1.3 Energiedispersive Röntgenspektroskopie mit Rasterelektronenmikroskopie

Bei der Rasterelektronenmikroskopie (REM) wird ein Elektronenstrahl entweder durch eine Glühkathode aus Wolfram oder durch eine Feldemissionskathode (Elektronen tunneln heraus durch ein starkes elektrisches Feld) erzeugt. Die im Vakuum befindliche Probe wird von dem Elektronenstrahl abgerastert, wodurch ein Bild der Probe aufgenommen werden kann. Beim Auftreffen auf die Probe entstehen Rückstreuелеktronen und Sekundärelektronen. Rückstreuелеktronen haben einen vorwiegend elastischen Streuprozess erfahren, ihre Energie ist also nahe denen des Primärelektronenstrahls. Die gemessene Signalintensität ist hierbei vor allem von der Ordnungszahl abhängig, schwere Elemente streuen mehr Elektronen. Damit können Materialkontrastbilder erstellt werden, die Aufschlüsse über die chemische Zusammensetzung geben. Sekundärelektronen entstehen durch die Wechselwirkung mit den Atomen der Probe. Diese vom Material abgegebenen Elektronen besitzen eine niedrigere Energie und kommen aus der Oberfläche der Probe wodurch sie Aufschluss über die Topographie erlauben. (14) (15)

## 2. Einführung und theoretische Grundlagen

---

Häufig wird REM in Kombination mit Energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) eingesetzt. Der Elektronenstrahl des REM kann ein kernnahes Elektron herausschlagen, die Lücke wird dann durch ein energiereicheres Elektron aufgefüllt. Dabei tritt charakteristische Röntgenstrahlung aus. Diese Strahlung ist charakteristisch für den entsprechenden Übergang im Atom und erlaubt daher Information über das chemische Element. Auch hier ist die Signalintensität von der Ordnungszahl abhängig, wodurch leichtere Elemente schwieriger zu detektieren sind. Durch die Kombination aus REM und EDX kann also nicht nur die chemische Zusammensetzung der Probe bestimmt werden, es können damit auch sogenannte Elementverteilungsbilder aufgenommen werden. (14) (15)

### 2.1.4 Mößbauerspektroskopie

Das Prinzip der Mößbauerspektroskopie beruht auf der rückstoßfreien Emission und Absorption eines  $\gamma$ -Quants durch Atomkerne. Durch Elektroneneinfang kann z.B.  $^{57}\text{Co}$  in  $^{57}\text{Fe}^*$ , also Eisen im angeregten Zustand überführt werden. Diese Mößbauerquelle kann durch Emission eines  $\gamma$ -Quants identische Atomkerne im Mößbauerabsorber (also der Probe) anregen. Die Energie der emittierten  $\gamma$ -Quanten wird dabei durch die Bewegung der Mößbauerquelle und dem damit einhergehenden Doppler-Effekt variiert. (16) (17)

Drei wichtige Messgrößen können im Mößbauerspektrum beobachtet werden. Bei der Isomerieverschiebung wird das Spektrum als Ganzes gegenüber einem Standardabsorber (z.B.  $\alpha\text{-Fe}$ ) verschoben. Diese Verschiebung ist abhängig von der Elektronendichte am Kernort und gibt daher Aufschluss über die Oxidationsstufe, den Spinzustand, die Koordinationsumgebung und Elektronegativität der Liganden der untersuchten Atome.

Die elektrische Quadrupolaufspaltung tritt infolge einer nicht symmetrischen Ladungsverteilung am Kern auf. Dies erlaubt Information über elektrische Feldgradienten und Umgebungssymmetrie am Kern und damit auch über den



chemischen Bindungszustand des Atoms. Im Falle von Eisen führt das zur Aufspaltung in zwei Niveaus, es sind dann zwei Linien im Spektrum zu erkennen.

Die magnetische Hyperfeinaufspaltung wird beobachtet, wenn ein effektives magnetisches Feld am Kernort wirkt, also z.B. für ferromagnetische Materialien. Das führt beim Eisen zur Aufspaltung in sechs Energieübergänge und damit sechs Linien im Spektrum.

### 2.1.5 Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma

Durch Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) können Elemente quantitativ auch schon bei sehr kleinen Konzentrationen von  $\mu\text{g/l}$  in der Lösung bestimmt werden. Die Multielementanalyse erlaubt dabei auch die simultane Bestimmung von mehreren Elementen in einem Messdurchlauf. (18)

Das induktiv gekoppelte Plasma (ionisiertes Gas) wird dadurch erzeugt, dass eine Induktionsspule Energie auf ein Gas (meist Argon) überträgt. Argon wird in eine Fackel eingeleitet und durch einen Tesla-Transformator gezündet. Die Kupferspule um die Fackel herum erzeugt ein Magnetfeld wodurch Argon-Atome mit freien Elektronen kollidieren. Somit bildet sich das aufgeheizte Plasma. Die Probe wird zum Aerosol zerstäubt und in das Plasma eingeleitet. Dadurch wird die Probe atomisiert bzw. ionisiert und angeregt. Wenn die zu messenden Atome bzw. Ionen wieder in energieärmere Zustände zurückkehren, wird Licht in einer für das Element charakteristischen Wellenlänge emittiert. Durch die Lichtintensität der jeweiligen Wellenlänge kann dann in Abgleich mit Referenzmessungen auf die Konzentration geschlossen werden. Dafür wird das Lambert-Beersche Gesetz genutzt. Da dieses Gesetz nur im linearen Bereich gültig ist, müssen die Proben und Standards entsprechend verdünnt werden. Ist die Konzentration der Probe unklar, muss daher eine Reihe an Verdünnungen gemessen werden.

### 2.2 Kathodenmaterialien für Lithium-Ionen-Akkumulatoren

Während Graphit das typischerweise genutzte Anodenmaterial ist, werden je nach Anwendung kommerziell verschiedene Kathodenmaterialien wie  $\text{LiCoO}_2$  (LCO),  $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y})\text{O}_2$  (NMC) und  $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y})\text{O}_2$  (NCA) genutzt, welche die Gruppe der Schichtoxide bilden. (10) (19) Außerdem wird  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (LMO) mit Spinell-Struktur und das  $\text{LiFePO}_4$  (LFP) mit Olivin-Struktur eingesetzt. In Tabelle 1 sind die wichtigsten Vor- und Nachteile der aktuell bedeutendsten Kathodenmaterialien skizziert.

LFP bietet also den Vorteil einer thermisch stabileren Struktur, was die Anwendungsmöglichkeit erleichtert und das Material ist erschwinglicher und umweltfreundlich. (20) (21) Dagegen zeigen NMC und NCA eine höhere Energiedichte, die durch größeren Ni-Anteil weiter verbessert werden kann. (9) (21) (22) Durch die chemische Instabilität des Nickels werden dabei aber Maßnahmen wie geeignete Beschichtungen notwendig, um die Zyklenstabilität und eine lange Lebensdauer nicht zu beeinträchtigen. (21) Hinzu kommen die toxischen Eigenschaften des Co verbunden mit einem hohen Materialpreis, was dazu führt den Co-Anteil möglichst klein zu halten. Auch durch den stark fluktuierenden Co-Preis in den letzten Jahrzehnten, ethisch umstrittene Minenarbeiten und der dünnen Versorgungslage an Co, hat sich der Markt zunehmend hin zu NMC mit immer höherem Ni-Anteil entwickelt. (3) Daneben steigt auch der Trend LFP verstärkt einzusetzen, gerade auch für Elektroautos. (23) (24) Außerdem wird LFP eine große Bedeutung für stationäre Energiespeicher zugeschrieben. (25) Darüber welches Kathodenmaterial in naher Zukunft den Markt dominieren wird, sind sich Marktforscher nicht einig. Für den Fall, dass Co- aber auch Ni-Preise weiter ansteigen, zeigt eine Prognose für LFP einen dominierenden Marktanteil von über 50 %. (10) Andere Marktforscher sagen, dass sich die Marktanteile nicht stark verschieben werden und NMC und NCA gemeinsam bei 60 % bleiben und LFP nur auf etwa 30 % zunimmt. (10) Ungeachtet der tatsächlichen Entwicklung stellen sowohl NMC als auch LFP, die in dieser Arbeit untersucht werden,

## 2. Einführung und theoretische Grundlagen

---

wichtige Materialien dar, die folglich auch bestimmen werden, welche Art von Akkumulatoren in naher Zukunft recycelt werden müssen.

**Tabelle 1:** Vergleich der Vor- und Nachteile der aktuell bedeutendsten Kathodenmaterialien. (9) (20) (21) (22)

| Kathoden-material | Vorteile   | Nachteile   |
|-------------------|--|---|
| <b>LFP</b>        | <ul style="list-style-type: none"><li>• Erschwingliche Materialkosten</li><li>• Unabhängig vom Cobalt-Markt</li><li>• Hohe thermische Stabilität</li><li>• Umweltfreundlich (keine H- und P-Sätze)</li></ul> | <ul style="list-style-type: none"><li>• Geringere Energiedichte (270 Wh/kg vs. Graphit)</li></ul>   |
| <b>NMC</b>        | <ul style="list-style-type: none"><li>• Hohe Energiedichte (338 Wh/kg vs. Graphit für <math>\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2</math>)</li></ul>                             | <ul style="list-style-type: none"><li>• Chemische Instabilität des Ni</li><li>• Geringe Energiedichte des Mn</li><li>• Hohe Kosten und Toxizität des Co</li></ul> → Wahl einer geeigneten Kombination |
| <b>NCA</b>        | <ul style="list-style-type: none"><li>• Hohe Energiedichte (354 Wh/kg vs. Graphit)</li></ul>   | <ul style="list-style-type: none"><li>• Chemische Instabilität des Ni</li><li>• Al elektrochemisch inaktiv</li><li>• Hohe Kosten und Toxizität des Co</li></ul> → Wahl einer geeigneten Kombination   |

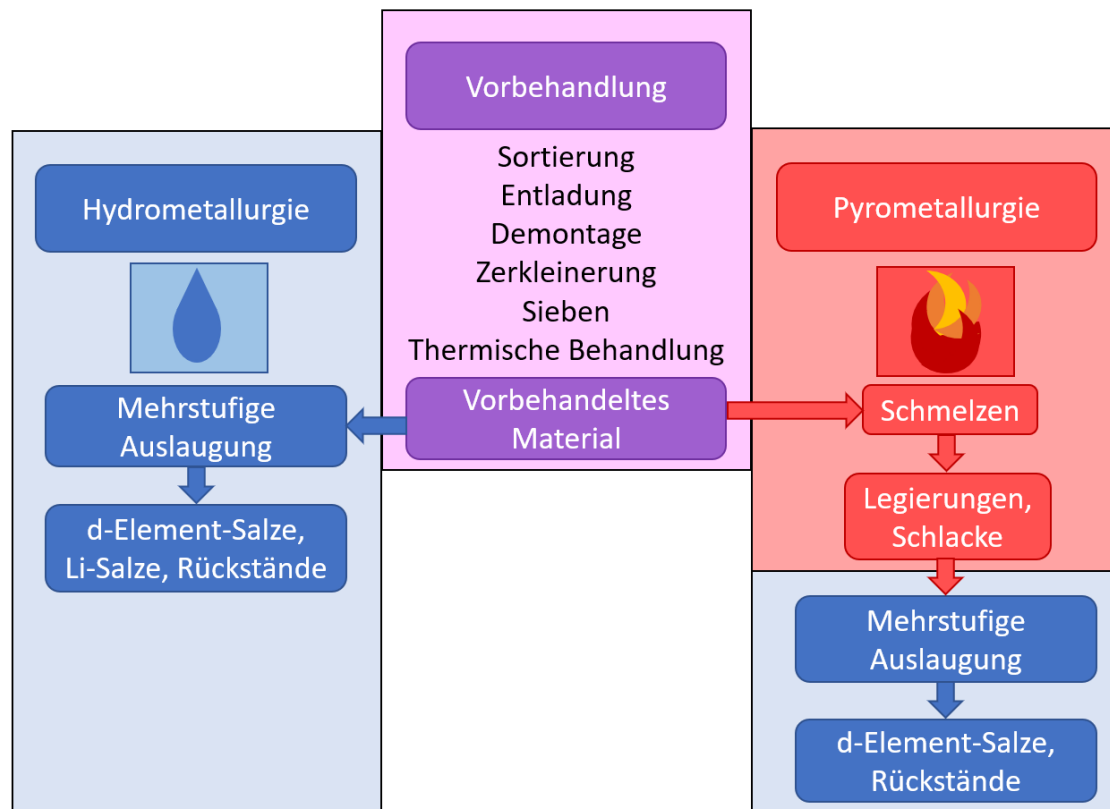
### 2.3 Batterierecycling

Primär fokussiert sich das Recycling von LIBs auf die Rückgewinnung wertvoller Metalle im Kathodenmaterial, da diese auch einen Großteil des Preises der Akkumulatoren ausmachen. (26) Durch Recycling von weiteren enthaltenen Komponenten wie Graphit, Metallfolien der Stromkollektoren und Elektrolyt kann der Umsatz des Akkumulatorabfalls erweitert werden, was ökologische Aspekte der Kreislaufwirtschaft besser berücksichtigt. Aktuell werden industriell zwei Methoden zum Recycling angewandt, nämlich Pyrometallurgie und Hydrometallurgie. (6) Vor der

eigentlichen chemischen Umwandlung sind bei beiden Methoden noch mehrere Vorbehandlungsschritte erforderlich, dazu gehören: Sortierung, Entladung, Demontage, Zerkleinerung, Sieben und thermische Behandlung. Die vollständige Entladung vor dem Öffnen der Zelle ist von Bedeutung, um einen Kurzschluss und eine Selbstentzündung der Akkumulatoren zu vermeiden. (27) Zwei gängige Methoden dafür sind das Einlegen in eine NaCl-Lösung und die kontrollierte Entladung mit Entladungsgeräten. (6) (27) Die Demontage erfolgt manuell, mit Sägen oder teilweise auch schon automatisiert. (6) Anschließend wird eine mechanische Zerkleinerung durchgeführt. Hierfür dienen Prallmühlen oder Zerkleinerer mit Klingen. Dieser Schritt sowie auch die thermische Behandlung ist für den hydrometallurgischen Prozess essentiell. Nach dem Sieben gibt es noch weitere Ansätze, um eine bessere Trennung zu erreichen, dazu gehören: Magnetische Separation, Wirbelstromseparation (Al und Cu werden vom Aktivmaterial getrennt) oder elektrostatische Separation. Um den Binder zu entfernen, kann eine thermische Behandlung mit anschließender Kalzinierung eingesetzt werden. Alternativ wird auch eine Vakuumpyrolyse genutzt. Die erhaltene separierte Schwarzmasse definiert sich als Mischung aus den Aktivmaterialien, also dem Kathodenmaterial und Graphit, zusammen mit Verunreinigungen.

### 2.3.1 Pyrometallurgie

Der pyrometallurgische Ansatz nutzt das Schmelzen der Akkumulatoren bei Temperaturen von über 1000 °C. (6) Dabei werden die Metalle reduziert, was zur Bildung von Legierungen und Schlacke führt, die anschließend getrennt werden können. Für die Rückgewinnung der d-Elemente aus den Legierungen wird danach eine mehrstufige wässrige Auslaugung durchgeführt. Der Prozessablauf dieser Recyclingmethode wird in Abbildung 2 veranschaulicht.



**Abbildung 2:** Schema der Prozessschritte beim Recycling von Lithium-Ionen-Akkumulatoren. Zunächst werden die Akkumulatoren einer Vorbehandlung unterzogen, danach kann entweder Pyro- oder Hydrometallurgie angewendet werden. Im Anschluss an die Pyrometallurgie ist noch eine hydrometallurgische Auslaugung nötig. Die Hydrometallurgie erfordert dagegen eine komplexere Vorbehandlung.

Da Graphit in der Pyrometallurgie als Reduktionsmittel eingesetzt wird und in  $\text{CO}_2$  umgewandelt wird, kann dieser nicht zurückgewonnen werden. (28) Auch Lithium kann nicht recycelt werden, da es in der Schlacke verloren geht, die typischerweise nicht weiter behandelt werden kann. (29) Neben Vorteilen wie der Möglichkeit bereits existierende Anlagenteile zu nutzen und einem schlanken Prozessschema durch Einsparung mehrerer Vorbehandlungsschritte, ist das Recycling von LFP durch Pyrometallurgie allerdings nicht möglich, da hier nur Li als wertvolles Metall existiert. Weitere Vor- und Nachteile der Pyrometallurgie sind auch in Tabelle 2 aufgeschlüsselt. (6) (28)

## 2. Einführung und theoretische Grundlagen

---

**Tabelle 2:** Vor- und Nachteile der pyrometallurgischen Recyclingmethode. (6) (26) (29)

| Vorteile   | Nachteile   |
|--|---|
| <ul style="list-style-type: none"><li>• Einfache Ausführung</li><li>• Ausgereifte Technologie, vorhandene Anlagenteile können verwendet werden</li><li>• Kein Passivierungsschritt der Akkumulatoren notwendig</li></ul> | <ul style="list-style-type: none"><li>• Verlust von Li in der Schlacke</li><li>• Hoher Energieverbrauch</li><li>• Schädliche Emissionen</li><li>• Keine Recyclingoption für LFP</li></ul> |

### 2.3.2 Hydrometallurgie

Die hydrometallurgische Methode besteht im Wesentlichen aus einem mehrstufigen wässrigen Auslaugungsprozess und der selektiven Fällung der Metallsalze. Dadurch, dass hier eine höhere Reinheit der Schwarzmasse und damit eine komplexere Vorbehandlung notwendig ist, kann der Prozess kostspielig sein. (6) Klassischerweise werden starke anorganische Säuren wie Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure oder Phosphorsäure häufig in Kombination mit Wasserstoffperoxid oder Natriumhydrogensulfit für die Auslaugung genutzt. (7) (26) Alternativ können auch organische Säuren wie Essigsäure, Ascorbinsäure, Zitronensäure oder Apfelsäure eingesetzt werden, die weniger umweltschädlich und bioabbaubar sind. (7) Diese Säuren sind aber teurer und schwächer, was häufig zu niedrigeren Auslaugungsraten führt. (26) Eine dritte Alternative stellt die Bio-Auslaugung mit Bakterien oder Pilzen dar. Neben den geringen Kosten und umweltfreundlichen Eigenschaften begrenzen hier allerdings die niedrige Auslaugungskinetik und schlechte Skalierbarkeit die Anwendung.

Für die Trennung der Metalle aus der Lösung können verschiedene Methoden wie die Lösungsmittlextraktion, die chemische Fällung oder die elektrochemische Abscheidung genutzt werden. (26) (30) Die chemische Fällung erfolgt in einem gezielt eingestellten pH-Bereich mit geeigneten Reagenzien. Eine Herausforderung ist dabei, die Co-Fällung von anderen Metallen möglichst gering zu halten. (31) (32)

## 2. Einführung und theoretische Grundlagen

---

Hydrometallurgie erlaubt die Rückgewinnung von allen wertvollen Metallen (also auch Li) mit hoher Reinheit und Rückgewinnungsrate, was den Prozess z.B. für NMC mit mehreren wertvollen Metallen äußerst kosteneffizient macht. (6) Eine Herausforderung der Methode ist die kostspielige Nachbehandlung der großen Mengen an kontaminiertem wässrigem Abfall, was auch die Umweltfreundlichkeit der Methode fraglich macht. (7) Vor- und Nachteile sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

**Tabelle 3:** Vor- und Nachteile der hydrometallurgischen Recyclingmethode. (6) (7)

| Vorteile   | Nachteile  |
|--|--|
| <ul style="list-style-type: none"><li>• Qualitativ hochwertige Produkte</li><li>• Hohe Rückgewinnungsraten</li><li>• Moderater Energieverbrauch</li><li>• Keine gasförmigen Emissionen</li><li>• Rückgewinnung von allen wertvollen Metallen</li></ul> | <ul style="list-style-type: none"><li>• Komplexer und teurer Prozess</li><li>• Verwendung von ätzenden Reagenzien</li><li>• Erzeugt viel kontaminiertes Wasser</li><li>• Umfassende Vorbehandlung notwendig</li><li>• Unökonomisch für LFP</li></ul> |

### 2.3.3 Direktes Recycling

Im Gegensatz zur Pyro- und Hydrometallurgie ist das Ziel beim direkten Recycling die Rückgewinnung und Regeneration des Kathodenmaterials durch Relithiierung und Tempern ohne die Struktur aufzubrechen. (26) (33) Dieser Ansatz wird als umweltfreundlich und energieeffizient angesehen, da hier auch die Resynthese des Kathodenmaterials eingespart werden kann. (26) Die Methode eignet sich besonders für das Recycling von Produktionsabfällen bzw. wenn Hersteller ihre eigenen Altbatterien recyceln, weil andernfalls wegen der Vielfalt an Kathodenmaterialien und Zusammensetzungen in den Akkumulatoren ein aufwändiges Sortieren erforderlich wäre. Eventuell werden veraltete Formulierungen eines Kathodenmaterials erhalten, z.B. NMC111, während der Markt sich immer mehr zu höherem Ni-Anteil entwickelt. Hier wäre stattdessen dann Upcycling zu z.B.  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$  sinnvoll. Vor- und Nachteile des direkten Recyclings sind in Tabelle 4 gegenübergestellt.

**Tabelle 4:** Vor- und Nachteile des direkten Recyclings. (6) (26)

| Vorteile  | Nachteile  |
|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"><li>• Resynthese wird eingespart</li><li>• Energieeffizient, Verwendung niedriger Temperaturen</li><li>• Kosteneffizient</li><li>• Vermeidung von Nebenprodukten und wässrigem Abfall</li><li>• Mögliche ökonomische Lösung für LFP</li></ul> | <ul style="list-style-type: none"><li>• Ausführliche Vorbehandlung und Trennung des Kathodenmaterials nötig</li><li>• Anwendungsgebiet begrenzt sich vor allem auf hauseigenes Recycling</li><li>• Rückgewinnung evtl. veralteter Chemie eines Kathodenmaterials</li><li>• Noch nicht kommerzialisiert</li></ul> |

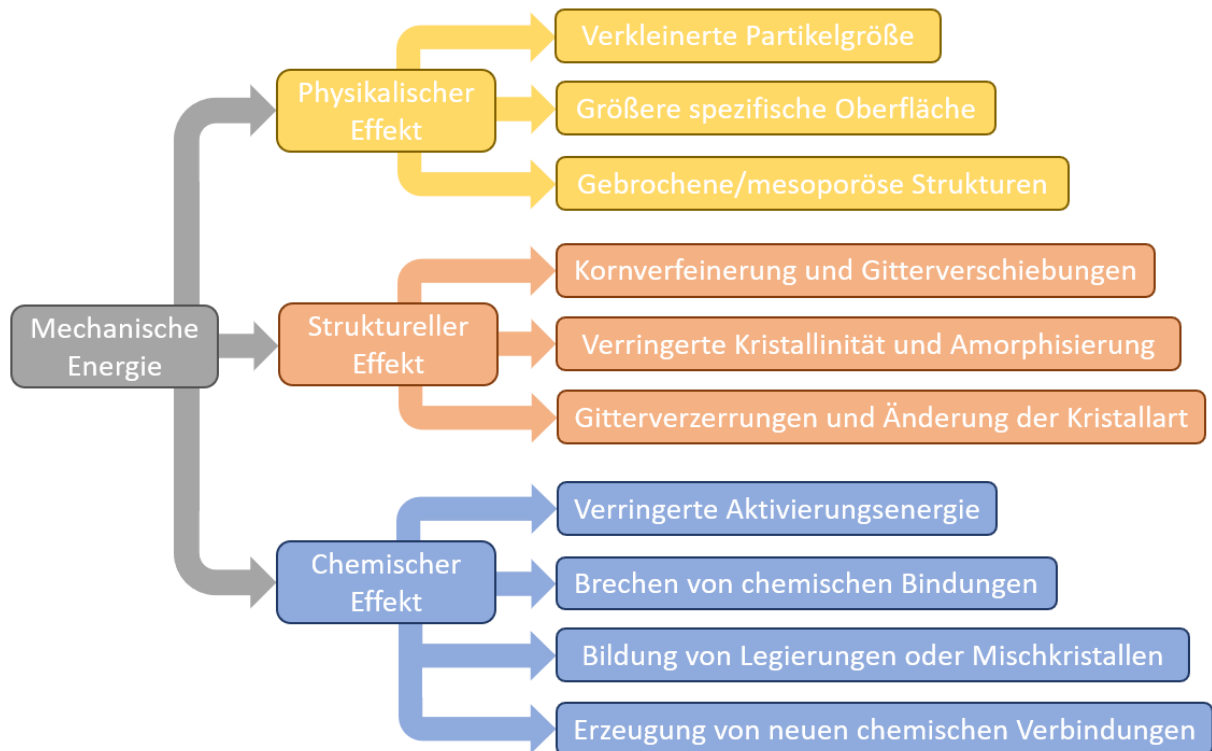
### 2.3.4 Mechanochemisches Recycling

Mechanochemie bedeutet allgemein, dass mechanische Energie auf Substanzen durch Reibung, Scherung oder Aufprall angewendet wird, die dann chemische, physikalische oder strukturelle Änderungen bewirkt. (8) (34) (35) Die verschiedenen Effekte der Mechanochemie sind in Abbildung 3 schematisch beschrieben.

Von mechanochemischer Aktivierung wird gesprochen, wenn durch mechanische Energie die physikalischen Eigenschaften einer Substanz geändert werden ohne dass es dabei zu einer chemischen Reaktion kommt. (8) (36) Die Reaktivität und spezifische Oberfläche erhöhen sich dabei z.B., was beim Recycling zu einer verbesserten Metallauslaugungsrate führt. (8)

Eine mechanochemische Reaktion meint dagegen genau diese chemische Umwandlung in neue Produkte durch mechanische Energie. Im Falle des Recyclings von LIB reagiert dabei ein Metallatom im Kathodenmaterial mit dem gewählten Mahlreagenz. Fünf Klassen an Mahlreagenzien können dabei unterschieden werden: 1. Organische Säuren, Komplexbildner und Polymere, (8) (34) (37) 2. saure, basische und neutrale anorganische Reagenzien, (8) (38) 3. gasförmige Reagenzien, (39) 4. Oxidations- und Reduktionsmittel (8) (36) (40) und 5. Lithium- und Kohlenstoffquellen für direktes Recycling. (33) (41)



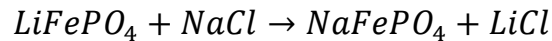


**Abbildung 3:** Physikalische, strukturelle und chemische Effekte ausgelöst durch mechanische Energie. Gezeichnet nach Ref. (8)

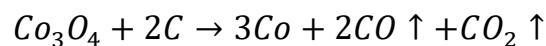
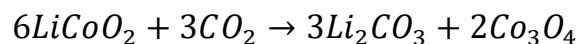
Mechanochemisches Recycling hat den Vorteil, dass der Verbrauch an Chemikalien (vor allem ätzende) und Wasser reduziert werden kann. (34) Die Methode bietet außerdem eine verbesserte Energieeffizienz, da sie bei niedrigen Temperaturen und Normaldruck durchgeführt werden kann. (8) (34) Damit bildet sie eine umweltfreundliche Alternative zur pyro- und hydrometallurgischen Methode. (36) Außerdem besteht die Möglichkeit, die chemische Umwandlung durch reaktives Mahlen in die mechanische Vorbehandlung der Akkumulatoren zu integrieren, da in vielen industriellen Recyclingprozessen für die Vorbehandlung auch Kugelmahlen genutzt wird. (40) Durch die Einsparung von Schritten würde damit ein schlankerer Prozess entstehen, was Kosten sparen kann.

Beispielsweise kann Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA, organischer Komplexbildner) bzw. das Natriumacetat als Mahlreagenz eingesetzt werden. (42) (43) Beim Mahlen mit EDTA können lösliche Metallkomplexe erzeugt werden, die anschließend wässrig ausgelaugt werden. Als neutrales anorganische Mahlreagenz

kann auch NaCl eingesetzt werden. (44) Bei der mechanochemischen Reaktion mit LFP wird Li in der Olivin-Struktur durch Na ersetzt wobei sich lösliches LiCl bildet. Dies wird als isomorphe Substitution bezeichnet. (38) Folgende Gleichung veranschaulicht den Prozess:



Als ein gasförmiges Reagenz wurde die Verwendung von Trockeneis beschrieben. (39) Durch eine mechanochemische Reaktion wird die LiCoO<sub>2</sub>-Struktur zerstört und das Li wurde durch das Trockeneis in Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> umgewandelt. Nach wässriger Auslaugung wird der Rückstand an Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> bei 800 °C mit Kohlenstoff reduziert. Folgende Reaktionsgleichungen fassen den Recyclingansatz zusammen:



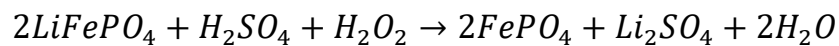
### 2.4 Stand der Technik im Lithiumeisenphosphat-Recycling

Wegen des niedrigen ökonomischen Werts von Li im Vergleich zu Ni und Co gibt es für das Recycling von LFP aktuell nur Technologien auf Laborebene (27) (45) und eine Überprüfung geeigneter Prozesse auf deren Profitabilität ist essentiell. (46) (47) (48) Aktuelle Forschungsarbeiten beruhen auf der manuellen Demontage der Akkumulatoren und der anschließenden Trennung des Aktivmaterials. (47) (49) Dies führt zu Herausforderungen bei der Hochskalierung, da eine manuelle Zerlegung im industriellen Maßstab unwirtschaftlich wird und bei einer automatischen Zerlegung Verunreinigungen im Aktivmaterial den anschließenden Prozess beeinflussen können. Die Trennung des Aktivmaterials von der Al-Folie kann z.B. durch N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) induziert werden oder durch Auflösen des Aluminiums in Natronlauge. (27) Anschließend wird das LFP gewaschen, getrocknet und evtl. kalziniert um die Binderreste zu entfernen. Die aktuell verfügbaren Recyclingmethoden lassen sich unterteilen in hydrometallurgische Methoden und Ansätzen zum direkten Recycling.

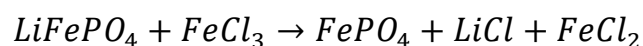
## 2. Einführung und theoretische Grundlagen

---

Hydrometallurgisches Recycling von LFP wird häufig durch Schwefelsäure (oder andere Säuren) in Kombination mit Sauerstoff oder  $H_2O_2$  als Oxidationsmittel umgesetzt. (50) (51) (52) Die Nutzung von Sauerstoff als Oxidationsmittel erfolgt durch Blubbern von Sauerstoffgas durch die Reaktionsmischung unter Normaldruck oder durch Luft mit erhöhtem Druck. (27) Folgende Reaktion beschreibt die Auslaugung mittels Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid:



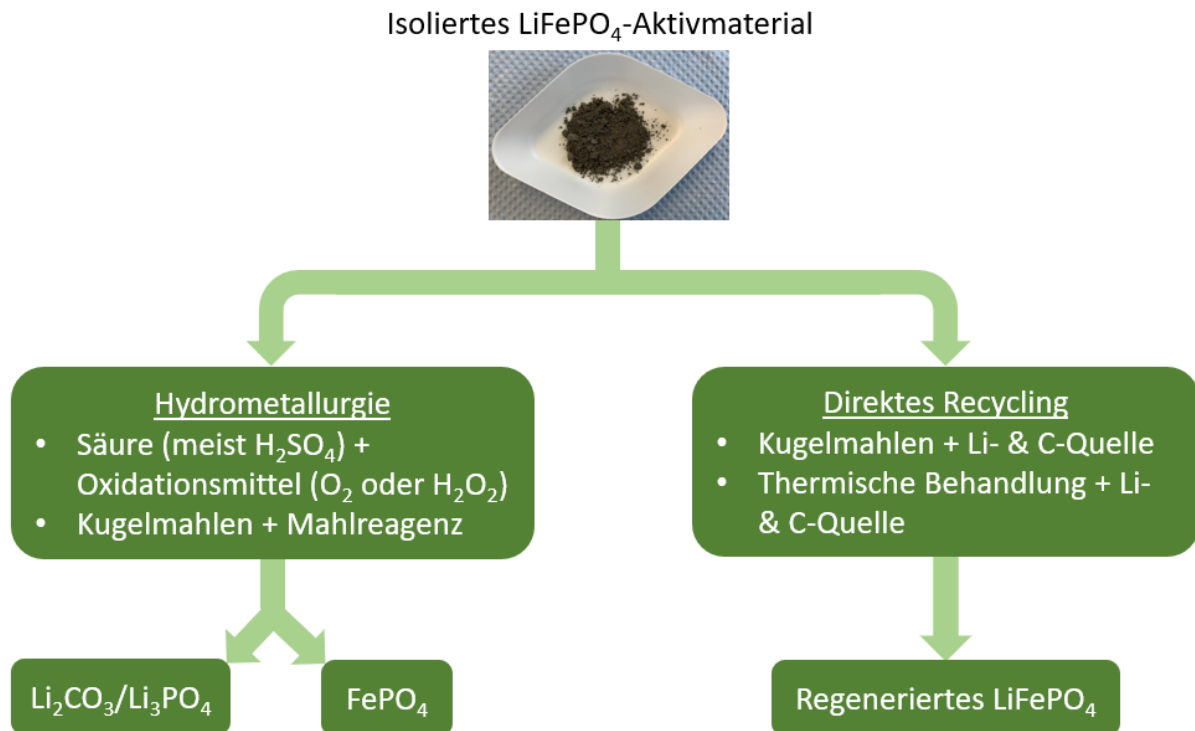
Alternativ werden auch mechanochemische Reaktionen mit anschließender Hydrometallurgie genutzt. (53) (54) (55) Beispielsweise wird LFP mit Oxalsäure als Mahlreagenz und geringer Menge an Wasser gemahlen. (4) In der anschließenden wässrigen Auslaugung bei 90 °C kann Lithiumoxalat vom ebenfalls gebildeten  $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$  getrennt werden. In einer alternativen Studie wird Natriumcitrat als Mahlreagenz in Kombination mit einer geringen Menge an  $H_2O_2$  verwendet. (54) Lithium kann anschließend wässrig ausgelaugt und vom unlöslichen  $FePO_4$  getrennt werden. Die Fällung mittels  $Na_2CO_3$  ergibt dann  $Li_2CO_3$ . Ein weiteres Beispiel für einen mechanochemischen Ansatz ist das Mahlen von LFP mit  $FeCl_3$ . (53) Dabei kommt es zu einem Elektronentransfer entsprechend folgender Reaktionsgleichung:



$FePO_4$  bleibt hier in seiner Olivin-Struktur erhalten und kann in der anschließenden wässrigen Auslaugung abgetrennt werden. Wasserlösliches  $FeCl_2$  wird durch Sauerstoff oxidiert und mit NaOH ausgefällt.  $Li_2CO_3$  kann danach mittels  $Na_2CO_3$  ausgefällt werden.

Für direktes Recycling von LFP werden gewöhnlich Festkörperreaktionen genutzt. Dazu gehören Kugelmahlen oder thermische Behandlung mit der Zugabe neuer Lithium- und Kohlenstoffquellen. (41) (49) Direktes Recycling eignet sich insbesondere für LFP, da die eigentliche Struktur im verbrauchten LFP erhalten bleibt und lediglich Eisenatome Lithiumplätze nach häufigem Zyklieren besetzen und aktives Lithium verloren geht.

(33) Die Struktur wird daher durch Relithiierung und anschließendem Tempern aufgefrischt. Der aktuelle Stand der Technik für das Recycling von LFP ist in Abbildung 4 veranschaulicht.



**Abbildung 4:** Stand der Technik des Recyclings von LFP. Auf Labormaßstab gibt es hydrometallurgische und direkte Recyclingansätze. Gezeichnet nach Ref. (27)

Als Beispiel für einen direkten Recyclingansatz wird LFP mit Lithiumnitrat,  $\text{FeC}_2\text{O}_4$  und Saccharose für 2 h auf  $300\text{ °C}$  unter Argon erhitzt. (33) Lithiumnitrat dient hier als Lithiumquelle und als Medium für die Salzschmelze. Saccharose dient als Kohlenstoffquelle und sorgt für ein reduzierendes Umfeld, um die Eisenoxidation zu verhindern. Anschließend wird noch bei  $650\text{ °C}$  für 6 h getempert. LFP wird in diesem Prozess relithiiert und die Struktur geheilt.

Als eine andere Methode für direktes Recycling wird eine elektrochemische Relithiierung beschrieben. (48) In einem elektrolytischen Bad dient eine Zinkplatte in Zinksulfat-Lösung als Anode. Auf der Kathodenseite wird ein Graphit-Filz als Stromkollektor in eine Suspension aus  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  und LFP-Pulver getaucht. Kathoden- und

Anodenbad sind über eine Anionen-Austausch Membran verbunden. Über einen Entladungsprozess wird das LFP, das als Kathode dient, relithiiert.

### 2.5 Natrium-Ionen-Akkumulator

Die aktuell bedeutendste Alternative für den Lithium-Ionen-Akkumulator (LIB) ist der Natrium-Ionen-Akkumulator (SIB). (56) Der weltweit exponentiell wachsende Bedarf an Akkumulatoren kann nicht allein durch LIB gesättigt werden, sondern muss durch andere Technologien wie dem SIB ergänzt werden. Neben Natrium haben aber auch andere Metalle wie Aluminium, Calcium, Kalium, Magnesium und Zink Interesse für die Entwicklung von Ionen-Akkumulatoren geweckt. (57) (58) (59) Da das Funktionsprinzip von SIB dem von LIB entspricht, kann für die Produktion prinzipiell die gleiche Infrastruktur verwendet werden. (60) Während die Lithiumreserven sehr begrenzt sind, ist der entscheidende Vorteil von Natrium, dass es in der Erdkruste reichlich vorhanden ist, wodurch auch der Preis von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  etwa 200-mal günstiger als  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  ist. (56) Mit SIB können inzwischen Energiedichten vergleichbar dem  $\text{LiFePO}_4$  erreicht werden. (61) Dadurch könnte der Marktanteil dieser Akkumulatoren in den nächsten Jahren sogar auf 20 % des Gesamtmarkts an Akkumulatoren ansteigen. (56)

Als Kathodenmaterialien können ähnlich wie beim LIB Schichtoxide wie  $\text{NaFeO}_2$ ,  $\text{NaMnO}_2$  oder  $\text{Na}(\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})\text{O}_2$  eingesetzt werden. (62) (63) (64) Auch Cr oder Ni können hier als Metalle genutzt werden oder teilweise Substitution des Fe und Mn mit Ni, Cu oder anderen Metallen zur Bildung verschiedenster Mischoxide. (65) Eine weitere Klasse bilden die polyanionischen Verbindungen. Ähnlich zum LFP kann  $\text{NaFePO}_4$  als Kathodenmaterial dienen, außerdem noch  $\text{NaMnPO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$  oder  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ . (65) (66) Auch Preußischblau  $\text{Na}_x\text{M}_a[\text{M}_b(\text{CN})_6]$ , mit  $\text{M}_a$  und  $\text{M}_b$  als Übergangsmetalle wie Fe oder Mn, ist inzwischen ein bedeutender Kandidat geworden. (56) Da Graphit als Anodenmaterial für SIB ungeeignet ist, wird kommerziell ein kohlenstoffbasiertes Material aus Weich- und Hartkohlenstoff verwendet. (56) (65) (67)

## 2. Einführung und theoretische Grundlagen

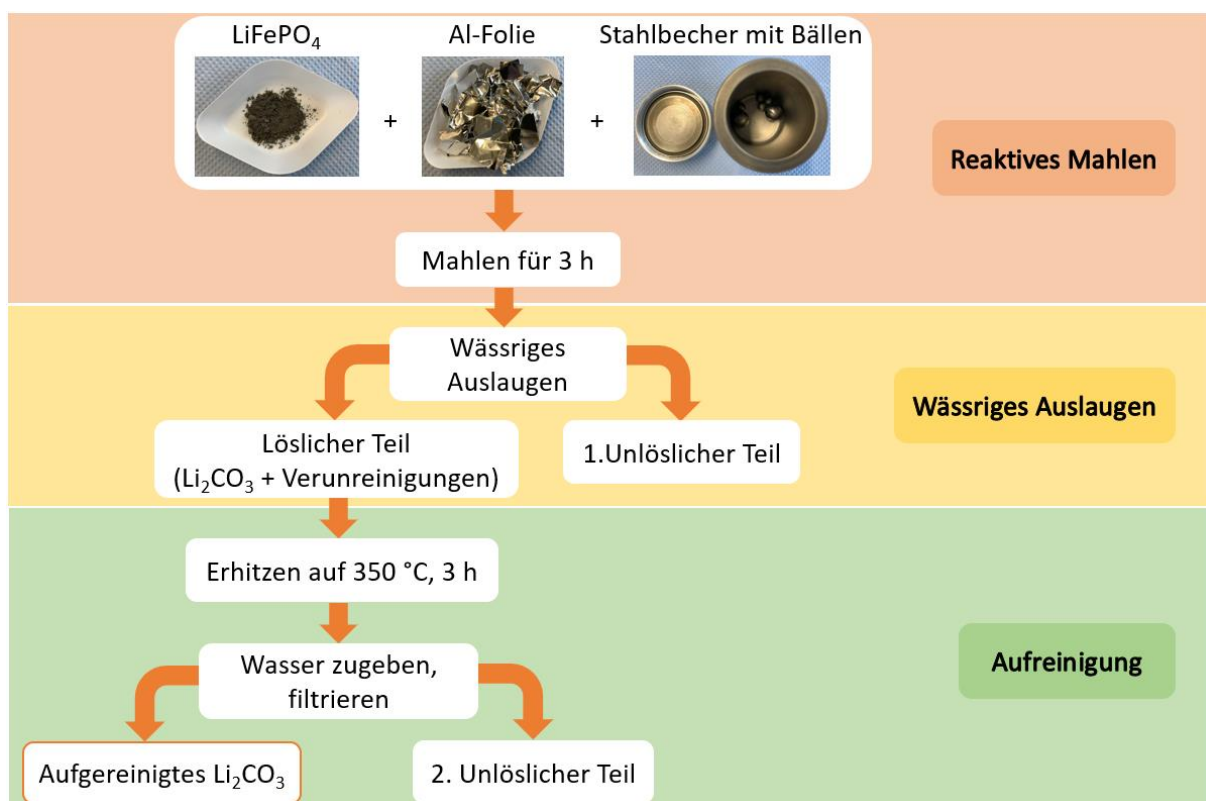
---

Dadurch, dass LIB und SIB gleich aufgebaut sind und ähnliche Materialkomponenten beinhalten, können Recyclingansätze, die für LIB entwickelt wurden, modifiziert und auf SIB angewendet werden. (56) SIB haben allerdings eine deutlich vielseitigere Chemie was z.B. die Kathodenmaterialien angeht, sodass sich das Recycling hier deutlich komplizierter gestaltet. (66) Hinzu kommt die Hauptherausforderung, dass in diesen Kathodenmaterialien gängiger Weise kaum wertvolle Metalle verwendet werden, was die Profitabilität des Recyclings auch mit sehr hohen Rückgewinnungsraten deutlich verringert. (56) Ein essentieller Schritt wäre daher, dass SIB von Anfang an so designt werden, dass die Möglichkeit zum Recycling optimiert wird, sprich, dass die Idee des Recyclings schon in der Entwicklung berücksichtigt wird. (68) In der Vorbehandlung der Akkumulatoren ist es für SIB im Gegensatz zu LIB deutlich wichtiger, den Akkumulator vollständig zu entladen, da Natrium im Anodenmaterial erheblich reaktiver ist im Vergleich zu lithiiertem Graphit. (56) Elektrolyt-Verunreinigungen an den Kathoden- und Anodenmaterialien können beim Recycling von SIB dagegen leichter entfernt werden, da diese meist gut in Wasser löslich sind. (69) Anschließend können dann bei SIB im Vergleich zu LIB bevorzugt pyrometallurgische Methoden verwendet werden, da Natrium weniger flüchtig als Lithium ist und auch nicht zurückgewonnen werden muss, wenn es in der Schlacke verloren geht. (56) Für das Recycling von  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  könnten ähnlich wie in Kapitel 2.4 beschriebene Ansätze zum direkten Recycling vielversprechend sein oder auch die Übertragung und Modifikation der hydrometallurgischen Methoden. (66)

## 3. Experimenteller Teil

### 3.1 Mechanochemischer Recyclingprozess

Der generelle Prozess zum Recycling von Lithium kann in drei Schritte unterteilt werden: 1. Reaktives Mahlen, 2. Wässriges Auslaugen und 3. Aufreinigung. Dieser Prozess ist in Abbildung 5 für LFP und Aluminiumfolie als Startmaterialien schematisch dargestellt und wird im Folgenden genauer erläutert. Abwandlungen von diesem Prozess je nach Wahl von Kathodenmaterial und Reduktionsmittel werden im entsprechenden Unterkapitel direkt im Ergebnisteil der Arbeit beschrieben.



**Abbildung 5:** Schematische Darstellung des Recyclingprozesses zur Rückgewinnung von Lithium aus LFP. Durch reaktives Kugelmahlen wird die Olivinstruktur aufgebrochen. Die lösliche Li-Al-Verbindung muss dann nach dem wässrigen Auslaugen zersetzt werden, um in einer zweiten Auslaugung  $\text{Al}_2\text{O}_3$  abzufiltrieren (Abbildung selbst entworfen, angepasst aus Ref. (70)).

#### 3.1.1 Kugelmahlen

2 g Mischung eines definierten molaren Verhältnisses Kathodenmaterial und Reduktionsmittel wurden in der Kugelmühle (SPEX Sample Prep MIXER/MILL 8000) für

### 3. Experimenteller Teil

---

eine bestimmte Zeit in einem 65 ml Mahlbecher aus gehärtetem Stahl mit 20 g Stahlkugeln gemahlen. Die 20 g Kugeln entsprachen zwei 0,5 Zoll und vier 0,25 Zoll Kugeln. Als Kathodenmaterial wurde entweder  $\text{LiFePO}_4$  (MIT Corporation, ~98,5 %, beschichtet mit Kohlenstoff), NMC (Umicore, nicht spezifikationsgerecht, annähernd NMC622) oder Natriumvanadiumphosphat (NVP) (KIT intern hergestellt, beschichtet mit 10,5 % Kohlenstoff,  $<56 \mu\text{m}$ ) verwendet. Als Reduktionsmittel wurden Aluminiumfolie (Novelis, vor dem Mahlen in  $1 \text{ cm}^2$  große Stücke geschnitten), Calciumgranulat (Alfa Aesar, 98,8 %, ~9 Mesh, vor dem Mahlen in  $2 \text{ mm}^2$  große Stücke geschnitten), Magnesiumpulver (MP Biomedicals LLC), Eisenpulver (Cornelsen Experimenta GmbH,  $<75 \mu\text{m}$ ) oder Zinkgranulat (Merck, 99,9 %) verwendet. Wenn nicht anders vermerkt wurden alle Experimente unter Luft und Normaldruck durchgeführt. Neben weiteren getesteten Mahlbedingungen wurden die in Tabelle 5 dargestellten optimierten Parameter verwendet.

