




Lehrstuhl für Abfallverwertungstechnik und Abfallwirtschaft

Masterarbeit



Untersuchung des Lagerverhaltens von
Aktivmaterial aus dem
Lithiumionenbatterierecycling

Clara Schabetz, BSc

Mai 2024



EIDESSTÄTLICHE ERKLÄRUNG

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

Ich erkläre, dass ich den Satzungsteil „Gute wissenschaftliche Praxis“ der Montanuniversität Leoben gelesen, verstanden und befolgt habe.

Weiters erkläre ich, dass die elektronische und gedruckte Version der eingereichten wissenschaftlichen Abschlussarbeit formal und inhaltlich identisch sind.

Datum 14.05.2024

Clara Schabetz BSc.

Unterschrift Verfasser/in
Clara Schabetz

Vorgelegt von:

Clara Schabetz BSc.

01602546

Betreuer:

Univ.-Prof. DI Dr. mont. Roland Pomberger

DI Dr. mont. Thomas Nigl

DI Bettina Rutrecht

DANKSAGUNG

Ich bedanke mich bei meiner Betreuerin Bettina Rutrecht für die regelmäßigen Meetings und bei Thomas Nigl und Roland Pomberger für die Unterstützung.

Mein Dank gilt auch Andreas Egger für die komplizierte XRD-Analyse sowie Alessandra Racchetti für die RFA-Handheld Analyse.

Danke an Julian Aberger für seine Hilfe bei Formatierungsfragen dieser Masterarbeit.

Kurzfassung

Untersuchung des Lagerverhaltens von Aktivmaterial aus dem Lithiumionenbatterierecycling

Bei der Lagerung von Aktivmaterial aus dem Lithiumionenbatterierecycling kann es zu Verfestigungen und Verklumpungen kommen. Deshalb wurde im Rahmen dieser Masterarbeit das Lagerverhalten von Aktivmaterial untersucht und nach möglichen Ursachen für die Verfestigung gesucht. Dafür wurden auf Literatur basierende Hypothesen aufgestellt und experimentell überprüft. Im Fokus standen vier verschiedene Aktivmaterialien, PSP (interne Bezeichnung der Projektpartner), Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt-Oxid (NMC), HL (interne Bezeichnung der Projektpartner), Lithium-Eisen-Phosphat (LFP).

Das Aktivmaterial wurde zuerst mittels Massenspektrometer (MS) Screening, Atomemissionsspektroskopie und Röntgenfluoreszenz Analyse (RFA) auf seine chemische Zusammensetzung untersucht. Zusätzlich wurde eine Röntgendiffraktion (XRD) Analyse zur Phasenaufklärung durchgeführt.

Es wurden unterschiedlichste Versuche und Untersuchungen bezüglich dem Lagerverhalten von Aktivmaterial durchgeführt. Die Proben wurden 50 Tage in St. Michael im Digital Waste Research Lab (DWRL) des Lehrstuhls für Abfallverwertungstechnik und Abfallwirtschaft (AVAW) für einen Langzeitversuch im Freien unter einem Flugdach gelagert. Die Luftfeuchtigkeit während der Lagerung reichte nicht für eine Verfestigung aus.

Verfestigungsversuche im Labor mit Zugabe von deionisiertem Wasser ergaben, dass drei von vier Proben mit dem beigemengten Wasser reagieren und poröse, leicht zerbrechende Klumpen bilden. Die Härte der reagierten Proben liegt unter 1 auf der Mohr'schen Härteskala, da die ausreagierten Proben zu instabil für einen Test waren. Eine pH-Wertmessung des Aktivmaterials vermischt mit deionisiertem Wasser ergab keine signifikante Änderung. Bei der Leitfähigkeitsmessung des Gemisches konnte eine Zunahme der spezifischen Leitfähigkeit festgestellt werden, ausgenommen beim LFP-Aktivmaterial.

Es konnte eine weiße kristalline Substanz nach der Reaktion der Proben mit deionisiertem Wasser am Rand der Proben gefunden werden. Diese wurde mit einem RFA-Handheld qualitativ untersucht und es stellte sich heraus, dass in der Substanz Brom (Br) enthalten ist. Weiters wird davon ausgegangen, dass es sich hierbei um NaBr und/oder CaBr₂ Kristalle handelt.

Abstract

Investigation of the storage behaviour of active material from lithium-ion battery recycling

The storage behavior of active material from lithium-ion battery recycling was investigated in this master's thesis. For this reason, the storage behaviour of active material was investigated as part of this master's thesis and possible causes for solidification were sought. Hypotheses based on literature were formulated and tested experimentally. The focus was on four active materials: PSP (internal designation of the project partners), Lithium-nickel-manganese-cobalt-oxide (NMC), HL (internal designation of the project partners) and Lithium-iron-phosphate (LFP).

The composition of the active material was analyzed using mass spectrometer (MS) screening, atom emission spectroscopy and X-ray fluorescence analysis (XRF). An X-ray diffraction (XRD) analysis was carried out to clarify the crystal phases of the different materials.

A wide variety of tests and investigations were carried out on the storage behaviour of active material. The samples were stored for 50 days in St. Michael in the Digital Waste Research Lab of the Chair of Waste Processing Technology and Waste Management for a long-term outdoor test under a shed roof. The humidity during storage was not sufficient for solidification.

Solidification tests showed that three out of four samples reacted with deionized water and formed porous, easily breakable lumps. The hardness of the reacted samples is below 1 on the Mohr hardness scale, as the reacted samples were too unstable for testing. A pH value measurement of the active material mixed with deionized water showed no significant change. When measuring the conductivity of the mixture, an increase in specific conductivity was observed, except for the LFP active material.

A white crystalline substance was found at the edge of the samples after the reaction with deionized water. The white crystalline substance was analyzed qualitatively with an XRF handheld, and it was found that the substance contained bromine (Br). Furthermore, it is assumed that these are NaBr and/or CaBr₂.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1 EINLEITUNG	3
1.1 Problemstellung	4
1.2 Zielsetzung	5
2 GRUNDLAGENTEIL (THEORIETEIL).....	7
2.1 Aufbau von Lithiumionenbatterien.....	7
2.2 Theoretische Zusammensetzung von Kathoden und Anodenmaterial verschiedener Lithiumionenbatteriezelltypen	8
2.3 Das Lithiumionenbatterierecycling - Output verschiedener Recyclingprozessen	10
2.4 Zementreaktion	14
2.5 Verfestigungsreaktionen bei Gießereisand	15
2.6 Mögliche Ursachen und Hypothesenbildung.....	16
3 VERSUCHSTEIL	18
3.1 Probenbeschreibung.....	18
3.2 Chemische Analysen der Proben.....	19
3.3 Phasenaufklärung mittels Röntgendiffraktometrie (XRD).....	24
3.3.1 NMC	25
3.3.2 LFP	27
3.3.3 PSP	29
3.3.4 HL.....	31
3.4 Mikroskopie des NMC-Aktivmaterials	33
3.5 Langzeitversuche.....	36
3.6 Messung pH-Wert und spezifische Leitfähigkeit	47
3.7 Verfestigungsversuche	54
3.8 Reproduzierbarkeit der weißen Substanz	62
3.9 Weiße Substanz – RFA-Analyse.....	66
3.10 Härtemessung mit der Mohs'schen Härteskala	71
4 ERGEBNISSE / DISKUSSION	74
4.1 Langzeitversuche.....	74
4.2 Messung von pH und Leitfähigkeit.....	75
4.3 Verfestigungsversuche	76

Inhaltsverzeichnis	2
4.4 Weiße Substanz.....	77
4.5 Fazit.....	77
4.6 Ausblick und offene Forschungsfragen.....	78
5 ZUSAMMENFASSUNG.....	79
6 VERZEICHNISSE.....	81
6.1 Literatur.....	81
6.2 Abkürzungsverzeichnis.....	84
6.3 Tabellen.....	85
6.4 Abbildungen.....	85
ANHANG.....	I

1 Einleitung

In der heutigen Zeit sind Lithiumionenbatterien (LIB) nicht mehr aus unserem Leben wegzudenken. Durch den Ausbau der Elektromobilität, die durch die Europäische Union (EU) gefördert wird, wird das Aufkommen von LIB immer größer. Die Zunahme der Elektrifizierung von Fahrzeugen und der immer weiter ansteigende Anteil an erneuerbaren Energien, führen zu einem Anstieg an Energiespeichersystemen weltweit. LIB haben gegenüber anderen Technologien die Vorteile hoher Leistungs- und Energiedichten, geringer Selbstentladung, günstige Betriebstemperaturspannen, langer Lebensdauer, niedrigen Bedienungs- und Wartungsaufwand und flexiblen Design. (Freil, 2021)

Auch Lithium Akkus in mobilen Geräten werden immer mehr, wie zum Beispiel in Smartphones, Laptops, Kopfhörern, Spielekonsolen, Taschenlampen, Smartwatches, E-Zigaretten usw. In immer kleineren Geräten werden LIB verbaut. In Abbildung 1 sind verschiedene Arten von Batterien dargestellt. Unterteilt werden sie in Gerätebatterien, Fahrzeugbatterien, Industriebatterien (Traktionsbatterien) und Industriebatterien. Teilweise handelt es sich dabei auch um Einwegprodukte, was dazu führt, dass mehr und mehr Batterien und Akkus in Abfallströmen landen. Der Massenstrom von LIB gewinnt immer mehr an Bedeutung. Die LIB führen aber bei Fehlwürfen zu großen Problemen, da es schnell zu einem Brandereignis kommen kann, wenn sie während den Aufbereitungsprozessen von Abfall zerstört werden. Batterierecycling wird immer wichtiger, da die Menge an in Umlauf gebrachten Batterien kontinuierlich steigt. Die in Verkehr gebrachte Mengen an Gerätebatterien ist im Jahr 2022 um 16% im Vergleich zum Vorjahr angestiegen. Der Anteil an LIB liegt dabei bei 47% in Österreich. (Merstallinger, 2024)

