CIRCULUS

nachhaltiges Batteriesystem

Handlungsleitfaden

Version	final
Datum	20.11.2024
DOI	10.24406/h-478323

Gefördert durch:

Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz

aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

Projektträger Jülich Forschungszentrum Jülich

Autoren

Eva-Maria Stelter

Fraunhofer-Institut für Betriebsfestigkeit und Systemzuverlässigkeit LBF

Dr. rer. sust. Dominik Spancken

Fraunhofer-Institut für Betriebsfestigkeit und Systemzuverlässigkeit LBF

Dr. Christin Hogrefe

Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg

Dr. Thomas Waldmann

Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg

Brendan Muscutt

Umicore AG & Co. KG

Andre Stegmann

MC Services Nordhessen GmbH

Projektkoordination

Dipl.-Ing. Eva-Maria Stelter

Fraunhofer-Institut für Betriebsfestigkeit und Systemzuverlässigkeit LBF

Bartningstr. 47, 64289 Darmstadt

Telefon: +49 6151 705-8265, Fax: +49 6151 705-214

eva-maria.stelter@lbf.fraunhofer.de

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung 5

2 Rückgewinnung von Metallen und Kunststoffen im Recyclingprozess 7

2.1 Lithium-Ionen Batterierecycling 7

2.2 Kunststoffrecycling 10

3 Bewertung der Funktionsfähigkeit und Sicherheit der Zellen 14

3.1 Kontrollierte Alterung und Tests 15

3.2 Gealterte Zellen aus dem Feld 17

3.3 Ergebnisse 18

4 Entwurf eines Batteriesystems 20

Literaturreferenzen 23

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: CIRCULUS Vorhaben 5
Abbildung 2: Demontage des Referenzsystems für CIRCULUS 9
Abbildung 3: Demontage des überarbeiteten nachhaltigen CIRCULUS Systems 10
Abbildung 4: mehrstufigen Verfahren des Kunststoffverbundrecyclings 11
Abbildung 5: Einwellenzerkleinerer (links) und anschließende erzielte Partikelgröße von 30 bis 50 mm(rechts) 12
Abbildung 6: Ergebnis nach Windsichtung, Glasfasern (rechts) und gesäubertes Material (links) 12
Abbildung 7: verklebte Glasfasern (links) nach weiteren Zerkleinerung und Ergebnis nach weiterer Windsichtung 13
Abbildung 8: Übersicht der Bewertung der Funktionsfähigkeit und Sicherheit der Circulus Projektzellen unter verschiedenen Alterungsbedingungen. 16
Abbildung 9: Vorgehen zur sicherheitsrelevanten Eignung von Zellen im 2nd Life. . 19

Abkürzungsverzeichnis

ARC Accelerating Rate Calorimetry

NCA Lithium-Nickel-Cobalt-Aluminium-Oxid

SEI Solid-Electrolyte-Interphase

1 Einleitung

Weder Zweitnutzung noch Recycling werden derzeit im Konstruktionsprozess von Batteriesystemen für mobile Anwendungen ausreichend berücksichtigt, dass sie einerseits einen schnellen wirtschaftlichen Einsatz als stationäre Energiespeicher oder eine andere Weiternutzung vorsehen und andererseits durch die werkstoffliche Rückgewinnung der metallischen und auf Kunststoff basierenden Rohstoffen nicht ausreichend wirtschaftlich ermöglicht. Dies gilt für die metallischen Werkstoffe der Zelle wie auch für alle anderen Materialien des gesamten Batteriesystems. Das aktuelle Vorgehen der Verbrennung zur energetischen Verwertung von gebrauchten Kunststoffen ist nicht ressourcenschonend und nicht im Sinne der Abfallhierarchie.



Abbildung 1: CIRCULUS Vorhaben

Dieses Dokument fasst die Erkenntnisse des transdisziplinären Forschungsvorhabens CIRCULUS (Abbildung 1) zusammen, dass sich mit der Entwicklung eines nachhaltigen Lithium-Ionen Batteriesystems befasst hat. In den folgenden Kapiteln werden die Rückgewinnung von Metallen und Kunststoffen aus Batteriesystemen im Recyclingprozess (Kapitel 2) zusammenfassend dargestellt, die Bewertung der Funktionsfähigkeit und Sicherheit in der Erst- und der Zweitnutzungsphase der im Vorhaben genutzten Zellen (Kapitel 3) und der Entwurf für die Konstruktion eines idealen Batteriesystems für eine nachhaltige aufeinander folgende mobile und stationäre Anwendung bzw. dann am Lebensende für das Recycling (Kapitel 4).

2 Rückgewinnung von Metallen und Kunststoffen im Recycling-prozess

2.1 Lithium-Ionen Batterierecycling

Zunächst ist für die Entwicklung und anschließende Konstruktion eines nachhaltigen Batteriesystems wichtig zu verstehen, wie sich der Recycling-Prozess am Ende des Produktlebenszyklus des ausgemusterten Lithium-Ionen Batteriesystems darstellt und was essenzielle Punkte des Recycling-Prozesses sind.

Der Recyclingprozess eines Batteriesystems beginnt in der Regel nach einer Eingangs- und Sicherheitskontrolle mit dem Öffnen des Gehäuses, gefolgt vom Entfernen der Sicherheits- und Messtechnik. Anschließend werden die Module – sofern das System modular aufgebaut ist (Abbildung 2, Abbildung 3) - ausgebaut und im Idealfall bis auf Zellebene zerlegt.

Ein wichtiger Punkt ist zum einen, dass das eigentliche Batterierecycling sich auf die enthaltenen Wertmetalle wie zum Beispiel Lithium, Kobalt und Nickel fokussiert und dass das Kunststoffrecycling bis lang keinen wirtschaftlichen Faktor darstellt. Ein weiterer Punkt ist, dass das Lithium-Ionen Batterierecycling durch die enorme Varianz an Systemen in der Regel nicht automatisiert abläuft, sondern weitgehend in Handarbeit. Prozessbedingt ist es darüber hinaus wichtig das Gesamtsystem auf eine bestimmte Größe hin zu zerlegen damit es schlichtweg durch die Öffnung der Recycling-Anlage passt und dass die Dichte an wertvollen und dienlichen Metallen für den Prozess so hoch wie möglich ist. Besonders vorteilhaft für den pyrometallurgischen Prozess ist die Zerlegung bis auf Zellebene.