**Tabelle 5:** Optimierte Parameter beim reaktiven Kugelmahlen mit verschiedenen Kathodenmaterialien und Reduktionsmitteln.

| Kathodenmaterial | Reduktionsmittel | Molverhältnis<br>Kathodenmaterial zu<br>Reduktionsmittel | Mahlzeit in<br>Stunden |
|------------------|------------------|--|------------------------|
| NMC              | Al               | 1:1  | 3                      |
|                  | Ca               | 2:3  | 2                      |
|                  | Mg               | 1:3  | 3                      |
| LFP              | Al               | 1:3  | 3                      |
|                  | Ca               | 1:3  | 3                      |
|                  | Mg               | 1:6  | 7                      |
|                  | Fe               | 1:3  | 12                     |
|                  | Zn               | 1:6  | 7                      |
| NVP              | Al               | 1:5  | 5                      |
|                  | Ca               | 2:9  | 1                      |



### 3. Experimenteller Teil

---

Für die Experimente zur Ausbeutebestimmung an rückgewonnenem Lithium wurde abweichend ein 45 ml Mahlbecher aus Siliziumnitrid ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) mit drei Siliziumnitrid-Kugeln (10 g) verwendet. Diese Mahlbecher wurden eingesetzt, um Eisenkontamination durch die Probenentnahme auszuschließen, was die Ausbeute verfälschen würde. Da durch diese Mahlbecher weniger mechanische Energie in die Probe eingebracht wird, wurde statt Aluminiumfolie Aluminiumpulver (Alfa Aesar, 99,5 %, 325 Mesh) verwendet und für 12 h gemahlen. Für die Experimente mit Eisen als Reduktionsmittel wurden ebenfalls diese Mahlbecher verwendet.

#### 3.1.2 Wässriges Auslaugen und Aufreinigung

Danach wurde das gemahlene Material mit deionisiertem Wasser vermischt, einige Minuten gerührt und durch ein Filterpapier mittels einer Vakuumpumpe filtriert. Im Falle von LFP ist es aus Sicherheitsgründen wichtig, das gemahlene Material langsam und in kleinen Portionen ins Wasser zu geben, weil sich giftiges und entzündliches Phosphan-Gas ( $\text{PH}_3$ ) bildet. Um Umweltauswirkungen zu minimieren, kann das Gas durch die Reaktion mit Sauerstoff und Wasser zur Phosphorsäure oxidiert werden, indem z.B. durch Wasser geblubbert wird am Reaktorausgang. Der unlösliche Rückstand wurde anschließend mehrmals gewaschen, bis  $\text{pH} = 7$  erreicht wurde. Durch Wasserverdampfung wurde der lösliche Teil eingeeengt und anschließend ebenso wie der unlösliche Teil bei  $80\text{ }^\circ\text{C}$  über Nacht getrocknet.

Zur Aufreinigung wurde der lösliche Teil bei  $350\text{ }^\circ\text{C}$  für 3 h im Muffelofen unter Luft erhitzt. Der Feststoff wurde im Anschluss mit Wasser vermischt, für 1 h bei Raumtemperatur gerührt und filtriert. Die aufgereinigte Lösung wurde dann wieder eingeeengt und gemeinsam mit dem unlöslichen Rückstand bei  $80\text{ }^\circ\text{C}$  über Nacht getrocknet.

#### 3.2 Ausbeuteberechnung

Um die Lithium-Rückgewinnungsrate zu bestimmen, wurde das gemahlene Material gewogen und die Auslaugung und Aufreinigung ohne Probennehmen der

### 3. Experimenteller Teil

---

Zwischenprodukte durchgeführt. Durch Wiegen des erhaltenen  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  kann das gewonnene Lithium mit der theoretisch verfügbaren Lithiummenge aus dem Ausgangsmaterial verglichen werden. Die Berechnung der Ausbeute für LFP ist in folgender Gleichung dargestellt:

$$\text{Li Ausbeute in \%} = \frac{\frac{m(\text{Li}_2\text{CO}_3)}{M(\text{Li}_2\text{CO}_3)} \cdot 2}{\frac{m(\text{LFP genutzt für Auslaugung})}{M(\text{LFP})}} \cdot 100$$

### 3.3 Berechnung der $\text{Li}_2\text{CO}_3$ -Reinheit und des Verlustes in unlöslichen Fraktionen

$\text{Li}_2\text{CO}_3$  Reinheit:

Die Reinheit des erhaltenen Lithiumcarbonats sowie auch die Menge an Verunreinigungen wurde durch die Ergebnisse aus der Optischen Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) bestimmt. Für die Berechnung des  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ -Gehalts in der Probe wurde der Gewichtsprozentanteil (wt%) an Lithium genutzt, um die stöchiometrischen Kohlenstoff- und Sauerstoffanteile zu bestimmen. Die Reinheit setzt sich dann aus der Summe all dieser Gewichtsprozentanteile zusammen. Die Verunreinigungen wurden angegeben wie von der ICP-OES-Messung erhalten. Für Sauerstoff und Kohlenstoff wurden jedoch die Gewichtsprozentanteile herausgerechnet, die in das  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  eingeflossen sind. Folgende Gleichung wurde für die Berechnung der Reinheit genutzt:

$$\text{Li}_2\text{CO}_3 \text{ Reinheit in \%} = \text{wt\%(Li)} + \frac{\text{wt\%(Li)} \cdot M(\text{C})}{2 \cdot M(\text{Li})} + \frac{\text{wt\%(Li)} \cdot M(\text{O}) \cdot 3}{2 \cdot M(\text{Li})}$$

Lithiumverlust in unlöslichen Fraktionen:

Für die Bestimmung des Lithiumverlustes wurde der unlösliche Teil vor der ICP-OES-Messung gewogen. Diese Masse wurde dann mit dem erhaltenen Massenprozentanteil an Lithium multipliziert. Die Masse wurde in eine molare Menge umgerechnet und mit

der theoretisch möglichen Lithiumausbeute des Experiments verglichen. Folgende Gleichung fasst die Berechnung im Falle von LFP zusammen:

$$\text{Lithiumverlust in \%} = \frac{\frac{m(\text{unlöslicher Teil}) \cdot \text{wt\%}(\text{Li})}{M(\text{Li})}}{\frac{m(\text{LFP genutzt für Auslaugung})}{M(\text{LFP})}}$$

## 3.4 Analytische Methoden

### 3.4.1 Röntgen-Pulverdiffraktometrie

Zur Charakterisierung von Reaktionsprodukten wurde Röntgen-Pulverdiffraktometrie (XRD) genutzt. Dabei wurde ein STOE Stadi P Pulverdiffraktometer mit monochromatischer Cu-K $\alpha_1$ -Strahlung ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ) in Transmissionsgeometrie verwendet. Bei Raumtemperatur wurde mit einem  $0.015^\circ$   $2\theta$  Schritt zwischen  $10^\circ$  und  $70^\circ$   $2\theta$  gemessen. Die Probe wurde zwischen zwei Kaptonfolien geklebt, wodurch bei allen Messungen ein strukturierter Untergrund zwischen  $10^\circ$  und  $17^\circ$  zu sehen ist. Proben, die unter Luftausschluss gemessen werden sollten, wurden unter Argon in einem verschließbaren Probenbehälter präpariert.

In den Kapiteln 4.3.6, 4.4 und 4.5 wurde monochromatische Mo-K $\alpha_1$ -Strahlung ( $\lambda = 0,70932 \text{ \AA}$ ) eines STOE Stadi P Pulverdiffraktometers in Transmissionsgeometrie zur Analyse genutzt. Die Messungen bei Raumtemperatur wurden zwischen  $5$  to  $35^\circ$   $2\theta$  mit einem  $0.015^\circ$   $2\theta$  Schritt aufgenommen.

### 3.4.2 Röntgenabsorptionsspektroskopie

Röntgenabsorptionsspektroskopie-Messungen (XAS) wurden an der Strahllinie P64 an PETRA III in Hamburg an der Cobalt K-Kante (7,7 keV), Mangan K-Kante (6,5 keV), Nickel K-Kante (8,3 keV) und der Eisen K-Kante (7,1 keV) im kontinuierlichen Modus (6 min pro Spektrum) durchgeführt. Für die Modulation der eingehenden Photonenenergie wurde ein Si (111) Doppel-Kristall Monochromator verwendet und die Strahlgröße war  $0,3 \times 1,5 \text{ mm}^2$ . Alle Spektren wurden mit dem Programm ATHENA verarbeitet und analysiert. Die Röntgenabsorptionsspektren (XANES) wurden durch

Subtraktion des Untergrundes von der Gesamtaborption und Normierung mittels Spline-Interpolation mit der ATHENA Software erhalten.

#### 3.4.3 Energiedispersive Röntgenspektroskopie mit Rasterelektronenmikroskopie

Die Energiedispersive Röntgenspektroskopie mit Rasterelektronenmikroskopie (EDX-REM) wurde unter Vakuum mit einem Merlin Gemini 2 Elektronenmikroskop von Carl Zeiss SMT AG durchgeführt. Für die EDX-Analyse wurde ein Quantax 400 SDD Xflash 6/60 Detektorsystem von Bruker verwendet.

#### 3.4.4 Mößbauerspektroskopie

Für die  $^{57}\text{Fe}$  Mößbauer Spektroskopie wurde ein konstant beschleunigendes Spektrometer von WissEl mit einer  $^{57}\text{Co(Rh)}$ -Quelle eingesetzt. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur im Transmissionsmodus durchgeführt. Ein dreieckförmiger Geschwindigkeitsdurchlauf wurde genutzt (konstant beschleunigend und abbremsend) und für den Geschwindigkeitsmaßstab wurde mit einer  $\alpha\text{-Fe}$  Metallfolie (25 $\mu\text{m}$ ) kalibriert. Die Intensität als Funktion der Quellengeschwindigkeit wurde mit 1024 Kanälen aufgenommen (512 nach der Faltung). Es wurde für 5 Tage mit einer Probenmenge von etwa 20 mg/cm<sup>2</sup> gemessen. Die Eisenreferenzfolie ergab ein Sextett aus Lorentzkurven mit einer Breite von 0,29 mm/s. Für die Kurvenanpassung wurde das Programm WinNormos genutzt und die Isomerieverschiebung wurde relativ zur Eisenreferenzfolie angegeben.

#### 3.4.5 Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma

Die ICP-OES zur Elementanalyse wurde an einem iCAP 7600 DUO von Thermo-Fisher Scientific durchgeführt. Von Zwischenprodukten und den  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ -Endprodukten wurden nach Aufschließen der Proben mit Säure die Gewichtsprozent verschiedener Elemente (vor allem Lithium) bestimmt. Es wurde je eine Dreifachbestimmung der Proben durchgeführt und der Mittelwert berechnet. Sauerstoff in den Proben wurde

### 3. Experimenteller Teil

---

mittels Trärgasheißextraktion (G8 Galileo von Bruker AXS) bestimmt. Die Kohlenstoffbestimmung erfolgte durch einen CS-Analysator (CS 600 von LECO).

### 4. Ergebnisse und Diskussion

In den ersten beiden Abschnitten dieses Kapitels sind die Ergebnisse dargestellt, die im Rahmen des EU finanzierten Forschungsprojektes LiCORNE erhalten wurden. Ziel des Projektes ist es eine Versorgungskette für Lithium innerhalb von Europa aufzubauen. Dabei steht die Produktionserhöhung und Aufreinigung von Lithium aus Erzen, Solen und Kathodenmaterial-Produktionsabfällen im Mittelpunkt. Ziel der eigenen Beteiligung am Projekt ist es, aus nicht spezifikationsgerechtem Produktionsausschuss an NMC622 von Umicore über 70% Lithium als  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  zurückzugewinnen. Ein weiteres Projektziel ist die Rückgewinnung von Nickel, Mangan und Cobalt als Metallkomposit mit über 95% Ausbeute.

Abschnitt 4.3 beinhaltet zum Teil Ergebnisse einer eigenen Publikation. (70) Die genaue Aufschlüsselung der eigenen Beiträge ist an der entsprechenden Stelle in 4.3 und in einem separaten Kapitel am Ende der Dissertation beschrieben. In diesem Abschnitt wird der mechanochemische Recyclingansatz von LFP mit Aluminium genauer untersucht, der zugrunde liegende Reaktionsmechanismus aufgeklärt und der Prozess weiterentwickelt. Untersucht wird reines LFP mit Batterie-Reinheit als Modellverbindung, um Nebenreaktionen durch Verunreinigungen auszuschließen. Dies ermöglicht ein eindeutigeres Verständnis des Reaktionsverhaltens.

In den Abschnitten 4.4 bis 4.5 sind zum Teil Ergebnisse aus einer selbst betreuten Masterarbeit von Triantafillia Malliaridou dargestellt. Die Verwendung von Calcium und Magnesium als Reduktionsmittel beim Recycling von LFP wird mit Aluminium verglichen und die zugrundeliegenden chemischen Prozesse aufgeklärt.

In Abschnitt 4.6 wird das Vanadiumrecycling aus Natriumvanadiumphosphat (NVP) mittels des mechanochemischen Recyclingprozesses untersucht. Ansätze zum direkten Recycling von NVP werden ebenfalls getestet.

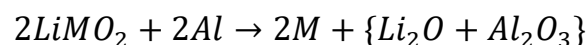
### 4.1 Lithiumrecycling aus Lithium-Nickel-Mangan-Cobalt-Oxid

#### 4.1.1 Optimierung der Parameter beim reaktiven Kugelmahlen

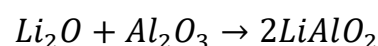
Der erste Prozessschritt beinhaltet reaktives Kugelmahlen. Verschiedenste Parameter können beim Kugelmahlen variiert werden, um den Mahlprozess zu steuern. Dazu gehören Mahlgeometrie, Mahlatmosphäre, Verhältnis von Kugeln zu Probe, unterschiedlich zusammengesetzte Probenmischung, Beladungsmenge des Mahlbeckers oder Mahldauer. Für das nicht spezifikationsgerechte NMC werden hier unterschiedliche Mahlzeiten, Verhältnisse von Kugeln zu Probe und verschiedene Probenmischungen untersucht.

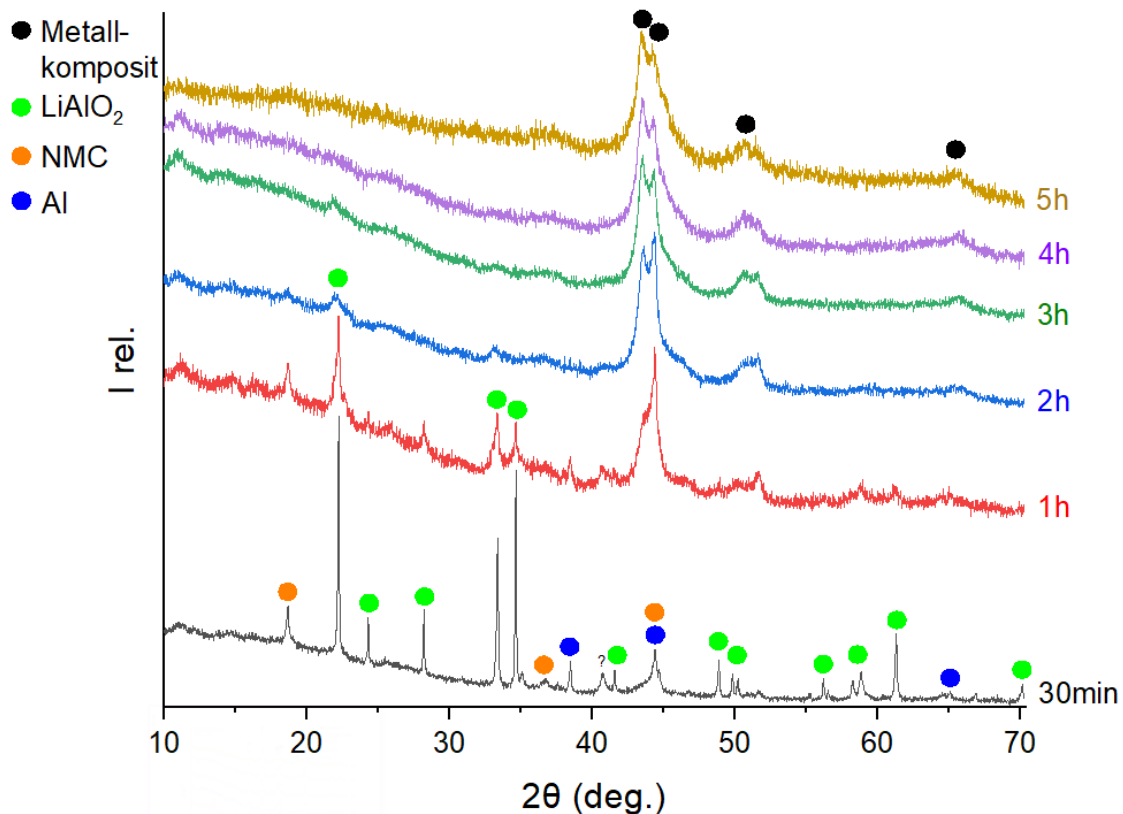
Bei der Untersuchung verschiedener Mahlzeiten einer Mischung aus NMC und Al mit Molverhältnis 1:1 und einem Verhältnis von Kugeln zu Mahlgut (B/S) von 10:1 sind Phasenumwandlungen durch die mechanochemische Reaktion zu erkennen, wie in Abbildung 6 gezeigt. Bereits nach 30 min Mahlen, bildet sich neben den Ausgangsstoffen  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub>. Nach 2-3 h Mahlen sind NMC und Al vollständig umgewandelt bzw. XRD-amorph geworden. Nach 1 h Mahlen ist die Bildung von metallischem Ni, Mn und Co zu erkennen. Da die Reflexe überlagern und nicht eindeutig den einzelnen Metallen zugeordnet werden können, wird im Folgenden von einem Metallkomposit gesprochen. Das Lithiumaluminat ist nach 4 h Mahlen vollständig XRD-amorph, wobei unklar ist, ob es dabei weiter umgewandelt wurde.

Folgende Reaktionsgleichung soll die mechanochemische Transformation beschreiben:



M steht hierbei für Ni, Mn und Co. Die Bildung der Verbindungen in Klammern wird vermutet, auch wenn sie im XRD nicht zu sehen sind. Durch eine Folgereaktion aus diesen Verbindungen entsteht nämlich das LiAlO<sub>2</sub>:





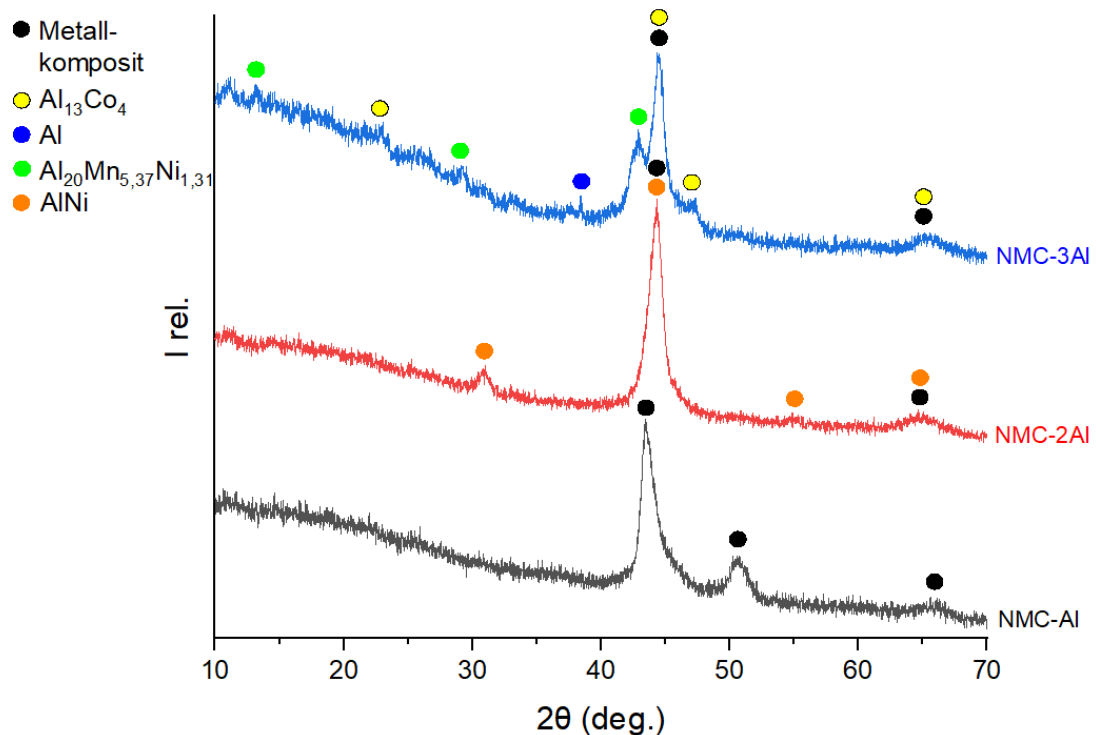
**Abbildung 6:** Röntgendiffraktogramme einer Mischung aus NMC und Al mit Molverhältnis 1:1 mit Verhältnis von Kugeln zu Mahlgut (B/S) 10:1 gemessen nach verschiedenen Mahlzeiten. Die intensivsten Bragg-Reflexe wurden zur Phasenanalyse markiert. Reflexe mit „?“ können aufgrund zu geringer Intensität nicht zu einer passenden Phase zugeordnet werden. 2-3 h sind zur Vollendung der mechanochemischen Reaktion notwendig.

Dass  $\text{Al}_2\text{O}_3$  im Diffraktogramm nicht zu sehen ist, obwohl Al hier eindeutig als Reduktionsmittel dient, könnte neben der Bildung des Lithiumaluminats auch an einem amorphen Charakter des entstehenden  $\text{Al}_2\text{O}_3$  liegen. Darüber hinaus ist es auch denkbar, dass ein Teil des Aluminiums mit den reduzierten Übergangsmetallen Legierungen bildet.

Bei der Untersuchung von Mischungen mit höherem molaren Aluminiumgehalt wird dies auch tatsächlich beobachtet. Abbildung 7 zeigt die für 3 h gemahlenen Proben der Mischungen NMC-Al, NMC-2Al und NMC-3Al. Während bei NMC-Al noch keine Legierungen im XRD identifiziert werden können, werden bei NMC-2Al Reflexe für  $\text{AlNi}$  beobachtet. Für NMC-3Al wird das Auftreten von Legierungen noch komplexer und diese weisen auch eine höhere Intensität relativ zu dem reinen Metallkomposit auf. Darüber hinaus wird auch nicht reagiertes Aluminium gefunden.

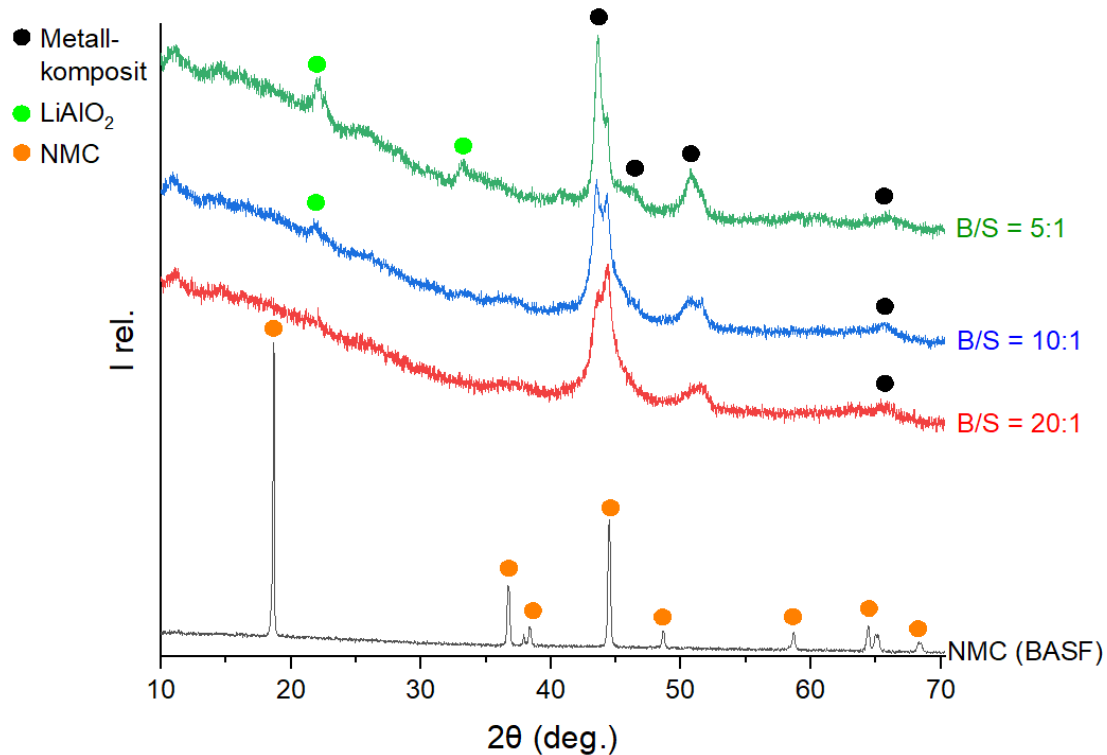


#### 4. Ergebnisse und Diskussion



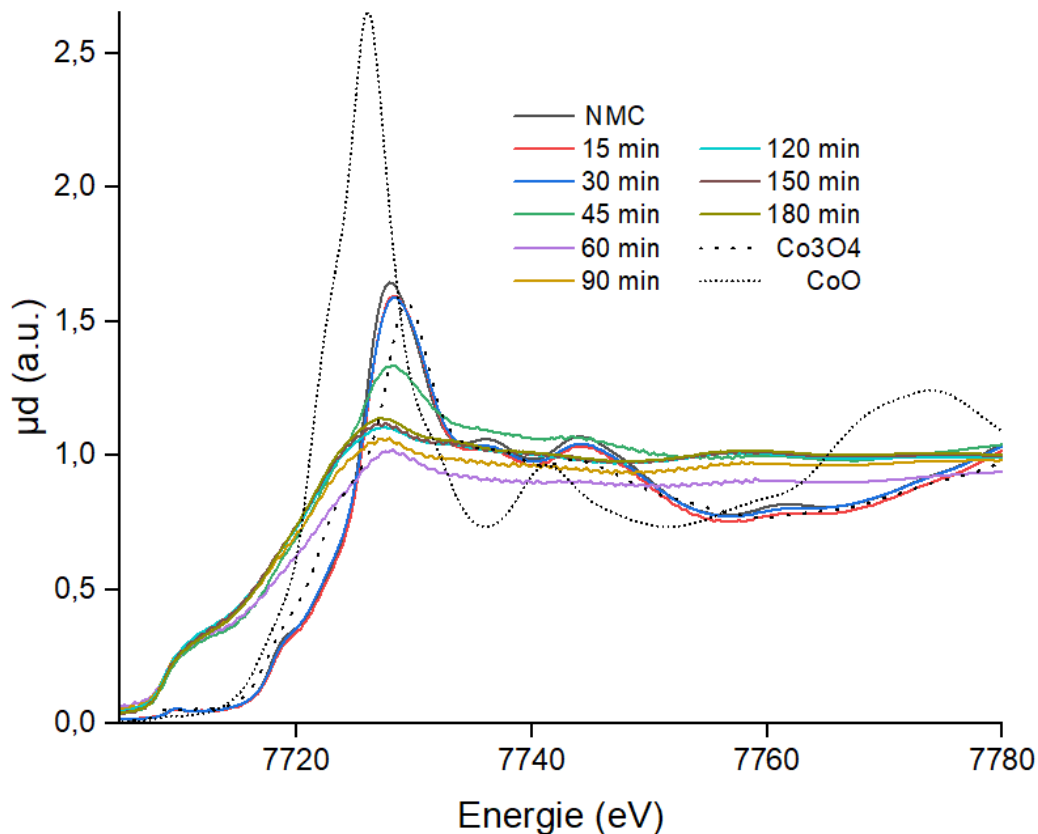
**Abbildung 7:** Röntgendiffraktogramme von Mischung aus NMC und Al mit unterschiedlichem Molverhältnis mit B/S 10:1, gemahlen für 3 h. Mit höherem Aluminiumanteil bildet Al Legierungen mit den Übergangsmetallen.

Die Untersuchung unterschiedlicher B/S-Verhältnisse zeigt, dass die Reaktion hierdurch ebenfalls steuerbar ist. Abbildung 8 zeigt die Diffraktogramme nach dem Mahlen für die B/S-Verhältnisse 5:1, 10:1 und 20:1. Bei 20:1 wurde statt 3 h nur 2 h gemahlen, da nach dieser Zeit bereits kein NMC im XRD zu sehen ist. Ähnlich zu Abbildung 6 mit zunehmender Mahlzeit nimmt auch hier der Reflex für  $\text{LiAlO}_2$  mit höherem B/S-Verhältnis ab und ist für 20:1 nicht mehr identifizierbar. Dass durch geringere Probenmenge mehr mechanische Energie in der gleichen Zeit auf die Probe einwirkt, hat also einen vergleichbaren Effekt wie längeres Mahlen.



**Abbildung 8:** Röntgendiffraktogramme einer Mischung aus NMC und Al mit Molverhältnis 1:1 und verschiedenen B/S Verhältnissen. Die 20:1-Probe wurde 2 h gemahlen, die anderen beiden je 3 h. Nach dieser Mahlzeit war jeweils kein NMC-Startmaterial mehr im XRD zu sehen.

Zur tiefergehenden Untersuchung der mechanochemischen Reaktion zwischen NMC und Al wurden Röntgenabsorptionsspektren für eine Mischung von NMC111 (BASF) und Al-Folie mit Molverhältnis 1:1 für verschiedene Mahlzeiten aufgenommen. In Abbildung 9 sind die XANES-Spektren der Co K-Kante dargestellt. Für NMC111 (Akkumulator entladen) sind die Oxidationszustände idealerweise folgendermaßen verteilt:  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$  und  $\text{Ni}^{2+}$ . (71) Das gemessene reine NMC vor dem Mahlen zeigt eine ähnliche Form des Spektrums im Vergleich zu der  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Referenz. Die Position der Kante liegt beim NMC relativ zum  $\text{Co}_3\text{O}_4$  bei etwas höherer Energie, was auf einen höheren Oxidationszustand hindeutet. Da  $\text{Co}_3\text{O}_4$  eine Mischung aus Oxidationszustand 2+ und 3+ ist, kann vermutet werden, dass der Oxidationszustand des Co im NMC also annähernd 3+ ist. Die CoO-Referenz liegt dagegen bei deutlich niedrigerer Energie.

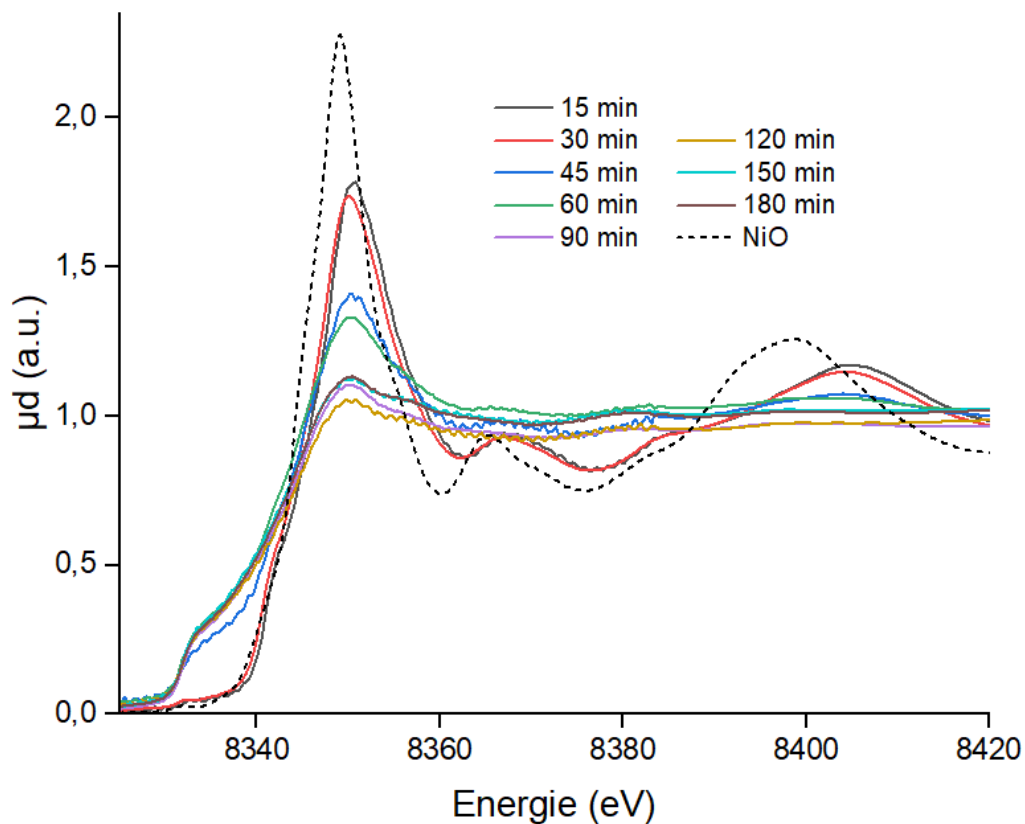


**Abbildung 9:** Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektren (XANES) der Co K-Kante von unbehandeltem NMC und NMC gemahlen mit Al-Folie für verschiedene Mahlzeiten (1:1 Molverhältnis von NMC zu Al, B/S 10:1). Die Spektren für CoO und Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sind zum Vergleich dargestellt.

In Übereinstimmung mit den Diffraktogrammen in Abbildung 6 findet zwischen 30 und 60 min ein Großteil der Umwandlung der d-Elemente statt. Während nach 30 min Ni, Mn und Co noch fast ausschließlich als NMC-Startmaterial vorliegen, werden diese Metalle nach 1 h fast ausschließlich als Metallkomposit vorgefunden. Die XANES-Spektren zeigen gleichermaßen, dass bis 30 min das Spektrum dem NMC entspricht und danach eine deutlich veränderte Struktur aufweist und bei niedrigerer Energie liegt. Nach 1 h sind keine größeren Veränderungen der XANES-Spektren mehr zu erkennen. Im XRD wird zwischen 1 h und 5 h das verbliebene NMC XRD-amorph, darüber hinaus können aber ebenfalls keine größeren Veränderungen der Reflexe mehr beobachtet werden. Die bei niedrigerer Energie liegenden XANES-Spektren ab 1 h Mahlen deuten auf eine Reduktion hin. Im Vergleich mit Literaturdaten entspricht diese Reduktion der zu metallischem Co<sup>0</sup>. (72) (73)

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

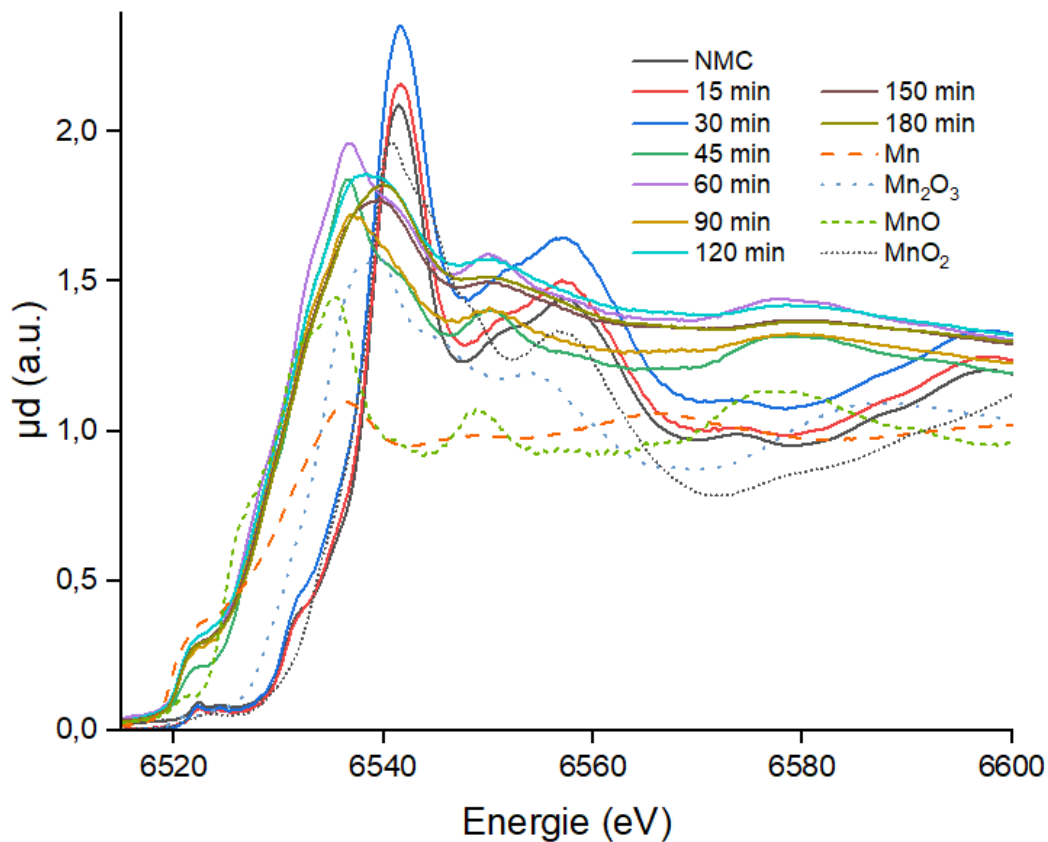
Ein vergleichbares Ergebnis zeigen auch die in Abbildung 10 dargestellten XANES-Spektren der Ni K-Kante. Auch hier findet eine Reduktion zum metallischen  $\text{Ni}^0$  nach dem Mahlen statt, mit Verschiebung der XANES-Spektren zu niedrigerer Energie in Übereinstimmung mit Literaturdaten. (73) Im Gegensatz zu den Spektren der Co K-Kante zeigen die Spektren des Nickels zu Beginn des Mahlprozesses Übereinstimmung der Kantenposition und Struktur mit dem Nickel(II)-oxid. Nickel liegt zu Beginn also annähernd als  $\text{Ni}^{2+}$  vor.



**Abbildung 10:** Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektren (XANES) der Ni K-Kante von NMC gemahlen mit Al-Folie für verschiedene Mahlzeiten (1:1 Molverhältnis von NMC zu Al, B/S 10:1). Das Spektrum für NiO ist zum Vergleich dargestellt.

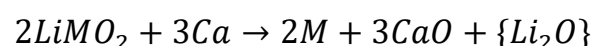
Auch in den XANES-Spektren der Mn K-Kante (Abbildung 11) kann der Start der mechanochemischen Reaktion, in Einklang mit den XRD-Daten, zwischen 30 und 60 min beobachtet werden. Zu Beginn zeigen die Mangan-Spektren Übereinstimmung mit der  $\text{MnO}_2$ -Referenz, was auf den für Mn in NMC typischen Oxidationszustand 4+ hindeutet. Ab 45 min Mahlen kann eine Kantenverschiebung zu niedrigerer Energie beobachtet werden. Im Vergleich zu den Spektren ab 60 min Mahlen und der MnO-

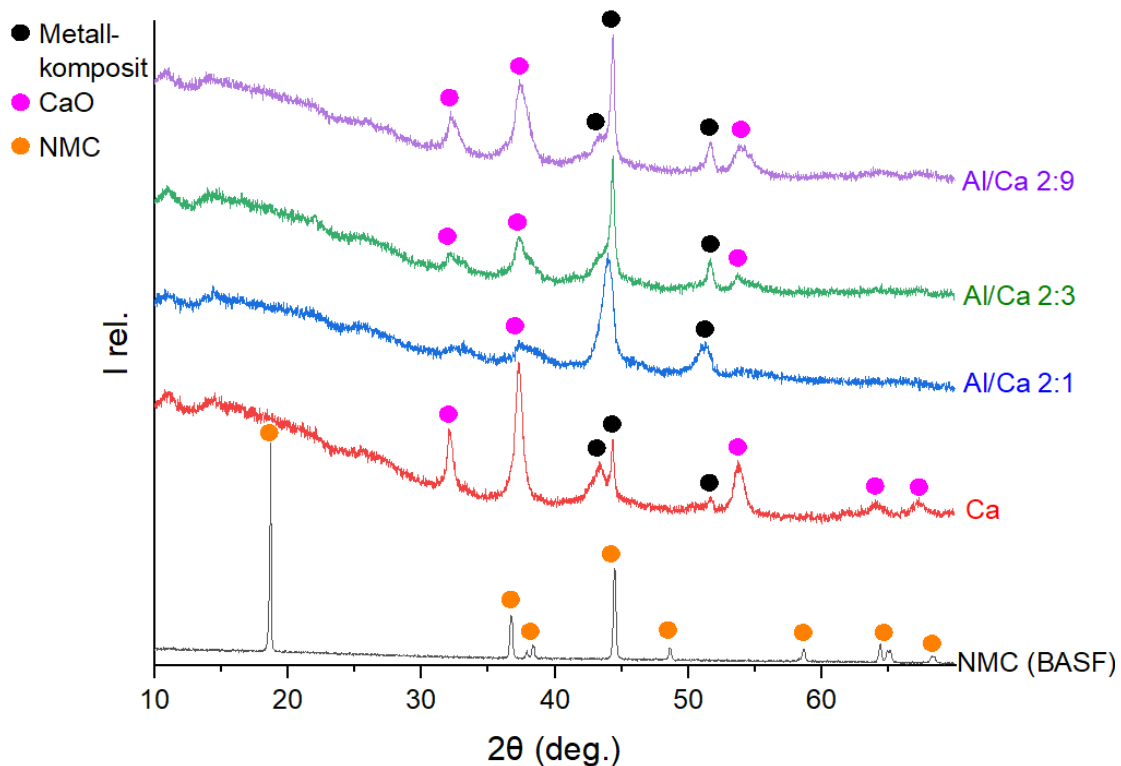
Referenz zeigt das Spektrum für 45 min nur eine leichte Schulter bei 6520 eV. Es kann also vermutet werden, dass bei dieser Mahlzeit  $\text{Mn}^0$  und  $\text{Mn}^{2+}$  noch koexistieren.



**Abbildung 11:** Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektren (XANES) der Mn K-Kante von unbehandeltem NMC und NMC gemahlen mit Al-Folie für verschiedene Mahlzeiten (1:1 Molverhältnis von NMC zu Al, B/S 10:1). Die Spektren für metallisches Mn,  $\text{MnO}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  und  $\text{MnO}_2$  sind zum Vergleich dargestellt.

Calcium wurde als alternatives Reduktionsmittel für das Kugelmahlen getestet, sowie Mischungen aus Al und Ca. In Abbildung 12 sind die Diffraktogramme von NMC gemahlen mit verschiedenen Reduktionsmitteln dargestellt. Das Mahlen mit Calciumgranulat wurde aufgrund der Luftempfindlichkeit des Calciums anders als bei Aluminium unter Argon-Atmosphäre durchgeführt. Ähnlich wie bei Aluminium, wird Calcium zum Oxid oxidiert, während die Metallkomposite entstehen. Darüber hinaus können im XRD allerdings keine Nebenprodukte identifiziert werden. Die Reaktionsgleichung kann also wie folgt formuliert werden:





**Abbildung 12:** Röntgendiffraktogramme einer Mischung aus NMC und Reduktionsmittel mit unterschiedlichen Molverhältnissen und B/S 10:1 gemessen nach 2 h Mahlen. Als Reduktionsmittel wurden reines Calcium und verschiedene Al/Ca-Mischungen eingesetzt. Bei der Al/Ca 2:1 Mischung mit niedrigstem Calciumanteil wurde 3 h gemahlen bis kein NMC mehr im XRD identifiziert werden konnte.

Gemäß dieser Gleichung werden für Calcium jeweils 1,5 eq relativ zum NMC eingesetzt. Bei der Al/Ca 2:1 Mischung mit niedrigstem Calciumanteil wurde ebenso wie für reines Aluminium 3 h gemahlen bis kein NMC mehr im XRD zu erkennen ist. Für die anderen Mischungen und reines Calcium sind 2 h ausreichend. Es kann also abgeleitet werden, dass Calcium eine schnellere mechanochemische Reaktion ermöglicht. Die Proben, die mit Calcium gemahlen wurden, zeigen im XRD außerdem schärfere Reflexe für die Metallkomposite. Dies deutet auf eine homogenere kristalline Ordnung der Composite hin.

Mechanochemische Reaktionen zum Recycling von Kathodenmaterialien werden bisher nur im Labormaßstab eingesetzt. (8) Die Hauptinnovation des in dieser Dissertation genutzten Verfahrens ist aber genau der Prozessschritt in der Kugelmühle. Ob in einem größeren Mahlbecher für eine industrielle Anwendung die erforderliche

Energie für die Reaktion bereitgestellt werden kann, ist daher noch unklar. Um die Skalierbarkeit des reduktiven Mahlens zu untersuchen, wurde die Reaktion von NMC und Al in einer größeren Kugelmühle (Fritsch, Pulverisette 5 premium line) getestet.

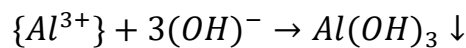
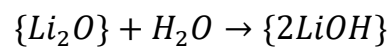
Mit diesem Versuch kann die Menge der Mischung von NMC und Al mit Molverhältnis 1:1 von 2 g auf 35 g erhöht werden. Gemahlen wurde ebenfalls mit Mahlbechern aus gehärtetem Stahl, in diesem Fall aber mit 500 ml Volumen des Bechers 500 Rotationen pro Minute und einem B/S Verhältnis von 20:1. Die Röntgendiffraktogramme nach verschiedenen Mahlzeiten in Abbildung 48 im Anhang zeigen, dass die mechanochemische Reaktion in der großen Kugelmühle nach dem gleichen Mechanismus verlaufen. Ni, Mn und Co werden zu einem Metallkomposit reduziert, daneben wird die Bildung des Lithiumaluminats beobachtet. Nach 20 min Mahlen zeigt sich ein ähnliches Diffraktogramm wie in Abbildung 8 nach 2 h wo NMC vollständig umgewandelt wurde. Die Reaktionszeit ist damit in der Pulverisette 5 deutlich kürzer als in der SPEX-Mühle. Eine Aussage über die Effizienz des Mahlens kann hierdurch noch nicht getroffen werden, da vor allen Dingen eine unterschiedliche Mahlgeometrie verwendet wird (Planetenmühle vs. Schüttelmühle, in Kapitel 4.3.3 genauer erklärt). Diese Mahlgeometrien werden auch nochmal in Kapitel 4.3.3 genauer verglichen. Ziel ist hier lediglich, die Skalierbarkeit des reaktiven Mahlens zu testen. Während die Machbarkeit der Skalierung auf 35 g Probenmischung mit diesem Versuch belegt werden kann, wird für die Skalierung auf industriellen Maßstab eine noch größere Kugelmühle nötig sein.