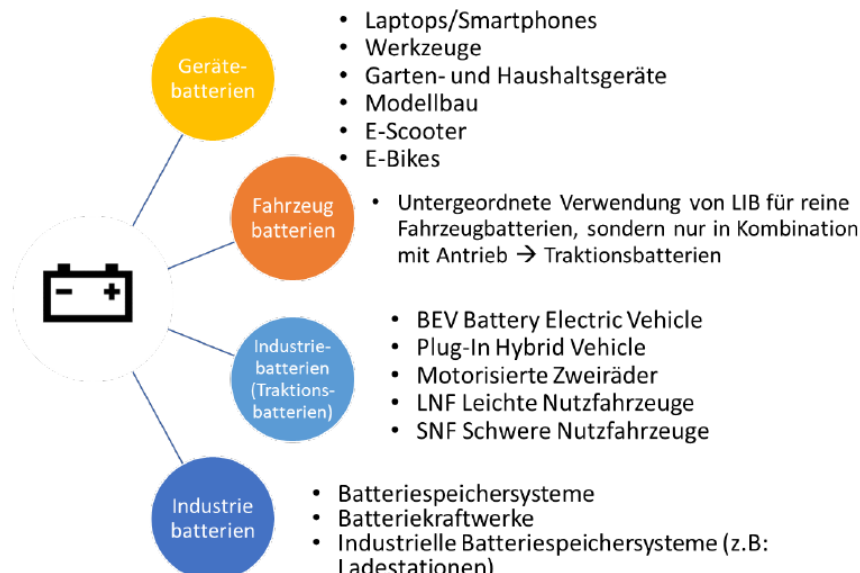


Abbildung 1: Verschiedene Arten von Batterien (Beigl et al., 2021)

Aus Gründen der Nachhaltigkeit, Schutz der Umwelt und Menschheit sowie Schonung der Ressourcen müssen LIB einem Recyclingprozess zugeführt werden. (Arnberger et al., 2018)

Jedoch ist die weltweite Recyclingquote noch nicht sehr hoch. Eine Studie aus dem Jahr 2020 deutet darauf hin, dass die globale Recyclingrate von Batterien und Akkumulatoren unter 5% liegt. (González & Haan, 2020)

Das widerspricht jedoch den von der EU gesetzten Zielen. In Summe wurden 47% der in der EU verkauften Akkumulatoren und Gerätebatterien für das Recycling im Jahr 2019 gesammelt. Es wurden in neuen Vorschriften strengere Sammel- und Recyclingziele festgelegt. So sollen 45% der Gerätebatterien bis 2023, 63% bis 2027 und 73% bis 2030 gesammelt werden. Für Batterien von leichten Verkehrsmitteln wurde ein Ziel von 51% bis 2028 und 61% bis 2030 bestimmt. Die Sammlung soll für den Endnutzer gratis sein. Es sollen zudem Mindestmengen an den Elementen Blei (85%), Kobalt (16%), Lithium (6%) und Nickel (6%) recycelt werden. (Europäisches Parlament, 2022)

Es gibt eine große Vielfalt an Kombinationsmöglichkeiten von Elektroden- und Elektrolytmaterialien bei LIB (Windisch-Kern et al., 2021). Dies führt auch zu einer Vielzahl an unterschiedlichem Aktivmaterial, das während dem Recyclingprozess anfällt. Diese Vielfalt stellt eine große Herausforderung für die Abfall- und Recyclingwirtschaft dar. Die Zellchemie verwendeter LIBs verändert sich laufend, da die Industrie nach immer größeren Kapazitäten, kürzeren Ladezeiten und höheren Energiedichten strebt. Dies führt auch zu Problemen bei Recyclingprozessen. (Nagovnak, 2020)

1.1 Problemstellung

Im Rahmen dieser Masterarbeit soll der Einfluss von Feuchtigkeit auf das Lagerungsverhalten von Aktivmaterial aus dem Lithiumionenbatterierecycling bei verschiedenen Umgebungsbedingungen untersucht werden. Bei einem Firmenpartner wurde eine unerwünschte Verfestigung des Aktivmaterials bei Lagerung beobachtet, welche die nachfolgenden Recyclingprozesse erschwert.

Zu sehen ist das verfestigte Material in Abbildung 2. Bei diesem Aktivmaterial handelt es sich höchstwahrscheinlich um Lithium-Nickel-Kobalt-Aluminium-Oxid (NCA), welches teilweise für Tesla Akkus verwendet wird (Mayer, 2023).



Abbildung 2: Verfestigtes und verklumptes Aktivmaterial aus dem Batterierecycling

Dieses Aktivmaterial stand aber nicht für die Versuche dieser Masterarbeit zur Verfügung. Es werden die Aktivmaterialien der Typen PSP (interne Bezeichnung der Projektpartner), Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt-Oxid (NMC), HL (interne Bezeichnung der Projektpartner), Lithium-Eisen-Phosphat (LFP) untersucht.

Allgemein besteht das Aktivmaterial aus einem Gemisch aus Nickel-Mangan-Kobalt-Phasen, Graphit, metallisches Kupfer und Aluminium. Das Material enthält auch untergeordnete Anteile an Kobalt, Mangan, Nickeloxid, Silizium und Kalzium. (Gröbner, 2024)

Im Zuge dieser Masterarbeit sollen nun Gründe für die beobachtete hydraulische Reaktion beziehungsweise Verfestigungsreaktion gefunden und experimentell ergründet werden.

1.2 Zielsetzung

Die Ziele dieser Masterarbeit sind wie folgt definiert. Im Zuge einer Literaturrecherche wird die grundlegende Theorie zu LIBs ausgearbeitet, auf unterschiedlichen Recyclingprozesse eingegangen und mögliche Ursachen für das Aushärten des Aktivmaterials aus dem Lithiumionenbatterierecycling recherchiert. Dahingehend werden Zementreaktionen und Verfestigungsreaktionen näher beleuchtet. Die theoretische Zusammensetzung von Aktivmaterial soll erörtert und mit dem tatsächlich vorliegenden Probenmaterial verglichen werden. Es wird diskutiert, inwieweit sich die verschiedenen Proben unterscheiden und in welchen Punkten sie sich gleichen. Dies bildet die Basis für Hypothesen über die Verfestigung des Aktivmaterials bei der Lagerung, die dann im Zuge von Experimenten und Analysen auf ihre Plausibilität geprüft werden.

Ziel ist eine umfassende Materialcharakterisierung des Aktivmaterials. Das vorliegende Aktivmaterial wird chemisch und mineralogisch mit folgenden Methoden beschrieben. Zuerst soll ein Massenspektrometer (MS) Screening und eine Atomemissionsspektroskopie sowie

eine Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) ausgewertet werden. Die Ergebnisse sollen auf das CaO/SiO_2 hin überprüft werden. Zusätzlich soll zur Phasenaufklärung eine Röntgendiffraktion (XRD) Analyse durchgeführt werden, um so hydraulisch aktives Kalziumsilikat am unbefestigten Aktivmaterial nachzuweisen.

Durch Versuchsplanung und anschließende Versuche werden die formulierten, auf der Literaturrecherche basierenden Hypothesen getestet und überprüft. Die Versuche sollen selbständig im Labor durchgeführt werden. Anschließend werden die Ergebnisse diskutiert und weitere Möglichkeiten erörtert. Abschließend sollen ein Fazit und eine Handlungsempfehlung abgegeben werden. Zusammenfassend wird Bilanz über die ganze Masterarbeit gezogen und eine Schlussfolgerung formuliert.

2 Grundlagenteil (Theorieteil)

In den nachfolgenden Kapiteln 2.1 bis 2.4 wird auf den Aufbau von LIB, die theoretische Zusammensetzung von Kathoden und Anodenmaterial, Zementreaktionen und Verfestigungsreaktionen eingegangen. Zudem wird auf den Output verschiedener Recyclingprozesse im Bereich des LIB Recyclings eingegangen. Erkenntnisse aus der Literaturrecherche werden mit den Ergebnissen aus den verschiedenen Versuchen im Kapitel 3 verknüpft.

2.1 Aufbau von Lithiumionenbatterien

LIB sind aus vielen Zellen aufgebaut. Diese Zellen bestehen aus Schichten von Kathoden und Anoden, die durch einen permeablen Separator elektrisch voneinander getrennt sind. (Hanisch et al., 2012)

In Abbildung 3 ist der allgemeine Aufbau einer elektrochemischen Zelle aus denen LIB aufgebaut sind dargestellt.

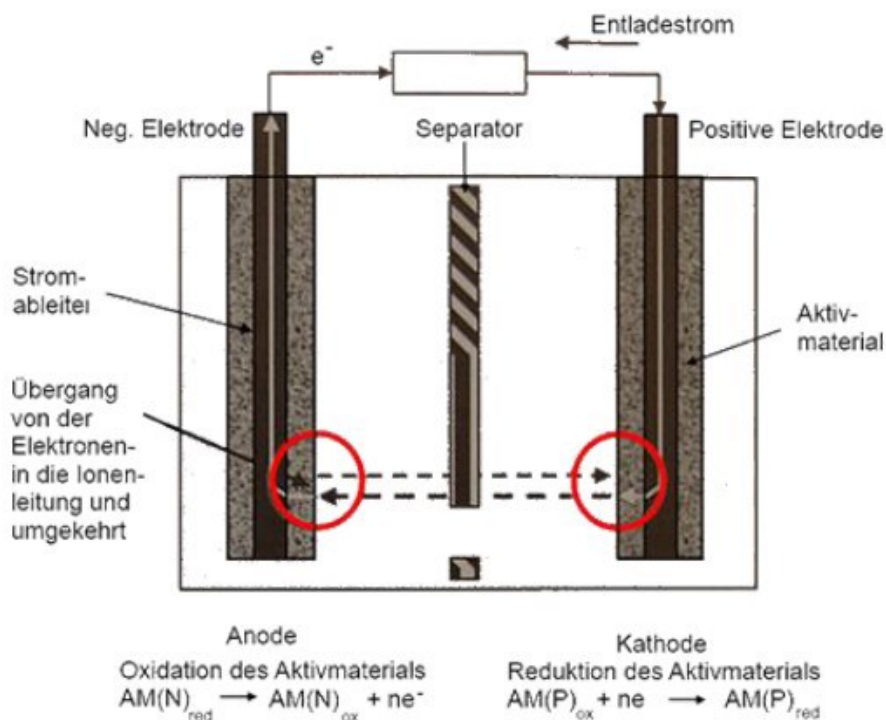


Abbildung 3: Aufbau einer elektrochemischen Zelle (Jossen & Weydanz, 2021)

Das Detail aus Abbildung 4 zeigt, dass das Aktivmaterial auf einen Stromkollektor aufgebracht wird. Das Aktivmaterial ist porös und in dessen Zwischenräumen befinden sich Additive und der Elektrolyt. (Jossen & Weydanz, 2021)