Deshalb ist für Recycler der Demontageprozess von zentraler Bedeutung, da er maßgeblich die Effizienz und Wirtschaftlichkeit der nachfolgenden Recyclingverfahren wie der Pyrometallurgie beeinflusst. Die Möglichkeit eines effizienten Demontageprozesses verbessert darüber hinaus nicht nur die Wirtschaftlichkeit, sondern auch die ökologische Bilanz des Recyclingvorgangs.

Von weiterer zentraler Bedeutung sind die nötigen Sicherheitsmaßnahmen durch die Hochvoltlage der Systeme und zum anderem das vorhandene Gefahrenpotenzial der Lithium-Ionen Zellen an sich. Hier ist das Wissen über den aktuellen elektrischen

Spannungszustand des Systems und Möglichkeiten zur Tiefentladung des Systems entscheidend. Darüber hinaus ist die Unversehrtheit der Zellen an sich, vor und während der Demontage, von zentraler Bedeutung.

Herausforderungen bei der Demontage und somit für das Recycling der Lithium-Ionen Batteriesysteme sind:

- **Komplizierte Konstruktion:** Komplexe Verbindungen und Bauteile erhöhen den Zeit- und Arbeitsaufwand erheblich und machen den Prozess ineffizienter und somit unwirtschaftlicher.
- **Verschweißte/ Verklebte Module und Gehäuse:** Schweißverbindungen oder die Nutzung von Klebstoffen und Schäumen, wie Polyurethanschaum, erschwert die manuelle Demontage erheblich. Diese Materialien verhindern eine stoffliche Trennung der Komponenten und verunreinigen den Stoffstrom. Darüber hinaus erfordern Klebestoffe und Schäume den Einsatz von maschinellen Hilfsmitteln. Auch der Einsatz von Wärmeleitpasten zählt zu diesem Punkt.
- **Schwierige Demontage von Modul- auf Zellebene:** Die Trennung von Modulen auf Zellebene erweist sich oft als sehr schwierig und zeitaufwendig im Vergleich zur Trennung von Packs auf Modulebene. Dies liegt hauptsächlich an den schwer lösbaren Zellkontaktierungen, die oft tief in die Zellen integriert sind und nur mit erheblichem mechanischen Aufwand getrennt werden können.
- **Cell-to-Pack Systeme[1]:** Ein nicht-modulares Design, wie insbesondere in Cell-to-Pack Systemen, erschwert die Demontage erheblich, da große und schwere

[1] Batteriesysteme, bei denen die Zellen ohne oder mit der Verwendung von nur wenigen Batteriemodulen direkt in das Batterie-Pack eingesetzt werden, um u.a. eine höhere Energiedichte zu gewährleisten und Kosten zu sparen.

Batteriepacks ohne technische Hilfsmittel schwer zu handhaben sind. Die fehlende Möglichkeit zur einfachen Spannungsreduktion erhöht das Sicherheitsrisiko und führt zur Notwendigkeit einer vollständigen Tiefentladung vor der Demontage. Eine mögliche Wiederverwendung von nicht modularen Systemen ist außerdem nur als Gesamtsystem möglich. Für viele Cell-to-Pack Systeme wird außerdem Polyurethan Schaum verwendet, was die manuelle Demontage massiv erschwert bis unmöglich macht.