### 4.1.2 Wässriges Auslaugen und Aufreinigung mit Aluminium als Reduktionsmittel

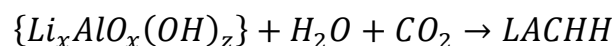
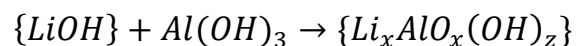
Nach Optimierung der Parameter des reaktiven Kugelmahlens werden für die Experimente der wässrigen Auslaugung von Lithium folgende Parameter beim Mahlen verwendet: B/S-Verhältnis 10:1, Mahlzeit 3 h und ein 1:1 Molverhältnis von NMC zu Al. Um eine maximal hohe Lithiumrückgewinnung zu gewährleisten, ist es wichtig, dass keine Reflexe der NMC-Schichtstruktur mehr im Diffraktogramm zu erkennen sind. Für

die wässrige Auslaugung aus dem gemahlenden Material wird zunächst der in Abbildung 5 dargestellte Prozess verwendet.

Nach kurzem Rühren der Suspension bei Raumtemperatur entsteht durch Filtration ein unlöslicher und ein löslicher Teil. Im unlöslichen Teil sind, wie in Abbildung 13 zu sehen, das Metallkomposit, aber auch  $\text{Al}(\text{OH})_3$  und  $\text{Li}_2\text{Al}_4(\text{CO}_3)(\text{OH})_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (LACHH) enthalten. Dadurch, dass aufgrund der Reaktion von  $\text{Li}_2\text{O}$  mit Wasser die Suspension stark alkalisch wird ( $\text{pH} = 12$  gemessen), können auch gelöste  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen mit den Hydroxid-Anionen zum  $\text{Al}(\text{OH})_3$  reagieren. Folgende Reaktionsgleichungen verdeutlichen diesen Vorgang:

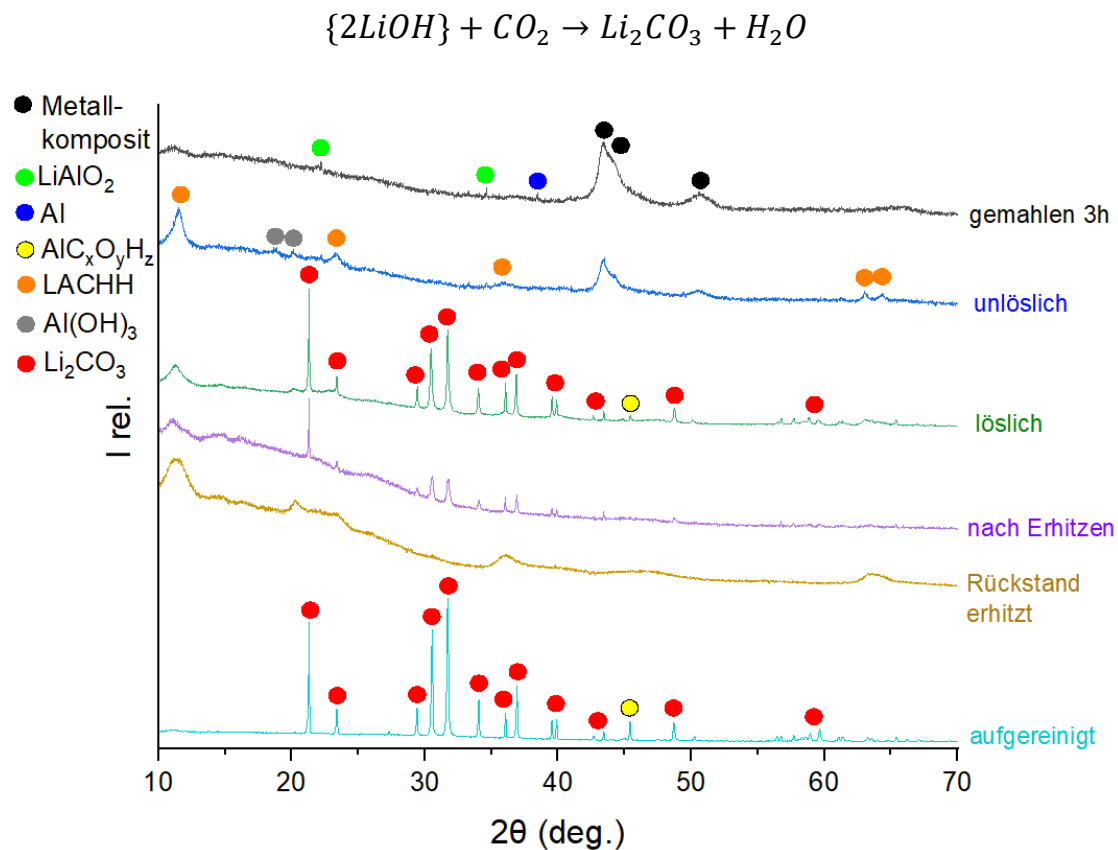


Simon und Gluth beschreiben die Bildung von LACHH durch  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Al}(\text{OH})_3$  beim Umkristallisieren durch Wasserverdampfung aus einer wässrigen Lösung. (31)  $\text{CO}_2$  aus der Luft dient hierbei als Kohlenstoffquelle. Die Bildung von LACHH in diesem Auslaugungsprozess kann also entsprechend durch folgende Reaktionen beschrieben werden, wobei  $\text{Li}_x\text{AlO}_x(\text{OH})_z$  eine wasserlösliche Vorstufe des LACHH darstellt:



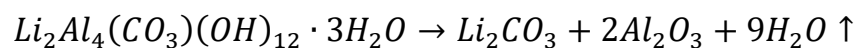
Im löslichen Teil kann nach dem Filtrieren, wie in Abbildung 13 gezeigt, die Bildung von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , LACHH und einer wasserlöslichen aluminiumhaltigen Verbindung  $\text{AlC}_x\text{O}_y\text{H}_z$  (in Kapitel 4.3.4 genauer beschrieben) identifiziert werden. Dass LACHH nicht nur im löslichen, sondern auch im unlöslichen Teil enthalten ist, zeigt, dass in diesem Prozess ein Teil des Lithiums im unlöslichen Teil verloren geht und nicht als  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  recycelt werden kann. LACHH selbst ist unlöslich und die Bildung dieser Verbindung kann teilweise auch schon vor der Filtration durch  $\text{CO}_2$  aus der Luft initiiert werden. Weitere Ausbeuteverluste können durch im unlöslichen Teil zurückbleibendes  $\text{LiAlO}_2$  entstehen.  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  entsteht beim Trocknen gemäß:





**Abbildung 13:** Röntgendiffraktogramme der Produkte nach dem wässrigen Auslaugungs- und Aufreinigungsprozess einer Mischung aus NMC und Al mit Molverhältnis 1:1 gemahlen für 3 h. Nach Zersetzung von Li-Al-Nebenprodukten kann aufgereinigtes  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  zurückgewonnen werden.

Da der lösliche Teil im Wesentlichen eine Mischung aus  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und LACHH enthält, ist eine Aufreinigung nötig, um zu einem reinen Lithiumsalz zu gelangen. Literaturdaten beschreiben den mehrstufigen Zersetzungsmechanismus von LACHH durch Erhitzen. (74) (75) Als Zwischenprodukte zwischen 250 °C und 600 °C zersetzt sich LACHH zu  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und amorphem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . (74) Dies ist in folgender Gleichung dargestellt:

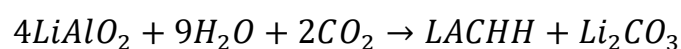


Durch Erhitzen des löslichen Teils auf 350 °C für 3 h und einen zweiten Auslaugungsschritt kann  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  also vom unlöslichen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  getrennt werden. Im XRD sieht man, dass nach dem Erhitzen der amorphe Untergrund an Intensität zunimmt. Das aufgereinigte  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  zeigt diesen amorphen Untergrund hingegen nicht mehr und eine hohe Kristallinität der Probe ist zu sehen, während der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Rückstand

ausschließlich breite Reflexe aufweist. Dolotko et al. zeigten, dass nach einer Kalzinierung dieses Rückstandes bei 700 °C für 12 h Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Reflexe identifiziert werden können. (2) Dies bestätigt die oben aufgezeigte Zersetzung von LACHH.

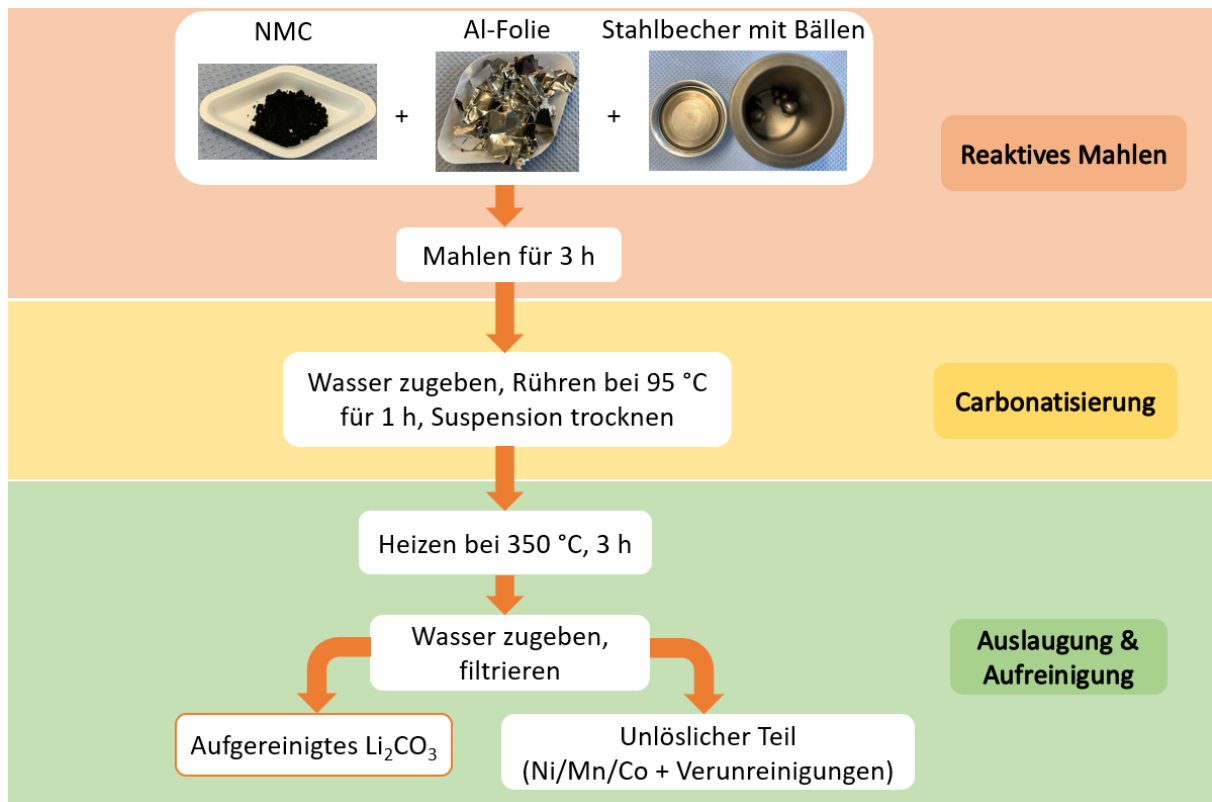
Durch diesen Prozess können 30,8 % des Lithiums im NMC als Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zurückgewonnen werden. Dieser Wert zeigt, dass ein Großteil des Lithiums in den unlöslichen Fraktionen verbleibt und nicht recycelt werden kann. Durch ICP-OES Messungen konnte für LFP als Ausgangsmaterial für den Prozess gezeigt werden, dass nicht die zweite, sondern die erste unlösliche Fraktion für den hohen Ausbeuteverlust verantwortlich ist. Dies wurde im Rahmen der eigenen Publikation erarbeitet (70) und wird in Kapitel 4.3.5 nochmal genauer erläutert. Wenn die Zersetzung des LACHH bei 350 °C also für eine effiziente Trennung von Lithium und Aluminium sorgt, liegt der Grund für den hohen Anteil nicht gelösten Lithiums in lithiumhaltigen Verbindungen in der ersten unlöslichen Fraktion. Dazu gehören LiAlO<sub>2</sub> und LACHH wie oben bereits erwähnt.

Da Lithiumaluminat beim Mahlen evtl. nur XRD-amorph geworden ist und nicht weiter umgewandelt wird, ist eine Idee für die weitere Gewinnung des Lithiums die Carbonatisierung des LiAlO<sub>2</sub>. Durch Vermischen des gemahlenen Materials mit Wasser und Rühren bei 95 °C wird dabei folgende Reaktion induziert:



CO<sub>2</sub> aus der Luft dient hierbei als Quelle für die Carbonatbildung im LACHH. Daher wird dieser Reaktionsschritt auch als Carbonatisierung bezeichnet. Der gesamte Prozess ist schematisch in Abbildung 14 dargestellt. Nachdem neben dem auch ohne Carbonatisierung entstehenden LACHH (siehe Abbildung 13) auch alles LiAlO<sub>2</sub> in LACHH umgewandelt wurde, kann diese Verbindung bei 350 °C zersetzt werden. Erst danach wird ausgelaugt, wobei Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> als Zersetzungsprodukt und einzige wasserlösliche Verbindung abgetrennt werden kann.

#### 4. Ergebnisse und Diskussion



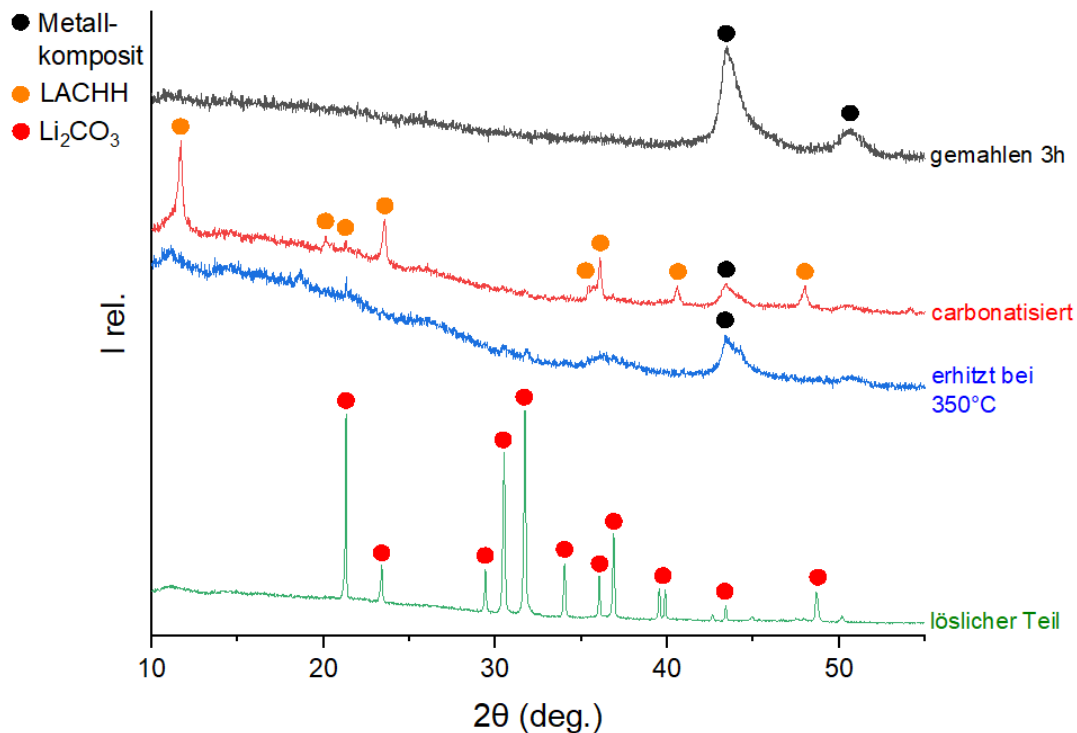
**Abbildung 14:** Schematische Darstellung des Recyclingprozesses zur Rückgewinnung von Lithium aus NMC mittels Carbonatisierung.  $\text{LiAlO}_2$  wird mit  $\text{CO}_2$  aus der Luft in LACHH umgewandelt und anschließend zersetzt, um aufgereinigtes  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  zurückzugewinnen.

In Abbildung 15 sind die Röntgendiffraktogramme der einzelnen Prozessschritte dargestellt. Interessant ist dabei vor allem, dass in der Probe nach der Carbonatisierung ausschließlich LACHH und nicht wie in Abbildung 13 eine Mischung aus LACHH und  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  zu erkennen ist. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass eine deutlich größere Menge an Lithium zu LACHH umgesetzt wird und nur eine kleine Menge  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  vorhanden ist. Die bei 350 °C erhitzte Probe zeigt, dass LACHH zersetzt wird, wobei  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  hier wieder nicht identifiziert werden kann, vermutlich durch die großen Mengen an amorphem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und dem Metallkomposit.

43,2 % des Lithiums können bei diesem Prozess, berechnet nach der Produktmasse, zurückgewonnen werden. Die ICP-OES-Messung des Produktes ergibt eine  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ -Reinheit von 81,4 % gemäß der in Kapitel 3.3 dargestellten Berechnung. Damit resultiert eine korrigierte tatsächliche Ausbeute von nur 37,0 %. ICP-OES-Messungen des NMC Materials von Umicore ergeben auch, dass dieses nur 6,81 % Lithium enthält,

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

während der theoretische Wert 7,17 % ist. Damit korrigiert sich die Ausbeute wieder auf 39,0 %. Ein Großteil des Lithiums verbleibt also nach wie vor in der unlöslichen Fraktion, wenn auch eine größere Ausbeute im Vergleich zum vorherigen Prozess erzielt werden kann.



**Abbildung 15:** Röntgendiffraktogramme der Produkte nach der Carbonatisierung und dem wässrigen Auslaugungsprozess einer Mischung aus NMC und Al mit Molverhältnis 1:1 gemahlen für 3 h.  $\text{LiAlO}_2$  wird in LACHH umgewandelt, anschließend kann aufgereinigtes  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  zurückgewonnen werden.

Um Aufschluss über den Einfluss der Parameter beim reaktiven Kugelmahlen auf die Lithiumextraktion in der wässrigen Auslaugung zu erhalten, wurde der in Abbildung 14 gezeigte Prozess mit einer Mischung aus NMC und Al mit Molverhältnis 1:3 durchgeführt. Durch den höheren Aluminiumanteil wird im Gegensatz zu der 1:1 Mischung  $\text{Al}(\text{OH})_3$  in der carbonatisierten Probe beobachtet. Eine Lithium-Rückgewinnungsrate von 38,2 % und eine Reinheit von 74,5 % wird in diesem Versuch erreicht. Das Verwenden von mehr Reduktionsmittel führt also bei diesem Prozess zu keiner deutlichen Änderung der Ausbeute, die Reinheit wird hingegen sogar niedriger. Dies kann durch einen höheren Anteil an löslichen Aluminiumverunreinigungen erklärt

werden. Die Lithium-Rückgewinnungsraten und Reinheiten aller Experimente mit NMC sind zur Übersichtlichkeit auch in Tabelle 6 dargestellt.

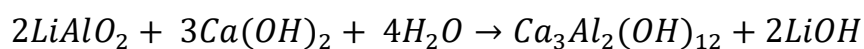
Bei Wiederholung des Prozesses der Carbonatisierung mit einer Mischung aus NMC und Al mit Molverhältnis 1:1 wurde der Luftaustausch verbessert, indem das Becherglas weitestgehend ohne Abdeckung mit Alufolie auf 95 °C gehalten wurde. Alternativ hätte dies energiesparender auch in einem Dreihalskolben durchgeführt und mit einer Pumpe Luft durch den Kolben geblubbert werden können. Es zeigt sich, dass durch den veränderten Luftaustausch 54,4 % Lithium zurückgewonnen werden kann. Darüber hinaus wurde die erhaltene unlösliche Fraktion in einem zweiten Prozesszyklus ab der Carbonatisierung nochmal behandelt. Dadurch können weitere 16,3 % Lithium gewonnen werden, was insgesamt 70,7 % ergibt. Die durch die Carbonatisierung induzierte Reaktion läuft also unvollständig ab, sodass durch eine erneute Behandlung eine höhere Umsetzung erzielt werden kann.

Die nach dem  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ -Anteil berechnete Reinheit der ersten löslichen Fraktion beträgt 73,5 % und bei der zweiten Fraktion 61,2 %. Während die Reinheit also im Vergleich zu den vorherigen Versuchen vergleichbar bleibt, kann durch die Prozessanpassungen nun eine fast doppelt so hohe Lithiumausbeute erreicht werden. Mittels ICP-OES wurde außerdem der Aluminiumgehalt in den beiden löslichen Fraktionen bestimmt. Dieser beträgt für die erste Fraktion 1,28 wt% und für die zweite 2,97 wt%, jeweils bezogen auf die erhaltene Masse des getrockneten Pulvers. Dadurch dass keine weiteren Verunreinigungen in den Ausgangsmaterialien vorhanden waren, kann der Großteil an Verunreinigungen jeweils auf zusätzlichen Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlenstoff zurückgeführt werden. Der Anteil dieser Elemente könnte durch Umkristallisieren des Produktes verringert werden. Darüber hinaus wären noch Ni, Mn oder Co Verunreinigungen denkbar, diese sind aber unlöslich und wurden von Dolotko in einer Serie von 10 ICP-OES-Messungen nicht beobachtet. (2) In den Röntgendiffraktogrammen der löslichen Fraktionen in Abbildung 49 im Anhang zeigt

sich ein größerer amorpher Untergrund für die zweite Fraktion. Diese Beobachtung ist in Einklang mit der gemessenen niedrigeren Reinheit für diese Fraktion.

Um die Ergebnisse mit denen in der vorangegangenen Studie von Dolotko zu vergleichen, wurde der optimierte Prozess der Carbonatisierung mit dem gleichen Material  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33})\text{O}_2$  von BASF durchgeführt. Die Röntgendiffraktogramme zeigen das gleiche Reaktionsverhalten wie das Material von Umicore. Die erhaltene Lithiumausbeute ist um 4 % niedriger als bei dem Experiment mit dem Umicore-Material. Es kann also gefolgert werden, dass die Wahl des Materials nur einen geringen Einfluss auf die Lithiumrückgewinnung hat und in erster Linie der Prozess entscheidend ist. In der Arbeit von Dolotko ist für das BASF-Material mit genau dem gleichen Carbonatisierungsprozess nämlich eine Ausbeute von 75,9 % angegeben. (2) Die Abweichung um ca. 25 % in diesem Versuch wird also auf Abweichungen im Prozess zurückgeführt, z.B. könnte ein noch weiter verbesserter Luftaustausch genutzt worden sein. Ob die Ausbeute um den mittels ICP-OES gemessenen Lithiumgehalt im  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  korrigiert wurde, geht aus der Arbeit von Dolotko nicht hervor.

Ein alternativer Prozess, um  $\text{LiAlO}_2$ , das im unlöslichen Teil zurückbleiben würde, umzuwandeln, ist die Bildung des wasserunlöslichen Katoits ( $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ ) durch Zugabe von Calciumhydroxid (ThermoFisher, ACS 95,0 % min.) gemäß folgender Reaktionsgleichung:

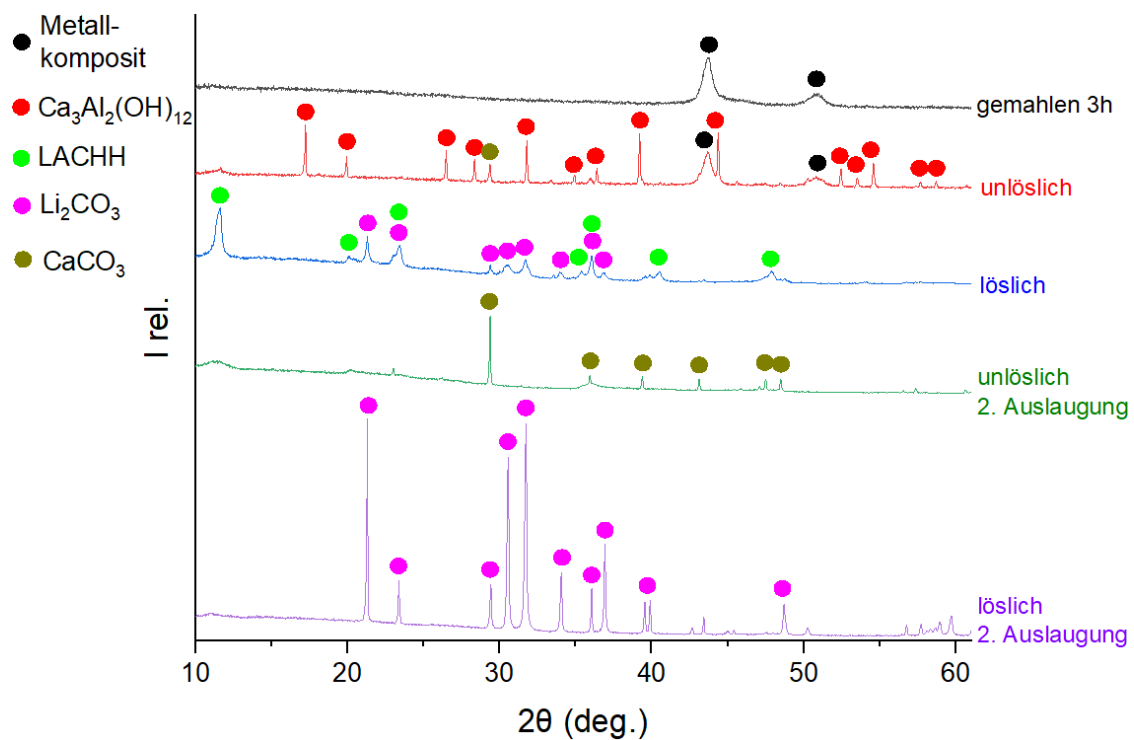


Der Prozess, der hierfür erarbeitet wurde, ist vergleichbar mit dem in Abbildung 5 dargestellten Schema. Statt aber nur einige Minuten bei Raumtemperatur in der ersten Auslaugung zu rühren, wird 2 h bei 95 °C mit 0,8 eq  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  gerührt, damit sich das Katoit bildet. Abbildung 16 zeigt die Röntgendiffraktogramme der Reaktionsprodukte nach der Katoit-Bildung und dem wässrigen Auslaugungsprozess. Das Katoit bleibt dabei in der unlöslichen Fraktion zurück zusammen mit dem Metallkomposit und  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , das sich beim Trocknen an Luft in  $\text{CaCO}_3$  umwandelt. Gemäß der Reaktionsgleichung sollte sich im löslichen Teil nur LiOH bzw. nach dem Trocknen an

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

Luft  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  befinden.  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen, die aber auch nach dem Filtrieren in der Lösung verbleiben, können dann aber beim Trocknen wieder zur Bildung von LACHH führen. Durch die Zersetzung bei 350 °C kann dann aber  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und auch das schwer lösliche  $\text{CaCO}_3$  vom leicht löslichen  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  abgetrennt werden.

Eine Lithium-Rückgewinnungsrate von 77,3 % und eine Reinheit des  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  von 92,1 % können bei diesem Prozess erzielt werden. Die Al- und Ca-Verunreinigungen belaufen sich auf 0,63 wt% Al und 0,04 wt% Ca. Die Produktreinheit ist hier also deutlich höher als beim Carbonatisierungsprozess. Die Wiederholung des Versuchs ergab eine 2 % höhere Ausbeute. Dies zeigt, dass mit einer experimentellen Ungenauigkeit von wenigen Prozent zu rechnen ist.



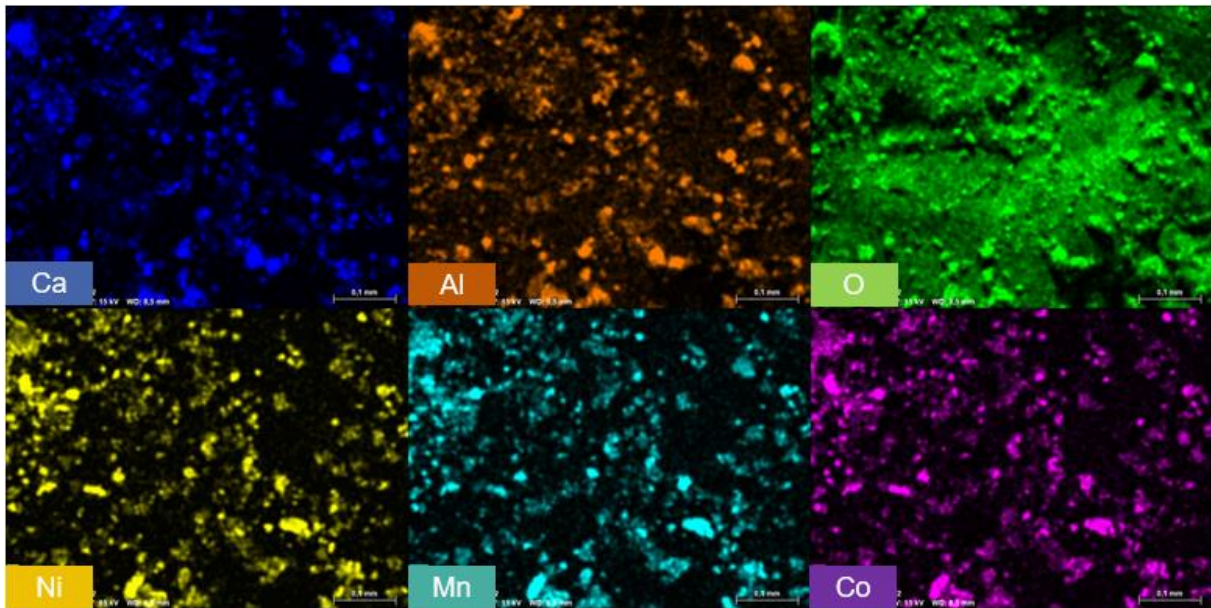
**Abbildung 16:** Röntgendiffraktogramme der Produkte nach der Katoit-Bildung und dem wässrigen Auslaugungsprozess einer Mischung aus NMC und Al mit Molverhältnis 1:1 gemahlen für 3 h.  $\text{LiAlO}_2$  wird in  $\text{LiOH}$  umgewandelt, anschließend kann aufgereinigtes  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  zurückgewonnen werden.

Die in Abbildung 17 dargestellten EDX-REM-Messungen der 1. unlöslichen Fraktion im Katoit-Prozess geben noch weiteren Aufschluss über die entstehenden Reaktionsprodukte. Die Ni-, Mn- und Co-Bilder zeigen ein gleiches Muster, was auf das

## 4. Ergebnisse und Diskussion

---

Metallkomposit hindeutet. Ni, Mn und Co werden also gemeinsam überall an den gleichen Stellen detektiert, sie sind also homogen in den entsprechenden Partikeln verteilt. Ca, Al und O zeigen dagegen ein anderes Muster. Auch hier werden alle drei Elemente an den gleichen Stellen detektiert, was auf die Katoit-Bildung hindeutet. Dies bestätigt die Analyse des entsprechenden Röntgendiffraktogramms.



**Abbildung 17:** EDX-REM-Messungen der 1. Unlöslichen Fraktion im Katoit-Prozess. Farbgebung: Ca blau, Al orange, O grün, Ni gelb, Mn türkis, Co pink. Die Ni-, Mn- und Co-Bilder zeigen ein gleiches Muster, was auf das Metallkomposit hindeutet. Ca, Al und O zeigen dagegen ein anderes Muster, was für diese drei Elemente aber gleich ist, was auf die Katoit-Bildung hindeutet (Messungen durchgeführt von Udo Geckle).

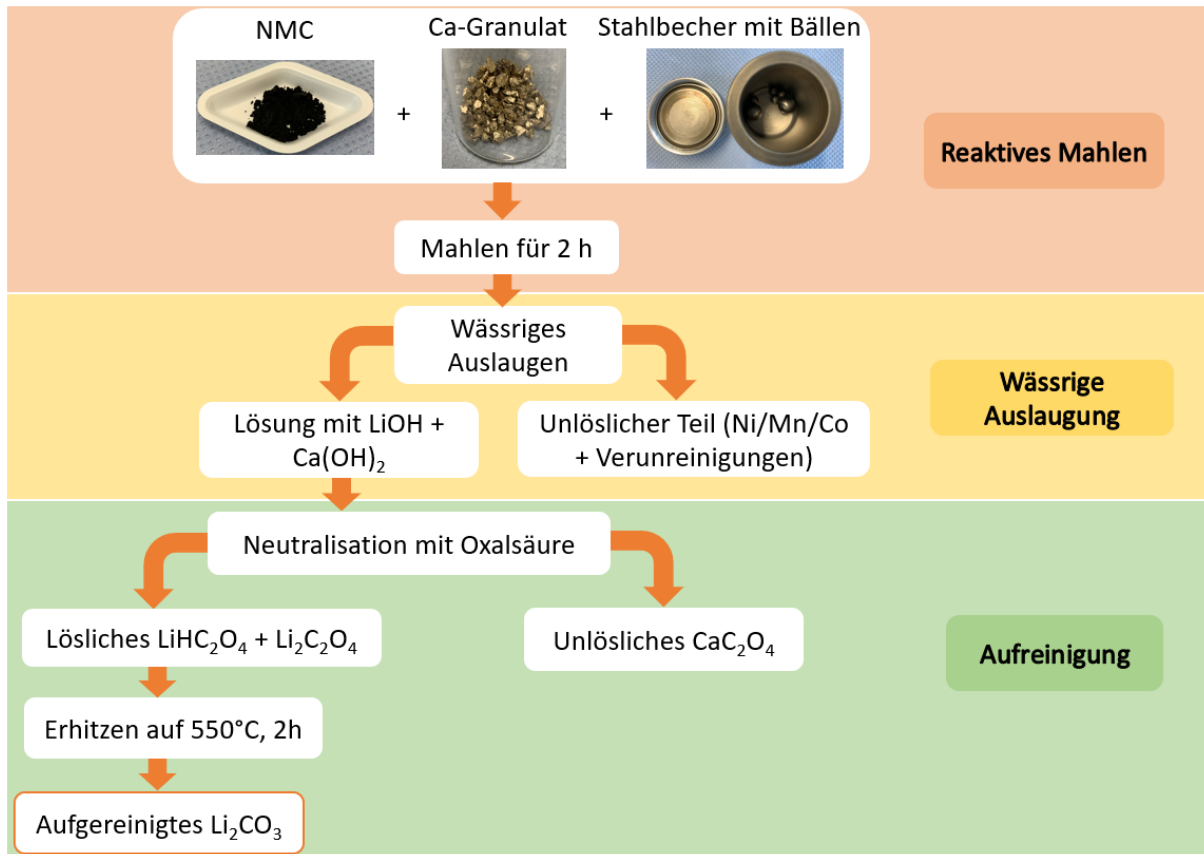
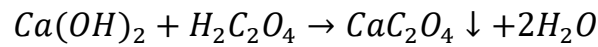
### 4.1.3 Wässriges Auslaugen und Aufreinigung mit Calcium als Reduktionsmittel

Wie in Kapitel 4.1.1 bereits gezeigt kann alternativ zu Aluminium auch Calcium als Reduktionsmittel genutzt werden wobei CaO und das Metallkomposit als Reaktionsprodukte beobachtet werden können. Da CaO im Gegensatz zu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in Wasser zu löslichem  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  reagiert, auf der anderen Seite Calcium aber auch keine Lithium-enthaltenden Nebenprodukte bildet, musste hier ein alternativer Aufreinigungsprozess entwickelt werden. In Abbildung 18 ist der Prozess schematisch



#### 4. Ergebnisse und Diskussion

dargestellt. Nach dem wässrigen Auslaugen kann das lösliche  $\text{Ca(OH)}_2$  mittels Oxalsäure ausgefällt werden gemäß:

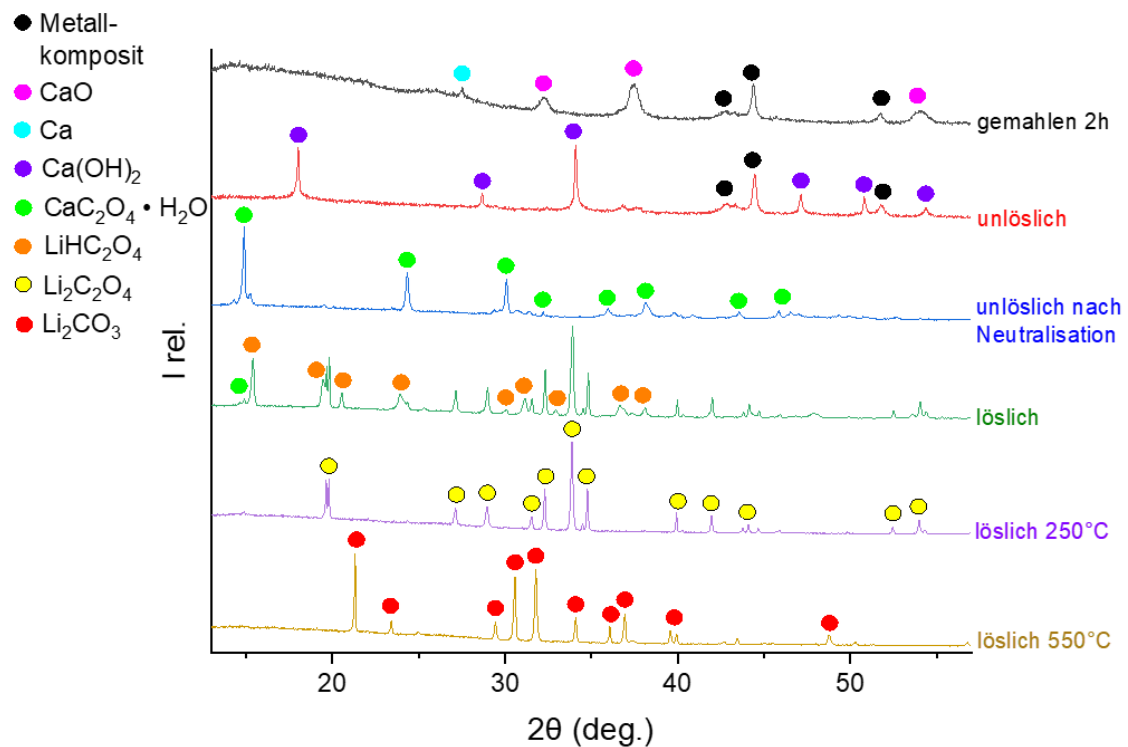
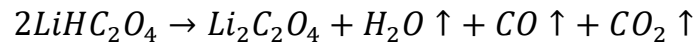


**Abbildung 18:** Schematische Darstellung des Recyclingprozesses zur Rückgewinnung von Lithium aus NMC mit Calcium als Reduktionsmittel. Lösliches  $\text{Ca(OH)}_2$  wird durch Oxalsäure ausgefällt. Das lösliche Lithiumoxalat kann anschließend bei  $550^\circ\text{C}$  zum Carbonat zersetzt werden.

Für die Neutralisierung der Lösung wurden 0,46 eq Oxalsäure (Sigma-Aldrich, 99.999%) relativ zum Calcium genutzt. Das gleichermaßen gebildete Lithiumoxalat verbleibt in der Lösung und kann nach Einengen und Trocknen der Lösung durch Erhitzen zum Carbonat umgewandelt werden. Abbildung 19 zeigt die Röntgendiffraktogramme der Reaktionsprodukte in diesem Prozess. Der unlösliche Teil nach der ersten Filtration weist dabei das Metallkomposit und  $\text{Ca(OH)}_2$  auf, da aufgrund der hohen Calciummenge nur ein Teil als Hydroxid in Lösung geht. Im Diffraktogramm des ausgefällten Calciumoxalats wird ausschließlich das Monohydrat identifiziert. Der

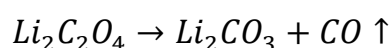
#### 4. Ergebnisse und Diskussion

lösliche Teil nach Neutralisation zeigt eine Mischung aus  $\text{LiHC}_2\text{O}_4$  und  $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Da die Salze bei 80 °C getrocknet wurden, ist bereits kein  $\text{LiHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  mehr zu sehen gemäß dem Zersetzungsmechanismus von Li et. Al. (76) Nach der dort angegebenen thermogravimetrischen Analyse ist die Zersetzung von  $\text{LiHC}_2\text{O}_4$  zu  $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$  bei 250 °C vollständig abgeschlossen. Dabei verdampfen Wasser, CO und  $\text{CO}_2$ :



**Abbildung 19:** Röntgendiffraktogramme der Produkte nach dem wässrigen Auslaugungsprozess und der Aufreinigung mittels Oxalsäure einer Mischung aus NMC und Ca mit Molverhältnis 2:3 gemahlen für 2 h.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  kann mittels Oxalsäure aus der lithiumhaltigen Lösung ausgefällt werden. Nach Erhitzen kann aufgereinigtes  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  zurückgewonnen werden.

Um diese Zersetzung für den löslichen Teil des Recyclingprozesses zu belegen wurde zunächst auf 250 °C erhitzt, was zur Bildung von phasenreinem  $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$  im XRD führt. Durch weiteres Erhitzen auf 550 °C erfolgt die Umwandlung in das Carbonat wie folgt:



Die Verwendung von Oxalsäure zur Trennung von Ca und Li hat den Vorteil, dass  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  als bevorzugtes Startmaterial für die Synthese von Kathodenmaterialien erhalten

werden kann (77) und hierdurch keine weiteren Anionen wie Sulfat, Nitrat, Chlorid oder Phosphat in das Produkt einfließen können. Aufgrund der Löslichkeit der entstehenden Salze könnte z.B. Phosphorsäure für die Trennung von Ca und Li in einem vergleichbaren Prozess genutzt werden. Eine weitere Option wäre das Einleiten von  $\text{CO}_2$  zur Umwandlung von Calciumhydroxid in Calciumcarbonat, was allerdings eine zeitintensivere Methode im Vergleich zur Verwendung von Oxalsäure darstellen könnte.

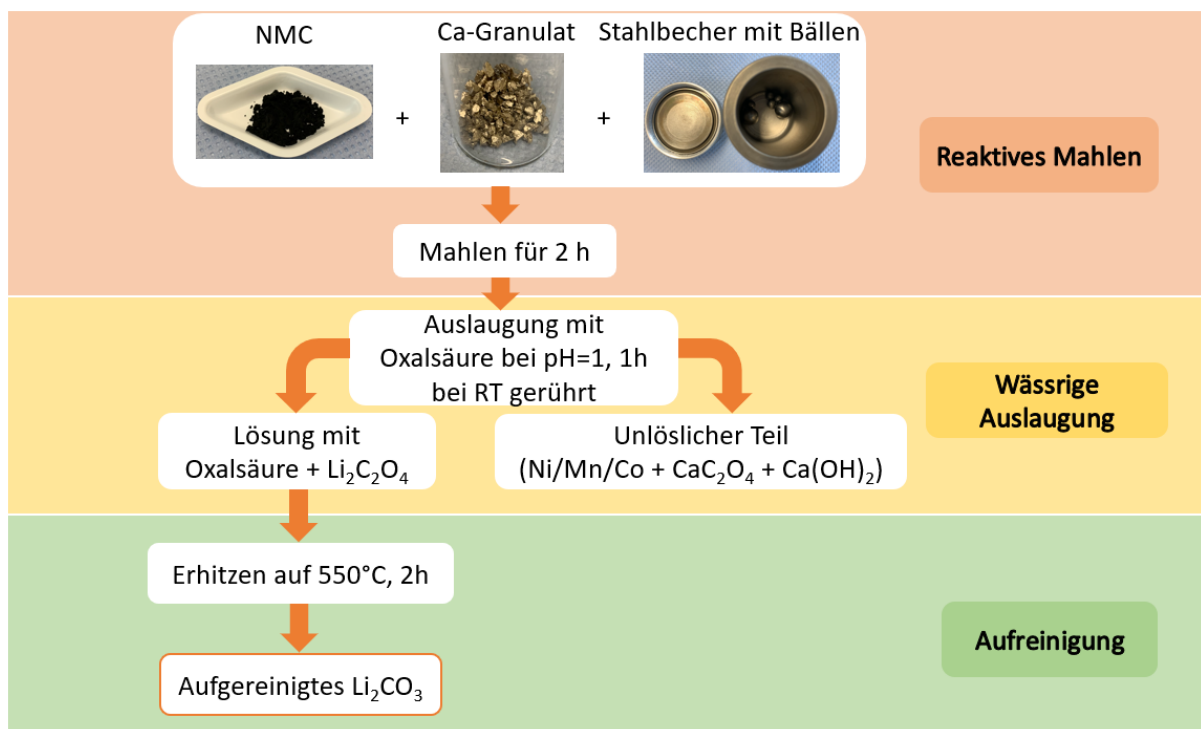
In diesem Prozess können 70,3 % Lithium als  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  mit einer Reinheit von 92,6 % zurückgewonnen werden. Im Vergleich zu Aluminium als Reduktionsmittel ergibt sich also aus der wässrigen Auslaugung allein ohne weitere Reagenzien und bei Raumtemperatur eine deutlich höhere Ausbeute. Bei Aluminium sind es 30,8 %. Dies kann vor allem auf die Bildung von unlöslichen Li-Al-Verbindungen zurückgeführt werden. Auch die Reinheit ist höher als z.B. beim Prozess der Carbonatisierung (dort sind es 81,4 %), was durch lösliche Aluminiumverunreinigungen verursacht wird. Calcium sorgt also nicht nur für eine schnellere Reaktion in der Kugelmühle, sondern auch für eine effizientere Lithiumextraktion aus dem gemahlenden Material.

In einem weiteren Experiment wurde untersucht, ob die Mahlzeit von NMC mit Calcium einen Einfluss auf die Rückgewinnung von Lithium hat. Es wurde 5 h statt 2 h gemahlen. Der Versuch ergibt eine Rückgewinnungsrate von 59,3 % und eine Reinheit von 96,3 %. Durch Analyse der beiden unlöslichen Fraktionen kann herausgestellt werden, dass der Ausbeuteverlust im Calciumoxalat 0,1 % beträgt, während im unlöslichen Teil mit dem Metallkomposit 21,1 % des Lithiums aus dem NMC verloren gehen. Die Trennung von Ca und Li aus der wässrigen Lösung ist also effizient, ein deutlich größerer Teil des Lithiums verbleibt dagegen aber in unlöslichen Produkten bei der wässrigen Auslaugung. Die Erhöhung der Mahlzeit führt zu einer niedrigeren Ausbeute. Wenn XRD-amorphe NMC-Reste zwischen 2 h und 5 h Mahlen noch weiter reduziert würden, müsste sich die Lithiumausbeute erhöhen. Da das Gegenteil beobachtet wird, wird gefolgert, dass das NMC schon vollständig reagiert hat. Das

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

weitere Mahlen der Probe könnte dafür sorgen, dass  $\text{Li}_2\text{O}$  mit dem Metallkomposit oder  $\text{CaO}$  Agglomerate bildet und somit Li schlechter löslich ist.

Um die Lithium-Rückgewinnungsrate zu erhöhen wurde getestet mit Oxalsäure auszulaugen, also mehr Oxalsäure zuzugeben und diese bereits mit der Suspension des gemahlenen Materials zu rühren. 1 eq Oxalsäure relativ zum Calcium wurde 1 h bei Raumtemperatur (RT) mit dem gemahlene Material in Wasser gerührt und anschließend filtriert. Dadurch dass Calciumoxalat hier bereits beim Rühren entsteht, gibt es nur einen unlöslichen Teil, wie auch schematisch in Abbildung 20 gezeigt. Ansonsten bleibt der Prozess unverändert.