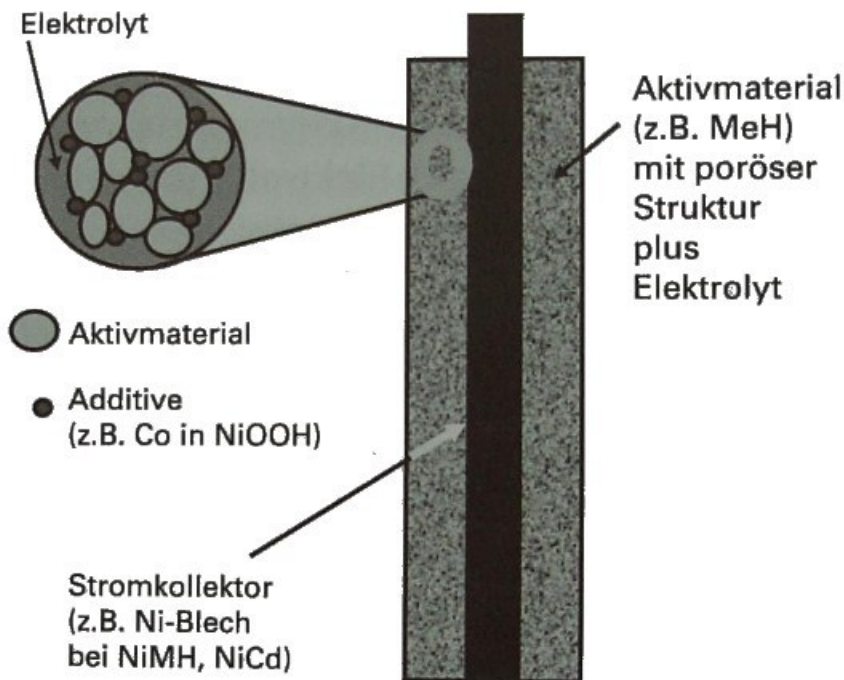


Abbildung 4: Detailzeichnung einer Kathode (Jossen & Weydanz, 2021)

Je nach Hersteller können Elektroden und Separator gewickelt oder gestapelt werden. Diese Schichtungen sind in einem Batteriegehäuse untergebracht, das je nach Ausprägung und Anwendungsgebiet aus Aluminium (hard case) oder aus einem flexiblen Aluminium-Kunststoff-Gehäuse (soft case oder coffee bag) bestehen kann. Der Elektrolyt besteht aus einem organischen Lösungsmittel. Zusammen mit einem Lithiumsalz wird dieser zwischen die Elektroden gefüllt. So können sich die Lithiumionen austauschen. Beim Entladen wandern die Ionen von Kathode zu Anode und lagern sich in die Metallstruktur ein und nehmen dabei Elektronen auf. Durch die partikuläre Kompositstruktur der Elektrodenbeschichtung gelangen die Elektronen zum Stromsammler. Dieser ist mit dem elektrischen Kontakt der Batterie verbunden. (Hanisch et al., 2012)

2.2 Theoretische Zusammensetzung von Kathoden und Anodenmaterial verschiedener Lithiumionenbatterietypen

Es gibt eine Vielzahl an Kombinationsmöglichkeiten von Elektroden- und Elektrolytmaterial. In der Elektromobilität wird vor allem auf vier verschiedene Arten von Zellchemismen gesetzt. (Windisch-Kern et al., 2021)

Die gängigsten Kathodenmaterialien sind:

- NCA - Lithium-Nickel-Kobalt-Aluminium-Oxid ($\text{Li}(\text{Ni})$)
- NMC - Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt-Oxid ($\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y})\text{O}_2$)
- LFP - Lithium-Eisen-Phosphat (LiFePO_4)
- LCO – Lithium-Kobalt-Oxid (LiCoO_2)

In Abbildung 5 sind typische Zusammensetzungen von Kathodenmaterialien dargestellt. Bei Kathodenmaterial handelt es sich meist um Oxide, außer LFP.

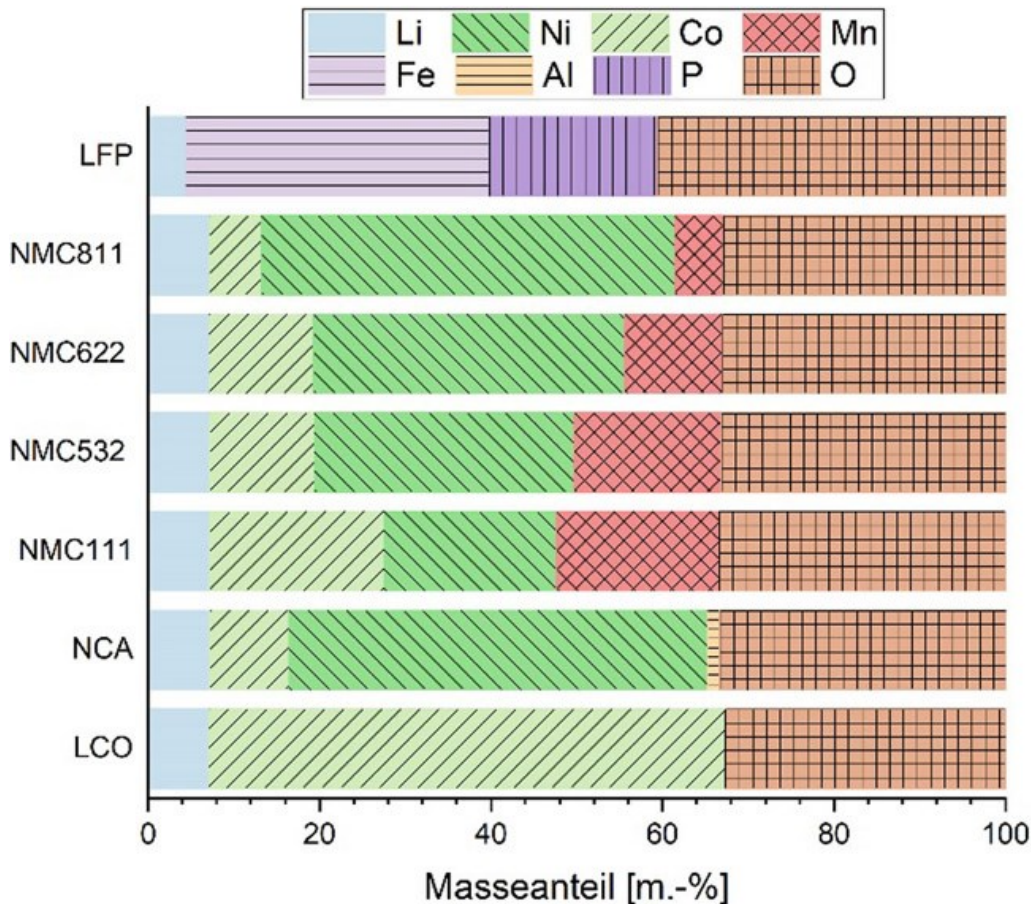


Abbildung 5: Zusammensetzung nach Kathodentechnologie in Massenprozent (m%) (Windisch-Kern et al., 2021)

Als Anodenmaterial wird meist Kohlenstoff in Form von Graphit angewandt. Diese Kohlenstoffanoden verfügen über gute Eigenschaften bezüglich der spezifischen Ladung des Redoxpotentials und der mechanischen Stabilität. Graphit ist ein preisgünstiges Anodenmaterial, das aus einer Vielzahl an hexagonal vernetzten Ebenen aus Kohlenstoffringen besteht. Die Lithiumionen können sich während des Ladevorgangs in die Graphitstruktur einlagern. Es werden neben Naturgraphit auch industriell hergestellter Graphit, Kohlenstoffnanomaterialien oder amorpher Kohlenstoff eingesetzt. Graphitanoden werden mit Silizium dotiert, was sich positiv auf die Energiedichte der LIB auswirkt. Alternative Anodenmaterialien sind Chalcogenide, Polymere oder Metalloxide. Diese Materialien kommen aber eher selten zum Einsatz. (He et al., 2021)

Polymere Zusatzstoffe im Bindemittel sind erforderlich, um die Aufschlammung der Partikeldispersion zu unterstützen. Die Adhäsion zum Stromabnehmer wird so verbessert und der Beschichtung wird Flexibilität verliehen. So entsteht eine kohäsive Bindung zwischen den Partikeln des Aktivmaterials. Die leitenden Additive in der Polymermatrix sind suspendiert, so entsteht eine Kohlenstoff-Bindemittel-Domäne, die die 3D Leitfähigkeit innerhalb der

Elektronenbeschichtung nach dem Trocknen bildet. Ein gängiges Bindemittel für Schlämme auf Wasserbasis ist eine Mischung aus Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR) und Carboxymethylcellulose (CMC). Polyvinylidenfluorid (PVDF) wird häufig für N-Methylpyrrolidin (NMP)-Schlämme verwendet. Dieses wird verwendet, um NMC-Kathoden industriell zu verarbeiten. (Reynolds et al., 2022)

2.3 Das Lithiumionenbatterierecycling - Output verschiedener Recyclingprozessen

Batterien werden nicht sortenrein gesammelt, weshalb eine Vorsortierung immer notwendig ist. Der Output jedes Recyclingprozesses hängt vom Input ab. Es gibt drei Kategorien von Technologien, die im Lithiumionenbatterierecycling angewandt werden. Einerseits das direkte Recycling, wo die Eigenschaften und Struktur der Elektrode größtenteils intakt. So können energieintensive und teure Prozessschritte vermieden werden. Vorteilhaft ist, dass die Menge an recyceltem Lithium und an Übergangsmetallen maximal ist. Dieses Verfahren wird derzeit hauptsächlich für Produktionsabfälle, die bei der Herstellung von LFP und LCO-Kathodenmaterial anfallen, verwendet. Eine andere Möglichkeit des Recyclings stellen pyrometallurgische oder hydrometallurgische Verfahren dar. Oft werden auch Kombinationen daraus angewandt. In der Regel werden die Batterien zuerst sortiert, Entladen, Deaktiviert und mechanisch zerlegt. Es folgt eine Magnetscheidung. Manche Recycler beschränken sich auch nur auf die Herstellung von Aktivmaterial oder auch oft Schwarzmasse genannt. Aktivmaterial enthält Metalloxide der Kathode, den Graphit der Anode und die Stromableiter. Kunststoffe, Stahl aus dem Batteriegehäuse und der Elektrolyt sowie der Separator werden abgetrennt. (Dolotko et al., 2023)

Kommt beim Recycling der Batterien ein pyrolytisches Verfahren zum Einsatz, herrscht im Prozess reduzierende Bedingungen (Hanisch et al., 2012). Dabei werden Metalloxide reduziert und teilweise in ihre gediegene Form überführt. Oxide sind im Allgemeinen stabiler als die Metalle in ihrer gediegenen Form. Besonders bei Lithium handelt es sich um ein sehr unedles Metall. Metalle reagieren mit Luftsauerstoff und Wasser, es bilden sich Oxide. (Mori, 2020)

In den nachfolgenden Absätzen sind einige bekannte Verfahren des Lithiumionenbatterierecyclings kurz beschrieben.