Abbildung 2: Demontage des Referenzsystems für CIRCULUS

DOI 10.24406/h-478323

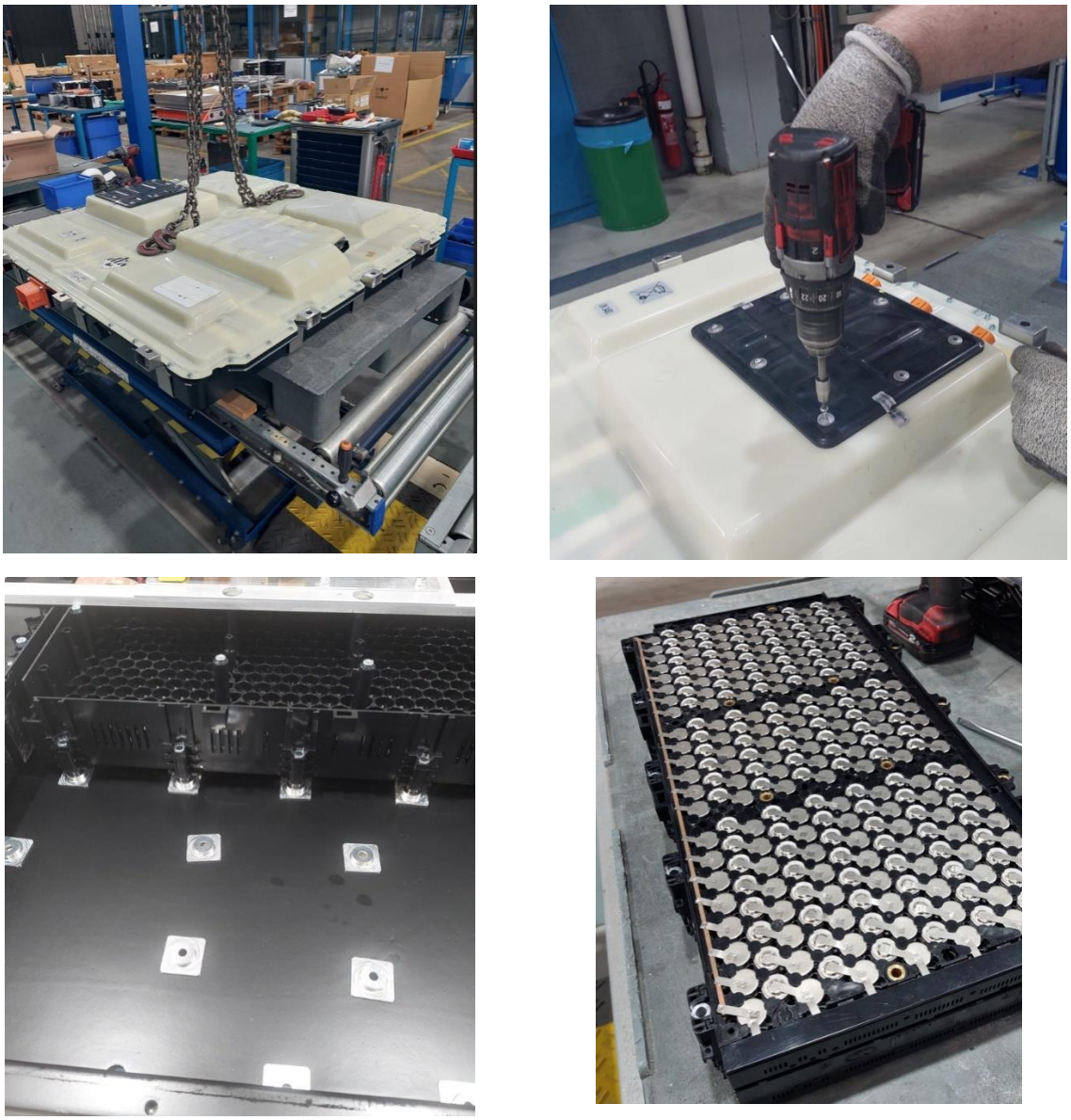


Abbildung 3: Demontage des überarbeiteten nachhaltigen CIRCULUS Systems

2.2 Kunststoffrecycling

Das Recycling der Kunststoffe aus dem Batteriesystem erfolgt in einem mehrstufigen Verfahren (Abbildung 4). Zunächst muss das Kunststoffgehäuse, was in diesen Fall aus einem geschäumten Sandwichaufbau mit Glasfaserlagen besteht, auf eine Partikelgröße von 30-50 mm vorzerkleinert werden. Dies kann über einen herkömmlichen Einwellenzerkleinerer durchgeführt werden (Abbildung 5).

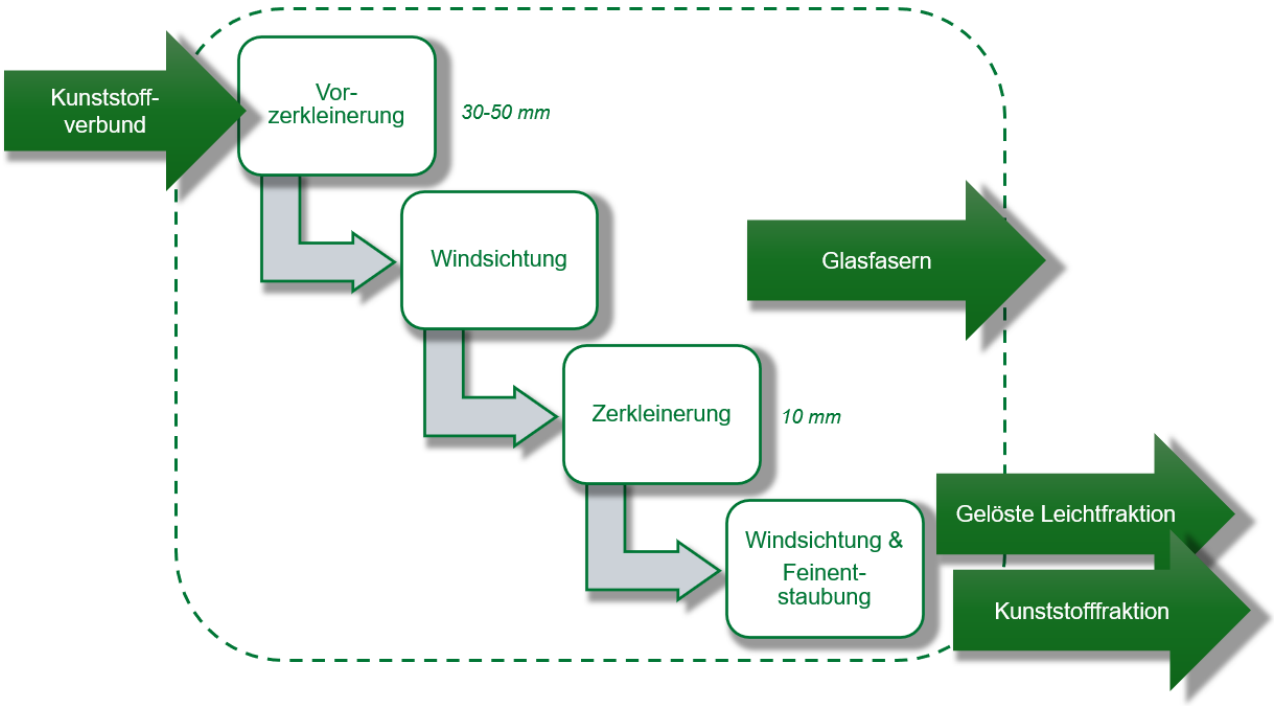


Abbildung 4: mehrstufigen Verfahren des Kunststoffverbundrecyclings

Wichtig zu beachten ist, dass der Durchsatz beim Zerkleinern abhängig vom Annahmeverhalten ist. Ggf. müsste eine Modifizierung erfolgen, um einen gleichbleibenden Einwurf und eine entsprechende Annahme für die Zerkleinerung und somit den gewünschten Durchsatz im Serienprozess zu gewährleisten.

Ein Großteil der Verbunde wie beispielsweise die Glasfasermatten lösen sich bereits nach der Vorzerkleinerung, sodass eine Windsichtung (mechanisches Trennverfahren mithilfe eines Luftstromes) bereits nach der Vorzerkleinerung vorteilhaft ist (Abbildung 6).