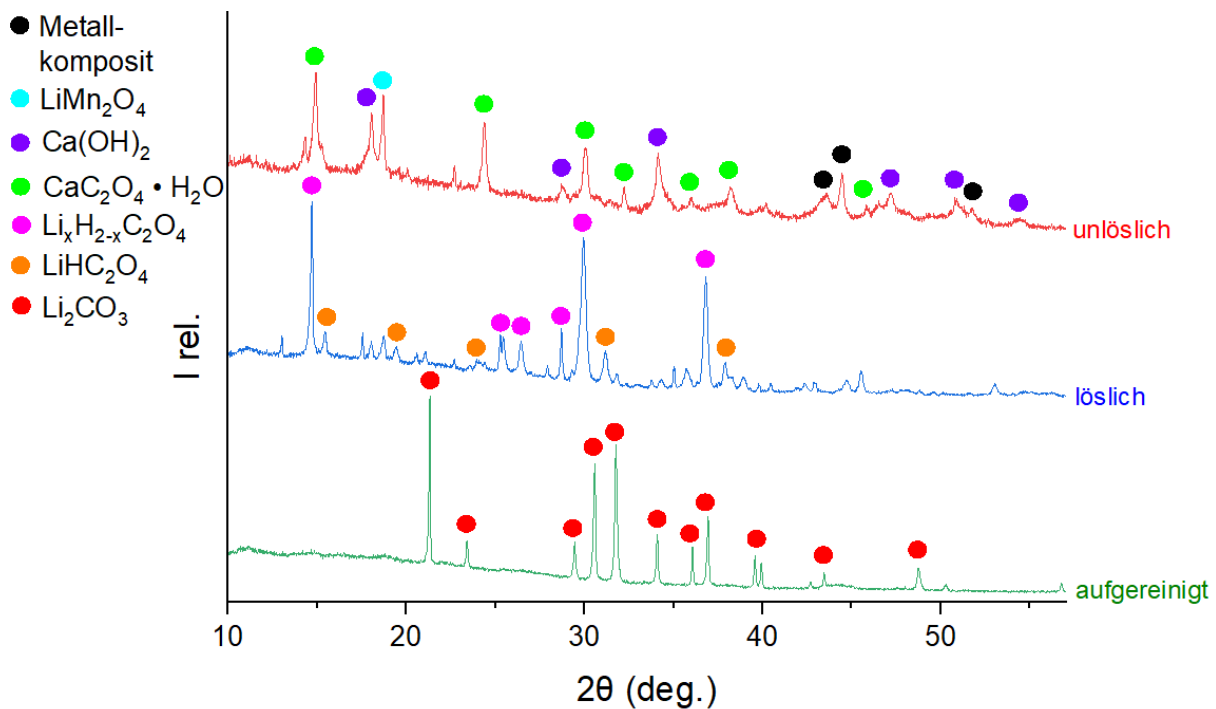


**Abbildung 20:** Schematische Darstellung des Recyclingprozesses zur Rückgewinnung von Lithium aus NMC mit Calcium als Reduktionsmittel. Es wird in Oxalsäure-Lösung ausgelaugt, dabei fällt das lösliche  $\text{Ca(OH)}_2$  aus. Das lösliche Lithiumoxalat kann anschließend bei  $550^\circ\text{C}$  zum Carbonat zersetzt werden.

Im XRD des unlöslichen Teils in Abbildung 21 wird wie erwartet neben dem Metallkomposit Calciumoxalat detektiert. Daneben zeigt sich allerdings auch  $\text{Ca(OH)}_2$ , was bedeutet, dass die Umwandlung des Calciums nur teilweise erfolgt. Durch längere Reaktionszeit und höhere Temperatur könnte die Reaktion gefördert werden.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$

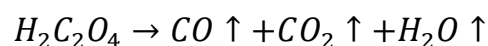
#### 4. Ergebnisse und Diskussion

wird als weiteres Nebenprodukt im unlöslichen Teil beobachtet. Dieses könnte sich aus nicht reduzierten Manganoxiden und Lithium in der Lösung bilden.



**Abbildung 21:** Röntgendiffraktogramme der Produkte nach der Oxalsäure-Auslaugung und der Aufreinigung einer Mischung aus NMC und Ca mit Molverhältnis 2:3 gemahlen für 2 h. Calciumoxalat verbleibt mit dem Metallkomposit im unlöslichen Teil, während die lithiumhaltige Lösung weiter aufgereinigt wird.

Durch das zweimal so große Verhältnis von Oxalsäure zu Lithium werden im XRD des löslichen Teils andere Reflexe als in Abbildung 19 beobachtet. Dort ist es eine Mischung aus  $\text{LiHC}_2\text{O}_4$  und  $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , während hier nur wenig  $\text{LiHC}_2\text{O}_4$  detektiert wird. Dadurch dass die Reflexe auch nicht zu Oxalsäure passen wird vermutet, dass eine Mischung verschiedener Oxalat-Phasen mit niedrigem Lithiumanteil vorliegt. Diese Annahme wird des Weiteren auch dadurch gestützt, dass nach dem Erhitzen auf 550 °C phasenreines  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  beobachtet wird. Oxalsäure zersetzt sich beim Erhitzen gemäß:



Eine Lithium-Rückgewinnungsrate von 83,7 % wird bei diesem Versuch erhalten. Das sind rund 13 % mehr als mit dem gleichen Prozess aber wässriger Auslaugung. Die Oxalsäure bringt also zusätzliches Lithium aus dem gemahlenen Material in Lösung.

Eine vergleichbare Reinheit von 92,1 % nach dem  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ -Gehalt wird mittels ICP-OES bestimmt. Außerdem wird ein Calciumgehalt von 0,570 wt% im Produkt bestimmt. Die Ausgangsmaterialien enthalten keine weiteren Elemente, die zu messbaren Verunreinigungen führen könnten und Ni, Mn und Co sind schwer löslich. Die einzigen weiteren Elemente, die im Produkt enthalten sein können, sind daher Wasserstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff, die den theoretischen Wert für  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  übersteigen. Bei der Wiederholung dieses Versuchs werden Lithiumausbeuten von 75,5 % und 81,1 % nach der Masse erhalten. Es ergibt sich also, ähnlich wie bei den Experimenten mit Aluminium als Reduktionsmittel, eine experimentelle Abweichung der Ausbeute von wenigen Prozent.

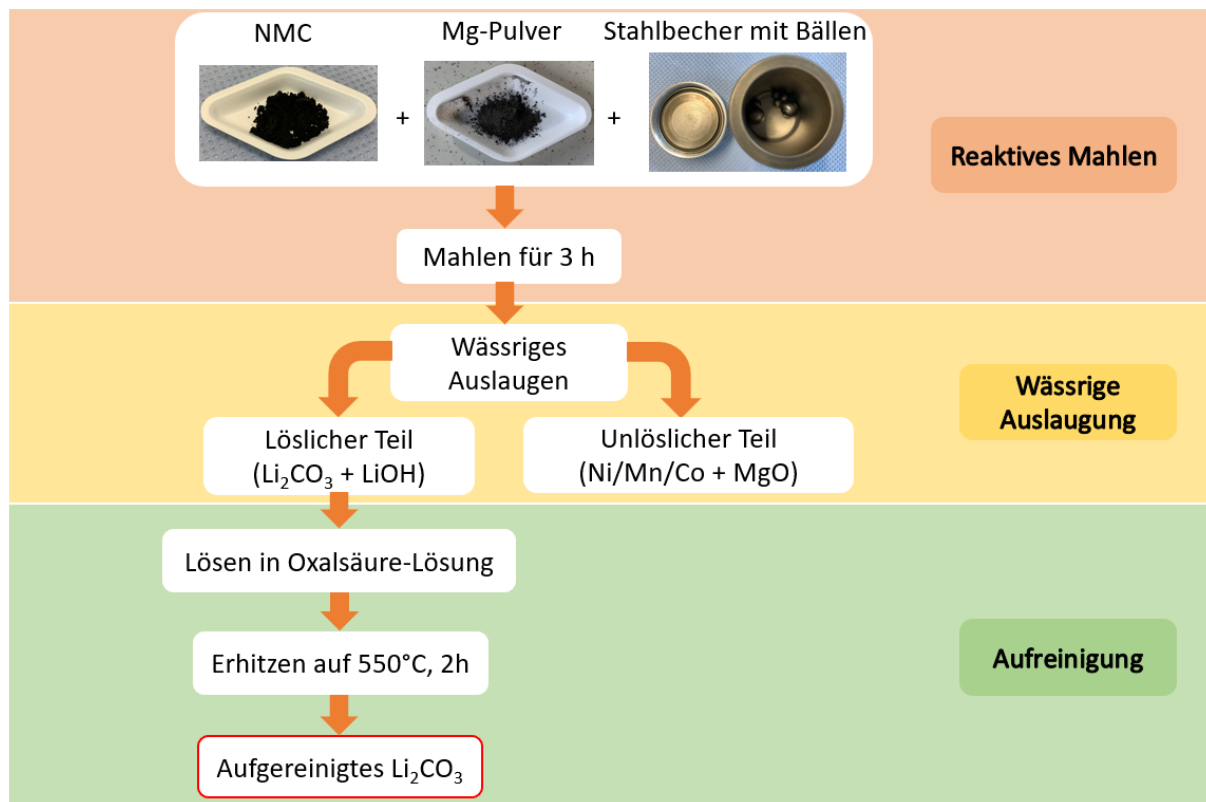
Zum Vergleich wurde der gleiche Prozess mit einer Oxalsäure-Auslaugung bei 100 °C durchgeführt. Dies ergibt eine Lithium-Rückgewinnungsrate von 96,8 %, also eine fast vollständige Rückgewinnung des Lithiums. Ähnlich wie die Beobachtung, dass durch die Oxalsäure-Auslaugung bei RT im Vergleich zur wässrigen Auslaugung die Ausbeute um 13 % erhöht werden kann, ergibt sich nun durch erhöhte Temperatur eine weitere Ausbeuteerhöhung um rund 13 %. Das Diffraktogramm des unlöslichen Teils in Abbildung 50 im Anhang zeigt auch, dass quantitativ mehr Calciumhydroxid in Calciumoxalat umgewandelt wurde. Durch dieses Phänomen könnte auch die Lithiumauslaugung als Lithiumoxalat aus unlöslichen lithiumhaltigen Agglomeraten begünstigt werden.

### 4.1.4 Wässriges Auslaugen und Aufreinigung mit Magnesium als Reduktionsmittel

Als weiteres Reduktionsmittel für den mechanochemischen Recyclingprozess wurde Magnesium getestet. Magnesium hat im Vergleich zu Calcium den Vorteil, dass der Materialpreis niedriger ist, vor allem aber, dass  $\text{MgO}$  unlöslich ist, wodurch kein zusätzlicher Trennprozess zwischen Magnesium und Lithium nötig ist, wie in Abbildung 18 gezeigt. Ähnlich wie bei Calcium hat Magnesium im Vergleich zu Aluminium den weiteren Vorteil, dass sich keine Lithium-Magnesium-Verbindungen wie  $\text{LiAlO}_2$  im Falle

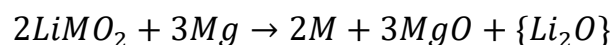
#### 4. Ergebnisse und Diskussion

von Aluminium bilden. Der dadurch vereinfachte Prozess für Magnesium ist in Abbildung 22 dargestellt.



**Abbildung 22:** Schematische Darstellung des Recyclingprozesses zur Rückgewinnung von Lithium aus NMC mit Magnesium als Reduktionsmittel. Nach wässrigem Auslaugen muss lediglich die  $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{LiOH}$ -Mischung umgewandelt werden. Hierfür kann beispielsweise in Oxalsäure gelöst werden, um durch Erhitzen auf  $550^\circ\text{C}$  anschließend reines  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  zu erhalten.

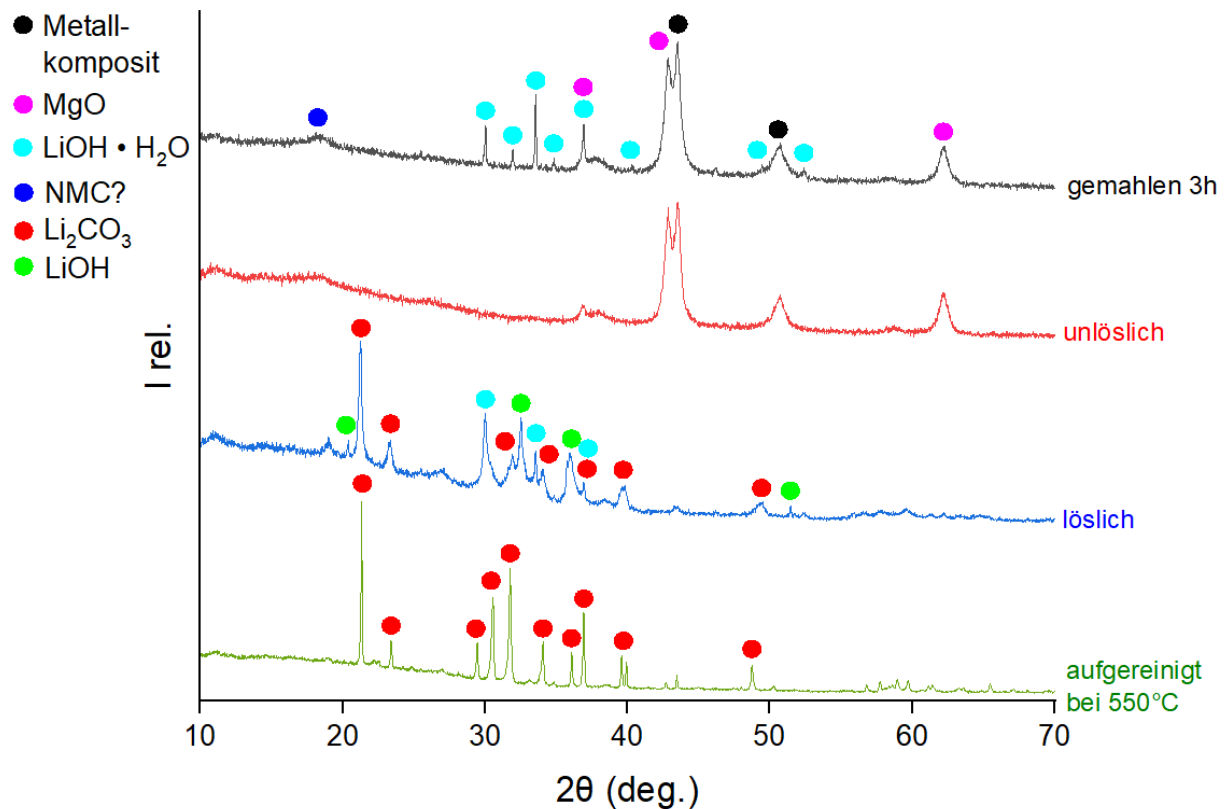
In Abbildung 23 sind die entsprechenden Diffraktogramme der einzelnen Prozessschritte gezeigt. Nach dem Mahlen unter Luft bildet sich ähnlich wie bei Al und Ca als Reduktionsmittel das reduzierte Metallkomposit, während Mg zu MgO oxidiert wird. Folgende Reaktionsgleichung beschreibt den Prozess:



M steht wieder für die Metall Ni, Mn und Co. Eine Mischung aus NMC und Mg mit Molverhältnis 1:3 wurde hier verwendet, da die in Kapitel 4.5 dargestellten Ergebnisse des Mahlens von LFP mit Mg zeigen, dass für Mg als Reduktionsmittel eine größere molare Menge Mg nötig ist, um das Kathodenmaterial vollständig umzusetzen. Dies könnte auch dadurch verstärkt werden, dass Mg hier als Pulver eingesetzt wurde

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

während das Calciumgranulat weniger oxidierte Oberfläche aufweist. Dass im XRD in Abbildung 23 nicht reagiertes NMC nach 3 h Mahlen vermutet werden kann, zeigt auch, dass Magnesium im Vergleich zu Al und Ca weniger reaktiv ist.



**Abbildung 23:** Röntgendiffraktogramme der Produkte nach dem wässrigen Auslaugungsprozess und der Aufreinigung mittels Oxalsäure einer Mischung aus NMC und Mg mit Molverhältnis 1:3 gemahlen für 3 h. Nach der wässrigen Auslaugung wird in Oxalsäure gelöst, um die  $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{LiOH}$ -Mischung umzuwandeln.

Außerdem wird  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  detektiert. Dies deutet darauf hin, dass durch die mechanochemische Reaktion tatsächlich  $\text{Li}_2\text{O}$  entsteht, das anschließend mit Wasser aus der Luft reagiert. Der unlösliche Teil nach der wässrigen Auslaugung enthält dann das Metallkomposit und MgO, während die Lithiumsalze in Lösung bleiben. Nach dem Trocknen weist der lösliche Teil eine Mischung aus  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , LiOH und  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  auf. Um zu reinem  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  zu gelangen wurde ähnlich wie bei Calcium als Reduktionsmittel Oxalsäure eingesetzt. Der lösliche Teil wurde 1 h bei RT in Oxalsäure-Lösung gerührt, das Wasser verdampft und der Feststoff auf 550 °C für 2 h erhitzt. Durch die Zersetzung des Lithiumoxalats wird phasenreines  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  erhalten.



#### 4. Ergebnisse und Diskussion

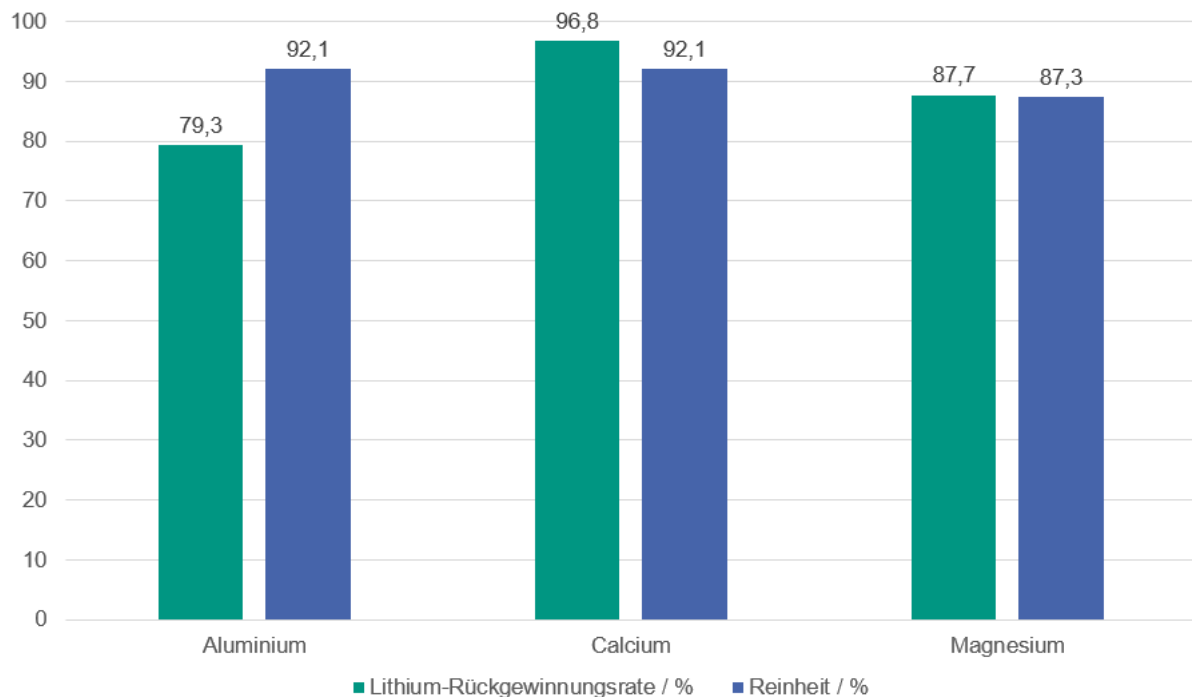
---

$\text{Li}_2\text{CO}_3$  kann mit einer Rückgewinnungsrate von 66,5 % und einer Reinheit von 87,3 % gewonnen werden. Die Ausbeute ist damit deutlich höher als die 30,8 % bei Aluminium mit wässriger Auslaugung und ähnlich hoch wie die 70,3 % bei Calcium. Eine Magnesiumkontamination von 0,0066 wt% wird im  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  Produkt gemessen. Mg kann also effektiv von Lithium in diesem Prozess getrennt werden. Wie bei Calcium schon erläutert, kann der verbleibende Anteil an Verunreinigung aufgrund reiner Ausgangsstoffe nur auf Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlenstoff zurückgeführt werden, die den theoretischen Wert für  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  übersteigen.

Ähnlich wie bei Calcium, wurde auch im Magnesium-Prozess getestet, ob durch erhöhte Temperatur bei der Auslaugung mehr Lithium zurückgewonnen werden kann. Die Auslaugung bei 100 °C ergibt eine  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ -Ausbeute von 87,7 %. Durch bloße Erhöhung der Temperatur können also über 20 % mehr Lithium aus dem gemahlenden Material in Lösung gebracht werden.

Zur Übersichtlichkeit sind in Tabelle 6 alle Experimente des Recyclings von NMC mit Al, Ca und Mg und deren Lithium-Rückgewinnungsraten und Reinheiten zusammengefasst. Zum Vergleich sind in Abbildung 24 die Ausbeute und Reinheit der optimierten Prozesse für Al, Ca und Mg dargestellt. Aluminium schneidet dabei am schlechtesten ab, während Calcium die besten Ergebnisse liefert.

#### 4. Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 24:** Vergleich der Ausbeute und Reinheit der optimierten Recyclingprozesse für Al, Ca und Mg als Reduktionsmittel.

#### 4.2 Rückgewinnung der Übergangsmetalle aus Lithium-Nickel-Mangan-Cobalt-Oxid

NMC enthält neben Lithium auch noch die wertvollen Metalle Nickel, Mangan und Cobalt. Im untersuchten Recyclingprozess verbleibt Lithium nach der wässrigen Auslaugung in Lösung, während Ni, Mn und Co als Metallkomposit im unlöslichen Teil abgetrennt werden. Um die drei Metalle aus dem Komposit zurückzugewinnen, müssen die Metalle aufgelöst werden und selektiv ausgefällt werden, um getrennte Metallsalze zu erhalten. Alternativ zur chemischen Fällung kann auch Lösungsmittlextraktion oder elektrochemische Abscheidung genutzt werden. (26) (30) Untersucht wurde im Rahmen dieser Arbeit wie hoch die Rückgewinnungsraten von Ni, Mn und Co als Metallkomposit aus dem Lithiumrecyclingprozess sind und die Auslaugungseffizienz des Komposits in Säure. Insbesondere die selektive Ausfällung der Metalle sollte also in fortgeführter Forschungsarbeit untersucht werden, um Ni, Mn und Co aus diesem Recyclingprozess tatsächlich zurückzugewinnen. Dadurch, dass das Metallkomposit mit Verbindungen des Reduktionsmittels, z.B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und

MgO, verunreinigt ist, ist evtl. eine Vorbehandlung notwendig, um das konzentrierte Metallkomposit zu erhalten. Hinzu kommt auch, dass die Ko-Fällung verschiedener Metalle gering gehalten werden muss, um reine Metallsalze zu erhalten. Damit auch Ni, Mn und Co mit hohen Rückgewinnungsraten und hoher Reinheit gewonnen werden können, ergibt sich damit vergleichbar zum Lithium ein größerer Forschungsaufwand. Dieses Gebiet wurde daher im Rahmen dieser Dissertation nicht bearbeitet.

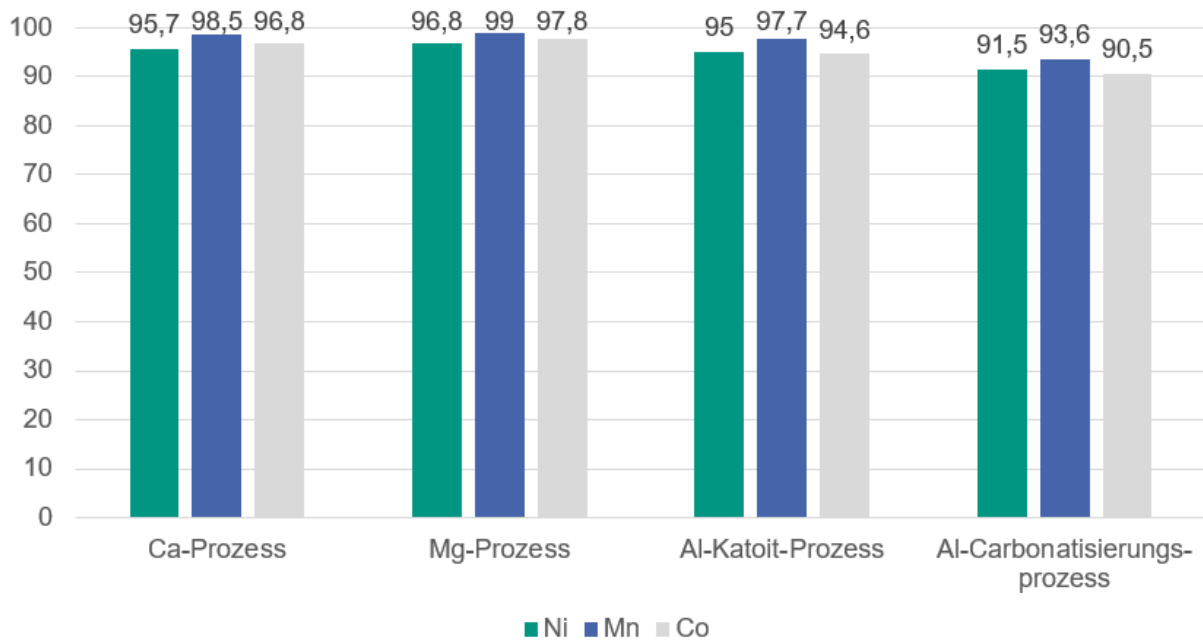
### 4.2.1 Rückgewinnungsraten der d-Elemente als Metallkomposit

Um zu bestimmen wie hoch die Rückgewinnungsraten von Ni, Mn und Co sind, ist zunächst interessant, wie viel Prozent der d-Elemente bereits durch den Lithiumrecyclingprozess verlorengehen. Durch die Auslaugung mit Säure und die anschließende selektive Fällung kommen dann nochmal weitere Verluste hinzu.

Mithilfe des Gewichtes des unlöslichen Teils aus dem Recyclingprozess und ICP-OES-Messungen der d-Elemente wurden mit der in Kapitel 3.3 gezeigten Formel zur Berechnung des Lithiumverlustes die Rückgewinnungsraten von Ni, Mn und Co bestimmt. Untersucht wurden die optimierten Prozesse der verschiedenen Reduktionsmittel, also der Calciumprozess mit Oxalsäure-Auslaugung, der Magnesiumprozess mit wässriger Auslaugung, der Aluminiumprozess mit Katoitbildung und der Aluminium-Carbonatisierungsprozess. Die Ergebnisse sind in Abbildung 25 dargestellt.

Über 95 % der d-Elemente können aus fast allen Prozessen zurückgewonnen werden. Die verbleibenden 5 % werden experimentellen Verlusten zugeschrieben. Bei dem Carbonatisierungsprozess ist die Ausbeute etwas geringer. Dies kann dadurch verursacht werden, dass im Gegensatz zu den anderen Prozessen hier erst am Ende nach mehreren Aufreinigungsschritten der unlösliche Teil abgetrennt wird, wie in Abbildung 14 zu sehen.

## 4. Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 25:** Rückgewinnungsraten von Ni, Mn und Co als Metallkomposit aus dem unlöslichen Teil des Lithiumrecyclingprozesses. Die Bestimmung erfolgte mittels ICP-OES aus den optimierten Prozessen: Calciumprozess mit Oxalsäure-Auslaugung, Magnesiumprozess mit wässriger Auslaugung, Aluminiumprozess mit Katoitbildung und Aluminium-Carbonatisierungsprozess.

### 4.2.2 Auslaugung mit Säure

Als weiterer Schritt wurde die Auslaugungseffizienz mit Säure und die dabei gebildeten Produkte untersucht. Dolotko hat dies bereits für das mechanochemische Recyclingverfahren für reine Kathodenmaterialien untersucht. (78) Nun wird verglichen, wie gut die Säureauslaugung mit dem nicht spezifikationsgerechten Produktionsausschuss an NMC622 und dem Material aus dem Katoitprozess funktioniert. Der unlösliche Teil aus dem Lithiumrecyclingprozess wurde mit 0,25 mol/l Schwefelsäure (Merck, 98 %) für 18 h bei RT gerührt. Anschließend wurde filtriert, der Rückstand gewaschen und die Lösung eingedampft und dann getrocknet. Da der lösliche Teil hygroskopische Salze enthielt, wurde bei 120 °C 12 h unter Vakuum getrocknet und der Feststoff anschließend unter Argon gehandhabt.

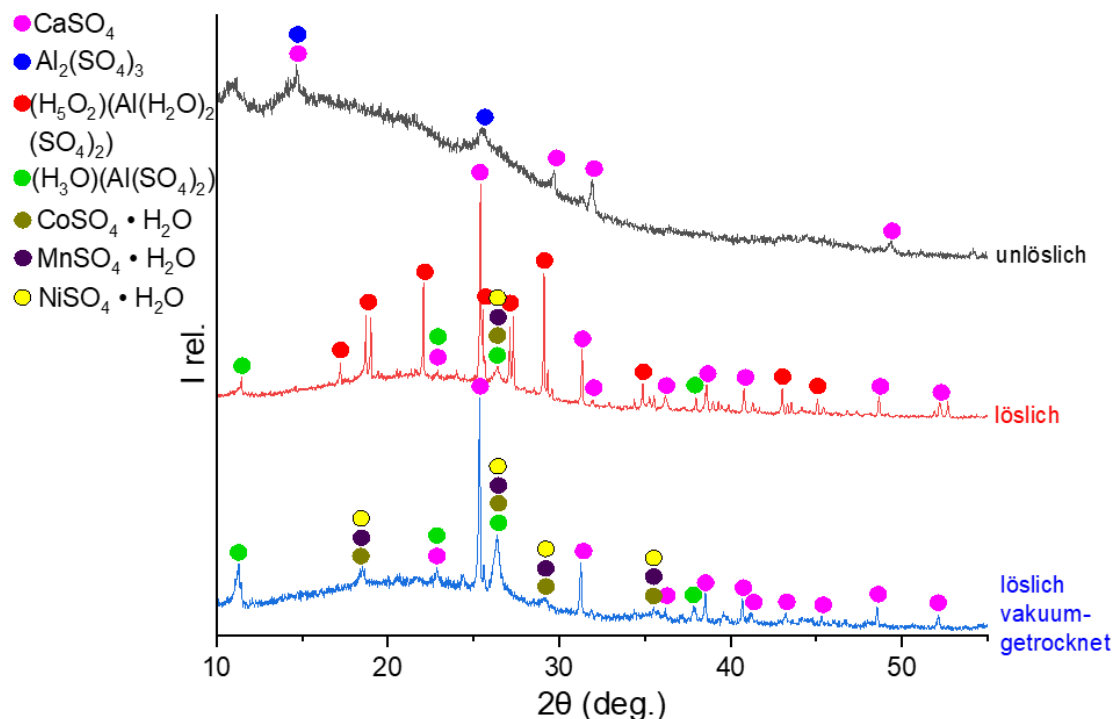
Zur Berechnung der Auslaugungseffizienz wurde folgende Formel genutzt:

$$\eta = \left(1 - \frac{m_R}{m_0}\right) \cdot 100 \%$$

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

Hierbei ist  $\eta$  die Auslaugungseffizienz in %,  $m_0$  in g ist die Masse an Material, die für die Auslaugung eingesetzt wurde und  $m_R$  in g ist die Masse des unlöslichen Rückstandes nach der Auslaugung. Das Experiment ergibt eine Auslaugungseffizienz von 97,8 %. Bei Dolotko wird eine vergleichbare Auslaugungseffizienz von 97,5 % für den in Abbildung 5 gezeigten Prozess berechnet. (78) Reine Kathodenmaterialien, die nicht mechanochemisch behandelt wurden, zeigen bei ihm nur eine geringe Auslaugungseffizienz (10,0 – 39,2 %). (78) Dagegen kann hier mit stark verdünnter Schwefelsäure bei RT eine hohe Auslaugungseffizienz erzielt werden, was einen deutlichen Vorteil gegenüber der herkömmlichen Auslaugung mit bis zu 16-fach höherer Säurekonzentration und Temperaturen nahe 100 °C darstellt. (79) (80)

Abbildung 26 zeigt die Röntgendiffraktogramme nach der  $H_2SO_4$ -Auslaugung. Der weitestgehend amorphe unlösliche Rückstand weist Calcium- und Aluminiumsulfat auf. Da hier keine d-Element-Sulfate detektiert werden, ist es wahrscheinlich, dass weniger als 2,2 % Ni, Mn oder Co durch die Auslaugung mit Säure verloren gehen.



**Abbildung 26:** Röntgendiffraktogramme der Produkte nach der  $H_2SO_4$ -Auslaugung des unlöslichen Teils einer Mischung aus NMC und Al mit Molverhältnis 1:1 behandelt nach dem

*Katoitprozess. Für die Auslaugung wurde 18 h bei RT gerührt. Der lösliche Teil wurde wegen der hygroskopischen Salze bei 120 °C 12 h getrocknet.*

Im löslichen Teil kristallisieren neben Calcium- und Aluminiumsulfaten auch die Sulfate der Übergangsmetalle als Hydrate. Die Hydrate bilden sich, weil in Wasser und an der Luft kristallisiert wurde. Durch die Trocknung unter Vakuum kann beobachtet werden, dass sich  $(\text{H}_5\text{O}_2)(\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)_2)$  in die weniger wasserhaltige Form  $(\text{H}_3\text{O})(\text{Al}(\text{SO}_4)_2)$  umwandelt, während die anderen Sulfate erhalten bleiben. Dass lösliche Verbindungen der Übergangsmetalle detektiert werden können, bestätigt deren erfolgreiche Auflösung durch Schwefelsäure.

### 4.3 Lithiumrecycling aus Lithiumeisenphosphat mit Aluminium als Reduktionsmittel

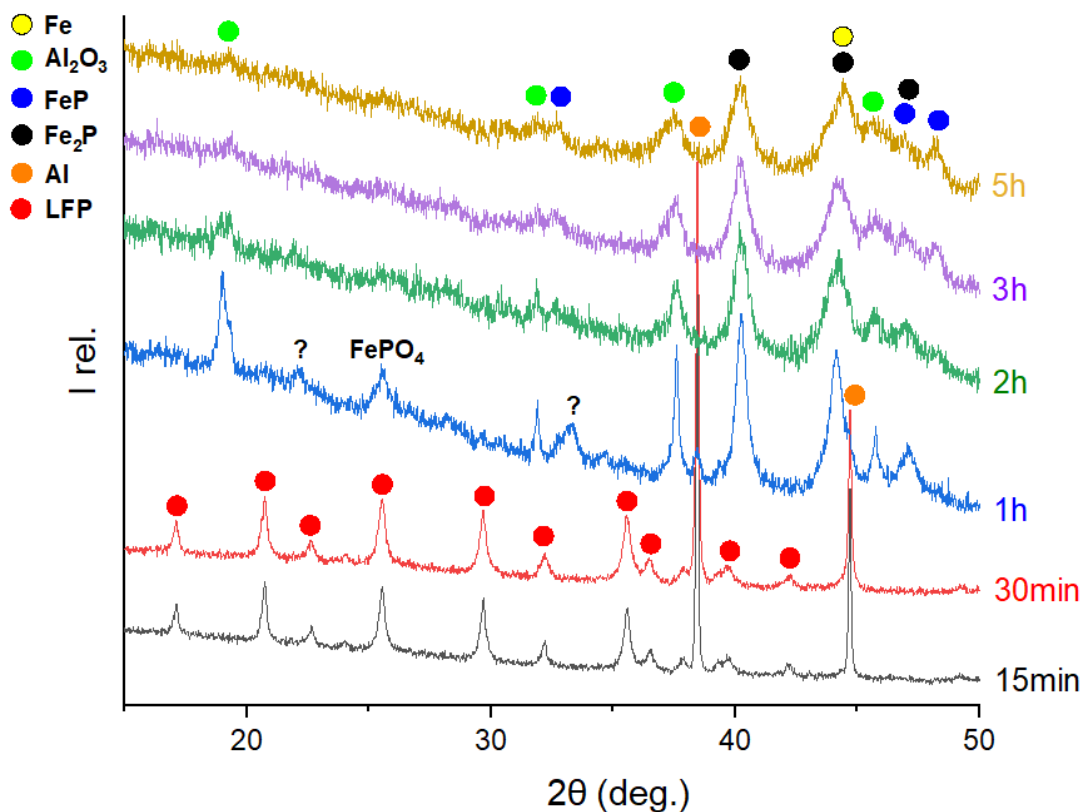
Im Falle von Lithiumeisenphosphat (LFP) ist lediglich Lithium als wertvolles Metall enthalten. Der Fokus beschränkt sich dadurch hier auf die Lithiumrückgewinnung. Ziel der Arbeit in diesem Kapitel ist, den Prozess und die zugrundeliegenden Reaktionen von LFP gemahlen mit Aluminium genauer zu verstehen und durch Optimierung des Prozesses hohe Lithiumausbeuten zu erzielen. Abgesehen von Unterkapitel 4.3.3 und 4.3.6 wurde der Inhalt dieses Kapitels vollständig auch in einer eigenen Veröffentlichung wiedergegeben. (70) Die Beteiligung von anderen Autoren an der Veröffentlichung ist am Ende der Dissertation beschrieben.

#### 4.3.1 Einfluss der Mahlzeiten auf das reaktive Kugelmahlen

Zu Beginn wurde der Einfluss verschiedener Mahlzeiten auf das reaktive Kugelmahlen von LFP mit Aluminium untersucht. Abbildung 27 zeigt die Röntgendiffraktogramme einer Mischung aus LFP und Al mit Molverhältnis 1:3, gemessen nach verschiedenen Mahlzeiten. Während bis 30 min Mahlen lediglich die Ausgangsstoffe detektiert werden, führt die mechanochemische Reaktion nach 1 h zu verschiedenen Produkten. Eisenphosphat wird bei längerem Mahlen XRD-amorph was auf eine Amorphisierung oder weitere Umwandlung hindeutet. Beim Mahlen bis 5 h werden bis auf Unterschiede der relativen Intensität keine größeren Veränderungen mehr im XRD

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

beobachtet, sodass ein Ende der Reaktion nach 2-3 h vermutet wird. 3 h wird daher auch als Mahlzeit für weitere Versuche verwendet. Die im XRD sichtbaren Reaktionsprodukte sind  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , FeP,  $\text{Fe}_2\text{P}$  und metallisches Eisen ( $\text{Fe}^0$ ). Mit der Reaktion des Phosphors und der Bildung von Phosphiden zeigt die Reduktion von LFP ein grundlegend anderes Reaktionsverhalten im Vergleich zu den Schichtoxiden wie NMC. Reflexe, die mit einem Fragezeichen markiert sind, können aufgrund zu geringer Intensität nicht zu einer passenden Phase zugeordnet werden. Allgemein werden die Reflexe mit zunehmender Mahlzeit breiter, was auf eine Amorphisierung des Materials durch das Mahlen hindeutet.



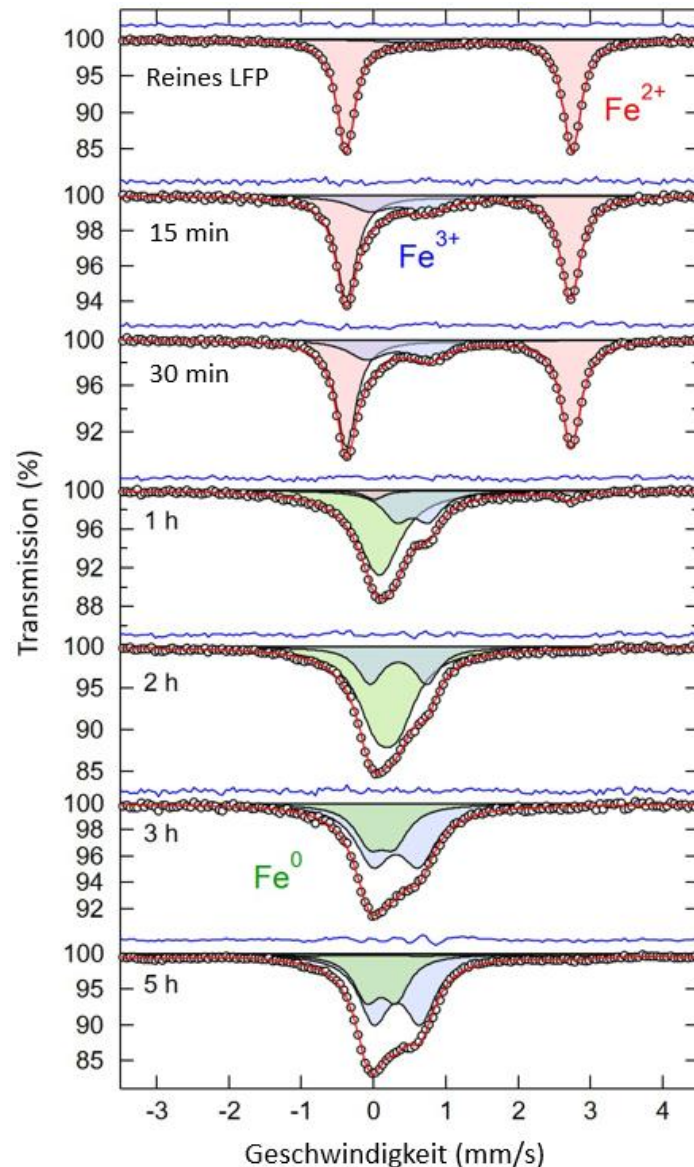
**Abbildung 27:** Röntgendiffraktogramme einer Mischung aus LFP und Al mit Molverhältnis 1:3 mit Verhältnis von Kugeln zu Mahlgut (B/S) 10:1 gemessen nach verschiedenen Mahlzeiten. Die intensivsten Bragg-Reflexe wurden zur Phasenanalyse markiert. Reflexe mit Fragezeichen können aufgrund zu geringer Intensität nicht zu einer passenden Phase zugeordnet werden. 2-3 h sind zur Vollendung der mechanochemischen Reaktion notwendig (Abbildung selbst entworfen, angepasst aus Ref. (70)).

Zur tiefergehenden Analyse und um die Entstehung der Reaktionsprodukte zu bestätigen wurden die gleichen Proben unterschiedlicher Mahlzeiten mit

Mößbauerspektroskopie gemessen. Die  $2\theta$ -Positionen von  $\text{Fe}_2\text{P}$  und  $\text{Fe}^0$  im XRD überlappen sich beispielsweise, was im Mößbauerspektrum besser unterschieden werden kann. Die Mößbauerspektren der Mahlzeiten 15 min und 30 min in Abbildung 28 unterscheiden sich stark von denen nach 1 h Mahlen oder länger, was im Einklang mit der XRD-Analyse ist. Das Spektrum für unbehandeltes LFP zeigt zunächst ein breites Dublett mit einer Isomerieverschiebung von  $\text{IS} = 1,3 \text{ mm/s}$  und Quadrupolaufspaltung von  $\text{QS} = 3,1 \text{ mm/s}$ . Diese Werte sind typisch für  $\text{Fe}^{2+}$  in LFP. (81) (82) (83) Gründe für eine breite Aufspaltung sind die asymmetrische elektronische Ladungsverteilung der  $d^6$ -Konfiguration und das asymmetrische lokale atomare Umfeld des Eisens. (34) (84)

Das zweite Dublett mit kleiner Absorption, das nach 15 min und 30 min Mahlen beobachtet werden kann weist  $\text{IS} = 0,8 \text{ mm/s}$  und  $\text{QS} = 0,4 \text{ mm/s}$  auf. Dies deutet auf die Anwesenheit von  $\text{Fe}^{3+}$  hin, (85) was durch die Bildung von  $\text{FePO}_4$  bzw. vielmehr einer Delithiierung entstanden sein könnten. (84) (86) (87) Die Zunahme des Flächenanteils dieses Dubletts auf 24 % bei 30 min Mahlen zeigt, dass zu Beginn der mechanochemischen Transformation eine Oxidation von  $\text{Fe}^{2+}$  auf  $\text{Fe}^{3+}$  auftritt. Beim Mahlen ab 1 h können weitere Signale detektiert werden, deren Aufspaltung und Isomerieverschiebung sich aber von den vorangegangenen Dubletts unterscheidet. Daraus kann die Bildung neuer eisenhaltiger Phasen gefolgert werden. Durch die Überlagerung ist es schwierig, die Signale eindeutig zu unterscheiden. Literaturdaten zeigen jedoch, dass die Spektren zu  $\text{FeP}$  und  $\text{Fe}_2\text{P}$  passen, (88) (89) (90) was auch im Einklang mit der XRD-Analyse ist. Über das Verhältnis von  $\text{FeP}$  zu  $\text{Fe}_2\text{P}$  kann aufgrund der Überlagerung keine Aussage getroffen werden. Nach 5 h Mahlen kann in Abbildung 51 im Anhang ein Sextett-Beitrag mit einer Isomerieverschiebung von  $0 \text{ mm/s}$  und einer magnetischen Hyperfeinaufspaltung von  $31,3 \text{ T}$  beobachtet werden. Dies zeigt eindeutig die Bildung von metallischem Eisen, was auch schon bei den XRD-Ergebnissen beschrieben ist. Die blauen und grünen Dubletts in Abbildung 28 sind deutlich breiter relativ zu den roten Dubletts von LFP, was außerdem darauf hindeutet, dass durch das Kugelmahlen die Kristallgrößenverteilung breiter wird.