Umicore

Bei diesem pyrometallurgischen Verfahren handelt es sich um einen für Nickel-Metallhydrid-Akkumulatoren angepassten Prozess in einem ISASMELT Reaktor. Ein ISAMELT Reaktor verbindet Schachtofen und Konverter. Durch eine Lanze wird Luft eingeblasen. Die Batterien werden zusammen mit Kalk, Sand und Koks sowie Schlackenbildner aufgegeben. (Saloojee & Lloyd, 2015)

Es kommt zur Pyrolyse der Batterien bei ca. 700°C. Der Kunststoff schmilzt und trägt durch darauffolgende Verbrennung zur Erhöhung der Prozesstemperatur auf 1450°C bei. Die verbleibenden Bestandteile der Batterien bilden zusammen mit den Zuschlagstoffen eine

Schlacke aus Aluminium (Al), Silizium (Si), Kalzium (Ca), Lithium (Li) und Eisen (Fe) sowie eine Legierung aus Fe, Kupfer (Cu), Kobalt (Co) und Nickel (Ni). Die Legierung wird hydrometallurgisch weiterverarbeitet. Als Produkte entstehen Nickelsulfat (NiSO_4) und Cobaltdichlorid (CoCl_2). Die Schlacke kann in Deutschland der Bauindustrie eingesetzt werden, ist aber gesetzlich in Österreich nicht möglich. (Hanisch et al., 2012)

Batrec

Batrec ist ein mechanisches Aufbereitungsverfahren von LIB. Die LIB werden unter CO_2 -Atmosphäre zerkleinert, um die Reaktivität zu reduzieren. Während der Zerkleinerung verdampft der Elektrolyt und es entstehen vier verschiedene Prozessströme. Zwei Output Fraktionen setzen sich aus Ni und anderen Nichteisenmetallen zusammen. Diese werden an Metallrecyclingfirmen verkauft. Ein Stoffstrom enthält Kunststoffe, eine weitere Fraktion enthält den Feinanteil, der aus Co und Li besteht. Der Kunststoffstrom kann in Pyrolyseprozessen eingesetzt werden. Die Co reiche Feinfraktion kann im oben genannten Umicore Verfahren eingesetzt werden. (Hanisch et al., 2012)

Recupyl

Recupyl ist ein zweistufiges Shredderverfahren bei dem Gemisch aus Kohlenstoffdioxid (CO_2) und Argon (Ar) als Schutzatmosphäre genutzt wird. Li reagiert mit CO_2 zu weniger reaktivem Lithiumkarbonat (Li_2CO_3). Durch Siebung, Magnetscheidung und Dichtentrennung entstehen folgende Output Fraktionen. Der Trennschnitt der Siebung liegt bei 3mm. Ein Fe-Stoffstrom, eine Nichteisenfraktion (NE-Fraktion) und ein Kunststoff/Papier-Strom werden erzeugt. Die Fraktion <3mm wird erneut gesiebt, um eine Co, Li Feinfraktion zu erzeugen. Ebenso fällt ein Cu reicher Materialstrom an. (Hanisch et al., 2012)

Durch hydrometallurgische Aufbereitung kann die Feinfraktion weiterverarbeitet werden. Mithilfe von Lithiumhydroxid wird der pH-Wert erhöht, es kommt zur Freisetzung von Wasserstoff. Die Lösung wird filtriert und in eine Suspension von Metalloxiden und Kohlenstoff sowie Lithiumsalze getrennt. Durch CO_2 fällt Li_2CO_3 aus. Die Suspension enthält Co und C und kann durch Laugung und weitere Filtration aufbereitet werden. Co kann durch eine nachfolgende Elektrolyse abgeschieden werden. (Saloojee & Lloyd, 2015)

Retriev Technologie Inc.

Bei dem Retriev Technologie Inc. Verfahren wird eine Kombination aus mechanischer Aufbereitung und hydrometallurgischen Prozessen verwendet. Die Zellen der LIB werden gemahlen und anschließend getrennt. Es kommt eine Hammermühle zum Einsatz. Während des Mahlvorgangs wird eine Salzlösung zugegeben, um die Reaktivität der LIB zu reduzieren und Emissionen flüchtiger Bestandteile zu vermeiden. Output ist der sogenannte „Lithium-Ionen-Fluff“. Dieser Stoffstrom enthält Stahl sowie Kunststoffbestandteile. Es besteht die Möglichkeit den Eisenanteil in einem gesonderten Prozess zurückzugewinnen. Die übrigen Output Materialien werden zusammen mit Wasser auf einem Schütteltisch getrennt. Es entstehen zwei Fraktionen. Ein Stoffstrom enthält Cu, Co, und Al und andererseits fällt ein

Schlamm aus Li, Co, und Kohlenstoff (C) an. Entwässert wird der Schlamm mithilfe einer Filterpresse. Durch metallurgische Prozesse kann Co aus dem Filterkuchen rückgewonnen werden. In der anfallenden Filterlösung befindet sich Li, weshalb diese in der Hammermühle wieder aufgegeben wird, um das Li nicht zu verlieren. Die Lösung kann aber auch mit Hilfe von Na_2CO_3 zum Ausflocken gebracht werden. So kann Li_2CO_3 als Output gewonnen werden. (Hanisch et al., 2012)

Accurec

Das Accurec Verfahren kann verschiedene Arten von Batterien darunter LIB verarbeiten. Es handelt sich dabei um ein kombiniertes Verfahren mit mechanischer Vorbereitung. Es folgen hydro- und pyrometallurgische Prozessschritte. Die Batterien werden sortiert und anschließend zerlegt. Die Zellen werden in einem Retortenofen bei ca. 250°C aufgegeben. Bei einem Vakuum von 650-740 mbar findet die Pyrolyse statt. Der Elektrolyt verdampft. Anschließend werden die Zellen in einer Hammermühle zerkleinert. Es folgt eine Sortierung mit Schwingsieb, Magnetscheider und Zick-Zack-Sichter. Erzeugt werden vier Output Fraktionen. Die Feinfraktion enthält hauptsächlich Co, Li und Graphit. Diese wird pelletiert und thermisch behandelt, um den Graphitanteil zu senken. Bei dem pyrometallurgischen Prozess handelt es sich um einen kohlenstoffreduzierenden Schmelzprozess mit dem Ziel eine verkaufbare Co-Legierung zu erzeugen. Zudem entstehen Lithium-haltigen Stäube und Lithium-haltige Schlacke. Staub und Schlacke werden hydrometallurgisch behandelt und aufbereitet. Zielprodukt ist Lithiumkarbonat (LiCO_3) Die anderen drei Fraktionen enthalten Eisen-Nickel, Aluminium und Elektroden-Folien unterschiedlicher Korngröße. (Hanisch et al., 2012)

eMPROVE Prozess

Im Zuge der Literaturrecherche wurde die Bachelorarbeit zum Thema „Aktivmaterial für einen ausgewählten Industriebatterie-Typ: Marktforschung zu den Rohstoffen und Verwertungsoptionen nach dem Anfall als Abfall“ von Gröbner (2024) gefunden. In dieser wird der eMPROVE Prozess näher beschrieben. Dabei handelt es sich um ein Forschungsprojekt, an dem unter anderem die Montanuniversität Leoben beteiligt ist.

Bei dem eMPROVE Prozess handelt es sich um einem in Entwicklungsphase befindenden Prozess. Er wird nicht industriell angewandt. (Arnberger et al., 2018)

Die LIB werden vorsortiert und entladen. Anschließend werden die LIB manuell zerlegt. Gehäuse und Schrauben können separat recycelt werden. Die ausgebauten Zellen der LIB werden durch die Entfernung des Elektrolyten deaktiviert. Durch mechanische und thermische Weiterverarbeitung entstehen drei Stoffströme. Einmal eine Aluminium- und Kupferfolien Fraktion der Stromkollektoren, ein Stoffstrom mit Gehäuseteilen und einem Stoffstrom mit Aktivmaterial. (Gröbner, 2024)

Bei dem im eMPROVE Prozess anfallenden Aktivmaterial handelt es sich um eine Mischung aus Graphit, Metalloxide der Metalle Mangan (Mn), Ni, Al, Co, und Li. Zudem sind Cu sowie

geringe Mengen an P und F enthalten. Der Hauptbestandteil des Aktivmaterial ist mit 22m% Graphit. Als Anodenmaterial wird häufig Graphit verwendet siehe Kapitel 2.2. Bei dem Anteil an Al handelt es sich um Abrieb der Stromkollektoren, ebenso wie bei dem Anteil an Cu. Die Stromkollektoren bilden einen eigen Stoffstrom. Wie in Kapitel 2.2 dargestellt werden verschiedene Metalloxide für das Kathodenmaterial verwendet. (Gröbner, 2024)

In Abbildung 6 ist die Zusammensetzung des im eMPROVE Prozess gewonnenen Aktivmaterial dargestellt.

Zusammensetzung des rückgewonnenes Aktivmaterial aus dem eMPROVE-Prozess

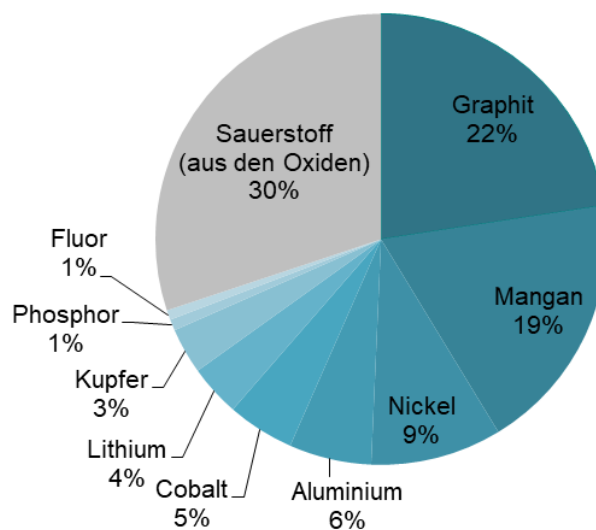


Abbildung 6: Zusammensetzung von Aktivmaterial aus dem eMPROVE Prozess (Gröbner, 2024)

Abschließend werden in Tabelle 1 alle Output Fraktionen aus den beschriebenen Prozessen zusammengefasst. Alle Outputs der beschriebenen Prozesse können Prozess oder/und Input bedingte Verunreinigungen aufweisen.