Nach der ersten Windsichtung werden die Partikel (Abbildung 6 links) zu Mahlgut weiter zerkleinert. Da sich im ersten Zerkleinerungsprozess Teile der Glasfaser aufgrund der Wärmeentwicklung mit den zerkleinerten Kunststoffteilen verkleben, ist nach der Vermahlung zu Mahlgut mit der Partikelgröße 8 bis 10 mm eine weitere Windsichtung oder zumindest eine Entstaubung zu empfehlen, um ein sortenreines Kunststoffmahlgut zu erhalten (Abbildung 7).



Abbildung 5: Einwellenzerkleinerer (links) und anschließende erzielte Partikelgröße von 30 bis 50 mm(rechts)



Abbildung 6: Ergebnis nach Windsichtung, Glasfasern (rechts) und gesäubertes Material (links)



Abbildung 7: verklebte Glasfasern (links) nach weiteren Zerkleinerung und Ergebnis nach weiterer Windsichtung

Die Vermahlung kann je nach Anforderung einer anschließend möglichen Regranulierung zwischen 8-10 mm gewählt werden. Vor der Absackung des Materials sollten Metallabscheider verwendet werden, um die Metallfreiheit im Material zu gewährleisten. Zudem sollte eine Qualitätssicherung des fertigen Mahlgutes vorgenommen werden, um die Sortenreinheit der Kunststoffe zu überprüfen. Bei Verunreinigungen durch Fremdkunststoffe müssen weitere Kunststoffartentrenner zum Einsatz kommen. Je nach Zielkunststoff und des Kunststoffes, mit dem das Zielmaterial verunreinigt ist, sollte die Sortenreinheit des Materials bei >99% liegen.

Das Ziel ist die Recyclingfähigkeit hinsichtlich verschiedener Faktoren zu beurteilen. Hierzu gehören die Praktikabilität und Effizienz eines Prozesses aber auch die Wiederverwertungsquote der Kunststoffe bzw. der eingesetzten Glasfaser. Diese Faktoren mussten in einem Großversuch überprüft werden, um Aussagen zu einem optimalen Produktionsprozess und des Inputmaterials tätigen zu können. Unter anderem musste geprüft werden, welche Art der Vorzerkleinerung bei hohen Wandstärken in Frage kommt und welche Korngrößenverteilung bei der Vorzerkleinerung sinnvoll ist, um eine sortenreine Trennung der Materialien zu gewährleisten, ohne eine zu große Übersortierung zu haben. Hierbei lag die Herausforderung zudem in der richtigen Einstellung der Windsichtung.

Diese musste so eingestellt werden, dass so viel Glasfaser wie möglich vom Kunststoff getrennt wird, aber gleichzeitig nicht zu viel Kunststoff in der Leichtfraktion landet. Bei den hier durchgeführten Versuchen wurde festgestellt, dass ein Teil der Glasfaser mit den Kunststoffteilchen verklumpen, sodass sich die Glasfaser nicht komplett nach der Vorzerkleinerung trennen lässt.

Bei der Vorzerkleinerung mit einem Einwellenzerkleinerer muss hier jedoch der korrekte Einwurf der Kunststoffbauteile gewährleistet sein, um ein stabiles Aufnahmeverhalten im Prozess zu erhalten. Hier kann der Anbau eines Einwurf-Trichters oder eines Ableitkeils die Effizienz und Güte des Prozesses verbessern. Die Korngrößenverteilung bei der Vorzerkleinerung sollte im Bereich 30-50mm liegen. Somit wird ein Großteil (Ca. 70-80%) der Glasfaser schonend bereits nach der Vorzerkleinerung separiert. Für Vermahlung bietet eine Korngröße von 10 mm die bestmögliche Größe um eine effiziente Compoundierung zu erzielen.

Insgesamt lässt sich der Kunststoff-Recycling-Prozess unter den im Großversuch vorgefundenen Material und der genannten Ausstattung bzw. einer Modifikation bestehender Technik optimal umsetzen.

3 Bewertung der Funktionsfähigkeit und Sicherheit der Zellen

Ziel der Bewertung der Funktionsfähigkeit und Sicherheit unter verschiedenen Alterungsbedingungen der Lithium-Ionen Zellen für CIRCULUS war es, Aussagen über die Eignung der bereits genutzten Zellen für eine 2nd-Life Anwendung treffen zu können. Hierfür wurden Zellen mit unterschiedlichen Alterungserscheinungen – z.B. Lithium-Metallabscheidung auf Anoden, auch bekannt als Lithium-Plating; oder verstärktes SEI („Solid-Electrolyte-Interphase“) Wachstum – erzeugt, da diese typische Alterungserscheinungen in kommerziellen Lithium-Ionen Zellen darstellen (1; 2; 3; 4). Lithium-Metallabscheidung gilt als ein besonders kritischer Alterungsmechanismus in Lithium-Ionen Batteriezellen, da hierbei dendritisches, metallisches Lithium in den Batteriezellen entsteht (5). Das führt einerseits zu einem starken Verlust von Speicherkapazität und somit zu einer verkürzten Batterielebensdauer (5). Andererseits stellen Lithium-Dendriten ein Sicherheitsrisiko für den Betrieb von Batteriezellen dar. Im schlimmsten Fall

können sie zu internen Kurzschlüssen in der Batteriezelle führen, was wiederum die Brandgefahr erhöht (5). Weiterhin reagiert Lithiummetall exotherm mit dem Elektrolyt, was bei zu geringer Wärmeabfuhr zum Aufheizen der Zellen führen kann (6; 7; 8; 9; 10). Vor allem niedrige Temperaturen und hohe Laderaten begünstigen Lithium-Metallabscheidung (5). Dagegen ist der Alterungsmechanismus des SEI-Wachstums weniger kritisch für die Batterieperformance. Die SEI ist eine Passivierungsschicht auf der Oberfläche der Graphitanode, welche sich typischerweise während des ersten Ladezyklus der Batteriezelle durch die Zersetzung des Elektrolyten ausbildet (11). Dieser Prozess geht mit einem Speicherkapazitätsverlust einher (12). Nach Ausbilden der initialen SEI sind die Zersetzungsreaktionen mit dem Elektrolyten stark limitiert, was für eine lange Lebensdauer von Batteriezellen von entscheidender Bedeutung ist (13). Dennoch kommt es über die Alterung weiterhin zur Elektrolytzersetzung, insbesondere bei hohen Temperaturen (14; 1; 12). Dies führt zu einem Wachstum der SEI während der Alterung, was wiederum einen Speicherkapazitätsverlust zur Folge hat (14; 1; 12). Die Alterungsmechanismen können durch Post-Mortem Analysen bestimmt werden (15).