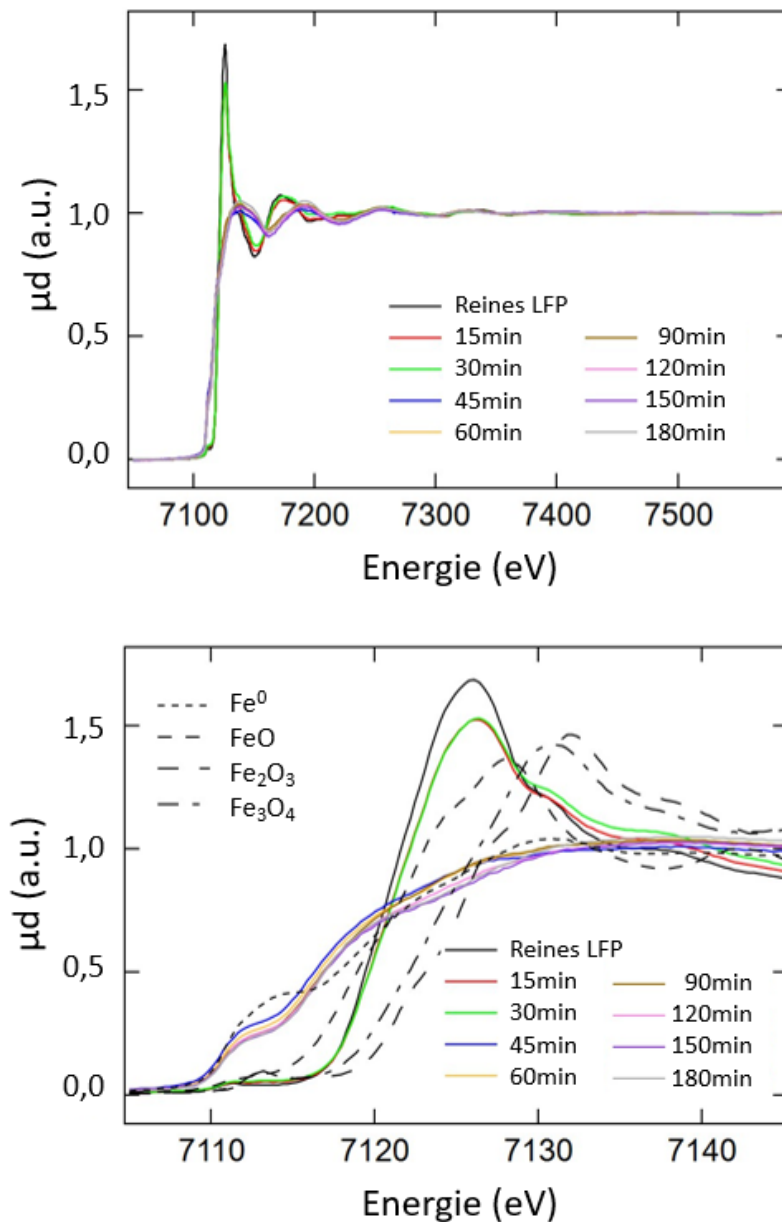


**Abbildung 28:** Mössbauerspektren von unbehandeltem LFP und LFP gemahlen mit Al-Folie für verschiedene Mahlzeiten (1:3 Molverhältnis von LFP zu Al). Die weißen Kreise stellen die experimentellen Daten dar, die rote Linie die Kurvenanpassung, die Differenz zu den Daten die blaue Linie und die entfaltenen Spektren sind als rote, blaue oder grüne Singulets bzw. Dubletts dargestellt (Abbildung entworfen von Sylvio Indris, angepasst aus Ref. (70)).

Zur Ausweitung der Analyse der Reaktionsprodukte des reaktiven Mahlens von LFP mit Aluminium wird außerdem Röntgenabsorptionsspektroskopie genutzt. In Abbildung 29 sind die Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektren (XANES) der Fe K-Kante von unbehandeltem LFP und LFP gemahlen mit Al-Folie für verschiedene Mahlzeiten dargestellt (1:3 Molverhältnis von LFP zu Al). Die Spektren bis 30 min und nach 30 min unterscheiden sich stark, was in Einklang mit der XRD- und Mössbauer-Analyse ist. Bis

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

30 min sind die Spektren vergleichbar mit dem von unbehandeltem LFP und der FeO-Referenz, was auf  $\text{Fe}^{2+}$  hindeutet. Ab 45 min ist keine signifikante Änderung mehr in den Spektren zu beobachten und sie sind vergleichbar mit dem Spektrum für metallisches Eisen. Neben Eisen sind FeP und  $\text{Fe}_2\text{P}$  in den Spektren nicht zu erkennen.



**Abbildung 29:** Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektren (XANES) der Fe K-Kante von unbehandeltem LFP und LFP gemahlen mit Al-Folie für verschiedene Mahlzeiten (1:3 Molverhältnis von LFP zu Al). Die Spektren für metallisches Eisen, FeO,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sind zum Vergleich dargestellt (Abbildung entworfen von Sylvio Indris, angepasst aus Ref. (70)).

Mehr Informationen über die Koexistenz verschiedener Phasen ist den Spektren der Fouriertransformation der ausgeweiteten Röntgen-Absorptions-Feinstruktur (EXAFS)

in Abbildung 52 im Anhang zu entnehmen. Die Radialverteilungen in diesen Spektren liefern Informationen über die atomaren Nachbarn. Für das unbehandelte LFP kann Sauerstoff als nächster Nachbar zugeordnet werden, was mit der oktaedrischen Sauerstoffumgebung des Eisens in der Olivin-Struktur in Einklang ist. Als zweitnächste Nachbarn werden Phosphor und Eisen mit größerem Radialabstand zugeordnet. Wie auch in den XANES-Spektren, kann nach 1 h Mahlen eine Reduktion zu  $\text{Fe}^0$  beobachtet werden. Darüber hinaus ist aber ein zusätzliches Signal bei  $1,8 \text{ \AA}$  zu erkennen, das nicht zum Referenzspektrum von  $\text{Fe}^0$  zugeordnet werden kann. Somit müssen weitere eisenhaltige Verbindungen vorliegen. Entsprechend der XRD- und Mößbauer-Analyse wird das Vorliegen der Eisenphosphide vermutet.

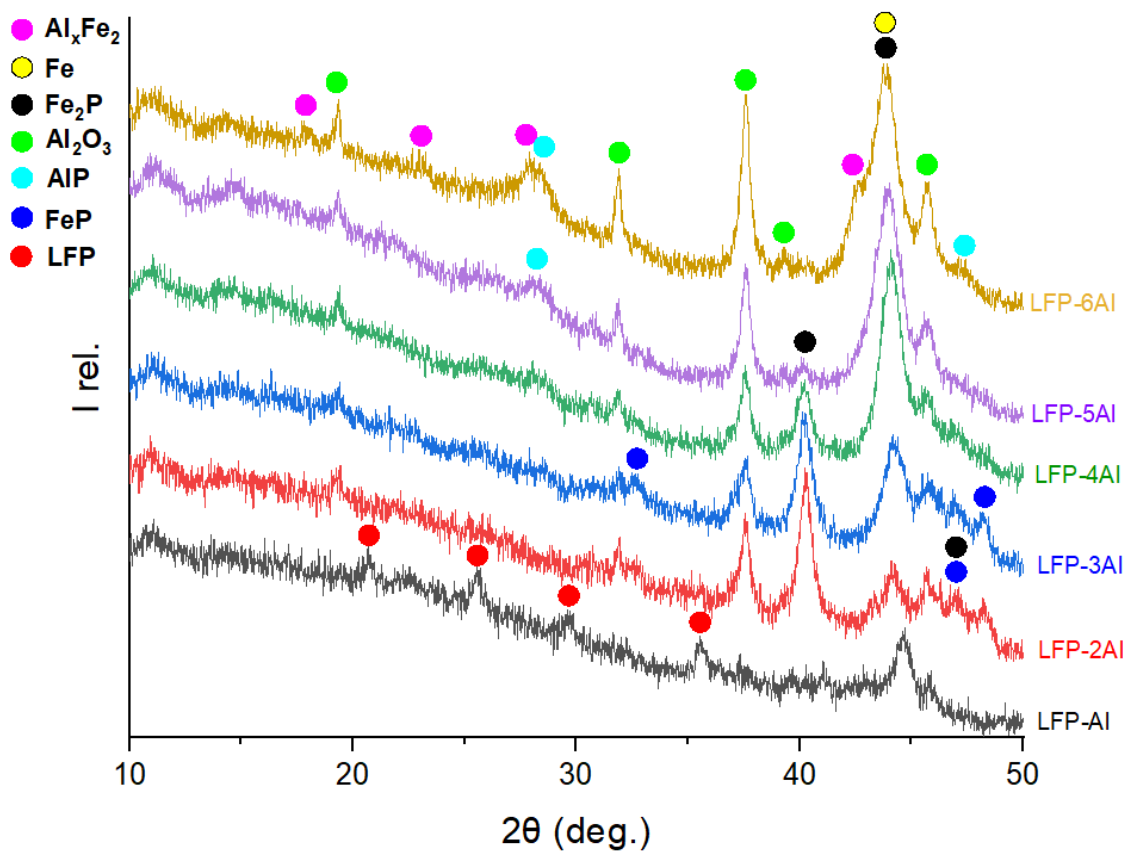
### 4.3.2 Einfluss des Lithiumeisenphosphat zu Aluminium Verhältnisses auf das reaktive Kugelmahlen

Um den Reaktionsmechanismus der mechanochemischen Umwandlung von LFP mit Al-Folie aufzuklären, wurden auch verschiedene Mahlzeiten von Mischungen mit anderem Molverhältnis untersucht. Für die Mischungen LFP-2Al bis LFP-5Al kann ein Reaktionsstart zwischen 30 min und 1 h beobachtet werden, wie in den Diffraktogrammen in Abbildung 27 und im Anhang in Abbildung 54 und Abbildung 55 zu sehen. Abbildung 53 zeigt dagegen, dass bei einer Mischung mit Molverhältnis 1:1 zwischen 1 h und 2 h Mahlen nur eine partielle Umwandlung der Ausgangsstoffe stattfindet. Da nach 2 h Mahlen keine Reflexe mehr für Al zu sehen sind, kann davon ausgegangen werden, dass aufgrund von fehlendem Reduktionsmittel die Reaktion von LFP nicht mehr fortgesetzt werden kann. Dieses Molverhältnis ist also unzureichend für eine vollständige Umwandlung. In Abbildung 30 ist das für 3 h gemahlene Material für verschiedene Molverhältnisse von LFP zu Al dargestellt. Auch hier wird deutlich, dass erst ab 2 Äquivalenten Aluminium das LFP vollständig umgesetzt werden kann.

Beim Vergleich der relativen Verhältnisse der Produkte in Abbildung 30 können einige Trends beobachtet werden. Die Reflexe für  $\text{Fe}^0$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und AIP nehmen mit höherem

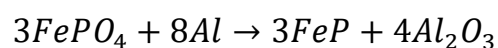
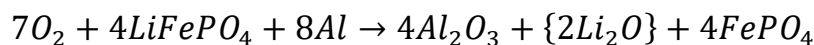
#### 4. Ergebnisse und Diskussion

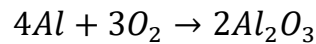
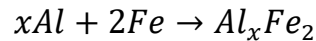
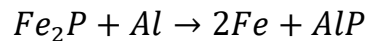
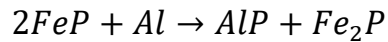
Al-Anteil in der Mischung zu, während die Intensität für FeP und Fe<sub>2</sub>P abnimmt. Für LFP-6Al kann sogar eine Aluminium-Eisen-Legierung Al<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub> (x ≈ 5,6 nach den Gitterparametern) identifiziert werden. AIP kann für LFP-5Al und LFP-6Al detektiert werden, bei LFP-3Al ist dies noch nicht eindeutig. Auch FeP und Fe<sup>0</sup> werden nur bei manchen molaren Verhältnissen eindeutig identifizierbar. Die Analyse verschiedener molarer Verhältnisse ermöglicht also ein tiefergehendes Verständnis der zugrunde liegenden Reaktionen von LFP und Al.



**Abbildung 30:** Röntgendiffraktogramme von Mischungen aus LFP und Al mit unterschiedlichem Molverhältnis und Verhältnis von Kugeln zu Mahlgut (B/S) 10:1 gemessen nach 3 h Kugelmahlen.  $X \approx 5,6$  für Al<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>, durch Gitterparameter identifiziert (Abbildung selbst entworfen, angepasst aus Ref. (70)).

Folgender Reaktionsmechanismus wird durch die Kombination der XRD-, Mößbauer- und XAS-Analyse vorgeschlagen:





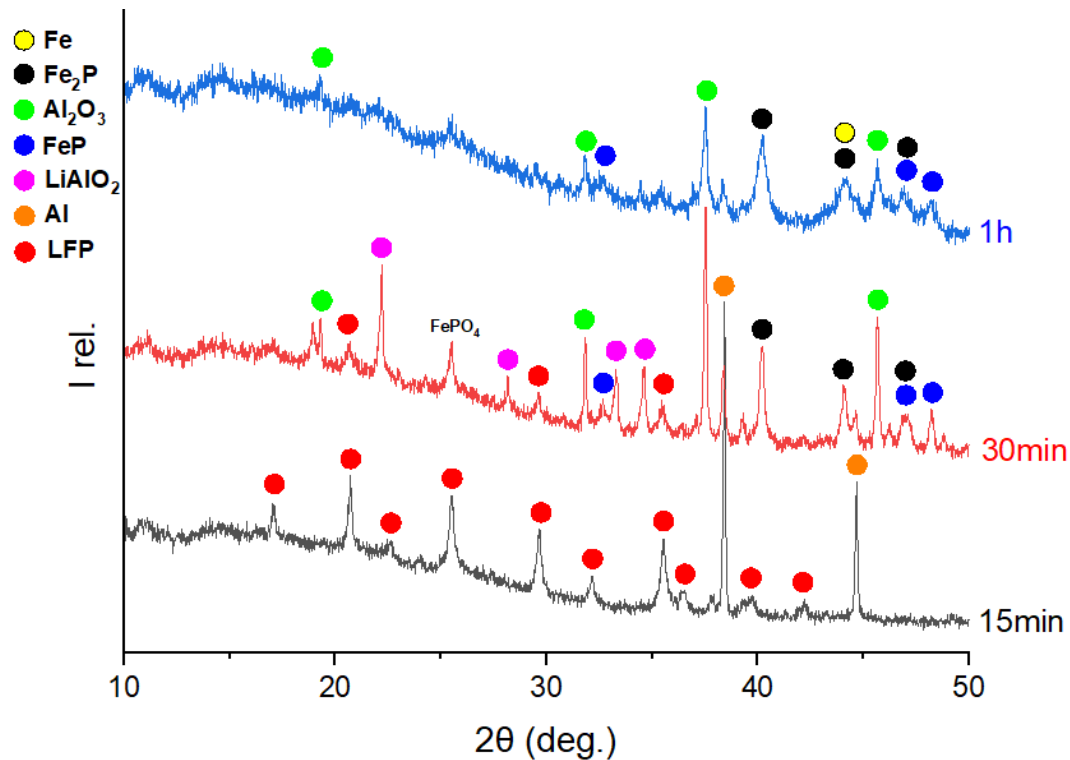
Li<sub>2</sub>O als mögliches Zwischenprodukt vor der wässrigen Auslaugung ist in Klammern dargestellt. Da FePO<sub>4</sub> in Abbildung 27, Abbildung 28 und Abbildung 54 (im Anhang) beobachtet wird, wird davon ausgegangen, dass LFP zunächst unter Bildung von Li<sub>2</sub>O delithiiert wird. Anschließend bindet Aluminium den Sauerstoff von FePO<sub>4</sub>, was zum Aufbrechen der Olivin-Struktur und der Entstehung von FeP führt. Nach der Bindung des Sauerstoffs reagiert Aluminium mit zunehmenden Mengen an Phosphor, wodurch AlP, Fe<sub>2</sub>P und Fe<sup>0</sup> entstehen. Dadurch dass die Diffraktogramme mehrere Reaktionsprodukte (also z.B. FeP, Fe<sub>2</sub>P und Fe) gleichzeitig aufweisen, laufen auch die entsprechenden Reaktionen nebeneinander ab. Nach der vollständigen Reduktion des Eisens reagiert überschüssiges Al zu der intermetallischen Phase Al<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub> wie bei LFP-6Al detektiert. Dadurch dass die mechanochemische Reaktion an Luft durchgeführt wurde, oxidiert das pulverisierte Al außerdem auch durch den atmosphärischen Sauerstoff.

### 4.3.3 Einfluss von Mahlatmosphäre und Mahlgeometrie auf das reaktive Kugelmahlen

Neben Mahlzeit und molarem Verhältnis der Ausgangsstoffe kann beim reaktiven Kugelmahlen noch eine Reihe an weiteren Parametern variiert werden. Dazu gehören auch Mahlatmosphäre und Mahlgeometrie, welche hier untersucht wurden. Die in Abbildung 54 im Anhang gezeigte Reaktion der Mischung LFP-2Al wurde unter gleichen Bedingungen auch unter Argon-Atmosphäre durchgeführt. Die Diffraktogramme in Abbildung 31 zeigen, dass unter Argon die Ausgangsstoffe nach 30 min Mahlen bereits teilweise umgewandelt werden, während unter Luft-Atmosphäre lediglich LFP und Al vorliegen. Die geänderte Mahlatmosphäre führt also zu einer leicht beschleunigten Reaktion. Da nach der Reaktion die gleichen Produkte im gleichen relativen Verhältnis

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

erhalten werden, läuft die Reaktion jedoch mechanistisch gleich ab.  $\text{LiAlO}_2$  kann als Zwischenprodukt nach 30 min Mahlen unter Argon identifiziert werden. Wie bereits bei der Reaktion von NMC mit Al erwähnt, entsteht dieses durch Reaktion von  $\text{Li}_2\text{O}$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .



**Abbildung 31:** Röntgendiffraktogramme einer Mischung aus LFP und Al mit Molverhältnis 1:2 und B/S 10:1 gemessen nach verschiedenen Mahlzeiten. Im Gegensatz zu allen übrigen Experimenten von LFP mit Al wurde unter Argon gemahlen. Die geänderte Mahlatmosphäre führt zu einer leicht beschleunigten Reaktion.

Als alternative Mahlgeometrie zur SPEX-Schüttelmühle wurde eine Planetenmühle getestet (Fritsch, Pulverisette 7 Premium Line). Gemahlen wurde ein 1:3 Molverhältnis von LFP zu Al-Folie. Nach 25 min Mahlen ergibt sich ein gleiches Diffraktogramm wie nach 3-5 h Mahlen in der SPEX-Mühle und die Reaktionsprodukte werden mit vergleichbaren relativen Intensitäten erhalten. Dies zeigt, dass der gleiche mechanochemische Prozess unabhängig von der Mahlgeometrie abläuft. In der Planetenmühle ist aber eine deutlich kürzere Mahlzeit für ein vergleichbares Ergebnis nötig. Die kann auf den unterschiedlichen Mahlmechanismus von Planeten- und Schüttelmühle zurückgeführt werden. Die Planetenmühle erzeugt Zentrifugalkräfte

durch die Rotation des Mahlbechers um sich selbst und die gegenläufige Rotation der Scheibe auf der der Mahlbecher platziert ist. (91) In der Schüttelmühle werden Kugeln und Probe zwischen Deckel und Boden hin und her geschüttelt. Durch eine zusätzliche seitliche Bewegung entsteht eine Bewegungsgeometrie vergleichbar einer liegenden 8. (91) Während bei der Schüttelmühle höhere Aufprallenergien erzeugt werden können, weist die Planetenmühle eine höhere Anzahl von Kollisionen auf. (92) Im Falle der hier untersuchten Reaktion zwischen LFP und Al könnte also die Anzahl der Kollisionen der wichtigere Faktor für eine beschleunigte Reaktionskinetik sein. Für eine bessere Vergleichbarkeit der Ergebnisse, wurde für die Dissertation jedoch weiterhin ausschließlich die SPEX-Schüttelmühle verwendet.

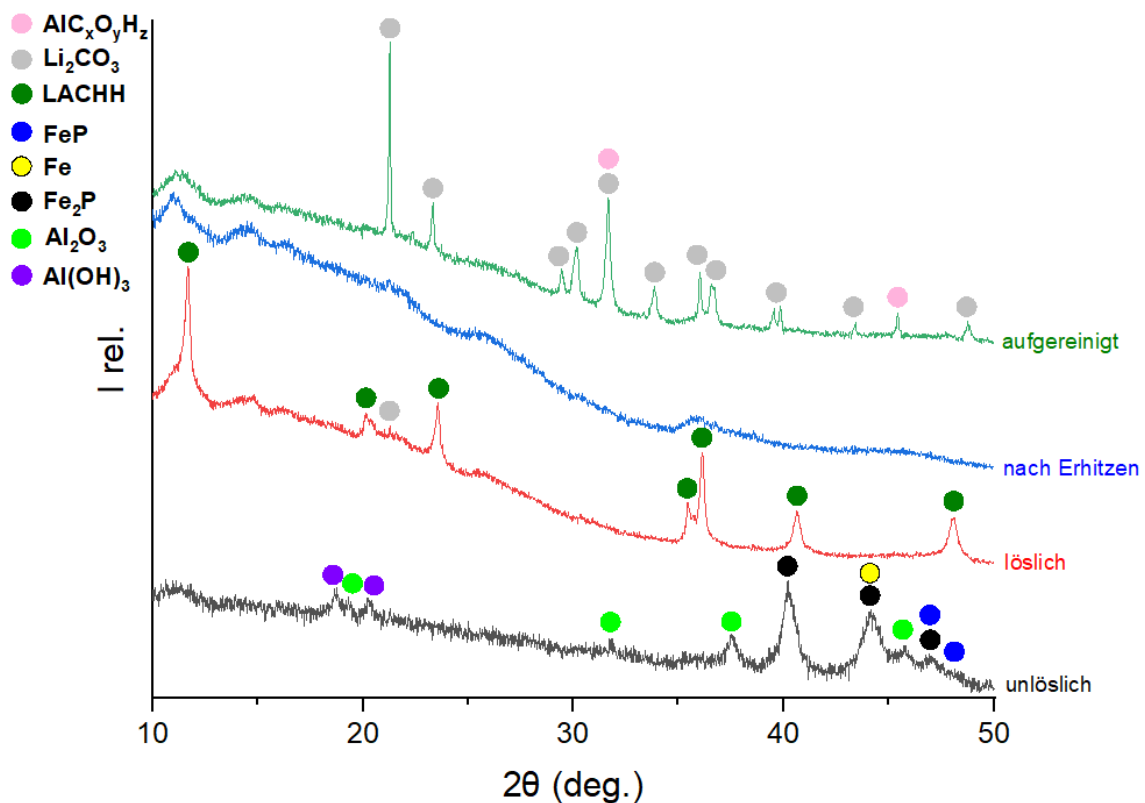
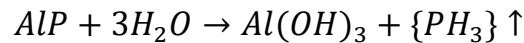
### 4.3.4 Einfluss des Lithiumeisenphosphat zu Aluminium Verhältnisses auf das wässrige Auslaugen

Die Optimierung der Parameter des reaktiven Kugelmahlens und die Analyse der zugrundeliegenden Reaktionen wurde nun genutzt, um die wässrige Auslaugung und Aufreinigung gemäß dem in Abbildung 5 dargestellten Prozess durchzuführen. Ziel ist, aufgereinigtes  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  zu erhalten. Zum Prozessverständnis und um optimale Bedingungen zu finden, wurden auch hier für verschiedene Molverhältnisse von LFP und Al XRD-Messungen aller Zwischen- und Endprodukte durchgeführt. In Abbildung 32 sind die Diffraktogramme für das 1:3 Molverhältnis abgebildet. Die unlösliche Fraktion nach der ersten wässrigen Auslaugung (als „unlöslich“ in der Abbildung bezeichnet bezeichnet) weist das gleiche Muster an Reflexen wie das 3 h gemahlene Diffraktogramm auf. Dies liegt daran, dass die meisten in Abbildung 30 gezeigten Verbindungen wasserunlöslich sind und nicht weiter reagieren. Bayerit ( $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ ) kann jedoch als zusätzliche Phase identifiziert werden. Die Intensität von AIP und  $\text{Al(OH)}_3$  nehmen gleichermaßen in den Diffraktogrammen mit zunehmendem Aluminiumgehalt in der Mischung zu, wie in Abbildung 30, Abbildung 32 und Abbildung 54 und Abbildung 55 im Anhang zu sehen. Außerdem wurde ein Monophosphan-Geruch und sich selbst entzündendes Gas bei der Zugabe des gemahlene Pulvers in



#### 4. Ergebnisse und Diskussion

Wasser beobachtet. Aus Sicherheitsgründen ist es daher unerlässlich, das Pulver langsam und in kleinen Portionen zuzugeben. Auf folgende Reaktion wird aus den Beobachtungen geschlossen:



**Abbildung 32:** Röntgendiffraktogramme der Produkte nach dem wässrigen Auslaugungs- und Aufreinigungsprozess einer Mischung aus LFP und Al mit Molverhältnis 1:3 gemahlen für 3 h. Nach Zersetzung von Li-Al-Nebenprodukten kann aufgereinigtes Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zurückgewonnen werden (Abbildung selbst entworfen, angepasst aus Ref. (70)).

Wenn das Phosphan-Gas am Ausgang des Reaktors durch ein Blubbersystem geleitet wird, kann es durch Reaktion mit Sauerstoff und Wasser zur Phosphorsäure oxidiert werden. Dadurch können die Umweltbeeinträchtigungen durch das Gas verringert werden.

Wie in Kapitel 4.1.2 bereits beschrieben, reagiert das Li<sub>2</sub>O aus dem Kugelmahlen mit Wasser zu LiOH. Im Falle von NMC wurde pH = 12 gemessen, hier wurde pH = 9 gemessen. Dies kann auf den geringeren Massenanteil von Li im LFP (4,40 %) im Gegensatz zum NMC (7,17 %) sowie das unterschiedliche Molverhältnis zurückgeführt



werden (LFP-3Al vs. NMC-Al). Beim Trocknen des löslichen Teils bilden sich  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und LACHH, wie auch im XRD detektiert wird. Im Gegensatz zum Prozess mit NMC ist hier nicht wie in Abbildung 13  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  das Hauptprodukt des löslichen Teils („löslich“ bezeichnet), sondern LACHH, was durch den höheren Aluminiumanteil in der Ausgangsmischung erklärt werden kann.

Wie in Kapitel 4.1.2 beschrieben, kann LACHH bei 350 °C zu  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zersetzt werden. Durch den hohen Anteil an amorphem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist im XRD nach dem Erhitzen nur ein amorpher Untergrund zu sehen. Das aufgereinigte  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  nach der anschließenden zweiten Auslaugung zeigt eine geringere Kristallinität und breitere Reflexe im Gegensatz zu dem  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  in Abbildung 13. Außerdem wird wieder die wasserlösliche aluminiumhaltige Verunreinigung  $\text{AlC}_x\text{O}_y\text{H}_z$  beobachtet.

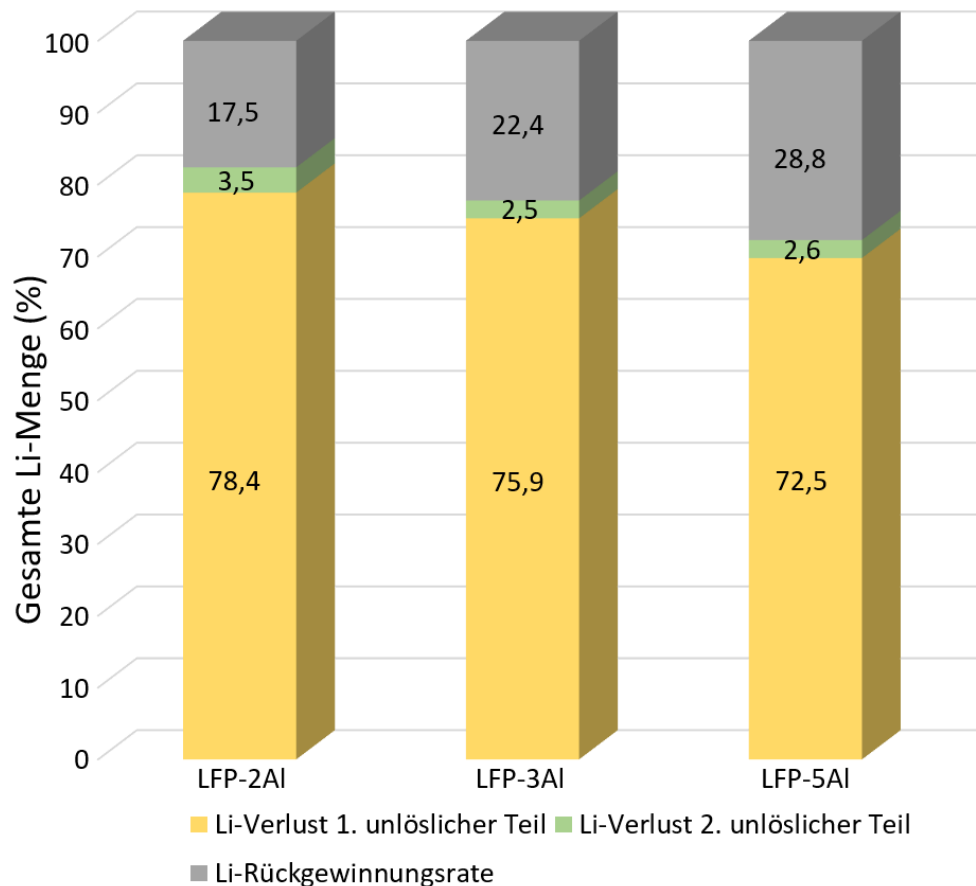
Während die Diffraktogramme des löslichen Teils und der Aufreinigung der Mischung mit Molverhältnis 1:5 in Abbildung 55 (im Anhang) ähnliche Produkte und Produktverhältnisse zeigen, wird bei den Mischung mit Molverhältnis 1:1 und 1:2 in Abbildung 53 und Abbildung 54 zusätzlich die Bildung von  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  detektiert. Eine Produktmischung aus  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  kann sowohl vor also auch nach dem Erhitzen auf 350 °C sowie nach der zweiten Auslaugung beobachtet werden. LACHH bildet sich durch den niedrigeren Aluminiumanteil dagegen nicht. Gemäß dem Reaktionsmechanismus für die mechanochemische Reaktion von LFP wird vermutet, dass eine teilweise Umwandlung von  $\text{FePO}_4$  in FeP und  $\text{Fe}_2\text{P}$  dafür verantwortlich ist, dass noch Phosphat in der Lösung vorhanden ist. Um eine Produktmischung zu vermeiden und nur  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  zu erhalten, wird das 1:3 Molverhältnis als optimierter Parameter betrachtet.

### 4.3.5 Ausbeute und Reinheit nach wässrigem Auslaugen

Neben dem Prozessverständnis und der Optimierung der Parameter aus dem reaktiven Mahlen und der wässrigen Auslaugung ist ein weiterer wichtiger Schritt die Untersuchung der Rückgewinnungsrate an  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Hierfür wurden ebenfalls wieder unterschiedliche molare Verhältnisse von LFP und Al analysiert. In Abbildung 33 sind

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

die Li-Rückgewinnungsraten der Mischungen aus LFP und Al mit Molverhältnis 1:2, 1:3 und 1:5 dargestellt. Dabei zeigt sich ein Trend, dass mit höherem Al-Anteil in der Mischung höhere Ausbeuten erzielt werden können. Nichtsdestotrotz kann auch mit einer 1:5 Mischung lediglich eine Li-Ausbeute von 28,8 % erzielt werden.



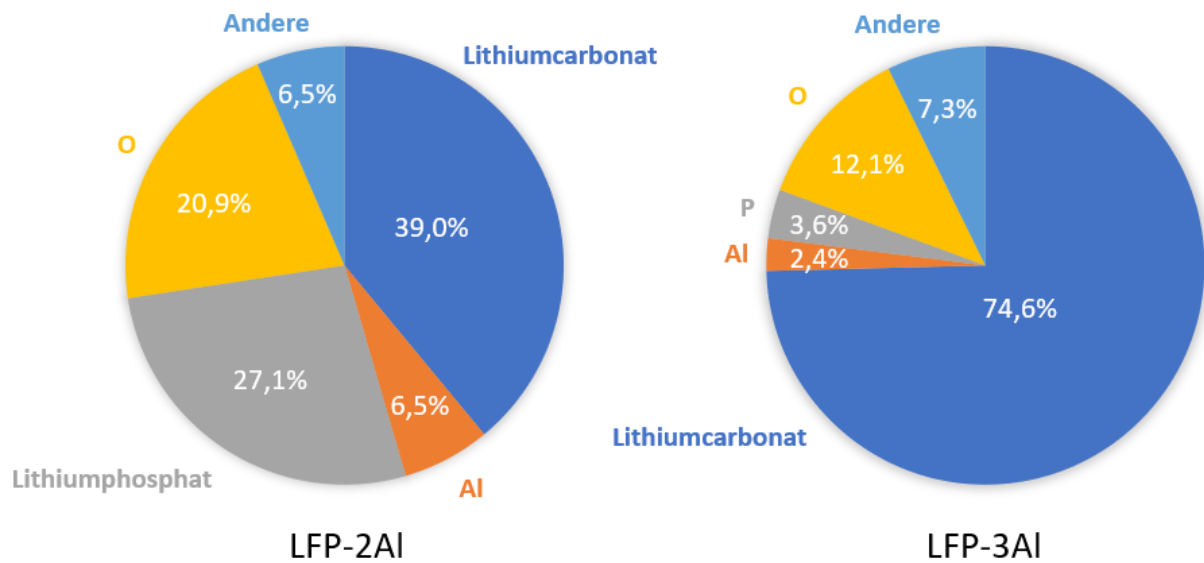
**Abbildung 33:** Molare Anteile des Lithium-Verlustes während des wässrigen Auslaugungsprozesses und Lithiumrückgewinnungsrate an aufgereinigtem  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Gemessen wurden die Mischungen aus LFP und Al mit Molverhältnis 1:2, 1:3 und 1:5, gemahlen für 3 h. Dadurch, dass für den Lithium-Verlust ICP-OES Messungen verwendet wurden und die Rückgewinnungsrate über die Gewichte an Ausgangsmaterial und Produkt bestimmt wurde, kann die Gesamtmenge 100 % übersteigen (Abbildung selbst entworfen, angepasst aus Ref. (70)).

Dadurch kommt die Frage auf, in welchem Prozessschritt in Abbildung 5 der Großteil an Lithium verlorenght. Während experimentelle Verluste eher als gering eingeschätzt werden, wird vermutet, dass das meiste Lithium durch die unlöslichen Fraktionen im Prozess zurückgehalten wird. ICP-OES-Messungen ergeben, dass über 70 % der theoretischen Lithiummenge in der ersten unlöslichen Fraktion verbleiben, wie

in Abbildung 33 gezeigt. Es wird daher vermutet, dass der erste unlösliche Teil XRD-amorphe Lithiumverbindungen enthält, die unter den angewendeten Auslaugungsbedingungen nicht in Lösung gehen.

Durch die zweite unlösliche Fraktion gehen für alle Mischungen etwa 3 % Lithium verloren. Bei LFP-3Al und LFP-5Al wird LACHH zersetzt und anschließend das unlösliche  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vom  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  abgetrennt. Durch diesen Prozessschritt können also Li und Al ohne größere Verluste getrennt werden, was auch die vorangehende Studie von Dolotko unterstützt. (2) Im Falle von LFP-2Al bleibt die Mischung aus  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  vor und nach der zweiten Auslaugung erhalten. Der leicht höhere Verlust an Lithium könnte hier durch die schlechtere Löslichkeit von  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  verursacht werden.

Neben der Rückgewinnungsrate ist auch die Reinheit des erhaltenen  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  wichtig, um das Produkt aus dem Recyclingprozess wieder als Ausgangsstoff für neue Kathodenmaterialien verwenden zu können. Daher wurden mittels ICP-OES auch die Reinheit an  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  im Produkt sowie enthaltene Verunreinigungen ermittelt, was in Abbildung 34 dargestellt ist. Das 1:3 Molverhältnis weist eine  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ -Reinheit von 74,6 % auf. Die 2,4 % Al-Verunreinigung werden dem im XRD beobachteten löslichen  $\text{AlC}_x\text{O}_y\text{H}_z$  zugeschrieben. Die Zugabe von geringen Mengen Wasser zum  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ -Produkt und anschließendes Trennen durch Filtrieren zeigt, dass das XRD des löslichen Teils fast ausschließlich  $\text{AlC}_x\text{O}_y\text{H}_z$  enthält. Durch Spülen des Produktes kann also die Al-Verunreinigung mit höherer Löslichkeit reduziert werden. Die Phosphorverunreinigung von 3,6 % kann dagegen durch geringe Mengen  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  im Produkt entstehen. Dies wird daraus gefolgert, dass für die Molverhältnisse 1:1 und 1:2 von LFP zu Al eine Produktmischung aus  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  und  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  vorliegt und der kleine Reflex bei  $\sim 22^\circ 2\theta$  im XRD in Abbildung 32 ebenfalls eine Produktmischung vermuten lässt. Die 6,5 % an anderen Elementen sind wahrscheinlich Wasserstoff und Kohlenstoff, da mit reinen Ausgangsmaterialien gearbeitet wurde. Als Quellen für diese Elemente im Produkt dienen Wasser beim wässrigen Auslaugen und  $\text{CO}_2$  beim Trocknen an Luft.



**Abbildung 34:** Gewichtsprozent-Reinheit der Mischungen aus LFP und Al mit Molverhältnis 1:2 und 1:3 berechnet aus ICP-OES-Ergebnissen. Zur Berechnung wurde die in Kapitel 3.3 angegebene Vorgehensweise genutzt. Bei der Sauerstoffverunreinigung wurden die stöchiometrischen Mengen an Sauerstoff in  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  vom Messwert abgezogen. Verunreinigungen, die unter „Andere“ zusammengefasst werden, sind vermutlich C und H (Abbildung selbst entworfen, angepasst aus Ref. (70) und ergänzt um LFP-2Al).

Der Vergleich mit der Mischung mit Molverhältnis 1:2 zeigt, dass hier eine geringere Reinheit erzielt wird. Die Menge an Aluminium weist einen fast dreimal höheren Wert als bei LFP-3Al auf, obwohl weniger Al in der Ausgangsmischung eingesetzt wird. Durch die niedrigere Lithiumrückgewinnungsrate wird die relative Menge an Verunreinigungen also größer. Statt einer Phosphorverunreinigung wird hier der entsprechende stöchiometrische Wert als  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  angegeben, das neben  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  auch im XRD des Produktes beobachtet wird. Wenn die Mengen an  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  und  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  addiert werden, ergibt sich eine um 8,5 % niedrigere Reinheit als bei LFP-3Al.

### 4.3.6 Weitere Ansätze zur Prozessoptimierung zur Erhöhung der Lithiumausbeute

Nachdem der Recyclingansatz tiefergehend untersucht wurde, der zugrundeliegende Reaktionsmechanismus aufgeklärt wurde und aufgezeigt werden konnte, warum bisher nur knapp 30 % Lithium aus LFP zurückgewonnen werden konnten, sollen im

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

---

Folgenden Lösungsansätze untersucht werden die Ausbeute zu erhöhen und herauszufinden, welche Faktoren diese beeinflussen.

Zunächst wurde getestet, welchen Einfluss die genutzte Menge an Wasser in der wässrigen Auslaugung und die Dauer des Rührens auf die Ausbeute hat. Auch mit großem Überschuss an Wasser (1 L für 0,8 g gemahlenen Probe LFP-3Al) und Rühren über Nacht kann keine höhere Lithiumrückgewinnung erzielt werden. Dies führt sogar dazu, dass das Produkt mehr  $\text{AlC}_x\text{O}_y\text{H}_z$  enthält, wie in Abbildung 56 im Anhang gezeigt. Das zeigt, dass die Löslichkeit unlöslicher lithiumhaltiger Komponenten in der Auslaugung nicht durch diese Faktoren beeinflusst werden kann.

Abbildung 30 zeigt zusammen mit dem abgeleiteten Reaktionsmechanismus, dass die mechanochemische Reaktion unter anderem durch die stöchiometrische Menge an Reduktionsmittel beeinflusst werden kann. Abbildung 33 zeigt, dass durch einen höheren molaren Anteil an Aluminium die Rückgewinnung von Lithium erhöht werden kann. Es wurde daher getestet, welche Ausbeute nach der vollständigen Reduktion des Eisens erhalten werden kann. Für die Mischung 1:8 von LFP zu Al wird im Gegensatz zu LFP-6Al in Abbildung 30 nach dem Mahlen kein Reflex für  $\text{Fe}_2\text{P}$  mehr detektiert und stattdessen ein Reflex für nicht reagiertes Aluminium beobachtet, wie in Abbildung 57 im Anhang zu sehen. Die Reflexe von AlP und der intermetallischen Phase  $\text{Al}_x\text{Fe}_2$  werden intensiver. Aufgrund des hohen Anteils an Aluminiumfolie, die zunächst zerkleinert werden muss, startet die Reaktion erst nach 2 h mahlen. Der Versuch ergibt eine Lithiumrückgewinnung von 85,0 % nach der Masse, allerdings mit viel amorphem Untergrund und etwa 50 %  $\text{AlC}_x\text{O}_y\text{H}_z$ . Die weitere Erhöhung des molaren Anteils an Aluminium führt also kaum zu einer erhöhten Ausbeute und daneben zu einem größeren Anteil an Verunreinigungen.

Im Falle der Reaktion von NMC mit Al, Ca oder Mg wurde vor der wässrigen Auslaugung jeweils bis zu dem Punkt gemahlen, an dem kein NMC-Reflex im XRD mehr detektiert werden kann. Bei LFP mit Al wäre dies bereits nach 1 h Mahlen der Fall. In Kapitel 4.1.3 wird für NMC mit Ca sogar gezeigt, dass sich durch längeres Mahlen (5 h statt 2 h) eine

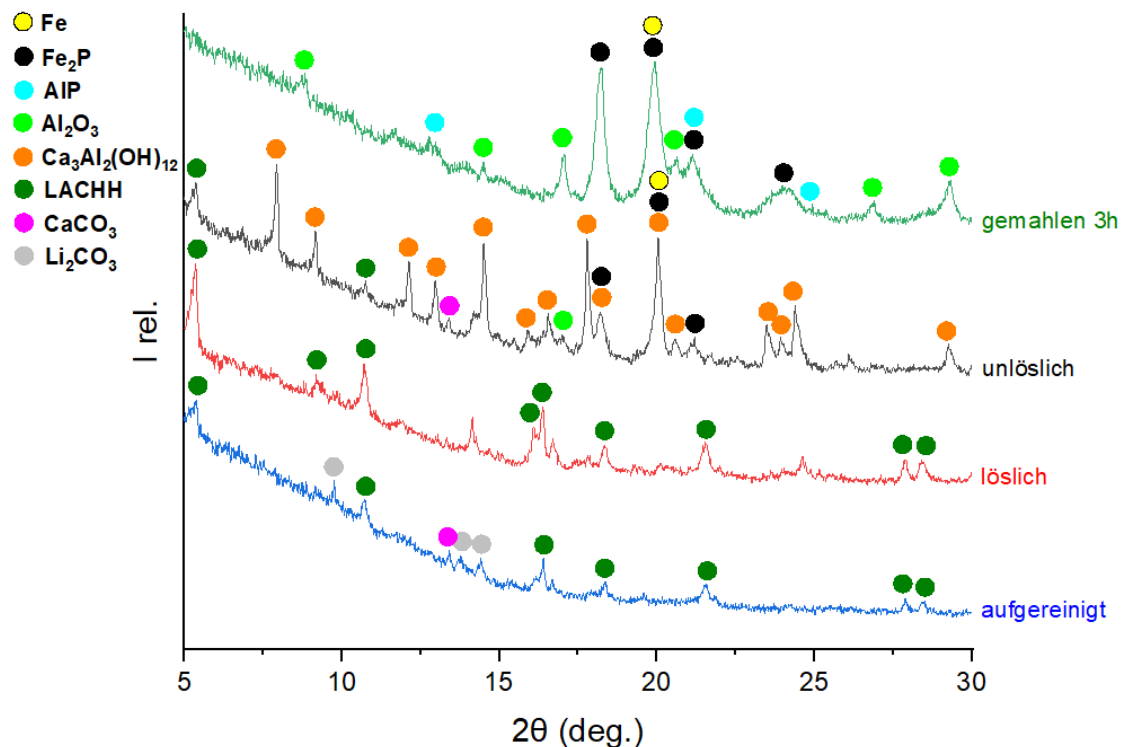
Verringerung der Ausbeute von 70,3 auf 59,3 % ergibt. Folglich wurde der Einfluss der Mahlzeit auf die Lithiumausbeute untersucht. Nach der wässrigen Auslaugung gemäß dem in Abbildung 5 gezeigten Schema ergibt sich für das 1 h gemahlene Material eine Lithiumausbeute von 11,4 % als  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ . Dies ist nur etwa die Hälfte des für 3 h gemahlene Materials (22,4 %). Längeres Mahlen und weitere Umwandlung der Reaktionsprodukte beim Kugelmahlen ist also für eine bessere Auslaugung des Lithiums essentiell. Beim Mahlen von reinem LFP ohne Reduktionsmittel (mechanochemische Aktivierung) kann Lithium zu 16 % zurückgewonnen werden (Versuch von Triantafyllia Malliaridou durchgeführt). Dies zeigt, dass das Mahlen mit Aluminium hier sogar einen negativen Effekt auf die Ausbeute hat, vermutlich durch die Bildung des unlöslichen Lithiumaluminats.

Da durch eine Anpassung der Parameter des Mahlens oder der Auslaugung nicht mehr Lithium in Lösung gebracht werden kann, ist alternativ also eine chemische Umwandlung der unlöslichen Lithiumverbindungen nötig. Eine Umwandlung gemäß dem in Abbildung 14 gezeigten Prozess der Carbonatisierung führt im Falle von LFP neben  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  zur Bildung von  $\text{AlFe}(\text{PO}_4)\text{O}$  und  $\text{Fe}_2(\text{HPO}_3)_3$ , ein Produktgemisch, das eine aufwändige Aufreinigung nötig machen würde.

Eine weitere Möglichkeit der Umwandlung von  $\text{LiAlO}_2$ , die auch schon in Kapitel 4.1.2 gezeigt wird, ist das Zugabe von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  zur Reaktion zum Katoit. Untersucht wurde die Zugabe von verschiedenen molaren Mengen an  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und deren Einfluss auf die Produkte der wässrigen Auslaugung. Während für 0,5 und 1 eq noch keine Bildung von  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$  im unlöslichen Teil beobachtet wird, zeigt das XRD in Abbildung 35 für 3 eq diese Verbindung. Ähnlich dem Vergleich von Abbildung 32 zu Abbildung 13 weist der lösliche Teil ausschließlich Reflexe für LACHH durch die hohe Menge an Aluminium in LFP-3Al im Gegensatz zu NMC-Al auf, obwohl viel Aluminium bereits durch das Katoit gebunden wird. Nach dem Erhitzen auf 350 °C und anschließende Auslaugung ist neben  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  immer noch LACHH vorhanden. Durch beide Verbindungen ergibt sich etwa eine Lithiumrückgewinnung von 40 %. Obwohl der Wert höher als die 22,4 % Ausbeute ohne

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

Zugabe von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ist, zeigt dies, dass trotz der Bildung des Katoits aufgrund des hohen Aluminiumanteils in LFP-3Al keine effektive Trennung des Lithiums aus dem  $\text{LiAlO}_2$  möglich ist.



**Abbildung 35:** Röntgendiffraktogramme der Produkte nach der Katoit-Bildung und dem wässrigen Auslaugungsprozess einer Mischung aus LFP und Al mit Molverhältnis 1:3 gemahlen für 3 h.  $\text{LiAlO}_2$  wird in  $\text{LiOH}$  und das Katoit umgewandelt, anschließend kann LACHH zu  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  aufgereinigt werden.