Tabelle 1: Output Produkte verschiedener Recyclingverfahren adaptiert nach (Gröbner, 2024) und (Hanisch et al., 2012)

Recyclingprozess	Art der Aufbereitung	Output Produkte
Umicore	pyrometallurgisch	Schlacke (Al, Si, Co, Fe, Li) Legierung (Cu, Co, Li, Ni)
Batrec	mechanisch	Metalle (Ni und andere NE-Metalle) Kunststoffe Feinmaterial (Co, Li)
Recuply	mechanisch hydrometallurgisch	Metalle (Fe, NE-Metalle) Lithiumcarbonat Kunststoffe/Papier Cobalt
Accurec	mechanisch pyrometallurgisch hydrometallurgisch	Metalle (Al, Cu) Legierung (Co, Mn, Ni, Fe) Lithiumcarbonat
Reriev Technologie Inc.	mechanisch hydrometallurgisch	Metalle (Cu, Co, Al) Lithiumcarbonat Filterkuchen (Co, Li, C)
eMPROVE Prozess	mechanisch pyrometallurgisch	Metalle (Cu, Al) Kunststoffe Aktivmaterial

2.4 Zementreaktion

Bei der Literaturrecherche wird keine explizite Literatur über die Verfestigung von Aktivmaterial bei der Lagerung gefunden. Deshalb wird nach ähnlichen Verfestigungsreaktion gesucht wie zum Beispiel bei Zement oder Gießereisand.

Zement wird aus Kalk und Mergel unter Wasserabspaltung hergestellt. Hauptbestandteile sind Kieselsäure und Calciumoxid, Tonerde und Eisenoxid. Er reagiert hydraulisch. (Geraseva, 2016) Unter Hydraulizität versteht man die Eigenschaft von Stoffen sowohl mit Wasser als auch mit Luft zu reagieren und auszuhärten. Stoffe mit diesen Eigenschaften werden auch als hydraulische Bindemittel beschrieben, wie zum Beispiel Zement. Ausschlaggebend für die Reaktion sind die Anteile an reaktiven Siliciumdioxid (SiO_2), Calciumoxid (CaO) und Aluminiumoxid (Al_2O_3). Diese Oxide können in Gegenwart von Wasser aushärten und Calciumsilicate und Calciumaluminhydrat bilden. (Wesche, 1993)

Die chemischen Reaktionen bei der Verfestigung stellen sich dabei wie folgt dar:

- $2 (3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) + 6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 3 \text{Ca}(\text{OH})_2$
- $2 (2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) + 4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{OH})_2$
- $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 12 \text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow 4 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$
- $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + 13 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$

Bei der Hydratation von Zement handelt es sich um eine exotherme Reaktion. Die freigegebene Wärme wird als Hydrationswärme bezeichnet. Je reaktiver der Zement ist, desto schneller wird die Hydrationswärme frei. (Locher, 2000)

Der wichtigste Bestandteil eines Zementsteingefüges ist Calciumsilicathydrat. Es besteht aus faserigen Kristallen, die einen geringen strukturellen Ordnungsgrad aufweisen. Der Zement durchläuft drei Hydrationsstufen. Ettringit, welcher aus langen, nadeligen Kristallen besteht, reagiert mit Calciumaluminat oder Calciumaluminatierit und Gips. Er bildet sich nach dem Anmachen des Zements und bildet das erste Hydratprodukt zusammen mit Calciumhydroxid. Wenn die Hydratation weiter fortschreitet, kann sich der Ettringit in Gegenwart von Aluminat und Calciumhydroxid durch Abspaltung von Gips in Monosulfat umwandeln. Diese Phase hat geringe Stabilität. Bei der Hydratation von Alit und Belit entsteht Calciumhydroxid. Calciumaluminathydrat bildet sich, wenn der gesamte Gipsanteil des Zements für Ettringit verbraucht wurde. (Richartz, 1969)

Eine andere Form von Aushärtungsreaktion ist die Alkali-Kieselsäure-Reaktionen. Eine Alkali-Kieselsäure-Reaktion ist die chemische Reaktion zwischen Alkalihydroxiden (NaOH, KOH) und verschiedenen Formen der Kieselsäure ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Für die Reaktion braucht es drei Grundvoraussetzungen, nämlich Kieselsäure, Alkalien und Wasser. (Stark & Wicht, 2013)

2.5 Verfestigungsreaktionen bei Gießereisand

Um Formen für das Gießen von metallischen Werkstoffen herzustellen, gibt es unterschiedliche Kombinationsmöglichkeiten an Sand und Bindemittel. Ziel ist es eine stabile Gießform durch Verfestigung zu erzeugen. Ähnliche Verfestigungsreaktionen könnten im Aktivmaterial ablaufen, sofern die gleichen Stoffe vorhanden sind. Der klassische Formgrundstoff ist Quarzsand. Quarz besteht aus SiO_4 Tetraedern und ist die kristalline Form der Kieselsäure. Die chemische Formel ist SiO_2 . SiO_2 ist mit den meisten Bindemitteln kompatibel. (Flemming & Tilch, 2001)

Es gibt zudem unterschiedliche Arten an mineralischen Speziialsanden. Beispielsweise enthält Chromitsand 2,5% SiO_2 , 45% Cr_2O_3 und maximal 28% Fe_2O_3 . Zirkonsand besteht aus mindestens 65% ZrSiO_4 . Bauxitsand besteht aus 75% Al_2O_3 , bis zu 12% SiO_2 , bis zu 5% Fe_2O_3 und bis zu 4% TiO_2 zudem aus unter 1 % MgO und CaO . Die Aushärtung von anorganischen Gießereisand erfolgt nach folgender Reaktionsgleichung: (Geraseva, 2016)



Bindemittel werden verwendet, um in Kombination mit Sand eine stabile Gussform herzustellen. Es gibt anorganische Bindersysteme zu denen unter anderem auch Zement zählt. Eine weitere Gruppe an anorganischen Bindemitteln sind Silikat- und Kieselsäurebinderlösungen. Hierbei handelt es sich um eine Lösung von SiO_2 in Wasser, diese Mischung wird auch Wasserglas genannt. Für die Aushärtereaktion wird das Sand-Wasserglas-Gemisch mit CO_2 begast. (Hasse, 2010)

Organische Bindemittel können Kohlehydratbinder, Kunstharze und Öle sein. (Geraseva, 2016) Da das vorliegende Aktivmaterial thermisch behandelt wurden, sind keine organischen Stoffe außer Graphit zu erwarten.

2.6 Mögliche Ursachen und Hypothesenbildung

Aus der Literaturrecherche werden mögliche Ursachen für die Verfestigung von Aktivmaterial aus dem Lithiumbatterierecycling während der Lagerung abgeleitet. Daraus werden Hypothesen gebildet, die im weiteren Verlauf dieser Arbeit experimentell überprüft werden.

Bei CaO , SiO_2 , und Al_2O_3 handelt es sich um hydraulisch aktive Substanzen, die mit Wasser aushärten können, vergleiche dazu die Reaktionsgleichungen in Kapitel 2.4. Eine weitere Verfestigungsreaktion mit SiO_2 ist in Kapitel 2.5 dargestellt. Sind diese Substanzen im Aktivmaterial vorhanden können sie zu einer Verfestigung führen. Das Aktivmaterial muss mit Luft und Wasser in Kontakt stehen. Diese Voraussetzungen sind durch die Lagerung beim Projektpartner im Freien in Big Bags erfüllt. Feuchtigkeit beziehungsweise Wasser kann durch verschiedene Witterungsumstände auf und in das Material gelangen. Daraus lassen sich folgende fünf Hypothesen ableiten.

- Hypothese 1.1: Aktivmaterial bindet bei gezielter Zugabe von Wasser hydraulisch ab.
- Hypothese 1.2: Durch im Labor durchgeführte Verfestigungsversuche kann ein fester/ beständiger Prüfkörper hergestellt werden.
- Hypothese 1.3: Nach im Labor durchgeführten Verfestigungsversuchen kann die zur Verfestigung führende Phase mittels XRD identifiziert werden.

Da das Aktivmaterial beim Projektpartner zwar im Freien jedoch geschützt unter einem Flugdach in geschlossenen Bigbags gelagert wird, kann unter optimalen Bedingungen davon ausgegangen werden, dass keine größeren Mengen Wasser durch Niederschlag oder ähnliches in das Aktivmaterial gelangen. Jedoch kann es durch die Temperaturunterschiede zu Kondensation von Luftfeuchte an den Innenseiten der Lagerbehältnisse beziehungsweise auf dem Aktivmaterial kommen. Diese Feuchte könnte bei längerem Lagern (mehrere Wochen) zur Verfestigung führen

- Hypothese 2: Die Luftfeuchtigkeit bei der Lagerung im Freien über längere Zeiträume (50 Tage) reicht aus, um eine Verfestigung herbeizuführen.

Wird das Aktivmaterial pyrometallurgisch beziehungsweise pyrolytisch unter reduzierenden Bedingungen erzeugt und behandelt, kann es bei erneutem Kontakt mit Sauerstoff während der Lagerung zu einer hydraulischen Reaktion kommen, vergleiche dazu Kapitel 2.3.

- Hypothese 3: Aktivmaterial verfestigt sich über die Aufnahme von Luftsauerstoff.

Sind im Aktivmaterial hydraulisch reaktive Substanzen enthalten können diese bei Zugabe von Wasser in Lösung gehen. Ein möglicher Nachweis ist die Untersuchung einer damit einhergehenden Veränderung des pH-Werts und der spezifischen Leitfähigkeit.

- Hypothese 4.1: Bei Kontakt mit Wasser lösen sich aus dem Aktivmaterial saure beziehungsweise basische Substanzen, die den pH-Wert der Lösung verändern.

- Hypothese 4.2: Über Leitfähigkeitsmessungen von Aktivmaterial/Wasser Mischungen kann die Existenz von wasserlöslichen Komponenten abgeschätzt werden.
- Hypothese 4.3: Bei Eindringen von Wasser gehen bestimmte Bestandteile des Aktivmaterials in Lösung und reagieren zur einer festen teil-/kristallinen Struktur.

Da Zement bei Kontakt mit Wasser exotherm reagiert, vergleiche dazu Kapitel 2.4, kann es bei der Reaktion von Aktivmaterial mit Wasser auch zu einer Erwärmung kommen.

- Hypothese 5: Bei Kontakt des Aktivmaterials mit Wasser kommt es zu einem messbaren Temperaturanstieg durch eine exotherme Reaktion.