3.1 Kontrollierte Alterung und Tests

Im Projekt CIRCULUS wurden die kommerziellen Projektzellen (18650-Format, Anode: Graphit, Kathode: NCA (Lithium-Nickel-Cobalt-Aluminium-Oxid)) bei unterschiedlichen Bedingungen (Temperatur, Lade-C-Rate) kontrolliert gealtert (siehe Abbildung 8), um verschiedene Alterungsmechanismen zu erzeugen. Diese Zellen wurden dann in verschiedenen Sicherheitstests (mechanisch, thermisch und elektrisch) auf ihr Sicherheitsverhalten im Vergleich zu Neuzellen getestet. Diese Ergebnisse wurden dann als Referenzpunkte, um das Sicherheitsverhalten der Zellen mit unbekannten Alterungsbedingungen (Zellen aus dem Feld) besser einordnen zu können.
Die Herausforderung für den Übertrag auf Zellen aus dem Feld besteht darin, dass die Alterungsbedingungen in Batterien und Modulen nicht unbedingt bekannt sind oder kontrolliert werden. Somit muss eventuell bereits während des Betriebs oder in den

Eingangstests von gealterten Zellen festgestellt werden, welcher Hauptalterungsmechanismus im Modul vorgelegen hat.

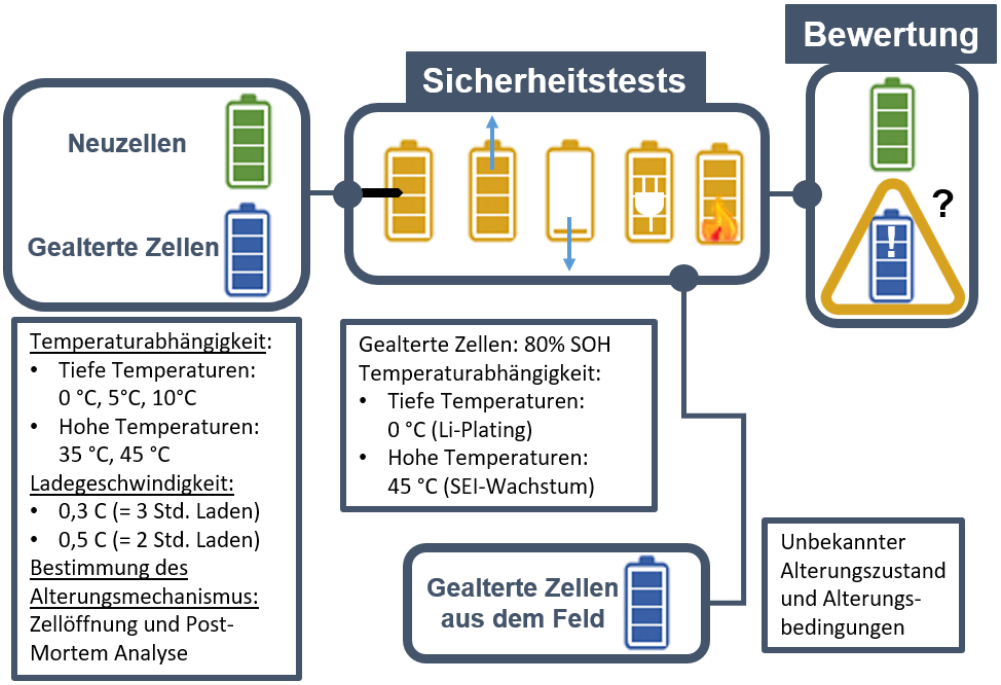


Abbildung 8: Übersicht der Bewertung der Funktionsfähigkeit und Sicherheit der Circulus Projektzellen unter verschiedenen Alterungsbedingungen.

Um das Sicherheitsverhalten der Zellen beurteilen zu können, wurden durch Alterung bei tiefen Temperaturen im Labor Zellen mit einer Restkapazität von ~80% erzeugt, die einen starken Kapazitätsverlust und Lithium-Plating aufwiesen. Diese Zellen wurden in verschiedenen Sicherheitstests (ARC = Accelerating Rate Calorimetry), Nagelpenetration, Überladung, Überentladung, und Überstrom) getestet. Analog dazu wurden Zellen bei hohen Temperaturen im Labor gealtert, um ein verstärktes Wachstum der SEI zu verursachen. Auch diese Zellen wurden auf ihr Sicherheitsverhalten getestet. Die Ergebnisse wurden dann mit denen von neuen Zellen verglichen. Das Ergebnis dieses Vergleichs hat gezeigt, dass die Projektzellen mit Lithium-Plating ein deutlich kritischeres Sicherheitsverhalten hinsichtlich maximaler gemessener Temperaturen, Selbsterhitzungsraten, Feuer, und Explosionsverhalten zeigten als die neuen Zellen. Bei den Zellen mit SEI-Wachstum als Hauptalterungsmechanismus zeigte sich ein

ähnliches bis teilweise sehr leicht kritischeres Sicherheitsverhalten in den unterschiedlichen Sicherheitstest im Vergleich zu den neuen Zellen. Dieses sehr leicht kritischere Verhalten war jedoch nicht so gravierend im Vergleich zu den Zellen mit Lithium-Plating. In manchen Aspekten (z.B. ARC-Tests) zeigten die Zellen sogar ein besseres Sicherheitsverhalten als die neuen Zellen (7).

Dementsprechend ergibt sich, dass Zellen mit Lithium-Plating nicht geeignet sind für 2nd-Life Anwendungen. Abgesehen vom Sicherheitsverhalten zeigten diese Zellen auch in Alterungstests eine sehr stark verkürzte Lebensdauer in der 2nd-Life Anwendung, wenn diese nach einer 1st-Life Alterung im 2nd-Life bei höheren Temperaturen gealtert werden. Für Zellen, die im 1st-Life hohen Temperaturen ausgesetzt waren (≥ 25 °C), ergab sich dahingehend im 2nd-Life eine reduzierte Alterungsrate und somit eine verlängerte Lebensdauer.