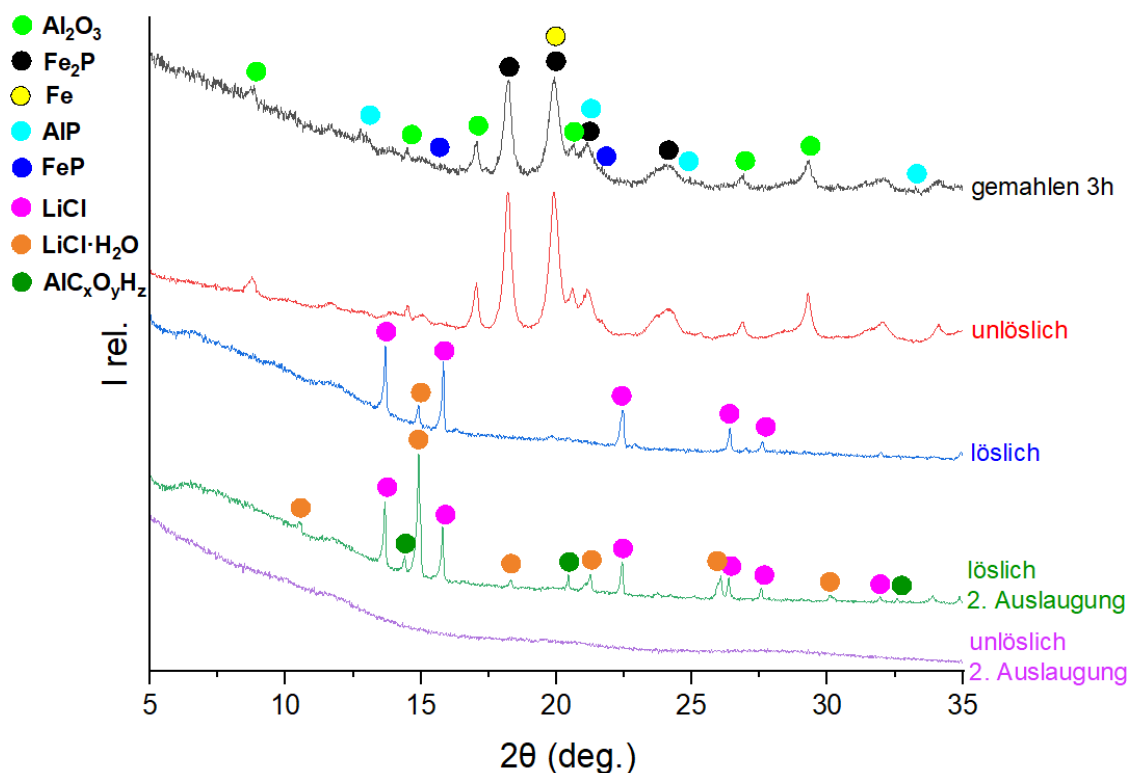
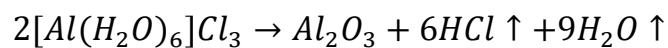
Die Produkte der wässrigen Auslaugung bei der Zugabe von 0,5 eq  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  entsprechen denen in Abbildung 32 gezeigten. Die Rückgewinnungsrate an Lithium beträgt hier jedoch 56,2 % nach der Masse, allerdings mit schlechterer Kristallinität im Vergleich zu Abbildung 32. Die tatsächliche Ausbeute verbleibt damit vermutlich unter 50 % und kommt den für NMC erzielten Ergebnissen nicht nahe. Die evtl. trotzdem größere Ausbeute als die 22,4 % ohne  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  könnte dadurch verursacht werden, dass  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  den pH-Wert noch weiter erhöht und dadurch  $\text{Al}(\text{OH})_3$  zu  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  reagiert, was die Entstehung von  $\text{LiAlO}_2$  verringern würde. Im XRD wird im unlöslichen Teil eine deutlich höhere relative Intensität von  $\text{Al}(\text{OH})_3$  im Vergleich zu Abbildung 32 beobachtet.

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

Ein weiterer Ansatz ist die Auslaugung mit Säuren, die eine Reaktion mit dem Lithiumaluminat ermöglichen. Für Salzsäure ergibt sich folgende mögliche Reaktion:



Dafür wurde das gemahlene Pulver einer LFP-3Al Mischung mit verdünnter Salzsäure (3,5 eq) 1 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend filtriert. Während nach dem Trocknen des löslichen Teils unter Vakuum bei 120 °C das Diffraktogramm in Abbildung 36 lediglich Reflexe für LiCl aufweist, würde sich nach der Masse eine Lithiumausbeute von 219 % ergeben, was unrealistisch ist. Es wird daher gefolgert, dass amorphe Komponenten für das zusätzliche Gewicht verantwortlich sind. Das ebenfalls lösliche  $\text{AlCl}_3$  reagiert beim Trocknen an Luft ab 90 °C folgendermaßen (93):



**Abbildung 36:** Röntgendiffraktogramme der Produkte nach der Auslaugung mit Salzsäure und Aufreinigung durch wässrige Auslaugung einer Mischung aus LFP und Al mit Molverhältnis 1:3 gemahlen für 3 h. Die löslichen Fraktionen wurden aufgrund der hygroskopischen Eigenschaften von LiCl unter Vakuum getrocknet und unter Argon gemessen.



Das zusätzliche Gewicht wird also vermutlich durch amorphes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  verursacht. Da  $\text{Al}_2\text{O}_3$  unlöslich ist, kann es durch erneutes Auslaugen in Wasser vom  $\text{LiCl}$  getrennt werden. Der unlösliche Teil nach der zweiten Auslaugung zeigt im XRD nur einen amorphen Untergrund, der lösliche Teil enthält dagegen  $\text{LiCl}$  und  $\text{LiCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$  sowie leichte Verunreinigungen an  $\text{AlC}_x\text{O}_y\text{H}_z$ . Es ergibt sich nun eine Lithiumrückgewinnung der Chloridmischung von etwa 48 % was zeigt, dass tatsächlich eine größere Menge an Aluminium des  $\text{LiAlO}_2$  bzw.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gelöst wurde. Diese Ausbeute deutet darauf hin, dass durch die Salzsäure unlösliche lithiumhaltige Komponenten tatsächlich besser ausgelaugt werden können, jedoch verbleibt dennoch mehr als die Hälfte des Lithiums im unlöslichen Teil. Eine weitere Erhöhung der Säurekonzentration könnte eventuell noch mehr Lithium in Lösung bringen, sorgt aber auch für stärkere Lösung des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

In ähnlicher Weise kann auch die Auslaugung in verdünnter Oxalsäure genutzt werden. Gebildetes Lithiumoxalat kann dabei vom unlöslichen Aluminiumoxalat abgetrennt werden. Wie in Kapitel 4.1.3 bereits erwähnt, kann überschüssige Oxalsäure durch Erhitzen zersetzt werden und Lithiumoxalat wird in das Carbonat umgewandelt. Nach Rühren des 1. Unlöslichen Teils aus Abbildung 5 mit 10 eq Oxalsäure für 1 h bei RT wurde der lösliche Teil abgetrennt und getrocknet. Anschließend wurde für 3 h auf 500 °C erhitzt. Im XRD ist auch nach erneutem Auslaugen in Wasser nur ein amorpher Untergrund zu sehen. Auch die geringe Produktmasse von 8 mg lässt darauf hindeuten, dass Oxalsäure hier keine zusätzliche Lithiumauslaugung ermöglicht.

Ähnlich der Verwendung von Oxalsäure werden durch Phosphorsäure keine zusätzlichen Elemente in die Produktmischung nach dem Mahlen eingeführt. Darüber hinaus enthält das aufgereinigte  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  auch immer geringe Anteile an  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ . Mit der Verwendung von Phosphorsäure kann durch die Umwandlung von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  in  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  ein einheitliches Produkt erzielt werden. Das gemahlene Pulver einer LFP-3Al Mischung wurde wässrig ausgelaugt und anschließend der 1. unlöslichen Teil aus Abbildung 5 mit 15 eq Phosphorsäure 1 h bei RT gerührt. Nach erneutem Filtrieren wurden die Lösungen vereinigt, eingeeengt und getrocknet. Im XRD kann ausschließlich  $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$

detektiert werden und es wird beobachtet, dass ein Großteil des 1. unlöslichen Teils gelöst wurde. Eine effektive Lithiumauslaugung wird bei diesem Ansatz also vor allem durch die Lösung eines Großteils an Aluminium verhindert.

Verschiedene Ansätze der chemischen Umwandlung der unlöslichen Lithiumverbindungen (vermutlich hauptsächlich  $\text{LiAlO}_2$ ) zeigen, dass die Lithiumrückgewinnung zwar leicht erhöht werden kann, jedoch für keinen Ansatz eine effektive Auslaugung vergleichbar mit den Ergebnissen für NMC erzielt werden kann. Da beim Mahlen von LFP mit Al dreimal mehr Al im Vergleich zum Mahlen von NMC gebraucht wird und als Produkte mehr  $\text{LiAlO}_2$  relativ zu  $\text{Li}_2\text{O}$  und ein größerer Anteil an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  entstehen, gestaltet sich die anschließende Trennung des Li vom Al komplizierter. Es wird geschlussfolgert, dass durch die mechanochemische Reduktion von LFP mit Al keine effiziente Recyclingmethode entwickelt werden kann, da man lediglich von einer stabilen lithiumhaltigen Struktur zu einer anderen gelangt.

### 4.4 Lithiumrecycling aus Lithiumeisenphosphat mit Calcium als Reduktionsmittel

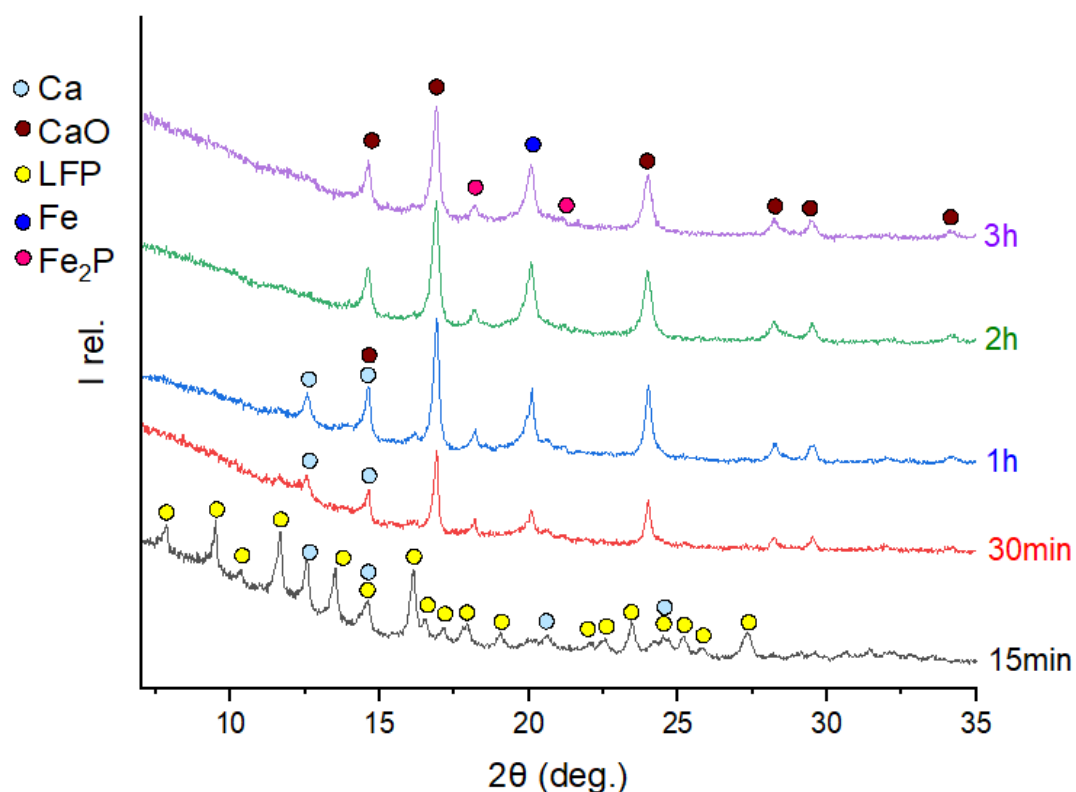
Der Inhalt dieses Kapitel wurde (sofern nicht anders angegeben) im Rahmen der Masterarbeit von Triantafillia Malliaridou erarbeitet, die ich mit Freude betreut habe.

#### 4.4.1 Einfluss der Mahlzeiten und des Lithiumeisenphosphat zu Calcium Verhältnisses auf das reaktive Kugelmahlen

Zunächst wurde das reaktive Kugelmahlen untersucht, um geeignete Parameter für die anschließende wässrige Auslaugung zu bestimmen. Ähnlich zu LFP gemahlen mit Aluminium wurden für Calcium verschiedene Mahlzeiten und Molverhältnisse analysiert. In Abbildung 37 sind Messungen nach verschiedenen Mahlzeiten für das Molverhältnis 1:3 von LFP zu Ca dargestellt. Dabei zeigt sich, dass ähnliche Reaktionsprodukte erhalten werden und die Reaktion den gleichen Mechanismus wie bei LFP-Al verfolgt. Als Reaktionsprodukte werden  $\text{CaO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{P}$  und metallisches Eisen im XRD beobachtet. Ein Molverhältnis von 1:1 ist unzureichend für die vollständige

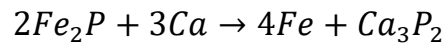
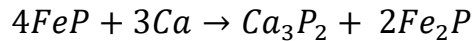
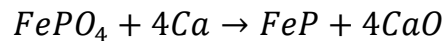
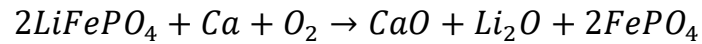
#### 4. Ergebnisse und Diskussion

Umwandlung von LFP, da Reflexe für LFP auch nach 3 h Mahlen detektiert werden können, während nach 2 h alle Ca-Reflexe XRD-amorph werden. Bei LFP-2Ca nehmen die relativen Intensitäten an  $\text{Fe}_2\text{P}$  und Fe zwischen 1 h und 2 h noch weiter zu, während die Ca-Reflexe bereits XRD-amorph werden. Bei LFP-3Ca nehmen die Intensitäten an  $\text{Fe}_2\text{P}$  und Fe hingegen zwischen 30 min und 1 h noch weiter zu, wobei Ca hier noch nicht verbraucht wurde. Beim Mahlen von 2LFP-9Ca (Experiment außerhalb der Masterarbeit selbst durchgeführt) können auch nach 5 h Mahlen noch Ca-Reflexe detektiert werden. Folglich wird das molare Verhältnis LFP-3Ca als optimal für die Reaktion angesehen. Die Reaktion ist hier nach 1 h Mahlen beendet, für die wässrige Auslaugung wurden aber zur Sicherstellung der vollständigen Umwandlung 3 h Mahlzeit gewählt.



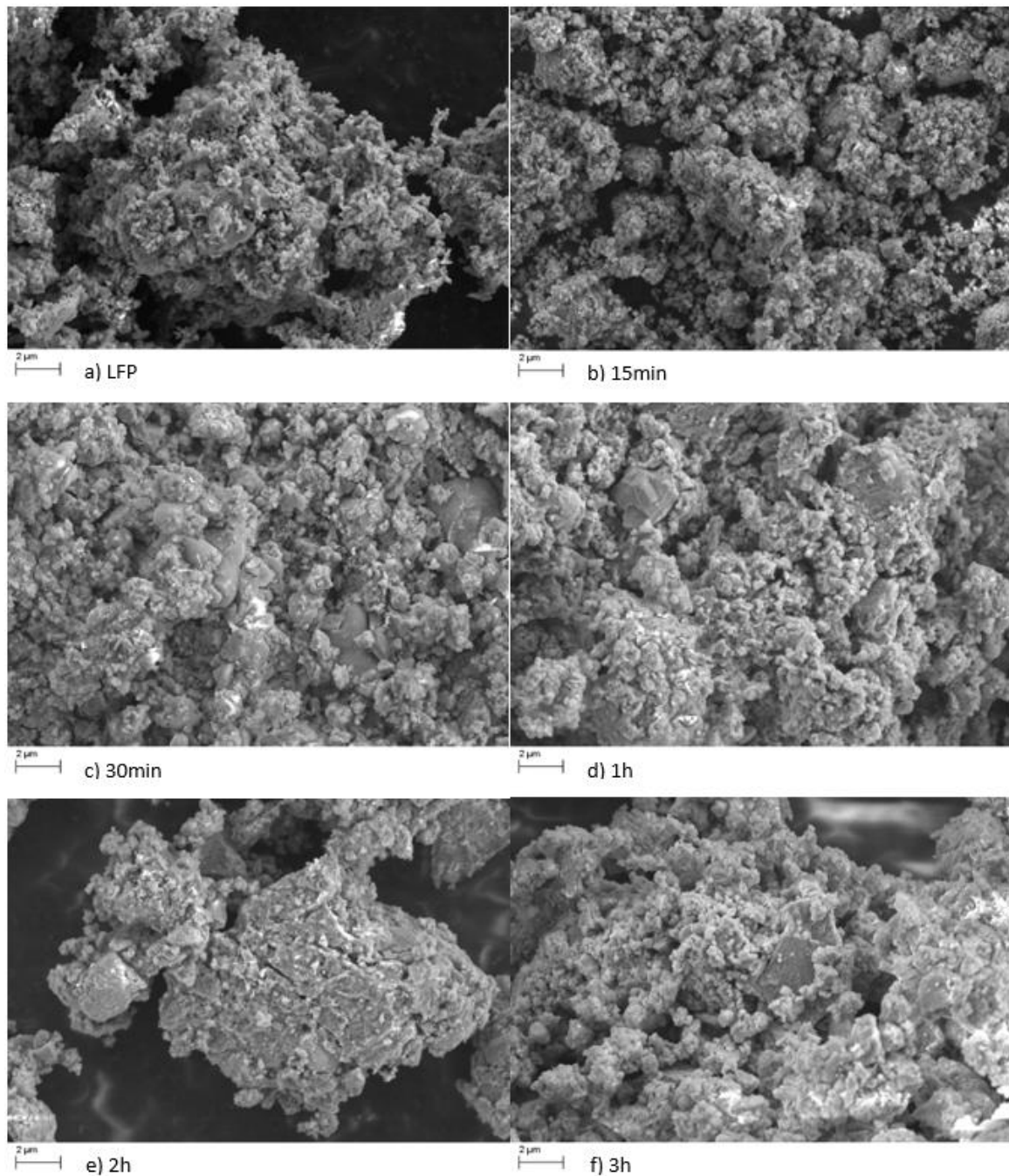
**Abbildung 37:** Röntgendiffraktogramme einer Mischung aus LFP und Ca mit Molverhältnis 1:3 und B/S 10:1 gemessen nach verschiedenen Mahlzeiten. 1-2 h sind zur Vollendung der mechanochemischen Reaktion notwendig (Abbildung entworfen von Triantafillia, angepasst aus der Masterarbeit).

In Analogie zu den Experimenten für Al wird folgender Reaktionsmechanismus vorgeschlagen:



Zur tiefergehenden Analyse des reaktiven Mahlens mit Calcium wurden Rasterelektronenmikroskopie-Bilder der verschiedenen Mahlzeiten einer Mischung aus LFP und Ca mit Molverhältnis 1:3 aufgenommen. In Übereinstimmung mit den Diffraktogrammen ist in Abbildung 38 zwischen 15 und 30 min Mahlen eine deutliche Veränderung der Mikrostruktur zu erkennen. Zwischen 30 min und 3 h kann jedoch keine größere Makrostrukturveränderung mehr wahrgenommen werden. Auch im XRD sind für diesen Zeitraum keine größeren Veränderungen mehr zu sehen und die Reaktionsprodukte werden bereits gebildet. In den Bildern für reines LFP und nach 15 min Mahlen sind viele kleine runde Partikel auf der Oberfläche der Teilchen zu erkennen. Ab 30 min Mahlen können dagegen einige glatte Oberflächen beobachtet werden, welche auf die Bildung des CaO hindeuten könnten.

Auch EDX-REM-Messungen dieser Proben für verschiedene Mahlzeiten wurden durchgeführt. Die EDX-REM-Bilder nach 15 min Mahlen in Abbildung 39 zeigen, dass sich Ca von Fe, P und O unterscheidet, während für Fe, P und O untereinander vergleichbare Verteilungen beobachtet werden können. Dies zeigt im Einklang mit den XRD-Ergebnissen, dass LFP und Ca noch nicht zur Reaktion gekommen sind. Die atomaren Anteile dieser Probe ergeben sogar einen kleineren Anteil an Ca im Vergleich zu Fe und P. Das kann dadurch erklärt werden, dass durch die Messung der Oberfläche der noch nicht zerkleinerten Ca-Granulat Stücke der Anteil an Ca kleiner erscheint.



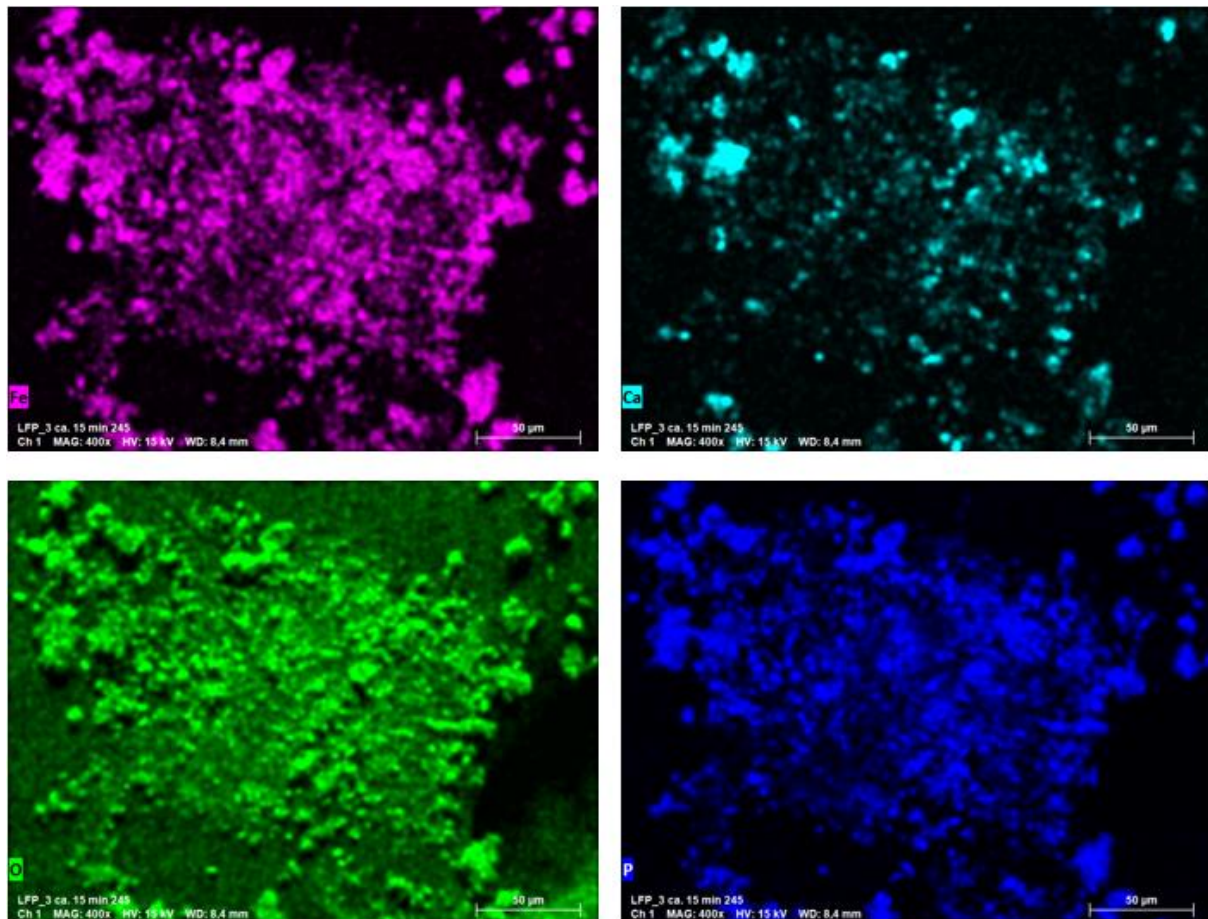
**Abbildung 38:** REM-Bilder mit 5,00 x Vergrößerung und 2 µm Skala einer Mischung aus LFP und Ca mit Molverhältnis 1:3 und B/S 10:1 gemessen nach verschiedenen Mahlzeiten (Messungen durchgeführt von Udo Geckle, angepasst aus Triantafillia's Masterarbeit).

Nach 30 min Mahlen in Abbildung 40 wird für Calcium hingegen ein ähnliches Bild wie für Sauerstoff aber auch Phosphor beobachtet. Eisen unterscheidet sich dagegen im Vergleich zu Ca, P und O. Dies deutet auf die Reaktionsprodukte hin, die auch im XRD detektiert werden können. Die Übereinstimmung der Ca- und O-Bilder weisen auf die Bildung von CaO hin, während für Eisen andere Verbindungen entstehen, nämlich



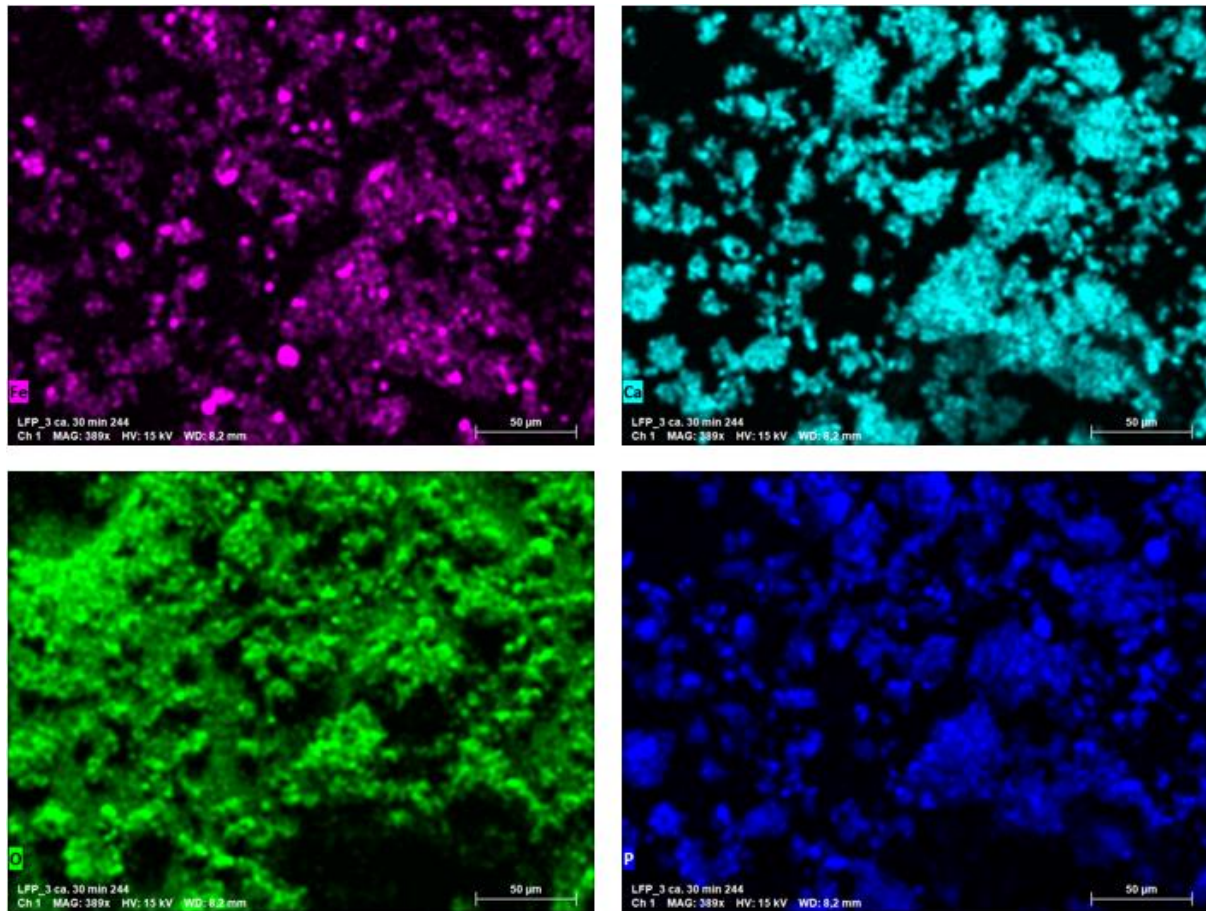
#### 4. Ergebnisse und Diskussion

metallisches Eisen und  $\text{Fe}_2\text{P}$ . Beim Vergleich der Bilder von Fe und P zeigt sich, dass neben einer Übereinstimmung beim Eisen auch einige zusätzliche intensive Stellen beobachtet werden können. Dies könnte auf die Entstehung des metallischen Eisens hindeuten.



**Abbildung 39:** EDX-REM-Messungen einer Mischung aus LFP und Ca mit Molverhältnis 1:3 und B/S 10:1 gemessen nach 15 min Mahlen. Farbgebung: Fe pink, Ca türkis, O grün, P blau. Das Ca-Bild unterscheidet sich von den anderen, was darauf hindeutet, dass LFP und Ca noch nicht reagiert haben (Messungen durchgeführt von Udo Geckle, übernommen aus Triantafillia's Masterarbeit).

Die atomaren Anteile nach 30 min Mahlen ergeben für Ca einen etwa dreimal so großen Anteil wie für P, der Anteil von Fe ist dagegen etwa halb so groß wie der von P und etwa gleich groß wie der für Ca nach 15 min Mahlen. Der erhöhte Ca-Anteil deutet darauf hin, dass Ca nun vollständig zerkleinert wurde. Der verringerte Anteil an Eisen könnte durch die Bildung von kleinen Domänen metallischen Eisens verursacht werden.



**Abbildung 40:** EDX-REM-Messungen einer Mischung aus LFP und Ca mit Molverhältnis 1:3 und B/S 10:1 gemessen nach 30 min Mahlen. Farbgebung: Fe pink, Ca türkis, O grün, P blau. Das Fe-Bild unterscheidet sich von den anderen, was auf die neu gebildeten Eisen-Produkte nach der Reaktion hindeutet (Messungen durchgeführt von Udo Geckle, übernommen aus Triantafillia's Masterarbeit).

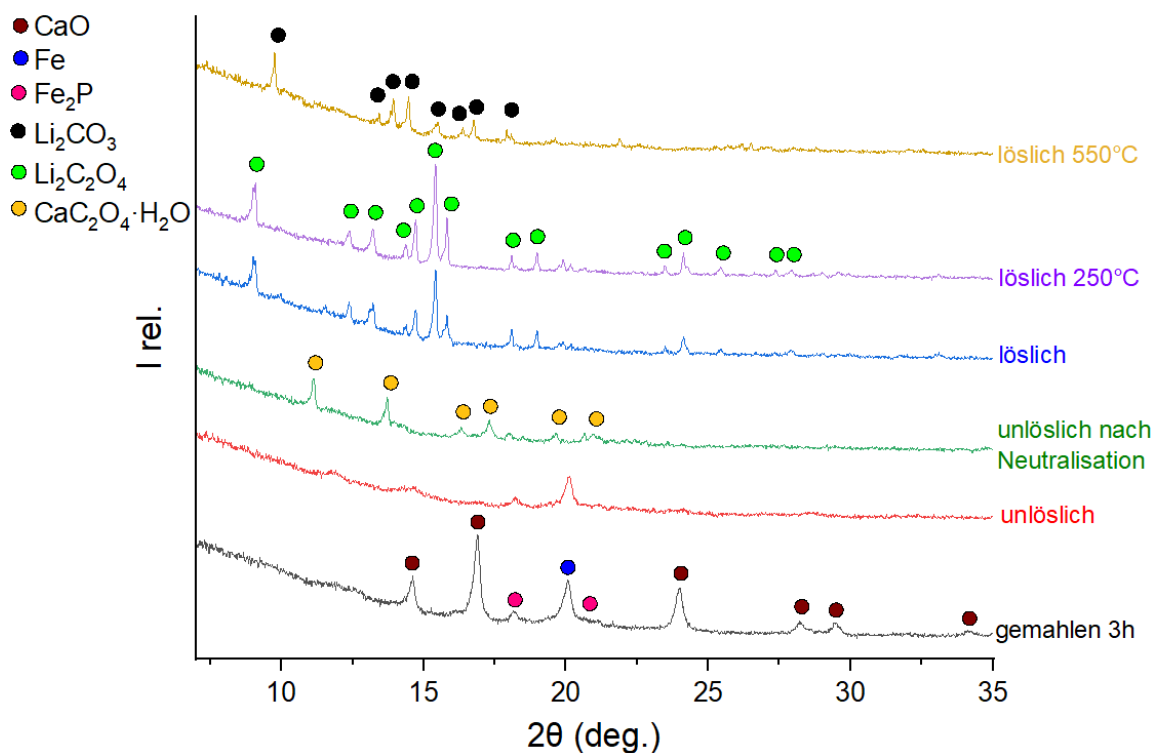
### 4.4.2 Wässriges Auslaugen von Lithiumeisenphosphat gemahlen mit Calcium

Zum Vergleich mit dem LFP-Al System wurde zunächst der in Abbildung 5 beschriebene Prozess für ein 2:9 Molverhältnis von LFP und Ca getestet (Experiment außerhalb der Masterarbeit durchgeführt). Der lösliche Teil enthält dabei zunächst viel  $\text{Ca(OH)}_2$ , welches durch die Behandlung bei 350 °C teilweise in  $\text{CaCO}_3$  umgewandelt werden kann.  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  wird mit einer Ausbeute von 46,6 % und leichter Verunreinigung an  $\text{CaCO}_3$  erhalten. Im Vergleich zu der höchsten Ausbeute bei LFP-5Al von 28,8 % kann durch die Nutzung von Ca ähnlich wie bei den Ergebnissen für NMC eine höhere

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

Lithiumrückgewinnung erzielt werden. Das Produkt der 2LFP-9Ca Auslaugung weist außerdem auch eine höhere Kristallinität im Vergleich zu den LFP-Al Produkten auf.

Wie auch für NMC in Abbildung 18 beschrieben, wurde für LFP die Aufreinigung mittels Oxalsäure getestet. Nach wässriger Auslaugung einer Mischung aus LFP und Ca mit Molverhältnis 1:3 gemahlen für 3 h, wurde der lösliche Teil mit 28 ml einer 9 M Oxalsäurelösung neutralisiert und das ausgefallene Calciumoxalat abfiltriert. Die getrocknete Lösung wurde auf 550 °C für 2 h erhitzt, wodurch das Lithiumoxalat zum Carbonat zerfällt. Die XRD-Analyse in Abbildung 41 zeigt ein vergleichbares Ergebnis zu den bei Abbildung 19 diskutierten Diffraktogrammen für NMC.



**Abbildung 41:** Röntgendiffraktogramme der Produkte nach dem wässrigen Auslaugungsprozess und der Aufreinigung mittels Oxalsäure einer Mischung aus LFP und Ca mit Molverhältnis 1:3 gemahlen für 3 h. Ca(OH)<sub>2</sub> kann mittels Oxalsäure aus der lithiumhaltigen Lösung ausgefällt werden. Nach Erhitzen kann aufgereinigtes Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zurückgewonnen werden (angepasst aus Triantafillia's Masterarbeit).

Für LFP kann eine Rückgewinnungsrate an Lithium von 65 % erhalten werden. Die mittels ICP-OES gemessene Reinheit ist 98 %. An Verunreinigungen werden 1,28 % P und 0,0087 % Fe gemessen, der verbleibende Anteil kann C, O und H zugeschrieben



werden, da reine Ausgangsstoffe verwendet wurden. Das ausgefällte Calciumoxalat enthält nur 0,64 % des vorhandenen Lithiums, der Großteil verbleibt also im unlöslichen Teil nach der wässrigen Auslaugung. Im Vergleich zu dem in Abbildung 5 beschriebenen Prozess kann durch die Trennung mittels Oxalsäure eine um ca. 20 % höhere Ausbeute erzielt werden. Im Vergleich zum LFP-Al System ist hier außerdem die Reinheit des erhaltenen Produktes deutlich höher (98 % gegenüber 75 %).

Der gleiche Versuch der Aufreinigung mittels Oxalsäure mit einer Mischung aus LFP und Ca mit Molverhältnis 1:2 gemahlen für 3 h ergibt eine Ausbeute von lediglich 32 %. Obwohl nach dem Mahlen kein LFP im XRD mehr detektiert werden kann, zeigt dies, dass eine Mischung mit Molverhältnis 1:3 für eine effektive Auslaugung des Li erforderlich ist.

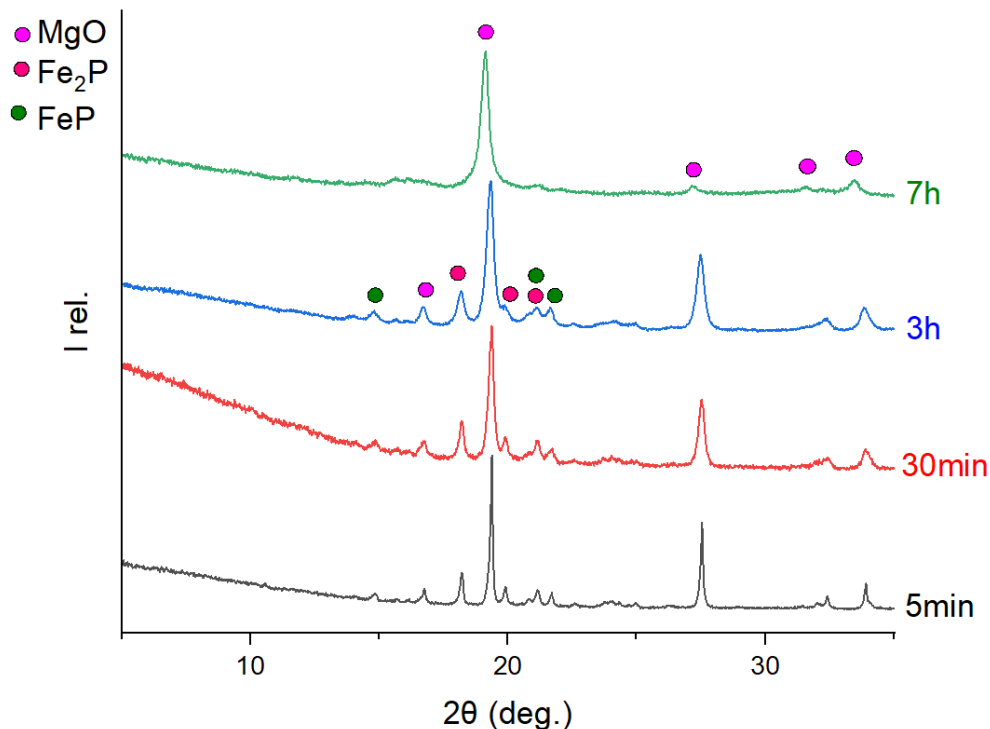
Mit den optimierten Bedingungen LFP-3Ca und Mahlen für 3 h wurde auch der in Abbildung 20 gezeigte Prozess mit Auslaugung bei 80 °C getestet, der für NMC die höchste Li-Ausbeute ergab (Experiment außerhalb der Masterarbeit durchgeführt). Wie jedoch in Abbildung 58 im Anhang zu sehen, führen diese Auslaugungsbedingungen zu einer partiellen Auflösung der Eisenverbindungen. Eisenoxalat wird im unlöslichen Teil detektiert und  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$  im aufgereinigten löslichen Teil. Etwa 35 % Li als  $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Li}_3\text{PO}_4$ -Mischung können durch den Versuch zurückgewonnen werden. Durch das gleiche Experiment mit Auslaugung bei Raumtemperatur (zweithöchste Li-Ausbeute für NMC) kann kein besseres Ergebnis erzielt werden. Auch hier liegt Li am Ende in einer Produktmischung vor mit einer Ausbeute von etwa 30 %. Die Nutzung von Säure für die Auslaugung führt also ähnlich wie bei den Experimenten mit Aluminium als Reduktionsmittel zu Nebenreaktionen.

### 4.5 Lithiumrecycling aus Lithiumeisenphosphat mit Magnesium als Reduktionsmittel

Auch der Inhalt dieses Kapitel wurde (sofern nicht anders angegeben) im Rahmen der Masterarbeit von Triantafillia Malliaridou erarbeitet.

### 4.5.1 Einfluss der Mahlzeiten und des Lithiumeisenphosphat zu Magnesium Verhältnisses auf das reaktive Kugelmahlen

Neben Aluminium und Calcium kann, wie auch bei NMC, Magnesium als weiteres Reduktionsmittel eingesetzt werden. Auch hier wurden zunächst die Parameter des reaktiven Kugelmahlens untersucht. Wie aus Abbildung 42 ersichtlich startet die Reaktion bei Mg bereits nach weniger als 5 min, während bei Al die Reaktion nach 30 min und bei Ca die Reaktion nach 15 min startet. Diese beschleunigte Reaktionskinetik wird vermutlich dadurch erzeugt, dass Mg hier als Pulver verwendet wurde und nicht erst zerkleinert werden musste.



**Abbildung 42:** Röntgendiffraktogramme einer Mischung aus LFP und Mg mit Molverhältnis 1:6 und B/S 10:1 gemessen nach verschiedenen Mahlzeiten. Weniger als 5 min sind zur Vollendung der mechanochemischen Reaktion notwendig (angepasst aus Triantafillia's Masterarbeit).

Da auch hier die gleichen Reaktionsprodukte im XRD detektiert werden können, wird ein analoger Reaktionsmechanismus wie in Kapitel 4.4.1 beschrieben vermutet. Beim Mahlen einer Mischung mit Molverhältnis 1:1 wird auch nach 7 h Mahlen noch LFP im XRD beobachtet, während Mg bereits vollständig in MgO umgewandelt ist, wie in Abbildung 59 im Anhang gezeigt. Diese Mischung erlaubt also keine vollständige

Umsetzung des LFP. Die Diffraktogramme einer Mischung von LFP und Mg mit Molverhältnis 1:3 zeigen ein vergleichbares Ergebnis wie für die 1:6 Mischung. Auch hier wird LFP nach wenigen Minuten Mahlen zu den Phosphiden umgesetzt.

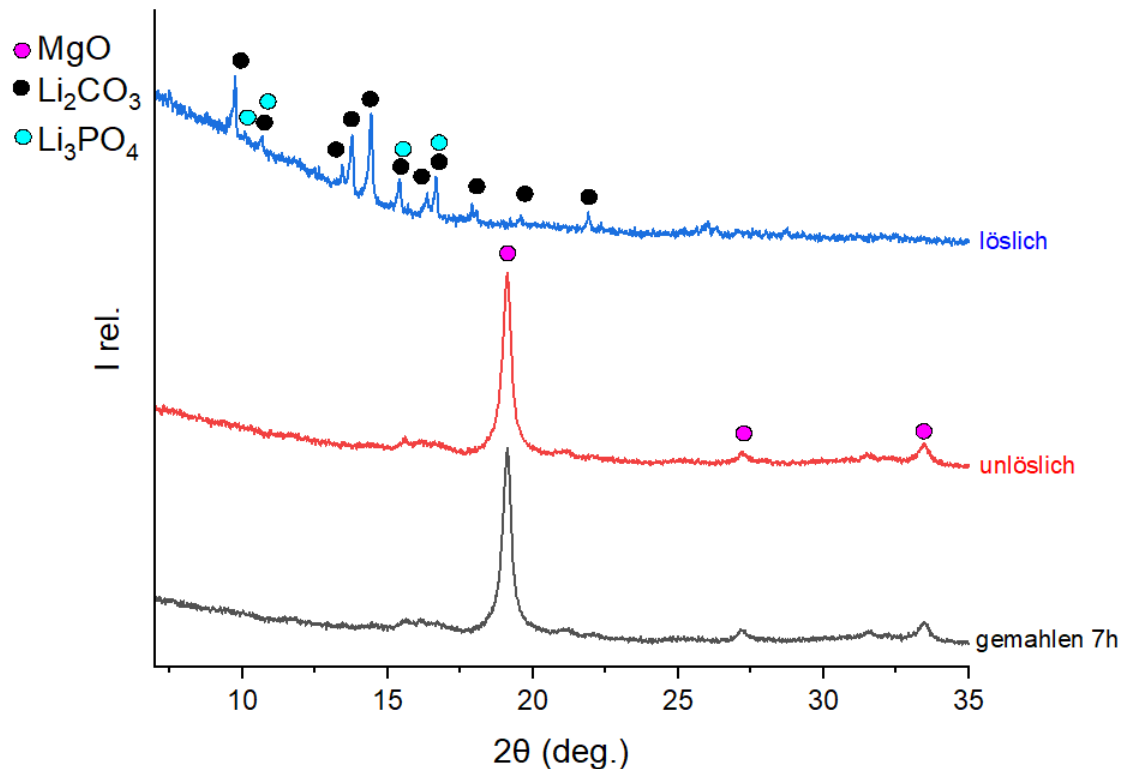
REM-Bilder der in Abbildung 42 dargestellten Proben zeigen, dass ähnlich wie für die Bilder der Calciumproben durch die Reaktion eine Veränderung der Mikrostruktur beobachtet werden kann. Die Probe nach 5 min Mahlen weist ebenfalls glatte Oberflächen auf, die auf die Bildung des MgO hindeuten könnten. Nach 5 min tritt keine größere Veränderung der Mikrostruktur auf.

Durch EDX-REM-Messungen derselben Proben können vergleichbare Schlussfolgerungen wie für die Calciumproben gezogen werden. Nach der Reaktion unterscheidet sich das Bild des Eisens von Magnesium, Phosphor und Sauerstoff, was auf die Entstehung der eisenhaltigen Produkte hindeutet. Auch hier könnten die beim Fe-Bild beobachteten intensive Stellen die Bildung metallischen Eisens andeuten.

### 4.5.2 Einfluss der Mahlparameter auf das wässrige Auslaugen

Um genaueren Aufschluss über die optimalen Mahlparameter zu bekommen, wurde der Einfluss dieser auf die Rückgewinnungsrate an Lithium untersucht. Dafür wurde vergleichbar mit NMC in Abbildung 22 eine wässrige Auslaugung des gemahlene Materials durchgeführt. Wie die Diffraktogramme in Abbildung 43 zeigen, weist der getrocknete lösliche Teil hier jedoch kein LiOH auf und wurde daher nicht mittels Oxalsäure aufgereinigt. Ähnlich wie bei LFP-3Al können neben  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  kleine Mengen an  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  im XRD detektiert werden.

Bei LFP-6Mg gemahlen für 7 h ergibt sich eine Lithium-Rückgewinnungsrate von 55 % mit einer Reinheit von 57 % als  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . An Verunreinigungen werden 0,677 wt% Mg, 3,02 wt% P, und 0,298 wt% Fe gemessen. Dies deutet darauf hin, dass aufgrund reiner Ausgangsstoffe der Großteil an Verunreinigungen zusätzlichem C, H und O zugeschrieben werden kann. Durch weitere Aufreinigung und Umkristallisation des Produktes kann dieser Anteil verringert werden.



**Abbildung 43:** Röntgendiffraktogramme der Produkte nach der wässrigen Auslaugung einer Mischung aus LFP und Mg mit Molverhältnis 1:6 gemahlen für 7 h (angepasst aus Triantafillia's Masterarbeit).

Die Auslaugung einer LFP-3Mg Mischung gemahlen für 7 h ergibt eine Lithiumausbeute von 8 % als  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  mit einer Reinheit von 33 %. Diese deutlich niedrigeren Werte zeigen, dass eine größere molare Menge an Mg für eine effektive Umwandlung des LFP notwendig ist. Für Aluminium als Reduktionsmittel wird für kleinere molare Mengen ebenfalls  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  im Produkt beobachtet, vermutlich durch die noch nicht vollständig erfolgte Umwandlung des Phosphats zu den Eisenphosphiden.