3 Versuchsteil

In den nachfolgenden Kapiteln werden die Proben genauer beschrieben, und die Ergebnisse der durchgeführten Versuche, Messungen und Analysen präsentiert.

3.1 Probenbeschreibung

Es sind insgesamt vier Proben vorhanden. Fotos des Probenmaterials ist in Abbildung 7 abgebildet. Die Proben stammen aus dem Projekt FuLiBatter und wurden im Oktober 2022 gezogen. Es handelt sich dabei um unterschiedliches Aktivmaterial aus dem Batterierecycling. Die Proben sind schwarze geruchlose Pulver. Die Probe PSP 3_5.2 hat optisch erkennbare silbern metallische feine Bestandteile.

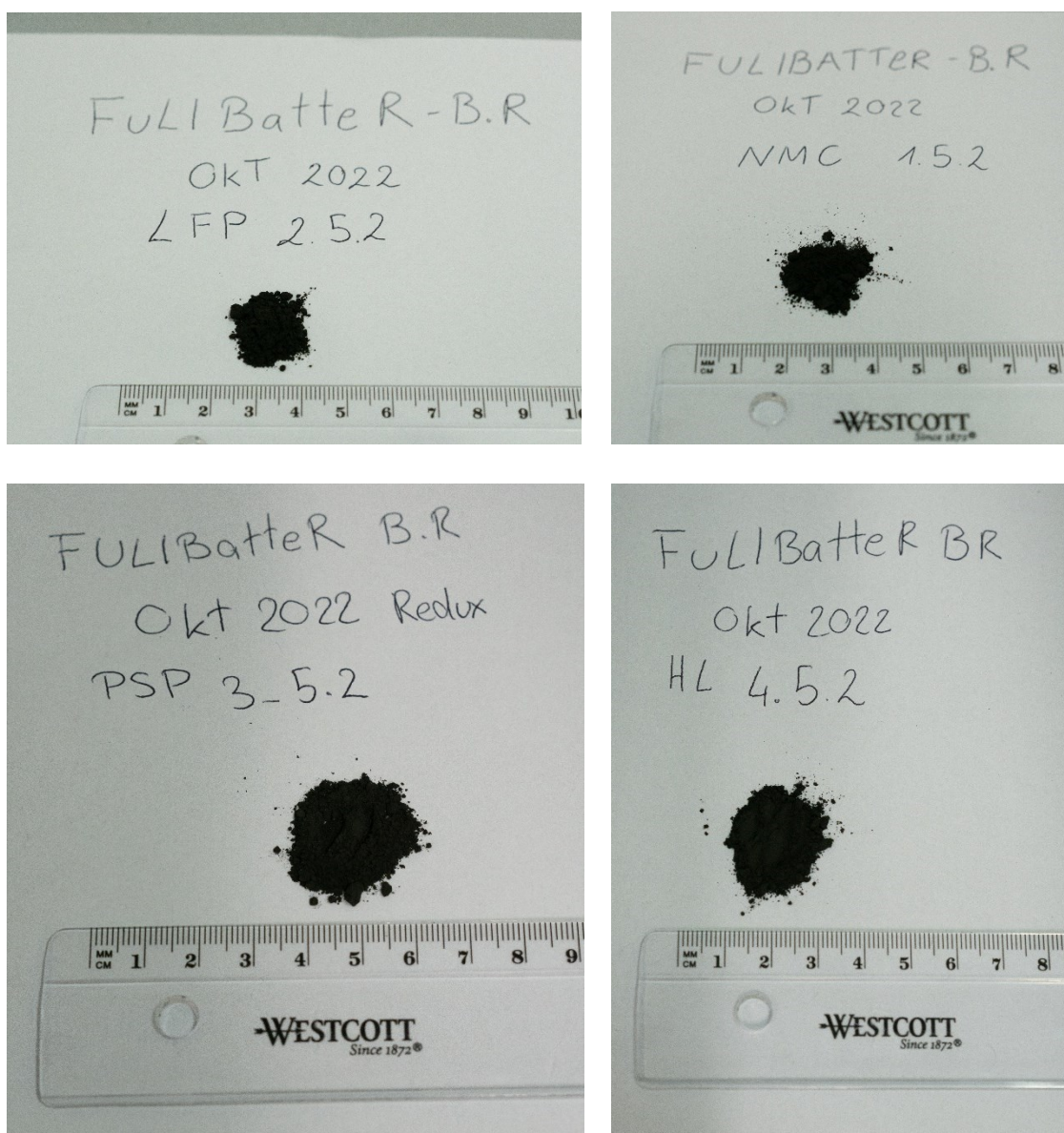


Abbildung 7: Oben links LFP 2.5.2., oben rechts NMC 1.5.2, unten links PSP 3_5.2, unten rechts HL 4.5.2

Bei den Abkürzungen PSP und HL handelt es sich um interne Bezeichnungen der Projektpartner.

3.2 Chemische Analysen der Proben

Bei allen vier vorliegenden Proben wurde eine chemische Analyse der Zusammensetzung mittels induktiv gekoppelte Plasma- Atomemissionsspektrometrie (ICP-OES) nach ÖNORM EN ISO 11885:2009-11 und ein semiquantitatives Screening mithilfe Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) in Anlehnung an ÖNORM EN ISO 17294-2:2017-01 durchgeführt. Die Proben wurden erst bei 550°C geglüht und dann mittels Königswasseraufschluss nach ÖNORM EN 13657:2002-12 (Abschnitt 6.3) vorbereitet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 8 und Abbildung 9 dargestellt. Eine semiquantitative RFA aus einem Pulverpressling nach CRB PA03:2013- 09 (unter Berücksichtigung der Vorgaben der DIN 51001:2003-08 und DIN 51418-2:2015-03) wurde auf 71 Elemente durchgeführt. Dabei wurden die Proben vorab bei 1025°C geglüht. Die Abbildung 10 und Abbildung 11 zeigen die Ergebnisse der RFA-Analyse. Auch für die Phasenaufklärung mittels XRD-Analyse wurden die Proben geglüht. Die Ergebnisse der XRD-Analyse sind Kapitel 3.3 zu entnehmen. In Tabelle 2 sind die unterschiedlichen Glühverluste dargestellt. Der Glühverlust der Proben PSP, NMC und LFP beträgt knapp unter 30%. Wohingegen der Glühverlust der HL-Probe bei ungefähr 25% liegt.

Tabelle 2: Glühverluste unterschiedlicher Analysen im Überblick für alle vier Proben

Probe	Glühverlust 550°C	Glühverlust 1025°C	Glühverlust 550°C
	ICP-OES & ICP-MS	RFA	XRD
	[%TS]	[m%]	[m%]
PSP	27,6	29,61	30
NMC	26,4	27,87	28
HL	23,7	24,97	25
LFP	29,0	29,20	29

Abbildung 8 zeigt, dass sich die LFP-Proben vor allem in ihrem Eisen- und Phosphorgehalt von den anderen Proben unterscheiden, da es sich um einen völlig anderen Zellentyp handelt. Es findet sich in allen vier Proben Si, Al, und Ca. Diese Elemente werden für hydraulische Reaktionen benötigt.

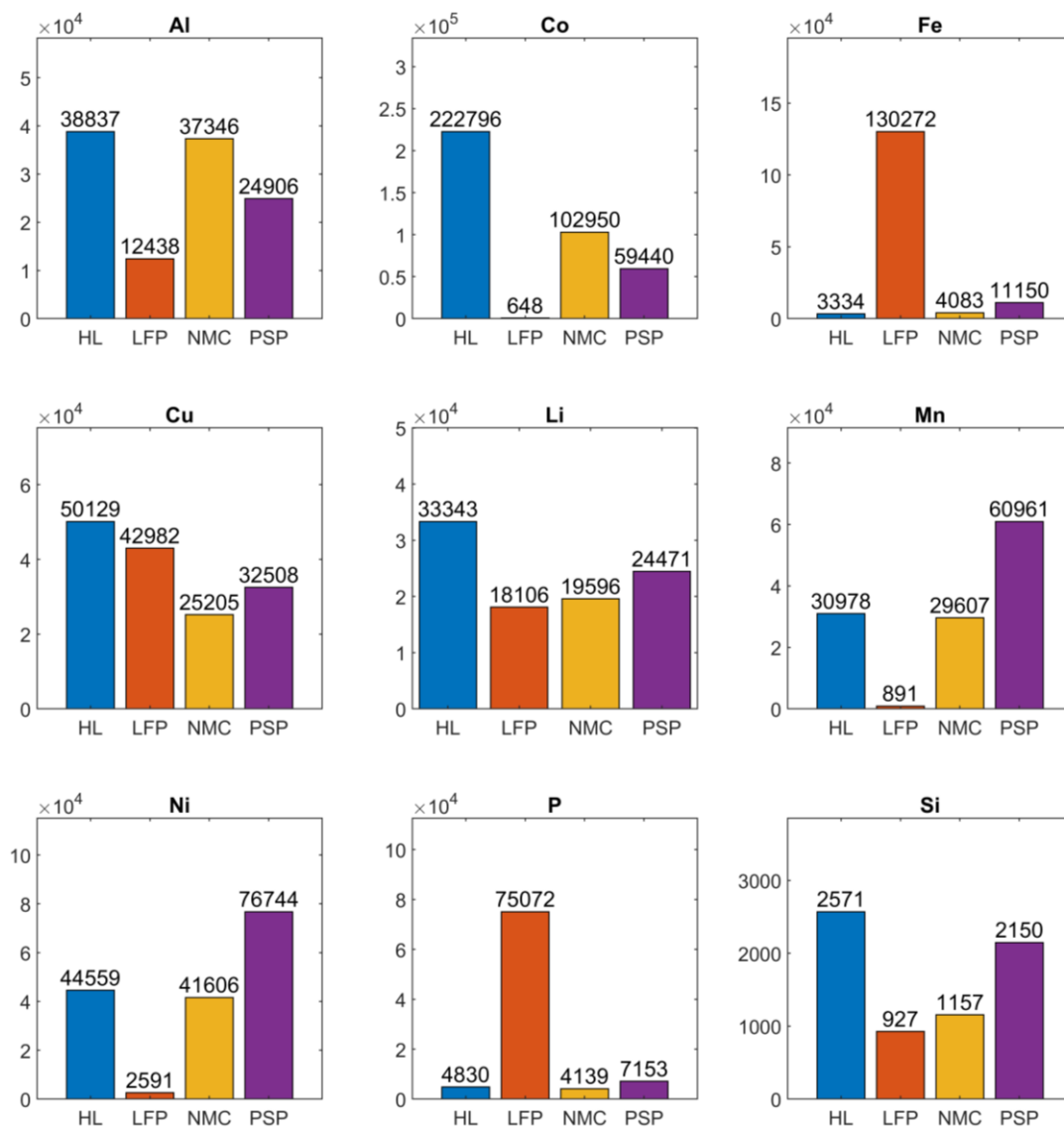


Abbildung 8: Zusammensetzung mittels ICP-OES in mg/kg TS

Ca ist zu einem gewissen Grad in den Proben vorhanden, dargestellt in Abbildung 9. So liegt der Ca Gehalt im Bereich von 1.818 mg/kg TS bei der NMC-Probe und 1.908 mg/kg TS bei den HL-Probe. Bei der PSP-Probe kommt es fast zu einer Verdopplung des Ca Gehalts mit einem Wert von 2.947 mg/kg TS. In LFP ist am meisten Ca enthalten, mit einer erneuten Verdopplung auf 6.344 mg/kg TS.