Es ist hier zu beachten, dass diese Beobachtung sich in anderen Zelltypen unterscheiden kann. Bei anderen Zelltypen, die Silizium/Graphitanoden (statt der hier untersuchten Graphitanoden) verwendeten, wurden im Gegensatz dazu ermittelt, dass sich der Alterungsmechanismus für verschiedene Silizium-Komponenten unterscheiden kann. Manche Silizium-Komponenten degradieren bei hohen Temperaturen, was die Neigung zu Lithium-Plating in der 2nd-Life Anwendung erhöht und die Lebensdauer reduziert (16). Wie Lithium-Plating erkannt werden kann, ist in der Veröffentlichung: „Efficient Workflows for Detecting Li Depositions in Lithium-Ion Batteries“ (17) dargelegt.

3.2 Gealterte Zellen aus dem Feld

Im Rahmen des Projektes wurden auch Zellen, welche innerhalb eines Moduls im Feld gealtert wurden, hinsichtlich ihrer Sicherheit und einem 2nd-Life Alterungsverhalten untersucht. Das Modul wurde bei tiefen Temperaturen erprobt (~45000 km Laufzeit, Umgebungstemperatur zum Teil < 0 °C, Batterie-System hat weder Beheizung noch Kühlung), dennoch zeigte sich hier ein deutlich weniger ausgeprägtes Alterungsverhalten als in den im Labor gealterten Zellen. Hier ist hinzuzufügen, dass die Lade-Bedingungen (Temperatur der Zellen im Modul, Laderaten) nicht bekannt sind. Somit kann die Kerntemperatur der Zellen in Modulen deutlich höher gewesen sein als die

Umgebungstemperatur. Es ist außerdem wahrscheinlich, dass sich die Lade-C-Raten von den Labortests (Labor: 0,3 C und 0,5 C) unterschieden und eventuell beim Laden des Moduls niedriger ausgefallen sind. Eine niedrigere Lade-C-Rate würde zu einer verringerten Alterung und zu einer geringeren Neigung zu Lithium-Plating führen (5; 18).

Die gealterten Zellen aus dem Feld-Modul wiesen in den Analysen kein Lithium-Plating auf und auch die Sicherheitstests zeigten keine gravierende Verschlechterung des Sicherheitsverhaltens im Vergleich zu Neuzellen. Der Zustand der Zellen entsprach >80% Restkapazität und alle Zellen zeigten in den Eingangstest ähnliche Speicherkapazitäten unter gleichen Testbedingungen, was auf einen gleichmäßigen Alterungszustand der Zellen innerhalb des Moduls hinweist. Alles in allem scheinen diese Zellen aus dem Modul für eine 2nd-Life Anwendung geeignet zu sein.

3.3 Ergebnisse

Zusammengefasst ergeben sich aus den CIRCULUS Untersuchungen folgende Schlussfolgerungen:

- Gealterte Zellen mit **Lithium-Plating** zeigen ein kritisches Sicherheitsverhalten und sind **nicht** für 2nd-Life Anwendungen **geeignet.**
- Gealterte Zellen mit **SEI-Wachstum** und ohne Lithium-Plating zeigen vergleichbares, bis leicht verschlechtertes Sicherheitsverhalten wie neue Zellen und sind somit **eher** für 2nd-Life Anwendungen **geeignet**.
- Die **Alterungsrate** in der 2nd-Life Anwendung war **reduziert**, wenn die Zellen mit Graphitanode in der 1st-Life Anwendung SEI-Wachstum als Hauptalterungsmechanismus aufwiesen.
- Die **Alterungsrate** in der 2nd-Life Anwendung war **erhöht**, wenn die Zellen im 1st-Life Lithium-Plating als Hauptalterungsmechanismus aufwiesen.
- Die getesteten Zellen aus dem Feld zeigten **kein kritisches Sicherheitsverhalten und kein Lithium-Plating**.
- Wie **Lithium-Plating erkannt und verhindert** werden kann, ist in der Veröffentlichung: „Efficient Workflows for Detecting Li Depositions in Lithium-Ion Batteries“ (17) zu finden.

Zur Bewertung von Batteriezellen für die 2nd-Life Anwendung schlagen wir in Abbildung 9 gezeigtes Vorgehen vor:

1. Überprüfung, ob Lithium-Plating aufgetreten ist. Wenn dies der Fall ist, sollten die Zellen nicht in eine 2nd Life Anwendung gebracht werden.
2. Wenn kein Lithium-Plating vorliegt sollten anwendungsrelevante Sicherheitstests durchgeführt werden. Zeigen diese ein ähnliches Sicherheitsverhalten wie Neuzellen, sind die Zellen mit hoher Wahrscheinlichkeit für eine 2nd Life Anwendung geeignet.

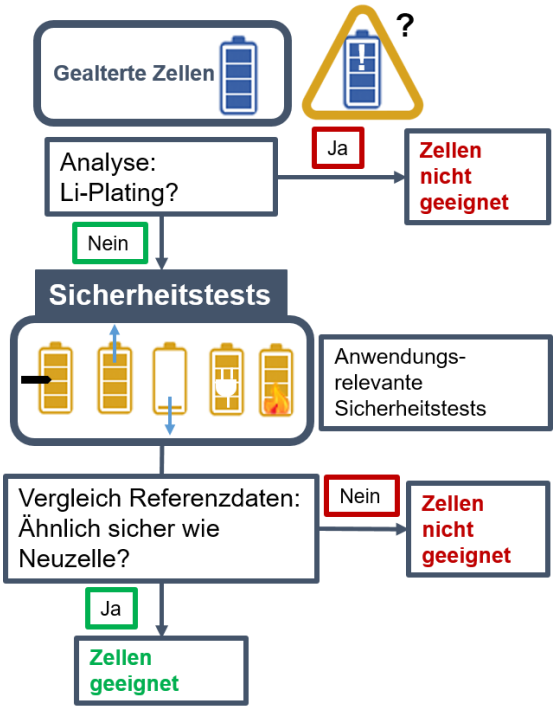


Abbildung 9: Vorgehen zur sicherheitsrelevanten Eignung von Zellen im 2nd Life.