Der Einfluss der Reaktionszeiten auf die Lithiumrückgewinnung zeigt, dass für LFP-6Mg nach 5 h Mahlen die Rückgewinnung auf 53 % sinkt, bei 3 h Mahlen auf 47 % (Reinheit hier 65 %). Es zeigt sich damit ein Trend, dass mit höherer Mahlzeit die Lithiumrückgewinnung leicht erhöht werden kann (um 8 %). Als optimierte Bedingungen werden also ein Molverhältnis von 1:6 und eine Mahlzeit von 7 h vorgeschlagen. Da sich bei diesem Experiment im Gegensatz zu Aluminium als Reduktionsmittel kein  $\text{LiAlO}_2$  bilden kann, bleibt unklar durch welchen Effekt der

verbleibende Li-Anteil im unlöslichen Teil zurückgehalten wird. Eventuell verhindert eine Agglomeration der Verbindungen beim Kugelmahlen eine weitere Auslaugung. Die Auswirkungen von unterschiedlichen Temperaturen, stärkerem Waschen oder dem Zusatz von Säuren auf die Auslaugung könnte noch tiefergehend untersucht werden.

### 4.5.3 Einfluss der Passivierungsschicht und Mahlatmosphäre des Magnesiums auf das wässrige Auslaugen

Zusätzlich zu molarem Verhältnis an Reduktionsmittel und Mahlzeit wurde auch der Effekt des Mahlens unter Argon mit der Verwendung von Magnesium ohne oxidierte Passivierungsschicht untersucht. Die XRD-Analyse zeigt, dass nach 30 min Mahlen immer noch LFP und Mg Ausgangsstoffe vorliegen. Die Beobachtung, dass im Mahlbecher kein dunkles Pulver, sondern ein metallisch glänzendes Pulver zu sehen ist lässt folgern, dass das nicht oxidierte Magnesium eher an den Rändern des Mahlbechers verteilt wird, statt reagieren zu können. Die weiche Natur des Magnesiums und die erzeugte Hitze beim Mahlen könnte diesen Prozess fördern. Nach 1 h Mahlen bilden sich die gleichen Reaktionsprodukte wie in Abbildung 42 gezeigt. Die Lithium-Rückgewinnungsrate nach 5 h Mahlen beträgt 43 %, was einen um 10 % niedrigeren Wert im Vergleich zum Mg mit Passivierungsschicht gemahlen unter Luft darstellt.

Zum Vergleich wurde auch das unter Luft gelagerte Mg mit Passivierungsschicht unter Argon gemahlen. Laut XRD-Analyse startet die Reaktion hier zwischen 15 und 20 min, also früher als mit dem Mg ohne Passivierungsschicht (zwischen 30 und 60 min), aber später als mit dem Mg mit Passivierungsschicht unter Luft gemahlen (weniger als 5 min). Dieser Trend bestätigt die oben genannten Vermutungen, dass die hohe Duktilität des Mg effektives Mahlen der Reaktionsmischung einschränkt, statt durch mehr reaktive Oberfläche die Reaktion zu beschleunigen. Die Lithiumrückgewinnung beträgt beim Mg mit Passivierungsschicht unter Argon gemahlen 40 %, was dem Wert

des Mg ohne Passivierungsschicht nahekommt. Trotz der leicht beschleunigten Reaktion kann keine höhere Ausbeute erzielt werden.

Mahlen unter Argon oder die Nutzung von Mg ohne Passivierungsschicht stellen zusammenfassend also keine hilfreichen Alternativen dar, um den Prozess von LFP mit Mg weiter zu optimieren. Die Nutzung von Magnesium unter Luft erleichtert darüber hinaus die Handhabung.

Inspiziert durch Literaturstudien mit NMC wurden als weitere alternative Reduktionsmittel zum Mahlen von LFP auch Eisen und Zink getestet. (94) Nach dem Mahlen mit Eisen können jedoch immer noch geringe Mengen nicht reagiertes LFP im XRD detektiert werden und die Lithiumrückgewinnung beträgt 3 % mit 11 % Reinheit. Auch wenn LFP nach dem Mahlen mit Zink nicht mehr detektiert werden kann, ergibt die XRD- und ICP-OES-Analyse des löslichen Teils kein vorhandenes Lithiumsalz.

### 4.6 Vanadiumrecycling aus Natriumvanadiumphosphat für Natrium-Ionen-Akkumulatoren

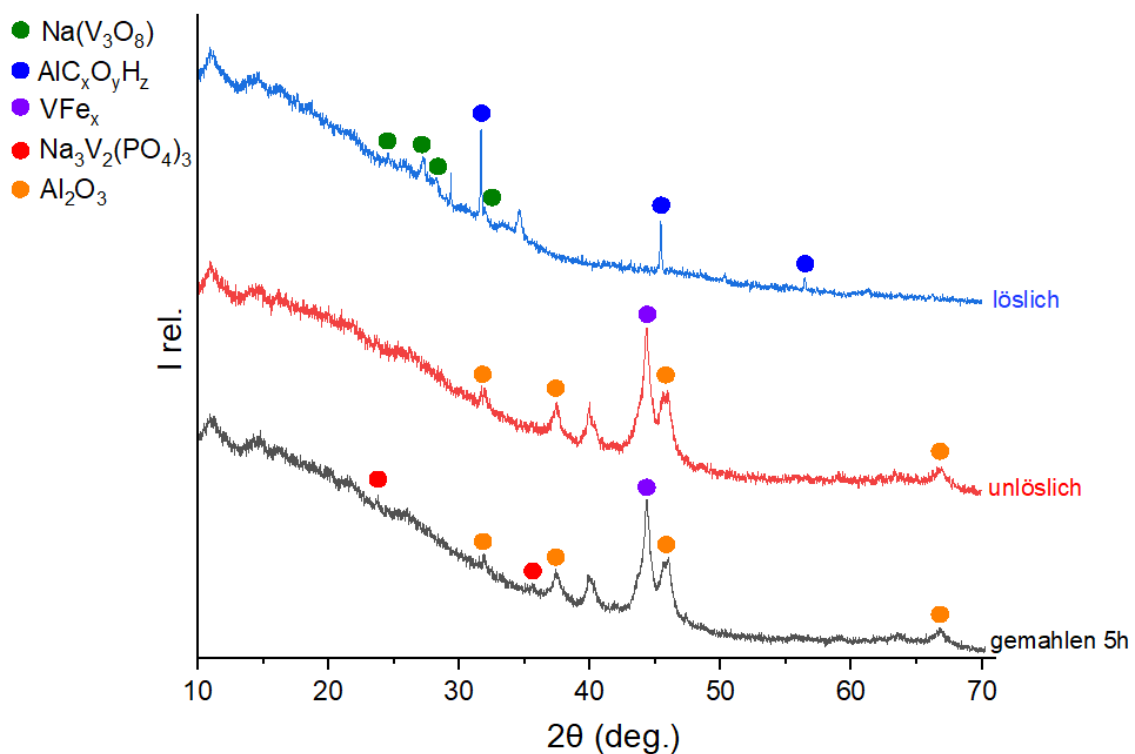
Da es sich bei Natriumvanadiumphosphat ( $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ , NVP) ähnlich wie bei LFP um ein Phosphat handelt, das als Kathodenmaterial für Natrium-Ionen-Akkumulatoren genutzt wird, wurde die grundsätzliche Anwendbarkeit des mechanochemischen Recyclingprozesses auch auf dieses Material untersucht. Der Fokus liegt hier anders als bei LFP auf der Rückgewinnung von Vanadium als wertvollstes Metall. (66)

#### 4.6.1 Mechanochemisches Recycling

Zuerst wurde das reaktive Kugelmahlen mit Aluminium als Reduktionsmittel getestet. Ein Vorteil ist, dass die thermische Reduktion von  $\text{V}_2\text{O}_5$  mittels Al oder Ca auch industriell genutzt wird, um Vanadium herzustellen. (95) (96) Eine Mischung aus NVP (mit 10,5 % Kohlenstoffbeschichtung) und Al mit Molverhältnis von 1:3 wurde mit B/S 40:1 für 2 h gemahlen. Nach dieser Mahlzeit können jedoch lediglich die Ausgangsstoffe im XRD detektiert werden. Vermutlich sorgt die Kohlenstoffbeschichtung für eine geringere Reaktionsfähigkeit. LFP ist nur mit 1,5 % Kohlenstoff beschichtet. Beim

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

Mahlen von NVP-5Al für 5 h zeigt das Diffraktogramm in Abbildung 44 hingegen Reaktionsprodukte, die auf eine Reduktion hindeuten. Der bei  $\sim 45^\circ$   $2\theta$  beobachtete Reflex zeigt Übereinstimmung mit einer Vanadium-Eisen-Legierung mit geringem Eisenanteil. Zur Vermeidung dieser Kontamination müsste ein anderes Mahlbechermaterial als Stahl gewählt werden. Da der lösliche Teil schwache Reflexe für  $\text{Na}(\text{V}_3\text{O}_8)$  aufweist, sollte weitergehend untersucht werden wie viel Vanadium hier verlorengeht. Die Trennung von Vanadium-Metall und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schlacke im hier erhaltenen unlöslichen Teil kann durch Zusatz von CaO auf  $1720^\circ\text{C}$  gesenkt werden, (96) je nach Reinheit ist eventuell zuvor eine Aufreinigung über lösliche Natriumvanadate nötig. (95) Alternativ könnte auch durch Zugabe von Salzsäure  $\text{AlCl}_3$  sublimiert werden.

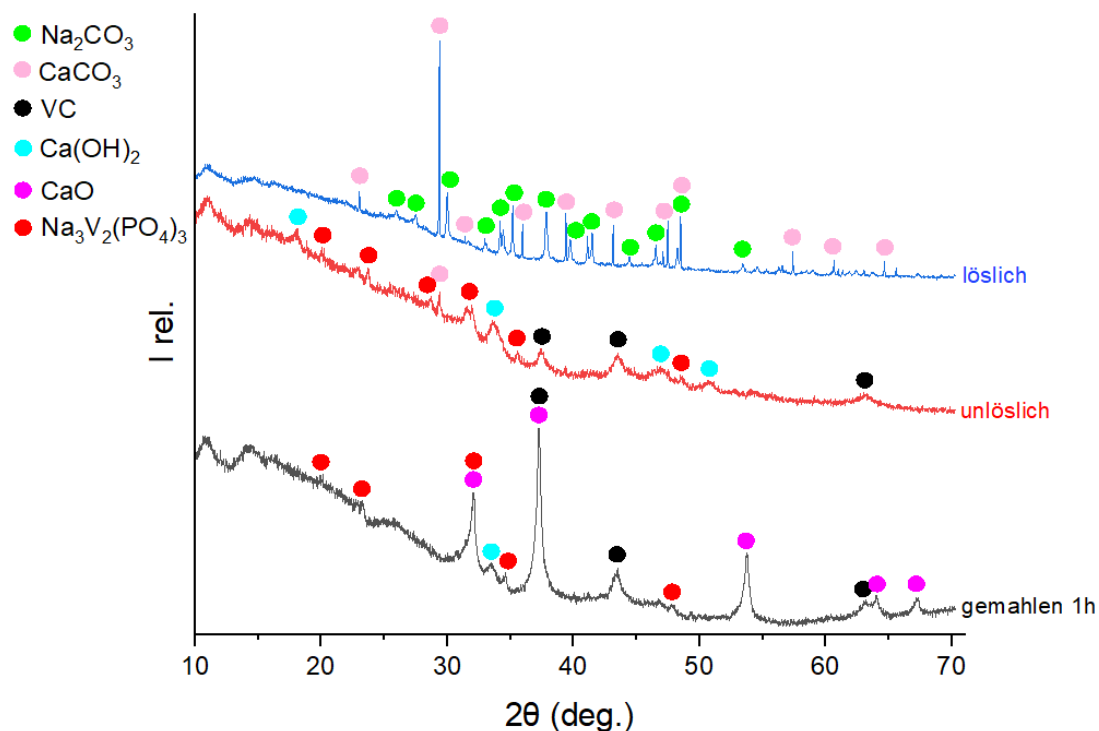


**Abbildung 44:** Röntgendiffraktogramme der Produkte nach der wässrigen Auslaugung einer Mischung aus NVP und Al mit Molverhältnis 1:5 gemahlen für 5 h mit B/S 40:1.

Ein Experiment mit Ca als Reduktionsmittel für NVP gemahlen für 1 h zeigt, dass sich Vanadiumcarbid bildet, wie im Diffraktogramm in Abbildung 45 zu sehen. Dies verdeutlicht, dass die Kohlenstoffbeschichtung auf dem NVP zur Reaktion beiträgt.

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

Daneben sind auch Reflexe für nicht reagiertes NVP zu erkennen. Da Calcium nicht mehr detektiert werden kann und daher vermutlich schon vollständig verbraucht ist, muss ein Molverhältnis mit mehr Ca eingesetzt werden, um NVP ganz umzusetzen. Der lösliche Teil zeigt  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{CaCO}_3$ , die wässrig ausgelaugt werden. Verbleibende Reste an  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und  $\text{CaCO}_3$  im unlöslichen Teil können durch noch intensiveres Waschen weitestgehend entfernt werden. Wenn NVP vollständig umgesetzt wird, würde der unlösliche Teil damit idealerweise ausschließlich Vanadiumcarbid enthalten. Durch die hohe Affinität des Vanadiums zu Kohlenstoff ist es schwierig diesen vom Vanadium zu trennen. (95) Es ist jedoch möglich das Vanadiumcarbid für die carbidothermische Reduktion von Vanadiumoxid zu nutzen, wodurch nach mehrmaligem Sintern hochreines Vanadium erhalten werden kann. Eine Alternative wäre, das NVP bei 550 °C für 4 h an Luft zu erhitzen, um die Kohlenstoffbeschichtung vor dem Kugelmahlen zu zersetzen. (66)

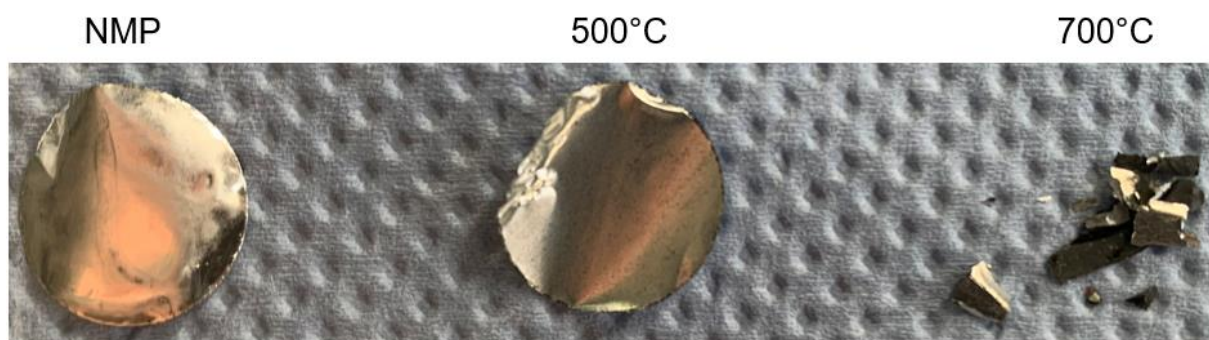


**Abbildung 45:** Röntgendiffraktogramme der Produkte nach der wässrigen Auslaugung einer Mischung aus NVP und Ca mit Molverhältnis 2:9 gemahlen für 1 h mit B/S 40:1.



### 4.6.2 Direktes Recycling

Aufgrund des niedrigen Preises von Materialien für Natrium-Ionen-Akkumulatoren wurden alternativ auch Ansätze für direktes Recycling untersucht. Dabei steht als erster Schritt die Ablösung des Kathodenmaterials von der Al-Folie des Stromkollektors im Vordergrund. Ausgestanzte Kreise von 14 mm Durchmesser wurden dafür in verschiedenen Lösungsmitteln im Ultraschallbad mit 27 kHz für 15 min bei RT behandelt. Untersucht wurden Wasser, Diethylcarbonat, N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) und Aceton. Dabei zeigt nur NMP eine Ablösung. Auf der Aluminiumfolie konnten optisch keine NVP-Spuren mehr wahrgenommen werden. Alternativ ist eine Ablösung durch thermische Behandlung möglich. Nach Erhitzen einer Probenscheibe auf 500 °C an Luft kann eine ähnliche Ablösung wie durch NMP erzielt werden. Relativ zu NMP ist die Ablösungsrate hier 98 % und es sind optisch noch leichte Rückstände an NVP zu sehen, wie in Abbildung 46 gezeigt. Nach Erhitzen auf 700 °C wird die Al-Folie brüchig, das NVP dunkler und es kann nicht mehr von der Folie getrennt werden.



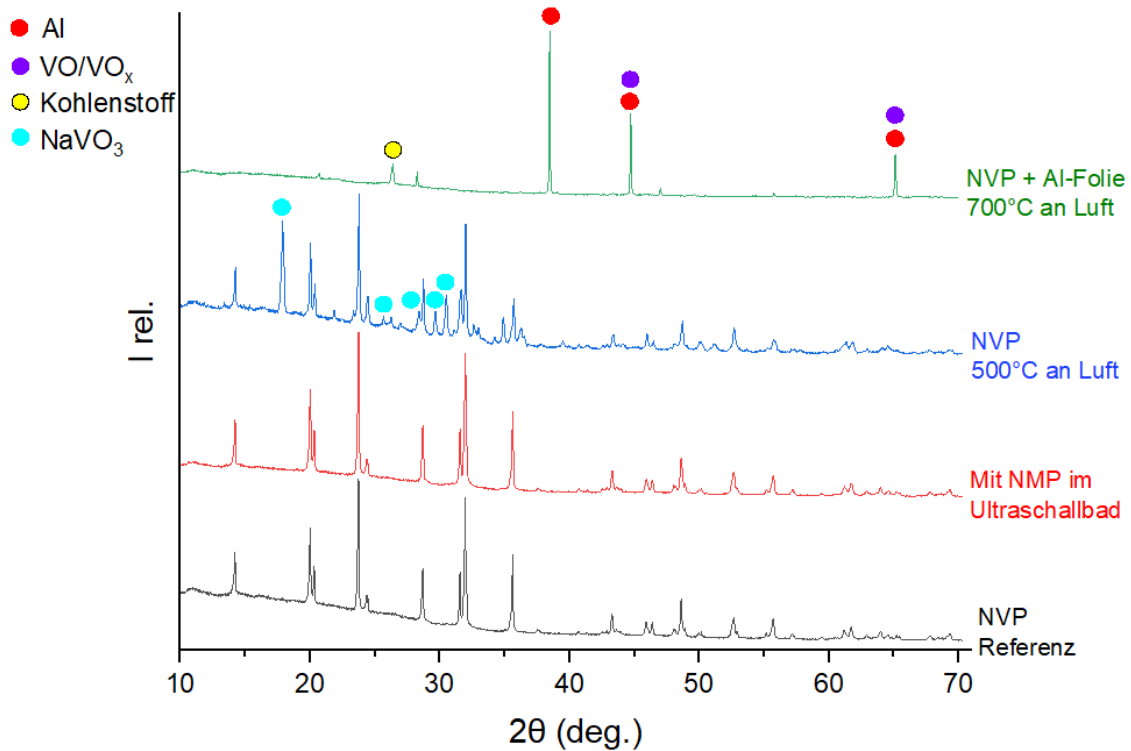
**Abbildung 46:** Aluminiumfolie mit (teilweise) abgelöstem NVP nach verschiedenen Behandlungen: Behandlung mit NMP im Ultraschallbad, Erhitzen auf 500 °C und Erhitzen auf 700 °C. Nach Erhitzen auf 700 °C konnte NVP nicht von der Al-Folie getrennt werden.

Die Diffraktogramme in Abbildung 47 zeigen, dass nach Behandlung in NMP im Ultraschallbad phasenreines NVP erhalten werden kann. Für direktes Recycling müsste nun noch mittels Rietveld-Verfeinerung geprüft werden, in wieweit die Strukturparameter erhalten geblieben sind und welche Maßnahmen zur Wiederherstellung der Struktur erforderlich sind. Im XRD nach Behandlung bei 500 °C zeigt sich, dass eine Nebenreaktion zur Bildung von  $\text{NaVO}_3$  führt. Bei 700 °C wird die

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

NVP-Struktur vollständig zersetzt und die entstandenen Reflexe deuten auf Vanadiumoxid hin. Diese Ergebnisse zeigen, dass eine niedrigere Temperatur als 500 °C gewählt werden muss, um NVP ohne Umwandlung abzulösen. Auch das Erhitzen unter anderer Atmosphäre (Stickstoff, Argon, Sauerstoff) könnte getestet werden.

Insgesamt zeigt das direkte Recycling im Vergleich zum mechanochemischen Ansatz hier vielversprechendere Ergebnisse, da sich komplexe Produktgemische aus dem Kugelmahlen ergeben. Direktes Recycling könnte für Batteriematerialien mit niedrigem Preis auch kosteneffizientes Recycling fördern, da keine Resynthese erforderlich ist.



**Abbildung 47:** Röntgendiffraktogramme der Ansätze zum direkten Recycling. Gemessen wurden reines NVP als Referenz und NVP nach verschiedenen Ansätzen zur Ablösung des Materials von der Al-Folie.

### 5. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde der in Abbildung 5 skizzierte innovative Ansatz zum mechanochemischen Recycling von Lithium aus Kathodenmaterialien angewandt. In den Abschnitten 4.1 und 4.2 wurde ein industrieller Abfall (nicht spezifikationsgerechter Produktionsausschuss an NMC622) unter Verwendung verschiedener Reduktionsmittel untersucht.

Die mechanochemische Reaktion von NMC mit Aluminium, Calcium oder Magnesium führt zur Bildung eines reduzierten Metallkomposits,  $\text{Li}_2\text{O}$  und dem Oxid des Reduktionsmittels. Im Falle von Aluminium wird außerdem die Entstehung von  $\text{LiAlO}_2$  beobachtet. Die Reaktion in der Kugelmühle kann durch die Mahlzeit, das molare Verhältnis der Reaktionsmischung, das Verhältnis von Kugeln zu Mahlgut und die Wahl des Reduktionsmittels kontrolliert werden. Mit XANES-Spektren konnte außerdem die Veränderung der Oxidationszustände in Einklang mit den XRD-Ergebnissen verfolgt werden. Eine Skalierung des Kugelmahlens von 2 g auf 35 g Reaktionsmischung wurde erfolgreich durchgeführt.

Die Umwandlung des  $\text{LiAlO}_2$  in LACHH mittels Carbonatisierung beim wässrigen Auslaugen nach Mahlen von NMC mit Al, ergibt eine höhere Lithiumrückgewinnung. Nach Optimierung des Luftaustausches und einem zweiten Prozesszyklus mit dem unlöslichen Teil, können 70,7 % Lithium zurückgewonnen werden. Bei einem alternativen Prozess mit Umwandlung des  $\text{LiAlO}_2$  in  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$  können 77,3 % Lithium mit deutlich höherer Reinheit zurückgewonnen werden.

Der optimierte Prozess der wässrigen Auslaugung mit Calcium als Reduktionsmittel für NMC ergibt eine Rückgewinnungsrate an Lithium von 96,8 %. Es wird mit 1 eq Oxalsäure relativ zum Calcium bei 100 °C ausgelaugt, wobei Ca und Li durch die Umwandlung in die Oxalate getrennt werden können. Mit Magnesium als Reduktionsmittel können 87,7 % Lithium zurückgewonnen werden. Dadurch, dass MgO unlöslich ist, wird kein zusätzlicher Trennprozess zwischen Magnesium und

Lithium benötigt. Ebenso wie bei Ca kann bei Mg durch erhöhte Auslaugungstemperatur die Lithiumausbeute erhöht werden. Die Ergebnisse des Lithiumrecyclings von NMC sind auch nochmal in Abbildung 24 und Tabelle 6 zusammengefasst.

Neben dem Recycling von Lithium wurde auch die Rückgewinnung von Ni, Mn und Co untersucht. Der unlösliche Teil aus dem Lithiumrecyclingprozess enthält diese Metalle als Metallkomposit zusammen mit dem Oxid des Reduktionsmittels und evtl. anderen Verunreinigungen. Es kann gezeigt werden, dass dieser unlösliche Teil noch über 95 % des theoretischen Ni, Mn und Co enthält. Der nächste Schritt ist die Auslaugung der d-Elemente mit Säure: Durch Rühren mit 0,25 mol/l Schwefelsäure für 18 h bei RT können 97,8 % des unlöslichen Teils aufgelöst werden. Dabei wird die Bildung der Sulfate von Ni, Mn und Co beobachtet. Bei herkömmlichen Auslaugungsmethoden werden eine bis zu 16-fach höhere Säurekonzentration und Temperaturen nahe 100 °C genutzt. (78) Die mechanochemische Behandlung des NMC erhöht hier die Reaktivität gegenüber der Auslaugung mit Säure, sodass niedrige Konzentrationen ausreichend sind.

Auch LFP wurde der mechanochemischen Recyclingmethode unterzogen. Hier wurde reines Kathodenmaterial als Modell getestet, um Nebenreaktionen auszuschließen, was ein tiefergehendes Verständnis des Reaktionsverhaltens von LFP erlaubt. Durch Untersuchung verschiedener Parameter beim Kugelmahlen mit Aluminium wie Mahlzeiten, molares Verhältnis der Reaktionsmischung, Mahlatmosphäre und Mahlgeometrie wurde der zugrundeliegende Reaktionsmechanismus aufgeklärt und mittels XRD, Mößbauerspektroskopie und XAS analysiert. Als Reaktionsprodukte werden  $\text{Li}_2\text{O}$ , AlP,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , FeP,  $\text{Fe}_2\text{P}$  und metallisches Eisen identifiziert. Durch wässrige Auslaugung kann Li als LACHH von den unlöslichen Al- und Fe-Verbindungen getrennt werden. Durch Zersetzung des LACHH bei 350 °C und eine zweite Auslaugung kann Li als  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  zurückgewonnen werden. Die Mischungen aus LFP und Al mit einem Molverhältnis von 1:1 und 1:2 ergeben jedoch eine niedrigere Ausbeute an Lithium und eine Mischung aus  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  nach wässriger Auslaugung. Die Erhöhung des

Molverhältnisses auf 1:3 ergibt eine höhere Ausbeute an phasenreinem  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , weswegen dieses Verhältnis als optimal identifiziert wird.

Jedoch können auch beim Verhältnis 1:3 lediglich 28 % Lithium zurückgewonnen werden. ICP-OES-Messungen zeigen, dass das Li fast ausschließlich im unlöslichen Teil nach der 1. Auslaugung verloren geht. Durch Intensivierung der mechanochemischen Reaktion kann kein zusätzliches Lithium in Lösung gebracht werden. Auch verschiedene Ansätze der chemischen Umwandlung des unlöslichen  $\text{LiAlO}_2$  zeigen kaum eine Erhöhung der Ausbeute. Da für LFP dreimal mehr Al im Vergleich zum Mahlen von NMC gebraucht wird, entsteht mehr  $\text{LiAlO}_2$  relativ zum  $\text{Li}_2\text{O}$  und ein größerer Anteil an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Die anschließende Trennung von Li und Al gestaltet sich dadurch komplexer. Es wird geschlussfolgert, dass durch die mechanochemische Reduktion von LFP mit Al keine effiziente Recyclingmethode entwickelt werden kann, da lediglich eine stabile lithiumhaltige Struktur in eine andere umgewandelt wird.

Für das Mahlen von LFP mit Ca und Mg kann ein ähnliches Reaktionsverhalten wie für Al abgeleitet werden. Auch hier wurden verschiedene Molverhältnisse von LFP und Ca bzw. Mg und unterschiedliche Mahlzeiten untersucht. Die durch XRD ermittelten Phasenumwandlungen können durch EDX-REM-Messungen bestätigt werden. Sowohl bei Ca als auch bei Mg zeigt sich eine starke Abhängigkeit der Lithiumausbeute von dem molaren Verhältnis der Mischung. 3 eq Ca und 6 eq Mg werden für eine effektive Lithiumauslaugung benötigt. Eine leicht erhöhte Ausbeute kann bei Mg durch eine erhöhte Mahlzeit von bis zu 7 h erzielt werden. 65 % Lithium kann mit Ca und 55 % mit Mg als Reduktionsmittel zurückgewonnen werden.

Die Anwendung des mechanochemischen Recyclingansatzes zur Rückgewinnung von Vanadium aus NVP führt zur Bildung von komplexen Produktgemischen. Direktes Recycling zeichnet sich daher als eine vielversprechendere Methode ab.

Der mechanochemische Recyclingansatz beruht auf Vorarbeiten von Dolotko und wurde zunächst lediglich für reine Kathodenmaterialien getestet. (2) Für den in dieser Arbeit untersuchten Abfall an industriellem NMC-Produktionsausschuss bietet der

Recyclingansatz vielversprechende Ergebnisse. Dadurch dass Al-folie als Stromkollektor bereits in Batterieabfällen enthalten ist, ermöglicht der Einsatz von Al als Reduktionsmittel das Recycling von NMC-Abfall mit Abfall. Die chemische Umwandlung in der Kugelmühle findet bei Raumtemperatur ohne Zusatz von großen Mengen an Säuren statt und bietet damit eine umweltfreundliche, aber auch ökonomische Alternative zu aktuell eingesetzten Recyclingmethoden.

Eine künftige Hochskalierung des Recyclingansatzes vom Labormaßstab wäre von Bedeutung, um die tatsächliche Effizienz mit aktuellen Methoden vergleichen zu können. Um Ni, Mn und Co als separate Salze zurückzugewinnen, muss außerdem die selektive Fällung und anschließende Aufreinigung untersucht werden. Die Ko-Fällung verschiedener Metalle muss hierbei gering gehalten werden muss, um reine Metallsalze zu gewinnen. Hohe Rückgewinnungsraten und hohe Reinheit der d-Elemente zu erzielen, könnte daher vergleichbar zum Lithium einen größeren Forschungsaufwand nötig machen. Die Aufreinigung von Li und den d-Elementen auf Batteriereinheit sowie die Resynthese und Tests in einem neuen Akkumulator gehören zu weiteren Entwicklungsaufgaben für die hier verwendete Methode. Darüber hinaus sollte das Recycling aus Schwarzmasse aus ausgedienten Akkumulatoren untersucht werden.

Für NMC konnte der Recyclingansatz zu höherer Lithiumrückgewinnung weiterentwickelt und auch auf andere Reduktionsmittel übertragen werden. Da hier eine hohe Lithiumrückgewinnung mit einem tatsächlichen industriellen Abfall erzielt wurde, zeigt sich, dass die hier dargestellte Forschung ein hohes Potential für eine großtechnische Anwendung besitzt.

Das Recycling von Li aus LFP mit dem mechanochemischen Ansatz scheitert bisher an der niedrigen Rückgewinnungsrate. Nur durch die Verwendung von viel Reduktionsmittel und teurerem Ca kann eine höhere Ausbeute erzielt werden, was den Prozess unökonomisch macht. Direktes Recycling wird daher als Alternative vorgeschlagen.

## Literaturverzeichnis

1. **H. Baea, Y. Kim.** Technologies of lithium recycling from waste lithium ion batteries: a review. *Mater. Adv.* 2021, Bd. 2, 10, S. 3234-3250.
2. **O. Dolotko, N. Gehrke, T. Malliaridou, R. Sieweck, L. Herrmann, B. Hunzinger, M. Knapp, H. Ehrenberg.** Universal and efficient extraction of lithium for lithium-ion battery recycling using mechanochemistry. *Commun. Chem.* 2023, Bd. 6:49, S. 1-8.
3. **Y. Zhao, O. Pohl, A. I. Bhatt, G. E. Collis, P. J. Mahon, T. R  ther, A. F. Hollenkamp.** A Review on Battery Market Trends, Second-Life Reuse, and Recycling. *Sustain. Chem.* 2021, Bd. 2, S. 167-205.
4. **E. Fan, L. Li, Z. Wang, J. Lin, Y. Huang, Y. Yao, R. Chen, F. Wu.** Sustainable Recycling Technology for Li-Ion Batteries and Beyond: Challenges and Future Prospects. *Chem. Rev.* 2020, Bd. 120, S. 7020-7063.
5. **staff, BCC publishing.** Battery recycling: Global markets. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 2022, Bd. 102, 1, S. 5.
6. **A. Pra  anov  , V. Knap, D.-I. Stroe.** Literature Review, Recycling of Lithium-Ion Batteries from Electric Vehicles, Part I: Recycling Technology. *Energies.* 2022, Bd. 15, S. 1086-1114.
7. **E. Mossali, N. Picone, L. Gentilini, O. Rodríguez, J. Manuel Pérez, M. Colledani.** Lithium-ion batteries towards circular economy: A literature review of opportunities and issues of recycling treatments. *J. Environ. Manage.* 2020, Bd. 264, S. 110500-110511.
8. **M. Wang, K. Liu, J. Yu, C.-C. Zhang, Z. Zhang, Q. Tan.** Recycling spent lithium-ion batteries using a mechanochemical approach. *Circ. Econ.* 2022, Bd. 1, S. 100012-100020.

9. **F. Wu, J. Maier, Y. Yu.** Guidelines and trends for next-generation rechargeable lithium and lithium-ion batteries. *Chem. Soc. Rev.* 2020, Bd. 49, 5, S. 1569-1614.
10. **Maisch, M.** Cobalt clings on. *pv magazine.* 2022, Bd. 10.
11. **L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken, C. Genzel.** *Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker Und Chemiker.* 2. Wiesbaden : Vieweg und Teubner, 2009.
12. **W. H. Bragg, W. L. Bragg.** The reflection of X-rays by crystals. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character.* 605. London : The Royal Society, 1913, Bd. 88, S. 428-438.
13. **J. Yano, V. K. Yachandra.** X-ray absorption spectroscopy. *Photosynth. Res.* 2009, Bd. 102, S. 241-254.
14. **Zea, H.** Fundamentals and Applications of Scanning and Transmission Electron Microscopes. *Int. J. Chem. Sci.* 2018, Bd. 16, 4, S. 292-303.
15. **Rein, H.** Rasterelektronenmikroskopie. *Deutsche Apotheker-Zeitung.* 2010, Bd. 36, S. 1-11.
16. **Freude, D.** Mößbauer-Spektroskopie. *Spektroskopie.* 2007, 9.
17. **Gütlich, P.** Physikalische Methoden in der Chemie: Mößbauer-Spektroskopie I. *Chem. Unserer Zeit.* 1970, Bd. 4, S. 133-144.
18. **S. R. Khan, B. Sharma, P. A. Chawla, R. Bhatia.** Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES): a Powerful Analytical Technique for Elemental Analysis. *Food Anal. Methods.* 2022, Bd. 15, S. 666-688.
19. **M. Li, J. Lu, Z. Chen, K. Amine.** 30 Years of Lithium-Ion Batteries. *Adv. Mater.* 2018, Bd. 30, S. 1800561-1800584.
20. **N. Mohamed, N. K. Allam.** Recent advances in the design of cathode materials for Li-ion batteries. *RSC Adv.* 2020, Bd. 10, S. 21662-21685.



21. **Ding, Y.** Cathode for Thin-Film Lithium-Ion Batteries. s.l. : Intech Open, 2020, S. 1-17.
22. **Castellano, R.** How To Minimize Tesla's Cobalt Supply Chain Risk. *Seeking Alpha*. 2017.
23. **Kane, M.** EV Battery Market: LFP Chemistry Reached 31% Share In September. *Inside EVs*. 26. Dezember 2022.
24. **Lambert, F.** Tesla is already using cobalt-free LFP batteries in half of its new cars produced. *Electrek*. 22. April 2022.
25. **publishing, Staff Wood Mackenzie.** Can LFP technology retain its battery market share? *Wood Mackenzie - power markets*. 30. Juli 2020.
26. **Y. Bai, N. Muralidharan, Y. K. Sun, S. Passerini, M. S. Whittingham, I. Belharouak.** Energy and Environmental Aspects in Recycling Lithium-ion Batteries: Concept of Battery Identity Global Passport. *Mater. Today*. 2020, Bd. 41, S. 304-315.
27. **F. Forte, M. Pietrantonio, S. Pucciarmati, M. Puzone, D. Fontana.** Lithium iron phosphate batteries recycling: An assessment of current status. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 2021, Bd. 51, 19, S. 2232-2259.
28. **G. Ren, S. Xiao, M. Xie, B. Pan, J. Chen, F. Wang, X. Xia.** Recovery of valuable metals from spent lithium ion batteries by smelting reduction process based on FeO–SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> slag system. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 2017, Bd. 27, S. 450-456.
29. **O. Velázquez-Martínez, J. Valio, A. Santasalo-Aarnio, M. Reuter, R. Serna-Guerrero.** A Critical Review of Lithium-Ion Battery Recycling Processes from a Circular Economy Perspective. *Batteries*. 2019, Bd. 5, S. 68-100.
30. **T. Tawonezvi, M. Nomnqa, L. Petrik, B. J. Bladergroen.** Recovery and Recycling of Valuable Metals from Spent Lithium-Ion Batteries: A Comprehensive Review and. *Energies*. 2023, Bd. 16, S. 1365-1399.

31. **S. Simon, G. J. G. Gluth.** Unraveling the hardening mechanism during laser-induced slip casting of lithium aluminate-microsilica slurry. *Open Ceram.* 2021, Bd. 5, S. 100060-100066.
32. **T. Tawonezvi, M. Nomnqa, L. Petrik, B. J. Bladergroen.** Recovery and Recycling of Valuable Metals from Spent Lithium-Ion Batteries: A Comprehensive Review and Analysis. *Energies.* 2023, Bd. 16, S. 1365-1399.
33. **X. Liu, M. Wang, L. Deng, Y.-J. Cheng, J. Gao, Y. Xia.** Direct Regeneration of Spent Lithium Iron Phosphate via a Low-Temperature Molten Salt Process Coupled with a Reductive Environment. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2022, Bd. 61, S. 3831-3839.
34. **E. Fan, L. Li, X. Zhang, Y. Bian, Q. Xue, J. Wu, F. Wu, R. Chen.** Selective Recovery of Li and Fe from Spent Lithium-Ion Batteries by an Environmentally Friendly Mechanochemical Approach. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2018, Bd. 6, 8, S. 11029-11035.
35. **R. A. Buyanov, V. V. Molchanov, V. V. Boldyrev.** Mechanochemical activation as a tool of increasing catalytic activity. *Catal. Today.* 2009, Bd. 144, 3-4, S. 212-218.
36. **J. Guan, Y. Li, Y. Guo, R. Su, G. Gao, H. Song, H. Yuan, B. Liang, Z. Guo.** Mechanochemical Process Enhanced Cobalt and Lithium Recycling from Wasted Lithium-Ion Batteries. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2017, Bd. 5, S. 1026-1032.
37. **M.-M. Wang, C.-C. Zhang and F.-S. Zhang.** Recycling of spent lithium-ion battery with polyvinyl chloride by mechanochemical process. *Waste Manage.* 2017, Bd. 67, S. 232-239.
38. **M. Wang, Q. Tan, L. Liu, J. Li.** Selective regeneration of lithium from spent lithium-ion batteries using ionic substitution stimulated by mechanochemistry. *J. Cleaner Prod.* 2021, Bd. 279, 1, S. 123612.
39. **M. Wang, Q. Tan, Q. Huang, L. Liu, J. F. Chiang, J. Li.** Converting spent lithium cobalt oxide battery cathode materials into high-value products via a mechanochemical extraction and thermal reduction route. *J. Hazard. Mater.* 2021, Bd. 413, S. 125222.

40. **O. Dolotko, I. Z. Hlova, Y. Mudryk, S. Gupta, V. P. Balema.** Mechanochemical recovery of Co and Li from LCO cathode of lithium-ion battery. *J. Alloys Compd.* 2020, Bd. 824, S. 153876-153894.
41. **Q. Sun, X. Li, H. Zhang, D. Song, X. Shi, J. Song, C. Li, L. Zhang.** Resynthesizing LiFePO<sub>4</sub>/C materials from the recycled cathode via a green full-solid route. *J. Alloys Compd.* 2020, Bd. 818, S. 153292-153299.
42. **M.-M. Wang, C.-C. Zhang, F.-S. Zhang.** An environmental benign process for cobalt and lithium recovery from spent lithium-ion batteries by mechanochemical approach. *J. Waste Manag.* 2016, Bd. 51, S. 239-244.
43. **Y. Yang, X. Zheng, H. Cao, C. Zhao, X. Lin, P. Ning, Y. Zhang, W. Jin, Z. Sun.** A Closed-Loop Process for Selective Metal Recovery from Spent Lithium Iron Phosphate Batteries through Mechanochemical Activation. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2017, Bd. 5, 11, S. 9972-9980.
44. **K. Liu, Q. Y. Tan, L. L. Liu, J. H. Li.** Acid-free and selective extraction of lithium from spent lithium iron phosphate batteries via a mechanochemically induced isomorphic substitution. *Environ. Sci. Technol.* 2019, Bd. 53, S. 9781-9788.
45. **J. Kumar, R. R. Neiber, J. Park, R. A. Soomro, G. W. Greene, S. A. Mazari, H. Y. Seo, J. H. Lee, M. Shon, D. W. Chang, K. Y. Cho.** Recent progress in sustainable recycling of LiFePO<sub>4</sub>-type lithium-ion batteries: Strategies for highly selective lithium recovery. *Chem. Eng. J.* 2022, Bd. 431, 1, S. 133993.
46. **X. Qiu, B. Zhang, Y. Xu, J. Hu, W. Deng, G. Zou, H. Hou, Y. Yang, W. Sun, Y. Hu, X. Cao, X. Ji.,** Enabling the sustainable recycling of LiFePO<sub>4</sub> from spent lithium-ion batteries. *Green Chem.* 2022, Bd. 24, S. 2506-2515.
47. **Y. Xu, X. Qiu, B. Zhang, A. Di, W. Deng, G. Zou, H. Hou, X. Ji.** Start from the source: direct treatment of a degraded LiFePO<sub>4</sub> cathode for efficient recycling of spent lithium-ion batteries. *Green Chem.* 2022, Bd. 24, S. 7448-7457.

48. **S. Zhou, J. Du, X. Xiong, L. Liu, J. Wang, L. Fu, J. Ye, Y. Chena, Y. Wu.** Direct recovery of scrapped LiFePO<sub>4</sub> by a green and low-cost electrochemical re-lithiation method. *Green Chem.* 2022, Bd. 24, S. 6278-6286.
49. **J. Chen, L. Ye, Y. Tian, T. Fu, J. Min, D. Fu, W. Zhang, L. Zhang.** In-situ regeneration method of waste lithium iron phosphate battery positive electrode material. 2019, S. CN110581323 A.
50. **H. Jin, J. Zhang, D. Wang, Q. Jing, Y. Chen, C. Wang.** Facile and efficient recovery of lithium from spent LiFePO<sub>4</sub> batteries via air oxidation–water leaching at room temperature. *Green Chem.* 2022, Bd. 24, S. 152-162.
51. **Y. Yang, S. Song, M. Sun, W. Sun, H. Tang.** Method for recycling and regenerating waste lithium iron phosphate cathode powder for preparing battery-grade iron phosphate. 2021, S. CN113772649.
52. **D. Saju, J. Ebenezer, N. Chandran, N. Chandrasekaran.** Recycling of Lithium Iron Phosphate Cathode Materials from Spent Lithium-Ion Batteries: A Mini-Review. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2023, Bd. 62, S. 11768-11783.
53. **L. Wu, F.-S. Zhang, Z.-Y. Zhang, C.-C. Zhang.** An environmentally friendly process for selective recovery of lithium and simultaneous synthesis of LiFe<sub>5</sub>O<sub>8</sub> from spent LiFePO<sub>4</sub> battery by mechanochemical. *J. Cleaner Prod.* 2023, Bd. 396, S. 136504.
54. **Q. Zhang, E. Fan, J. Lin, S. Sun, X. Zhang, R. Chen, F. Wu, L. Li.** Acid-free mechanochemical process to enhance the selective recycling of spent LiFePO<sub>4</sub> batteries. *J. Hazard. Mater.* 2023, Bd. 443, Part A, S. 130160.
55. **Y. Eom, R. D. Alorro, J. Gamutan, A. N. Nikoloski.** Lithium Extraction from Spent Lithium-Ion Batteries (LIBs) Using Mechanochemical Process: A Comprehensive Review. *Resources Recycling.* Bd. 32, 5, S. 3-17.
56. **Y. Zhao, Y. Kang, J. Wozny, J. Lu, H. Du, C. Li, T. Li, F. Kang, N. Tavajohi, B. Li.** Recycling of sodium-ion batteries. *Nat. Rev. Mater.* 2023, Bd. 8, S. 623-634.

57. **M.-C. Lin, M. Gong, B. Lu, Y. Wu.** An ultrafast rechargeable aluminium-ion battery. *Nature*. 2015, Bd. 520, S. 324-328.
58. **M. E. Arroyo-de Dompablo, A. Ponrouch, P. Johansson, M. R. Palacín.** Achievements, challenges, and prospects of calcium batteries. *Chem. Rev.* 2019, Bd. 120, S. 6331-6357.
59. **C. Xu, B. Li, H. Du, F. Kang.** Energetic zinc ion chemistry: the rechargeable zinc ion battery. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, Bd. 124, S. 957-959.
60. **C. Vaalma, D. Buchholz, M. Weil, S. A. Passerini.** A cost and resource analysis of sodium-ion batteries. *Nat. Rev. Mater.* 2018, Bd. 3, S. 18013-18023.
61. **Technology, Contemporary Amperex.** releases the first generation of sodium-ion batteries. *CATL*. 2021.
62. **N. Yabuuchi, H. Yoshida, S. Komaba.** Crystal structures and electrode performance of  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> for rechargeable sodium batteries. *Electrochemistry*. 2012, Bd. 80, S. 716-719.
63. **X. Ma, H. Chen, G. Ceder.** Electrochemical Properties of Monoclinic NaMnO<sub>2</sub>. *J. Electrochem. Soc.* 2011, Bd. 158, S. A1307-A1312.
64. **H. Yoshida, N. Yabuuchi, S. Komaba.** NaFe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> as high energy and power positive electrode for Na-ion batteries. *Electrochem. Commun.* 2013, Bd. 34, S. 60-63.
65. **N. Yabuuchi, K. Kubota, M. Dahbi, S. Komaba.** Research Development on Sodium-Ion Batteries. *Chem. Rev.* 2014, Bd. 114, S. 11636-11682.
66. **A. S. Samarin, A. V. Ivanov, S. S. Fedotov.** Toward Efficient Recycling of Vanadium Phosphate-Based Sodium-Ion Batteries: A Review. *Clean Technol.* 2023, Bd. 5, S. 881-900.
67. **M. Dahbi, N. Yabuuchi, K. Kubota, K. Tokiwa, S. Komaba.** Negative electrodes for Na-ion batteries. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014, Bd. 16, S. 15007-15028.