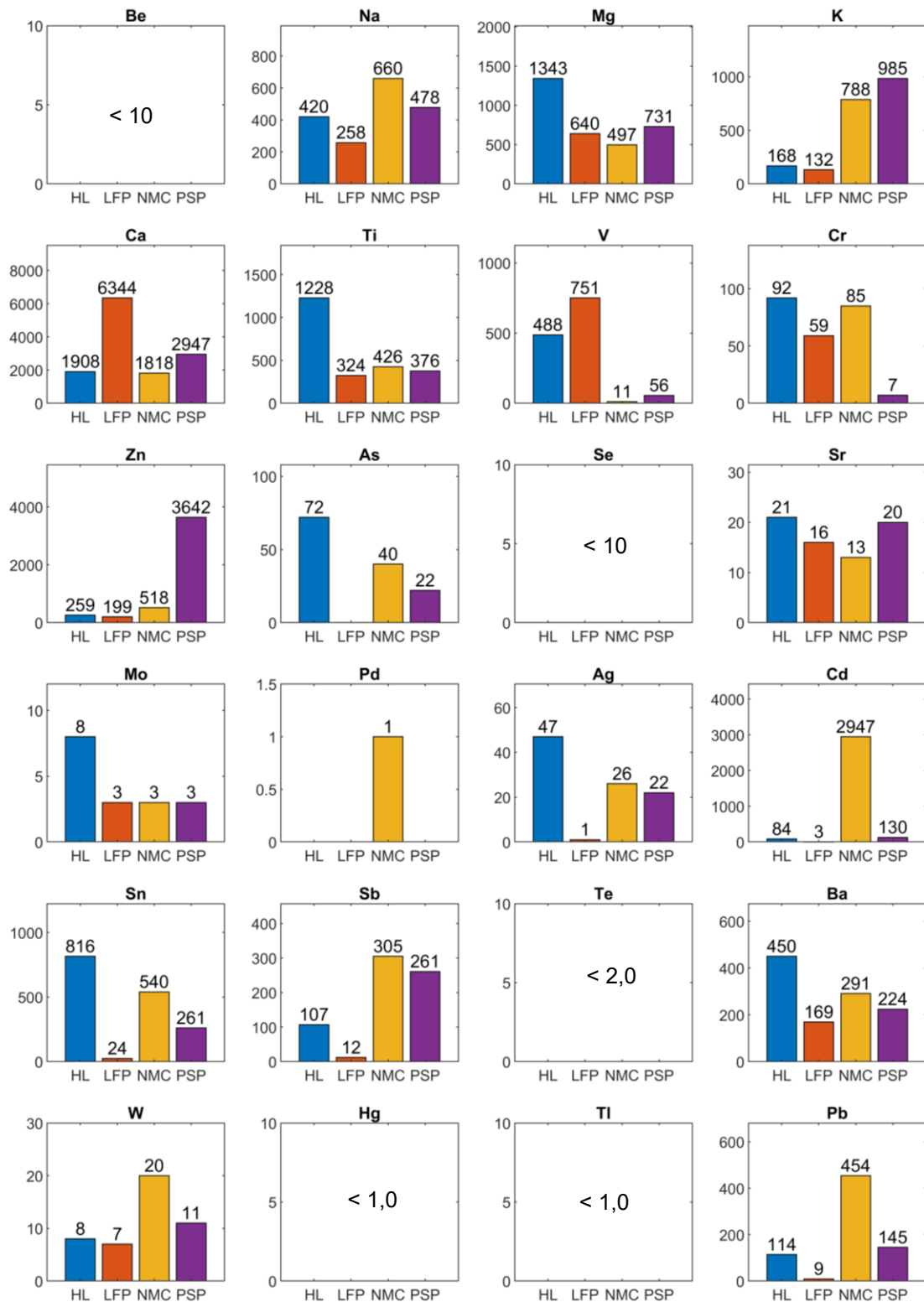


Abbildung 9: Ergebnisse des MS-Screenings in mg/kg TS

Die RFA- Analyse in Abbildung 10 und Abbildung 11 zeigt das Al_2O_3 in den Proben enthalten sind. Al_2O_3 kann in Verbindung mit CaO und SiO_2 aushärten, vergleiche Kapitel 2.4.