Es ist hervorzuheben, dass diese Trends sich für Zellen mit anderer Zellchemie unterscheiden können, da manche sicherheitskritischen Events von den chemischen Reaktionen in der Zelle und dem Zelldesign beeinflusst werden (wie z.B. maximale Temperaturen). Zellen, die in 2nd-Life Anwendungen wiederverwendet werden sollen, müssen dem Anwender möglichst gut bekannt sein. Dafür eignen sich z.B. Post-Mortem-Analysen (Zellöffnungen), um Aufschlüsse über die Zellchemie und das Alterungs-

verhalten zu erlangen. Generell sind weitere Effekte, wie z.B. ein starker Innenwiderstandsanstieg während der Alterung der u.U. zu einer Überhitzung bei Stromfluss führen könnte, noch nicht untersucht.

4 Entwurf eines Batteriesystems

Dieses Kapitel fasst die Erkenntnisse des Vorhabens CIRCULUS im Allgemeinen zusammen und bezieht sich vornehmlich auf die mechanische Konstruktion der Lithium-Ionen Batteriesystem, um einen zweiten Einsatz bzw. das Recycling nachhaltig zu ermöglichen.

Beginnend bei dem geschlossenen Batteriesystem ist die **Anforderung** gekennzeichnete und ausgeführte **Hebepunkte** für das Handling mit Deckenkran oder ähnlichen zu haben. Dies betrifft auch schwere Module.

Des Weiteren ist bei dem geschlossenen Batteriesystem die **Anforderung Ablassmöglichkeiten** im Systemkreislauf für die Kühl-/Temperiermedien zu haben und im Havariefall (Flüssigkeiten außerhalb des Systemkreislaufes) ist ein Ablass am tiefsten Punkt des Systems von Nöten, um die Flüssigkeit aus dem Batteriesystem abfließen zu lassen.

Eine grundlegende Sicherheitsfunktion für Hochvoltspeicher ist „Spannungsfrei bei Berührung“. Der Hochvoltstecker ist deshalb spannungsfrei im ausgebauten Zustand, da die Batterieinnseitigen Schütze offen sind. Auf der anderen Seite besteht die **Anforderung** aus Sicherheitsgründen die **Spannung des Systems** im Idealfall von außen an sich **messen zu können bzw. angezeigt zu bekommen** und auch dann ggf. die **Spannung durch Entladen zu reduzieren**. Batteriesysteme bzw. dessen Zellen, die sich definitiv nicht mehr für eine weitere Nutzung eignen, sollten, um die Sicherheitsrisiken zu minimieren, eine vollständige Tiefentladung erfahren. Dies reduziert die Gefahr von Kurzschlüssen und ermöglicht eine sicherere Handhabung während der Demontage.

Systeme, die sich für eine weitere Nutzung eignen, sollten im Idealfall bis auf Zellebene, zerlegbar sein und die Unterbaugruppen, wie zum Beispiel Module, einfach auf

eine sichere, aber reversible Spannungslage (unter 60 V, aber nicht tiefentladen) gebracht werden können. Hier sind die elektrischen Kontaktierungen allerdings das größte Hindernis. In der Regel wird auf Grund elektrischer Verluste und mit Bedenken bezüglich Vibrationen und den negativen Einfluss auf eine betriebsfeste Verbindung auf lösbare Verbindungen zwischen den einzelnen Modulen und Zellen verzichtet. Dem steht die Anforderung für eine nachhaltige System-Architektur allerdings entgegen, einzelne Module zu ersetzten bzw. auf Zellebene für das Recycling zu zerlegen. Hier kommen dann aus gegeben Anlass in der Regel mechanische und nicht reversible Trennverfahren wie das Aufschneiden von Busbars zwischen den Modulen oder das Abreißen von Zellverbindern zum Einsatz. An dieser Stelle besteht die **Anforderung die elektrische Reihen-Verschaltung des Hochvoltsystems reversible lösen zu können** (z.B. durch Aufschrauben oder Abstecken auf vermutlich Modulebene) um die **Spannungslage zu reduzieren und zumindest Unterbaugruppen austauschen** bzw. für eine weitere Nutzung einsetzen zu können.

Neben der Handhabung des schweren Systems, dem Umgang mit den enthaltenen Flüssigkeiten und der Thematik der Spannungslage und der elektrischen Verbindungen und besteht für das Zerlegen die **Anforderung die Anzahl der zu lösenden Schrauben** wie zum Beispiel zum Befestigen des Deckels oder der Module **gering zu halten**, denn jede einzelne Schraube bedeutet einen Werkzeugeinsatz und das Losschrauben an sich. Viele Schrauben sind dann zeitintensiv und somit teuer im Zerlege-Prozess. In der Konstruktion sollte daher geprüft werden ob nicht wenige größere Schrauben anstatt vieler kleiner unterzubringen sind. Auf geklebte Schraubensicherungen sollte auch verzichtet und stattdessen auf andere Schraubensicherungen zurückgegriffen werden. Auch die Herausforderung der Korrosion ist nicht zu unterschätzen. Viele Schraubenverbindungen sind im Fahrzeugeinsatz nicht unerheblichen Umwelteinflüssen wie zum Beispiel Salz und Wasser im Winter ausgesetzt. Schon eine einzelne Schraube, die durch Korrosion nicht mehr zu öffnen ist, kann die Zeitbilanz für das Zerlegen erheblich negativ beeinflussen.