68. **T. Liu, Y. Zhang, C. Chen, Z. Lin, S. Zhang, J. Lu.** Sustainability-inspired cell design for a fully recyclable sodium ion battery. *Nat. Commun.* 2019, Bd. 10, S. 1965-1971.
69. **L. A. Ma, A. J. Naylor, L. Nyholm, R. Younesi.** Strategies for mitigating dissolution of solid electrolyte interphases in sodium-ion batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2021, Bd. 60, S. 4855-4863.
70. **D. Geiß, O. Dolotko, S. Indris, C. Neemann, A. Bologna, T. Bergfeldt, M. Knapp, H. Ehrenberg.** Revealing the mechanism of reductive, mechanochemical Li recycling from  $\text{LiFePO}_4$ . *RSC Mechanochem.* 2024, Bd. 1, 4, S. 349-360.
71. **W.-S. Yoon, C. P. Grey, M. Balasubramanian, X.-Q. Yang, D. A. Fischer, J. McBreen.** Combined NMR and XAS Study on Local Environments and Electronic Structures of Electrochemically Li-Ion Deintercalated  $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  Electrode System. *Electrochem. Solid-State Lett.* 2004, Bd. 7, 3, S. A53-A55.
72. **J. G. Moya-Cancino, A.-P. Honkanen, A. M. J. van der Eerden, H. Schaink, L. Folkertsma, M. Ghiasi, A. Longo, F. M. F. de Groot, F. Meirer, S. Huotari, B. M. Weckhuysen.** In-situ X-Ray Absorption Near Edge Structure Spectroscopy of a Solid Catalyst using a Laboratory-Based Set-up. *Chem. Cat. Chem.* 2019, Bd. 11, S. 1039-1044.
73. **D. P. Abraham, R. D. Twisten, M. Balasubramanian, J. Kropf, D. Fischer, J. McBreen, I. Petrov, K. Amine.** Microscopy and Spectroscopy of Lithium Nickel Oxide-Based Particles Used in High Power Lithium-Ion Cells. *J. Electrochem. Soc.* 2003, Bd. 150, 11, S. A1450-A1456.
74. **S. J. Beckerman, R. B. Ford, M. T. Nemeth.** Conversion of gamma lithium aluminate to lithium aluminum carbonate hydroxide hydrate. *Powder Diffraction.* 1996, Bd. 11, 4, S. 312-317.
75. **C. A. Drewien, D. R. Tallant, M. O. Eatough.** Thermal stability and decomposition kinetics of  $\text{Li}_2\text{Al}_4\text{CO}_3(\text{OH})_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . *J. Mater. Sci.* 1996, Bd. 31, S. 4321-4325.

76. **D. Li, F. Lian, K.-C. Chou.** Decomposition mechanisms and non-isothermal kinetics of  $\text{LiHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . *Rare Met.* 2012, Bd. 31, 6, S. 615-620.
77. **J. Li, Z.-F. Ma.** Past and Present of  $\text{LiFePO}_4$ : From Fundamental Research to Industrial Applications. *Chem.* 2019, Bd. 5, S. 3-6.
78. **O. Dolotko, N. Gehrke, M. Knapp, H. Ehrenberg.** Mechanochemically induced hydrometallurgical method for recycling d-elements from Li-ion battery cathodes. *J. Alloys Compd.* 2024, Bd. 976, S. 172884-172890.
79. **F. Gu, J. Guo, X. Yao, P. A. Summers, S. D. Widijatmoko, P. Hall.** An investigation of the current status of recycling spent lithium-ion batteries from consumer electronics in China. *J. Clean. Prod.* 2017, Bd. 161, S. 765-780.
80. **L. Chen, X. Tang, Y. Zhang, L. Li, Z. Zeng, Y. Zhang.** Process for the recovery of cobalt oxalate from spent lithium-ion batteries. *Hydrometallurgy.* 2011, Bd. 108, 1-2, S. 80-86.
81. **A. S. Anderson, B. Kalska, L. Häggström, J. O. Thomas.** Lithium extraction / insertion in  $\text{LiFePO}_4$ : an X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy study. *Solid State Ion.* 2000, Bd. 130, S. 41-52.
82. **A. Yamada, S. C. Chung, K. Hinokuma.** Optimized  $\text{LiFePO}_4$  for lithium battery cathodes. *J. Electrochem. Soc.* 2001, Bd. 148, 3, S. A224-A229.
83. **M. Maccario, L. Croguennec, A. Wattiaux, E. Suard, F. Le Cras, C. Delmas.** C-containing  $\text{LiFePO}_4$  materials - Part I: Mechano-chemical synthesis and structural characterization. *Solid State Ion.* 2008, Bd. 179, S. 2020-2026.
84. **B. Hannoyer, A. A. M. Prince, M. Jean, R. S. Liu, G. X. Wang.** Mössbauer study on  $\text{LiFePO}_4$  cathode material for lithium ion batteries. *Hyperfine Interact.* 2007, Bd. 167, S. 767-772.
85. **Menil, F.** Systematic trends of the iron-57 Moessbauer isomer shifts in  $(\text{FeO}_n)$  and  $(\text{FeF}_n)$  polyhedrons. Evidence of a new correlation between the isomer shift and the

inductive effect of the competing bond T-X ( $\rightarrow$  Fe). *J. Phys. Chem. Solids*. 1985, Bd. 46, 7, S. 763-789.

86. **C. Piña, H. Arriola and N. Nava.** Mössbauer spectroscopy of iron phosphate  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_n$  pigments. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2010, Bd. 217, 1, S. 012037-012041.

87. **J. M. Millet, C. Virely, M. Forissier, E. Bussiere, J. C. Vedrine.** Mössbauer spectroscopic study of iron phosphate catalysts used in selective oxidation. *Hyperfine Interact.* 1989, Bd. 46, S. 619-628.

88. **R. Wäppling, L. Häggström, S. Rundqvist, E. Karlsson.** Mössbauer Study of Phosphides Containing Iron. *J. Solid State Chem.* 1971, Bd. 3, S. 276-292.

89. **V. V. Nemoskalenko, N. A. Tomashevskii, V. B. Chernogorenko, L. Y. Solomatina.** Mössbauer spectroscopy of iron phosphide powders. *Poroshk. Metall.* 1982, Bd. 229, 1, S. 57-61.

90. **R. E. Bailey, J. F. Duncan.** Mössbauer and Nuclear Magnetic Resonance Studies of Several Iron Phosphides. *Inorg. Chem.* 1967, Bd. 6, S. 1444-1447.

91. **A. Zolriasatein, A. Shokuhfar, F. Safari, N. Abdi.** Comparative study of SPEX and planetary milling methods for the fabrication of complex metallic alloy nanoparticles. *Micro Nano Lett.* 2018, Bd. 13, 4, S. 448-451.

92. **L. Takacs, J. S. McHenry.** Temperature of the milling balls in shaker and planetary mills. *J. Mater. Sci.* 2006, Bd. 41, 16, S. 5246-5249.

93. **M. Hartman, O. Trnka, O. Solcova.** Thermal decomposition of aluminum chloride hexahydrate. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005, Bd. 44, S. 6591-6598.

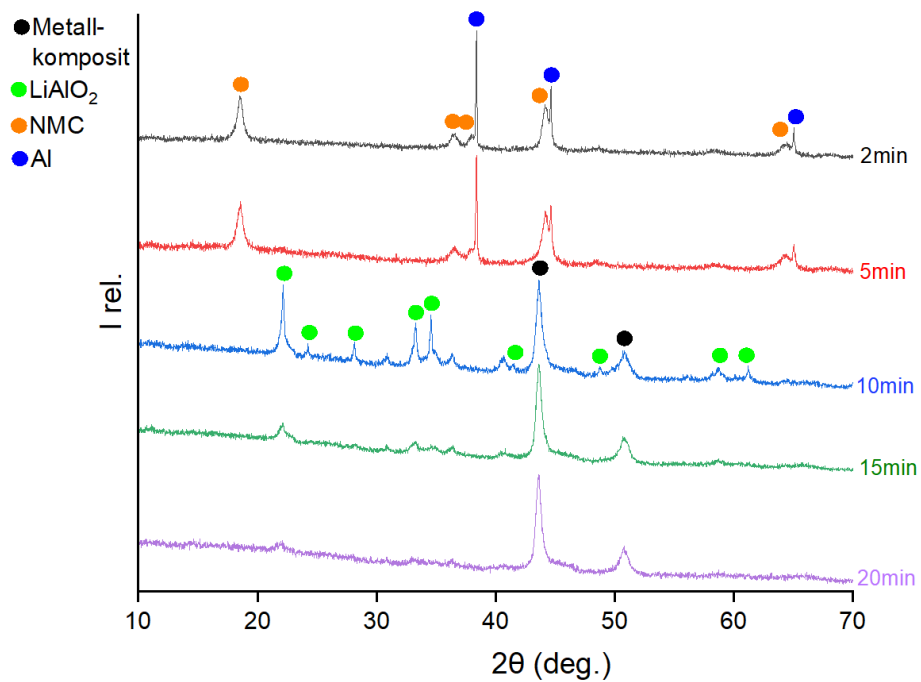
94. **J. Xie, K. Huang, Z. Nie, W. Yuan, X. Wang, Q. Song, X. Zhang, C. Zhang, J. Wang, J. C. Crittenden.** An effective process for the recovery of valuable metals from cathode material of lithium-ion batteries by mechanochemical reduction. *Resour. Conserv. Recycl.* 2021, Bd. 168, S. 105261-105272.



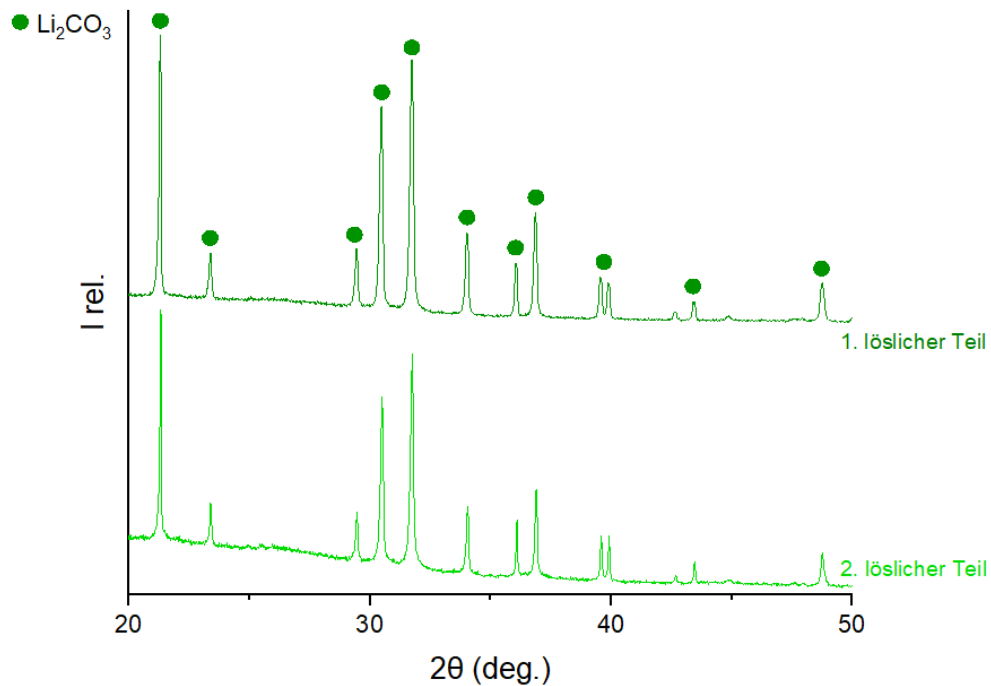
95. **G. Bauer, V. Güther, H. Hess, A. Otto, O. Roidl, H. Roller, S. Sattelberger, S. Köther-Becker, T. Beyer.** Vanadium and Vanadium Compounds. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 2017, S. 1-22.

96. **T.K. Mukherjee, C.K. Gupta.** Extraction of Vanadium from an Industrial Waste. *High Temp. Mater. Process.* 1993, Bd. 11, S. 189-206.

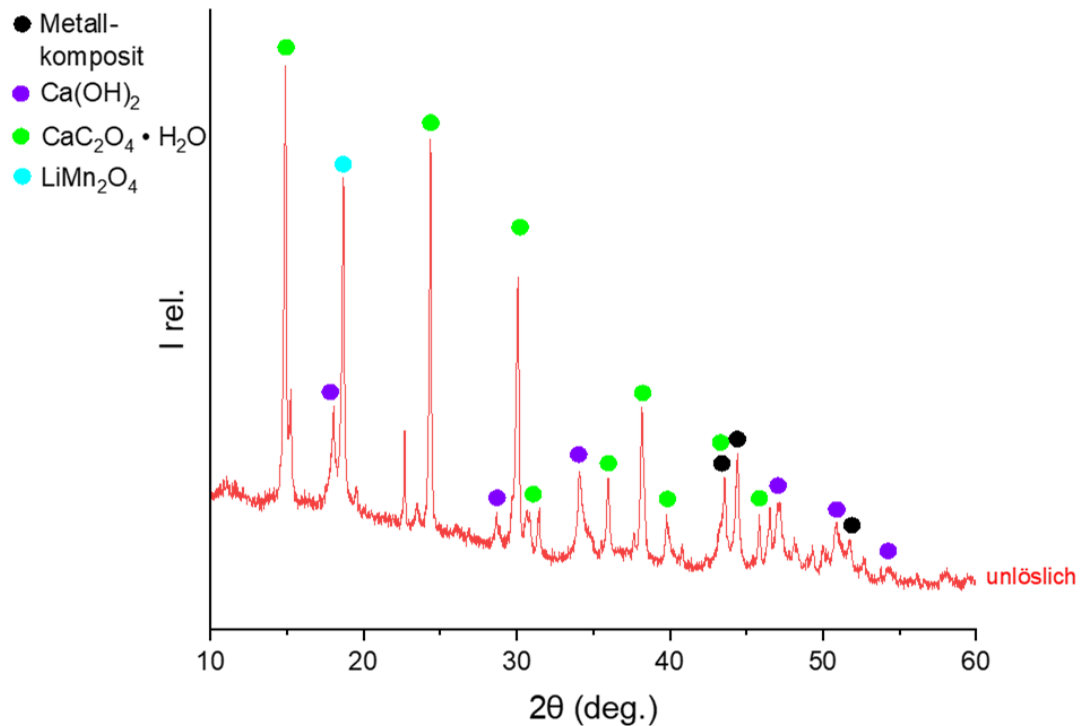
## Anhang



**Abbildung 48:** Röntgendiffraktogramme einer Mischung aus NMC (Umicore) und Al mit Molverhältnis 1:1 und B/S Verhältnis 20:1 in der Kugelmühle Pulverisette 5 gemessen nach verschiedenen Mahlzeiten. Die mechanochemische Reaktion verläuft nach dem gleichen Mechanismus wie in der kleinen Kugelmühle. Nach 15-20 min ist die Reaktion abgeschlossen.



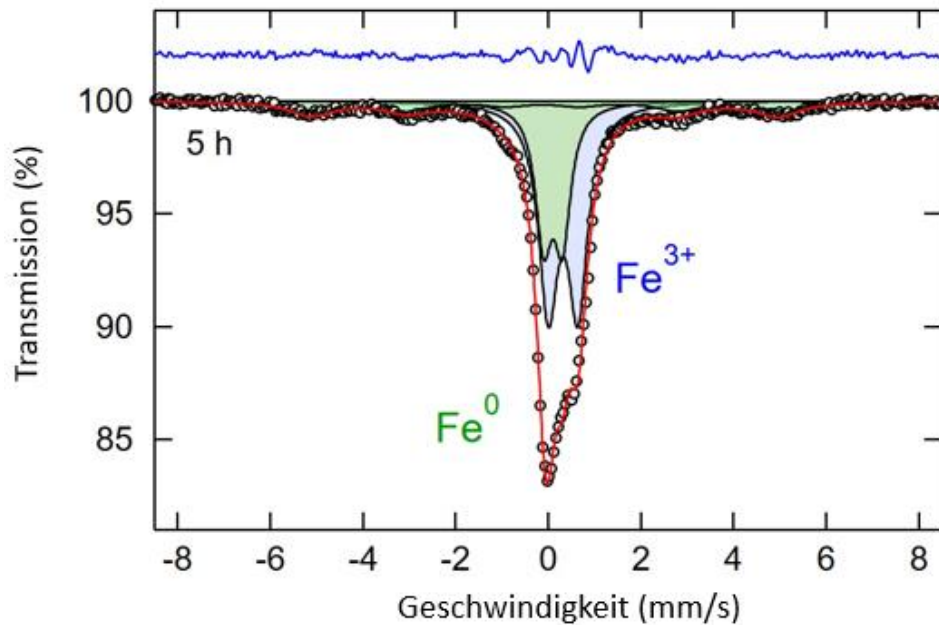
**Abbildung 49:** Röntgendiffraktogramme der löslichen Fraktionen nach der Carbonatisierung und dem wässrigen Auslaugungsprozess und einem zweiten Prozesszyklus mit dem unlöslichen Teil. Es wurde mit einem 1:1 Molverhältnis von NMC zu Al und für 3 h gemahlen.



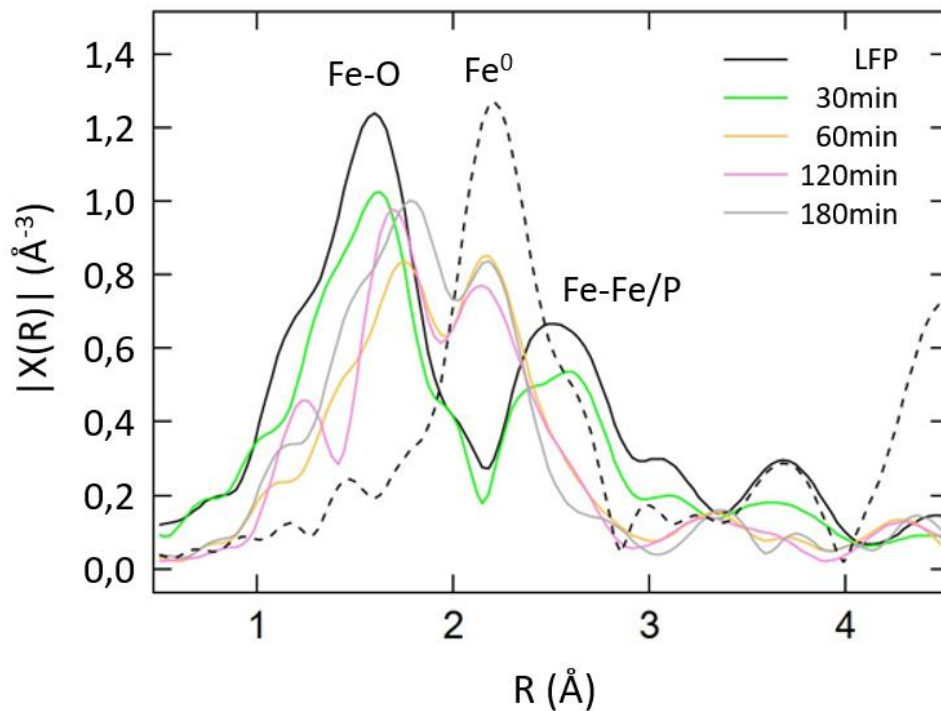
**Abbildung 50:** Röntgendiffraktogramme der Produkte nach der Oxalsäure-Auslaugung bei 100 °C und der Aufreinigung einer Mischung aus NMC und Ca mit Molverhältnis 2:3 gemahlen für 2 h. Calciumoxalat verbleibt mit dem Metallkomposit im unlöslichen Teil, während die lithiumhaltige Lösung weiter aufgereinigt wird.

**Tabelle 6:** Übersicht aller Experimente des Recyclings von NMC mit Al, Ca und Mg und deren Lithium-Rückgewinnungsraten und Reinheiten.

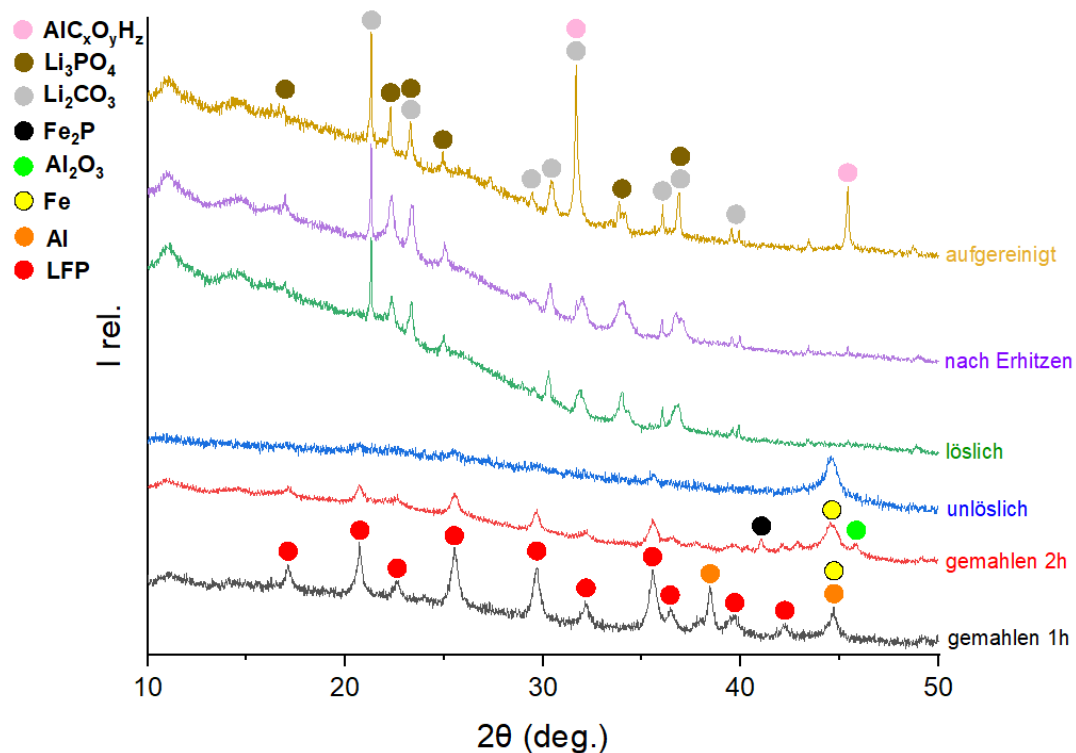
| Prozess   | Li-Rückgewinnung / %    | Reinheit / %            |
|---|-------------------------|-------------------------|
| NMC-Al wässrige Auslaugung                              | 30,8                    | -                       |
| NMC-Al Carbonatisierung                                 | 39,0                    | 81,4                    |
| NMC-3Al Carbonatisierung                                | 38,2                    | 74,5                    |
| NMC-Al Carbonatisierung verbesserter Luftaustausch      | 54,4 + 16,3 (2. Zyklus) | 73,5 + 61,2 (2. Zyklus) |
| NMC-Al Carbonatisierung BASF verbesserter Luftaustausch | 50,3                    | -                       |
| NMC-Al Katoite  | 77,3                    | 92,1                    |
| 2NMC-3Ca wässrige Auslaugung                            | 70,3                    | 92,6                    |
| 2NMC-3Ca wässrige Auslaugung 5 h gemahlen               | 59,3                    | 96,3                    |
| 2NMC-3Ca Oxalsäure-Auslaugung bei RT                    | 83,7                    | 92,1                    |
| 2NMC-3Ca Oxalsäure-Auslaugung bei 100 °C                | 96,8                    | -                       |
| NMC-3Mg wässrige Auslaugung                             | 66,5                    | 87,3                    |
| NMC-3Mg wässrige Auslaugung bei 100 °C                  | 87,7                    | -                       |



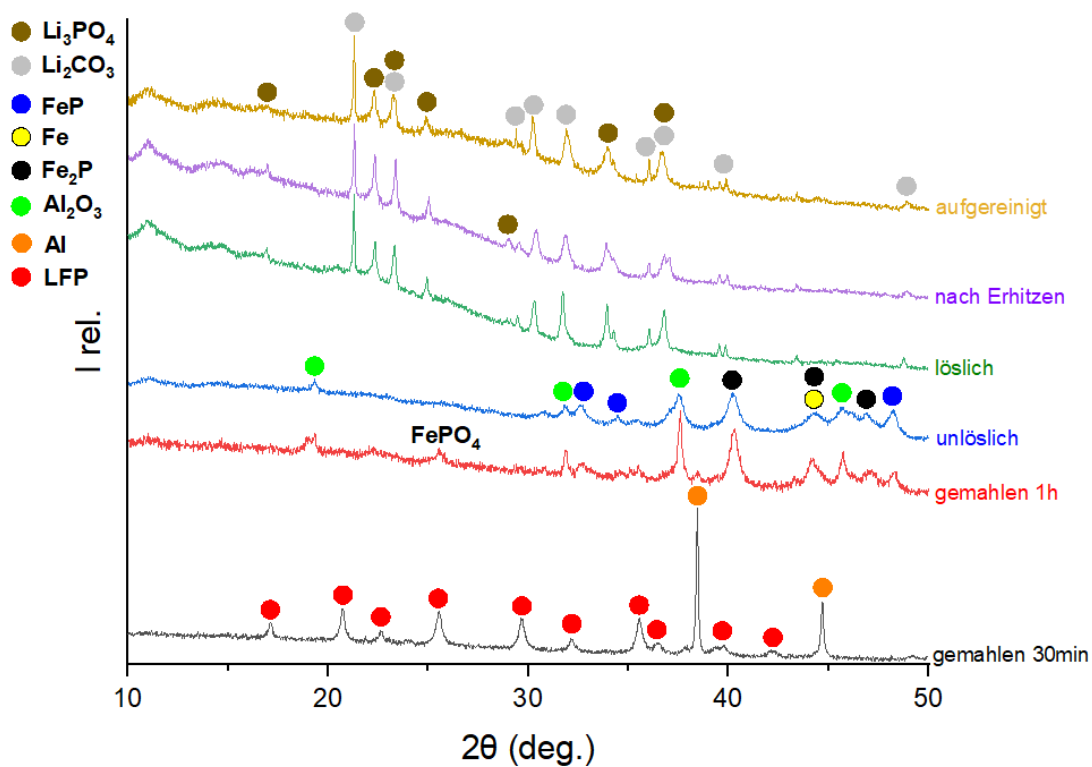
**Abbildung 51:** Mößbauerspektrum von LFP gemahlen mit Al für 5 h (1:3 Molverhältnis von LFP zu Al) (Abbildung entworfen von Sylvio Indris, angepasst aus Ref. (70)).



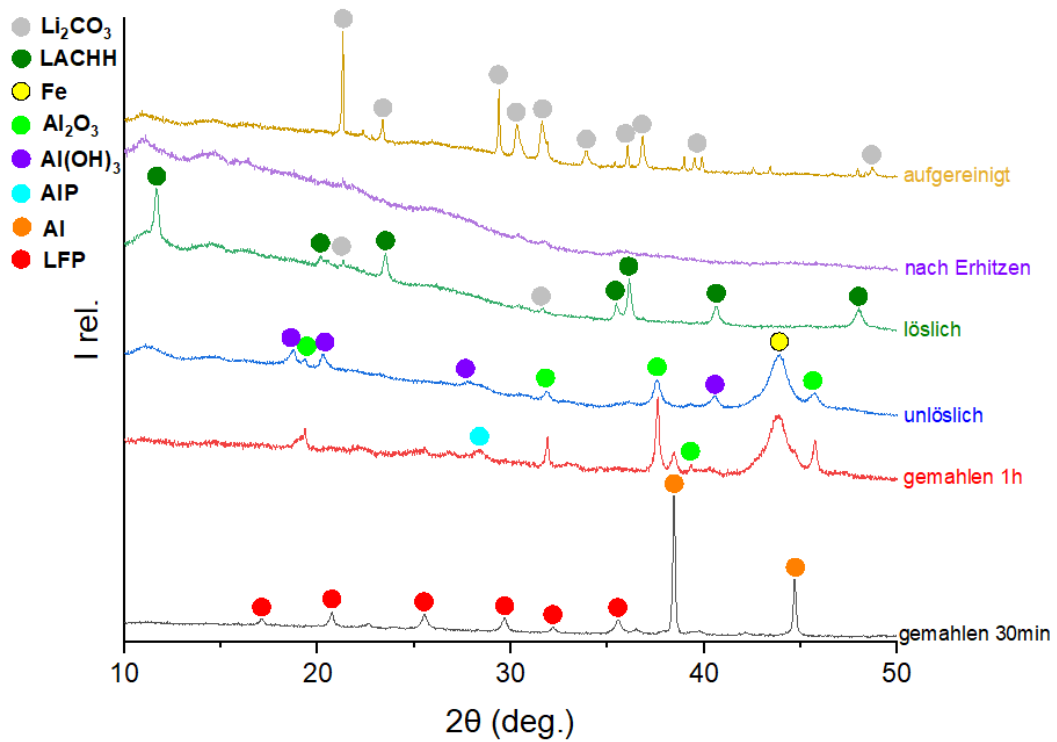
**Abbildung 52:** Fouriertransformation der ausgeweiteten Röntgen-Absorptions-Feinstruktur-Spektren (EXAFS) der Fe K-Kante von unbehandeltem LFP und LFP gemahlen mit Al-Folie für verschiedene Mahlzeiten (1:3 Molverhältnis von LFP zu Al). Die radiale Verteilungsfunktion von  $\text{Fe}^0$  wurde zum Vergleich dargestellt (Abbildung entworfen von Sylvio Indris, angepasst aus Ref. (70)).



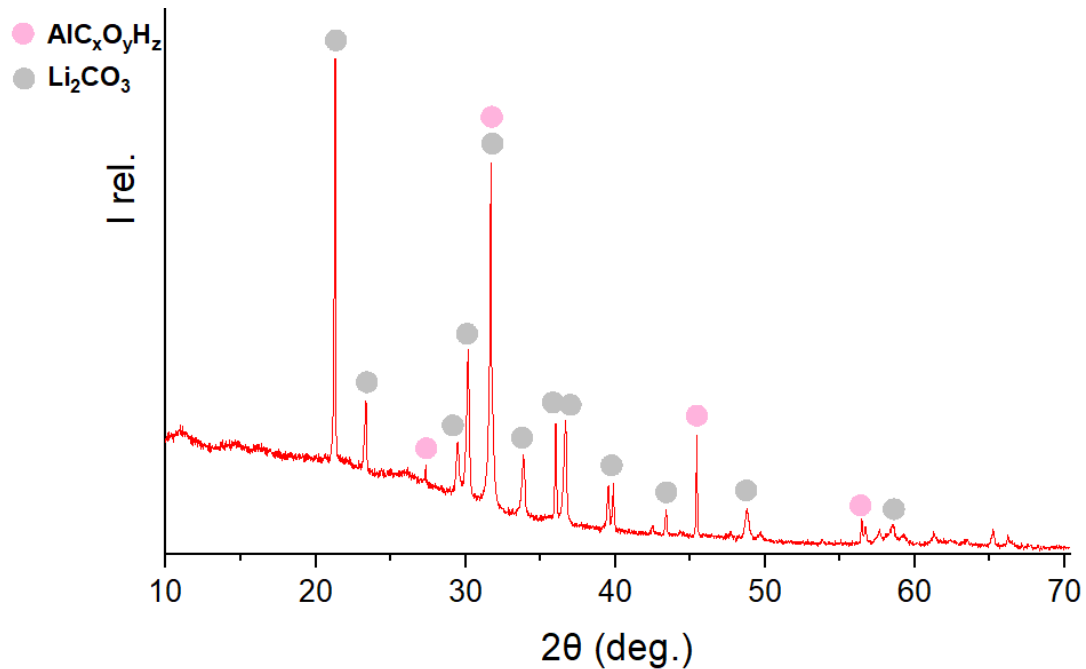
**Abbildung 53:** Röntgendiffraktogramme der Produkte nach dem Kugelmahlen, der Auslaugung und Aufreinigung einer Mischung aus LFP und Al-Folie mit Molverhältnis 1:1 (Abbildung selbst entworfen, angepasst aus Ref. (70)).



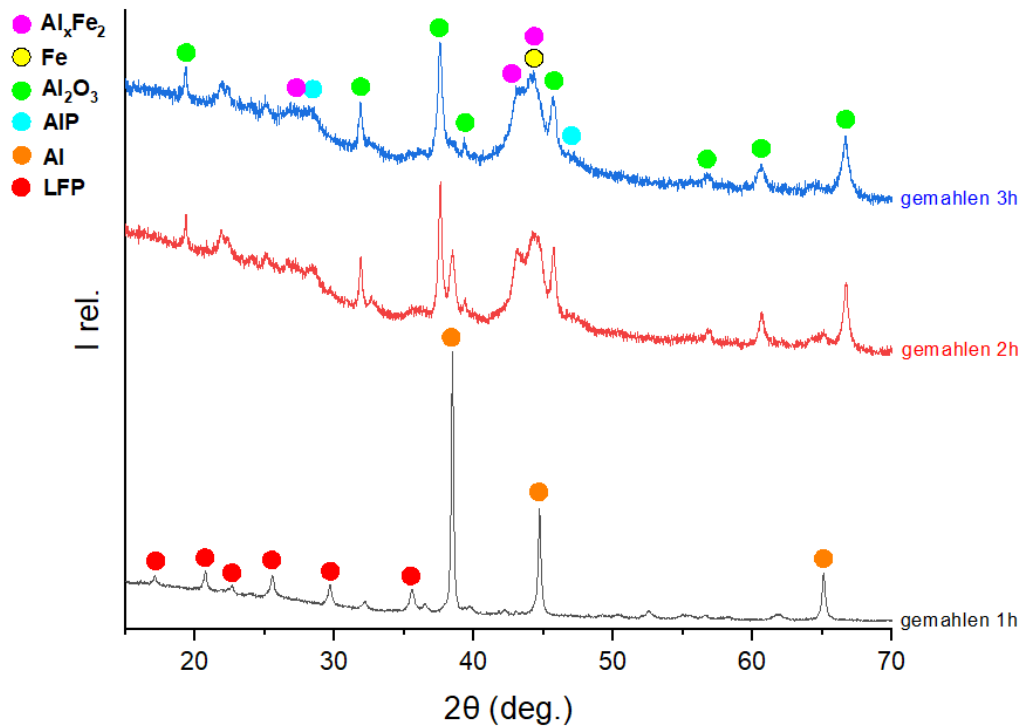
**Abbildung 54:** Röntgendiffraktogramme der Produkte nach dem Kugelmahlen, der Auslaugung und Aufreinigung einer Mischung aus LFP und Al-Folie mit Molverhältnis 1:2 (Abbildung selbst entworfen, angepasst aus Ref. (70)).



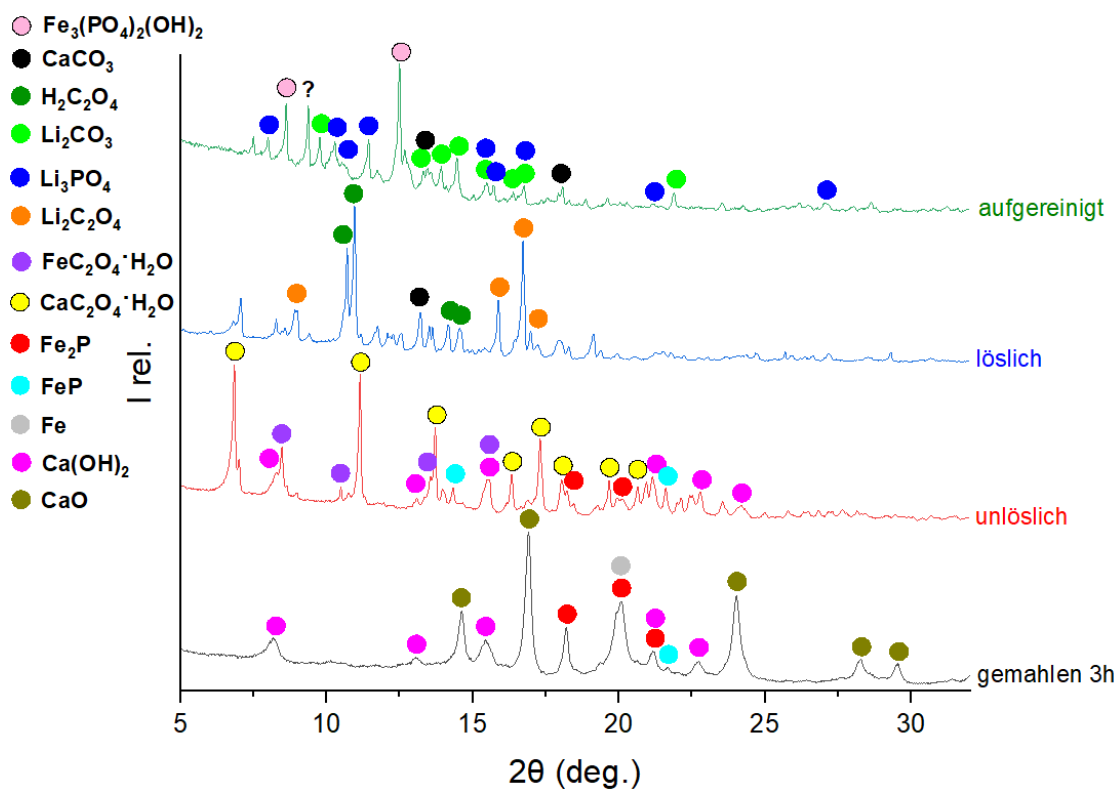
**Abbildung 55:** Röntgendiffraktogramme der Produkte nach dem Kugelmahlen, der Auslaugung und Aufreinigung einer Mischung aus LFP und Al-Folie mit Molverhältnis 1:5 (Abbildung selbst entworfen, angepasst aus Ref. (70)).



**Abbildung 56:** Röntgendiffraktogramm des löslichen Teils nach Rühren bei RT über Nacht einer Mischung aus LFP und Al-Folie mit Molverhältnis 1:3.

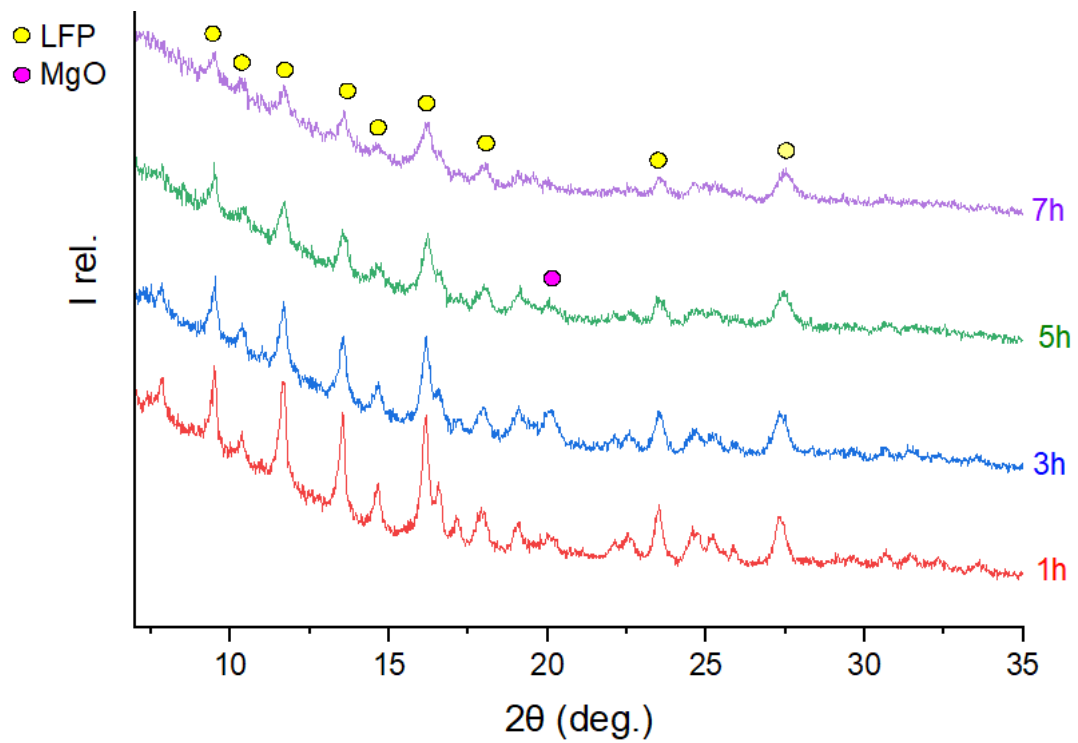


**Abbildung 57:** Röntgendiffraktogramme einer Mischung aus LFP und Al mit Molverhältnis 1:8 mit Verhältnis von Kugeln zu Mahlgut (B/S) 10:1 gemessen nach verschiedenen Mahlzeiten.



**Abbildung 58:** Röntgendiffraktogramme der Produkte nach der Oxalsäure-Auslaugung bei 80 °C und der Aufreinigung einer Mischung aus LFP und Ca mit Molverhältnis 1:3 gemahlen für 3 h. Calciumoxalat verbleibt im unlöslichen Teil, während die lithiumhaltige Lösung weiter

aufgereinigt wird. Als unerwünschte Nebenreaktion löst die Säure auch Teile der Eisenverbindungen.



**Abbildung 59:** Röntgendiffraktogramme einer Mischung aus LFP und Mg mit Molverhältnis 1:1 und B/S 10:1 gemessen nach verschiedenen Mahlzeiten (angepasst aus Triantafillia's Masterarbeit).



## Beiträge von Co-Autoren und anderen Wissenschaftlern

Die in Abschnitt 4.1.1 gezeigten XANES-Spektren wurden von Sylvio Indris am DESY (PETRA III, Beamline P64, Antrag I-20220585) durchgeführt.

Die in Abschnitt 4.1.2 gezeigten EDX-REM-Messungen wurden von Udo Geckle durchgeführt.

Alle in der Dissertation gezeigten ICP-OES-Messungen wurden von Thomas Bergfeldt durchgeführt.

Abschnitt 4.3 wurde abgesehen von Unterkapitel 4.3.3 und 4.3.6 vollständig aus der eigenen Publikation „Revealing the mechanism of reductive, mechanochemical Li recycling from  $\text{LiFePO}_4$ “ wiedergegeben. (70) Die genaue Aufschlüsselung der Beiträge ist wie folgt: Ich leitete die Arbeit, führte die Experimente durch, sammelte und visualisierte die Daten und trug zu deren Auswertung bei, schrieb den Manuskriptentwurf und führte Überarbeitungen durch; Oleksandr Dolotko entwarf die Idee und Methodik, unterstützte bei Koordinierung und Management der Arbeit, trug zur Dateninterpretation bei und zur Überarbeitung des Manuskripts; Sylvio Indris führte die Mößbauer- und XAS-Messungen und deren Visualisierung durch, schrieb die entsprechenden Abschnitte des experimentellen Teils die auch in Kapitel 3.4.2 und 3.4.4 dargestellt sind und trug zu deren Dateninterpretation bei, Christian Neemann und Andrei Bologa führten die Experimente zur Ausbeutebestimmung an Lithium durch, Thomas Bergfeldt führte die ICP-OES-Messungen durch, Michael Knapp betreute die Arbeit und trug zur Dateninterpretation und Überarbeitung des Manuskripts bei, Helmut Ehrenberg trug zur Überarbeitung des Manuskripts bei. Alle Autoren beteiligten sich mit Kommentaren an der Überarbeitung des Manuskripts.

In den Abschnitten 4.4 bis 4.5 sind Ergebnisse aus der selbst betreuten Masterarbeit von Triantafillia Malliaridou dargestellt. Abgesehen von den eigenen Zusatzexperimenten (im Text angegeben) wurden Experimente und Analyse von ihr

durchgeführt. Alle REM- und EDX-REM-Bilder in diesen Kapiteln wurden von Udo Geckle aufgenommen.

Die studentischen Hilfskräfte Christian Neemann, Andrei Bologa und Devika Satheesh Lal haben mich im Laufe der Promotion vor allem bei der täglichen Laborarbeit tatkräftig unterstützt.

## Danksagungen

Im Laufe meiner Promotion durfte ich die tatkräftige Unterstützung zahlreicher Personen genießen. Mein besonderer Dank gilt:

Prof. Dr. Helmut Ehrenberg für die Ermöglichung dieser Arbeit am IAM-ESS, für hilfreiche Zwischengespräche und für das Korrekturlesen des Manuskripts.

Prof. Dr. Annie Powell für die Übernahme des Zweitgutachtens und das Korrekturlesen des Manuskripts.

Dr. Michael Knapp für die Betreuung und Anleitung, viele hilfreiche wissenschaftliche Diskussionen, die Förderung über mich hinauszuwachsen und das Korrekturlesen des Manuskripts.

Dr. Oleksandr Dolotko für die stetige fachliche Betreuung in der ersten Hälfte meiner Promotion, für das Einarbeiten im Labor, die Anleitung für das LiCORNE-Projekt, das Korrekturlesen des Manuskripts und dein großes Engagement auch über den Vertrag am Institut hinaus keine Mühen zu scheuen.

Dr. Sylvio Indris für die Mößbauer-Messungen und Auswertung, die XAS-Messungen und Auswertung der LFP Proben und dass ich dich zum DESY begleiten durfte, für das Korrekturlesen der entsprechenden Passagen in der Publikation, die Abgabe von ICP-OES-Proben und für viele hilfreiche wissenschaftliche Diskussionen.

Triantafillia Malliaridou für ihre Masterarbeit zur Untersuchung von Calcium, Magnesium, Eisen und Zink als Reduktionsmittel für LFP.

Meinen studentischen Hilfskräften die mich tatkräftig unterstützt haben: Christian Neemann, Andrei Bologa und Devika Satheesh Lal.

Dr. Thomas Bergfeldt für zahlreiche ICP-OES-Messungen deren Ergebnisse mir die Augen geöffnet haben.

Udo Geckle für die EDX-REM-Messungen zahlreicher Proben.

Raphael Sieweck für das Ausleihen von Mahlbechern und zahlreichen wertvollen wissenschaftlichen Diskussionen mit hilfreichen Tipps.

Arseniy Bokov für die Wartung der XRD-Maschinen, für viele hilfreiche wissenschaftliche Diskussionen und eine stets amüsante Stimmung im Labor.

Liuda Mereacre für ihre allumfassende Hilfe bei Fragen rund ums Labor.

Almut Kriese für die Unterstützung bei allen administrativen Aufgaben.

Philip Richter für das bestellen von Stahlkugeln (und anderen Dingen) trotz strenger Zollkontrollen.

Heinz Göbel für die Hilfe bei allerlei technischen Angelegenheiten, wenn die Kugelmühle z.B. mal wieder repariert werden musste.

Luis Sanchez Neudeck für den IT-Support.

Allen Kollegen am Institut für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die schönen Gespräche bei zahlreichen Aktivitäten auf oder neben dem Campus.

Meinen Kollegen des LiCORNE-Projektes für die interessanten Projektmeetings, den spannenden Austausch und auch die Finanzierung meiner Promotion durch Projektgelder (Grant Agreement Nr. 101069644).

Ein ganz herzlicher Dank gilt auch meiner Frau Angelika die mich während der gesamten Zeit mit Mut, Zuversicht, Geduld und Essen versorgt hat, meiner Tochter, die mich jeden Tag zum Lachen bringt, meiner Hausgemeinde, die mich ermutigt und im Gebet unterstützt hat und auch meinen Freunden und meiner Familie.