Möglichkeiten zur Lösung sind zum Beispiel kleine Ablauflöcher am Rand der Auflagefläche von Deckelverschraubungen, um Staunässe zu vermeiden. So zeigt auch die Erfahrung aus der Werkstatt, dass Inbusschrauben die lange Umwelteinflüssen aus-

gesetzt waren, nicht gut geeignet sind. Außensechskant-Schrauben, hingegen scheinen sich hier besser zu eignen. Hier ist allerdings zu bedenken, da das Werkzeug zum Lösen von außen aufgesetzt werden muss, einen höheren Platzbedarf zu berücksichtigen.
Neben den Schraubverbindungen sind auch die Steckverbindungen für zum Beispiel die Mess- und Diagnosetechnik wichtig. Die Verbinder sollten im zusammengebauten Zustand im Gesamtaufbau zugänglich sein und händisch, auch nach dem Einsatz im Fahrzeug, ohne einen Spezialwerkzeugeinsatz zu lösen sein.
Die Systemarchitektur an sich sollte es ermöglichen Bauteile vor allem die Module einzeln entnehmen zu können, ohne vorher andere große Bauteile oder auch ganze Batteriemodule entfernen zu müssen. Es sollten keine Bauteil-Überschneidungen vorhanden sein, die zum Beispiel die Demontage der gesamten Modulreihe voraussetzt, um an ein bestimmtes Einzelmodul zu gelangen. Für das Recycling ist dieser Aspekt weniger wichtig wie für einen Reparatureinsatz, aber dennoch hilfreich, wenn aus bestimmten (Sicherheits-) Gründen ein Modul gezielt zuerst ausgebaut werden muss. Zusammenfassend ist hier **die Anforderung Schraub- und Steckerverbindungen** so auszulegen, dass sie **auch noch nach dem Einsatz im Fahrzeug zugänglich, ohne den Einsatz von Spezialwerkzeug und reversibel lösbar sind**. Und besonders besteht die **Anforderung auf den Verzicht von großflächigen Verklebungen oder Einsatz von Schäumen**.

Betrachtet man die Materialarchitektur so ist hier die **Anforderung, dass generell Metalle und Kunststoffe stofflich leicht trennbar sein müssen**, da diese in unterschiedliche Recyclingprozesse einfließen. Dinge, wie umspritzte metallische Gewindeeinsätze zum Beispiel, sind in diesem Sinne nicht geeignet, bzw. erschweren den Prozess unnötig. Auch ist im Sinne der Wirtschaftlichkeit für den Recycling-Prozess empfohlen die Materialvarianz gerade bei den Kunstoffen gering zu halten.

Literaturreferenzen

1. **Thomas Waldmann, et al.** Temperature dependent ageing mechanisms in Lithium-ion batteries – A Post-Mortem study. 2014, Vol. Journal of Power Sources, Volume 262, Pageses 129-135.

2. **Gints Kucinskis, et al.** Arrhenius plots for Li-ion battery ageing as a function of temperature, C-rate, and ageing state – An experimental study. 2022, Vols. Volume 262, Pages 129-135.

3. **Maral Bozorgchenan, et al.** Experimental Confirmation of C-Rate Dependent Minima Shifts in Arrhenius Plots of Li-Ion Battery Aging. 2022, Vol. Journal of The Electrochemical Society, Volume 169, Number 3.

4. **Max Feinauer, et al.** Temperature-driven path dependence in Li-ion battery cyclic aging. 2024, Vol. Journal of Power Sources, Volume 594.

5. **Thomas Waldmann, et al.** Li plating as unwanted side reaction in commercial Li-ion cells – A review. 2018, Vol. Journal of Power Sources, Volume 384, Pages 107-124.

6. —. Effects of rest time after Li plating on safety behavior—ARC tests with commercial high-energy 18650 Li-ion cells. *Electrochimica Acta.* 2017, Bd. Volume 230, 10.03.2017.

7. —. Electrochemical, Post-Mortem, and ARC Analysis of Li-Ion Cell Safety in Second-Life Applications. *Journal of The Electrochemical Society.* Volume 164, 2017, Bd. Number 13, 17.10.2017.

8. **Abdelaziz A. Abd-El-Latif, et al.** Insights Into Thermal Runaway of Li–Ion Cells by Accelerating Rate Calorimetry Coupled with External Sensors and Online Gas Analysis. *Batteries & Supercaps.* 2021, Volume4, Issue7.

9. **Maike Fleischhammer, et al.** Interaction of cyclic ageing at high-rate and low temperatures and safety in lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources.* 2015, Volume 274, Pages 432-439.

10. **Max Feinauer, et al.** Change of safety by main aging mechanism – A multi-sensor accelerating rate calorimetry study with commercial Li-ion pouch cells. *Journal of Power Sources.* 2023, Volume 570.

11. **E. Peled, S. Menkin.** Review—SEI: Past, Present and Future. 2017, Vol. Journal of The Electrochemical Society, Volume 164, Number 7.

12. **A. J. Smith, et al.** A High Precision Coulometry Study of the SEI Growth in Li/Graphite Cells. 2011, Vol. Journal of The Electrochemical Society, Volume 158, Number 5.

13. **Matthew Li, et al.** 30 Years of Lithium-Ion Batteries. 2018, Vol. Advanced Materials, Volume30, Issue33.

14. **Thomas Waldmann, et al.** Correlations between Electrochemical Data and Results from Post-Mortem Analysis of Aged Lithium-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society.* Volume 162, Number 8, 2015.

15. —. Review—Post-Mortem Analysis of Aged Lithium-Ion Batteries: Disassembly Methodology and Physico-Chemical Analysis Techniques. 2016, Bd. Journal of The Electrochemical Society, Volume 163, Number 10.

16. **Marius Flügel, et al.** Detection of Li Deposition on Si/Graphite Anodes from Commercial Li-Ion Cells: A Post-Mortem GD-OES Depth Profiling Study. 2022, Vol. Journal of The Electrochemical Society, Volume 169, Number 5.

17. **Thomas Waldmann, Christin Hogrefe, et al.** Efficient Workflows for Detecting Li Depositions in Lithium-Ion Batteries. 2024, Vol. Journal of The Electrochemical Society, Volume 171, Number 7.

18. **Thomas Waldmann, et al.** Interplay of Operational Parameters on Lithium Deposition in Lithium-Ion Cells: Systematic Measurements with Reconstructed 3-Electrode Pouch Full Cells. 2016, Vol. Journal of The Electrochemical Society, Volume 163, Number 7.