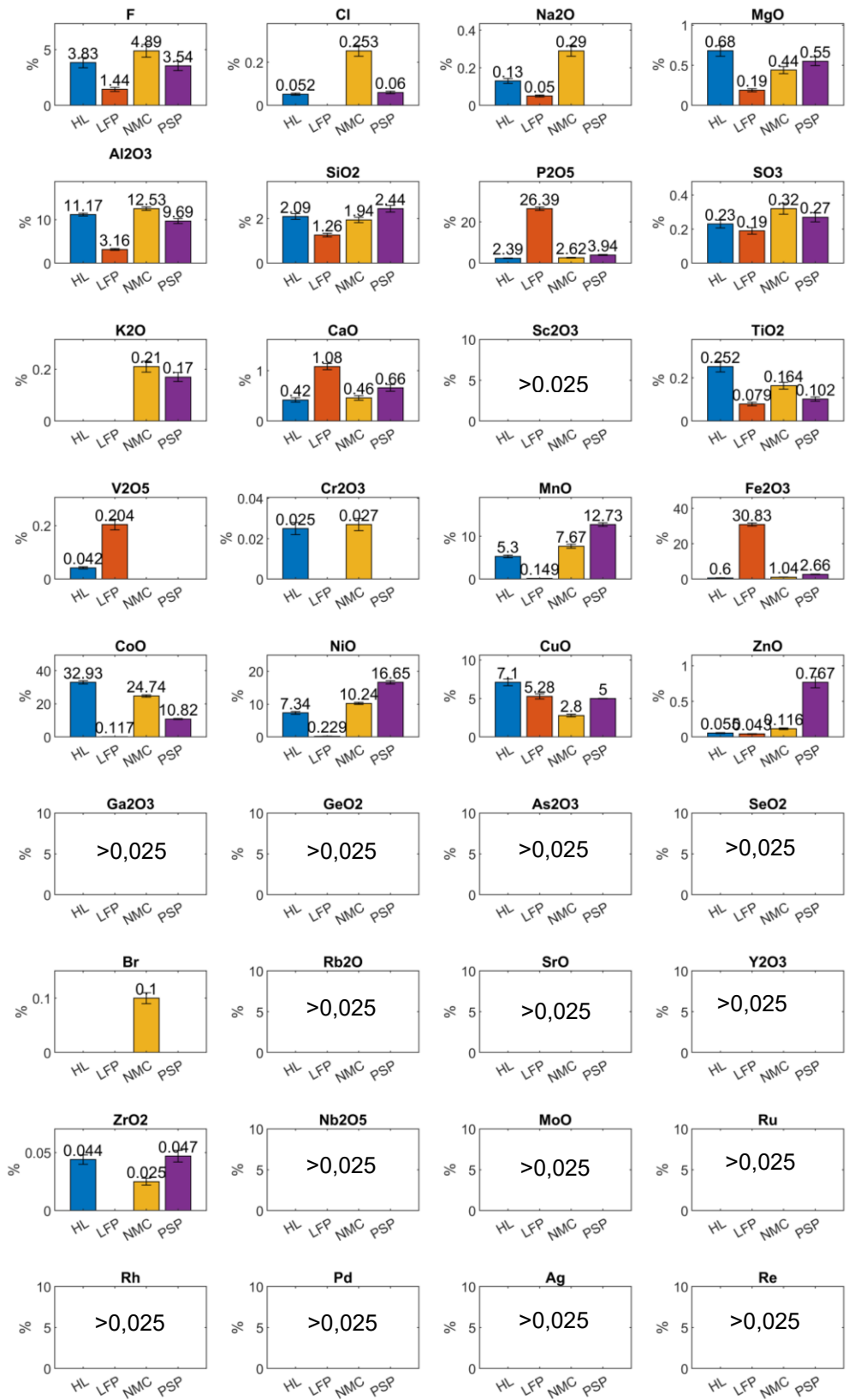


Abbildung 10: Semiquantitative RFA-Analyse in m% Teil1

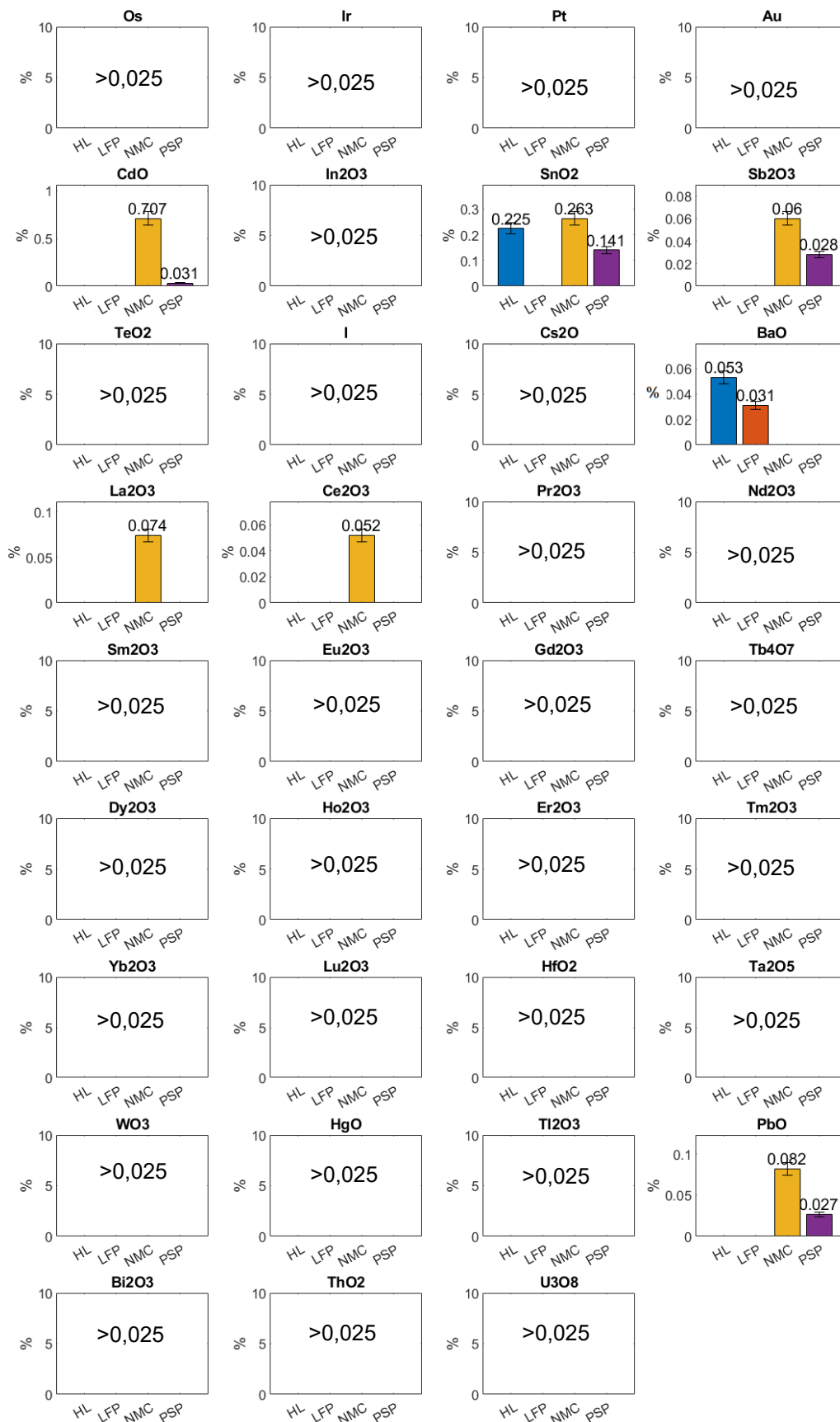


Abbildung 11: Semiquantitative RFA-Analyse in m% Teil2

3.3 Phasenaufklärung mittels Röntgendiffraktometrie (XRD)

Es wurden Phasenaufklärungen mittels XRD am Lehrstuhl für Physikalische Chemie durchgeführt. Bei dem Gerät handelt es sich um ein D8 Advance (Cu-K α) des Herstellers Bunker. In Abbildung 12 ist ein Foto des Messgeräts zu sehen. Es sind Strukturanalysen von Pulvern möglich. Ebenso können Kristallstrukturen identifiziert und überprüft werden. Es ist möglich Phasenreinheit zu überprüfen und eine (Semi-) Quantifizierung von Zweitphasen durchzuführen. Es kann eine Bestimmung von Strukturparametern wie Gitterkonstante und Atomposition mit dem Gerät durchgeführt werden, sowie eine Kristallitgrößenbestimmung mittel Rietveld-Verfeinerung. (Lehrstuhl für Physikalische Chemie, 2024)



Abbildung 12: XRD des Lehrstuhls für Physikalische Chemie der Montanuniversität Leoben (Lehrstuhl für Physikalische Chemie, 2024)

Bei den untersuchten Proben aus Aktivmaterial handelt es sich um aufwendig zu analysierendes Material. Generell ist die Auswertung durch starke Überlagerungen und Matrixeffekte herausfordernd. Manche Phasen können nicht eindeutig identifiziert werden. Eine Rietveld Verfeinerung ist dadurch nicht möglich.

Zur Vorbereitung werden Proben bei 550°C geglüht, um Feuchtigkeit und flüchtige Bestandteile auszutreiben. Der Glühverlust der Proben ist der Tabelle 2 zu entnehmen.

3.3.1 NMC

Aus der RFA-Analyse (vergleiche Kapitel 3.2) wurde das Oxidverhältnis von CoO : NiO : MnO = 24,74 : 10,24 : 7,67 m% einbezogen. Dieses Verhältnis resultiert in $\text{Li}_x\text{Co}_{0,57}\text{Ni}_{0,24}\text{Mn}_{0,19}\text{O}_2$. Es wurden die Elemente Li, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Al, Si, Phosphor (P), C, O, Fluor (F) in die XRD-Analyse miteinbezogen. Eine Spinellphase (Co, Mn, Ni)₃O₄, die ein Zersetzungsprodukt von NMC sein könnte, wurde identifiziert. Ebenso konnten Al und Cu Phasen gefunden werden. Die Reflexposition einer LiAlO₂ Phase stimmen überein, es ist aber unklar, ob eine solche Phase sinnvoll ist. Eine Li₂CO₃ konnte identifiziert werden. Eventuell könnten CuO und Cu₂O enthalten sein. Vermutlich sind α -Quarz SiO₂ und Al₂O₃ enthalten. Trotz starker Reflex-Überlappungen kann Li_x(Ni,Mn,Co)O₂ nicht ausgeschlossen werden. Graphit (2H, hexagonal) weist einen signifikanten (002)-Reflex auf, allgemein stimmen die (002n)-Reflexe gut überein, allerdings sind die Übereinstimmungen der (mn0)-Reflexe schlecht. Es wurde eine Übereinstimmung von zwei Reflexen bei Ni gefunden, chemisch gesehen macht diese Phase aber wenig Sinn. Eventuell kann eine LiF Phase enthalten sein. Starke Reflexe bei $2\theta = 40,66^\circ$; $47,44^\circ$ konnten nicht identifiziert werden. Es wurden auch keine Fe oder P Phasen gefunden. In Abbildung 13 ist das Diffraktogramm der NMC-Probe zu sehen.

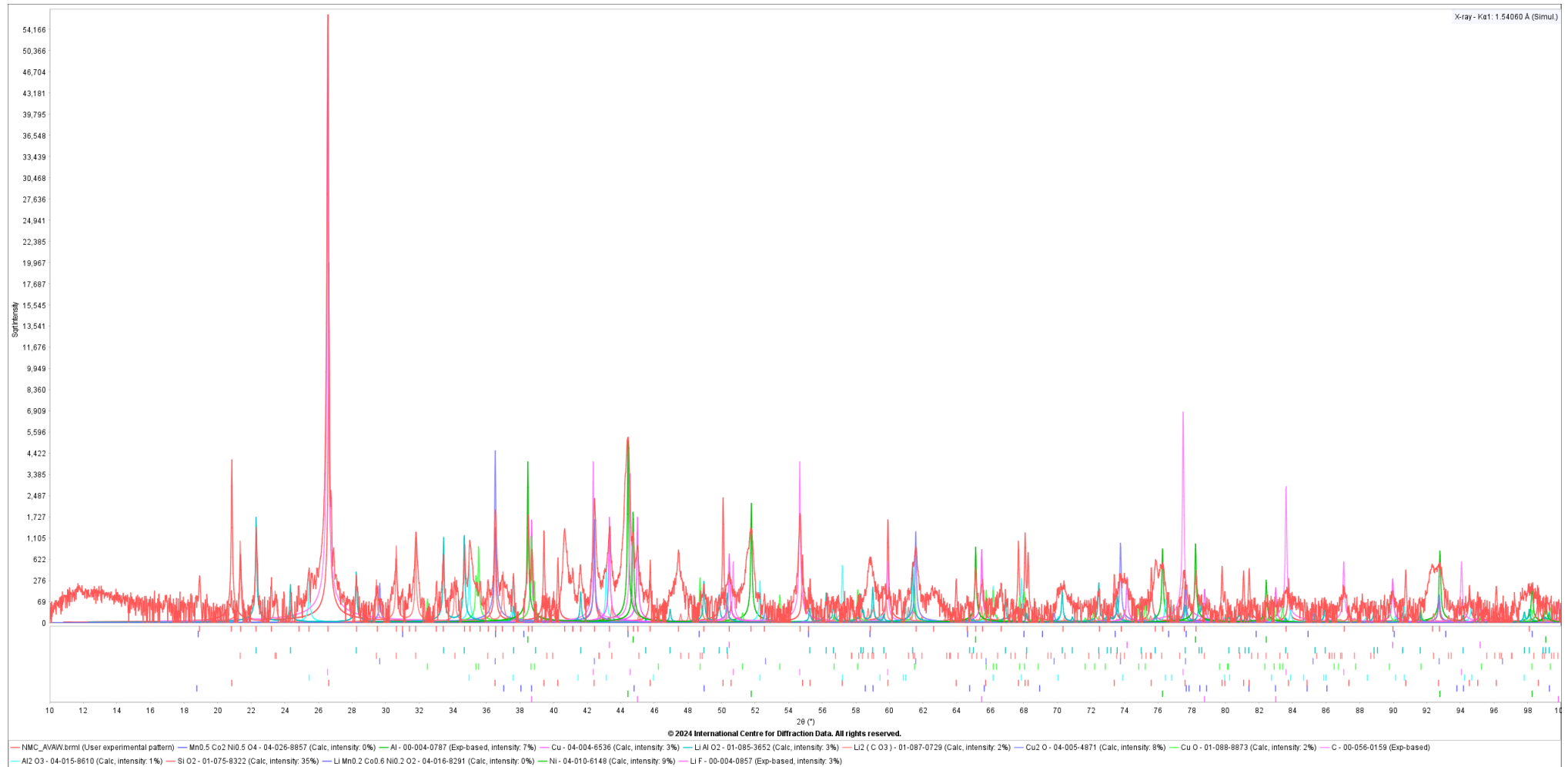


Abbildung 13: Diffraktogramm NMC

3.3.2 LFP

Aus der RFA-Analyse wurde das Oxidverhältnis von $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 = 30,83 : 26,39$ m% einbezogen welches in ungefähr Li_xFePO_4 resultiert. Die XRD-Analyse unter Einbeziehung von Li, Fe, Cu, Al, Si, P, C, O, F ergab folgendes. Li_xFePO_4 wurde identifiziert. Eventuell sind α -Quarz SiO_2 und Al_2O_3 enthalten. Al und Graphit (2H, hexagonal) wurden gefunden. Vermutlich sind Cu und LiF enthalten. Starke Reflexe bei $2\theta = 30,34^\circ$ konnten nicht identifiziert werden. In Abbildung 14 ist das Diffraktogramm der LFP-Probe dargestellt.

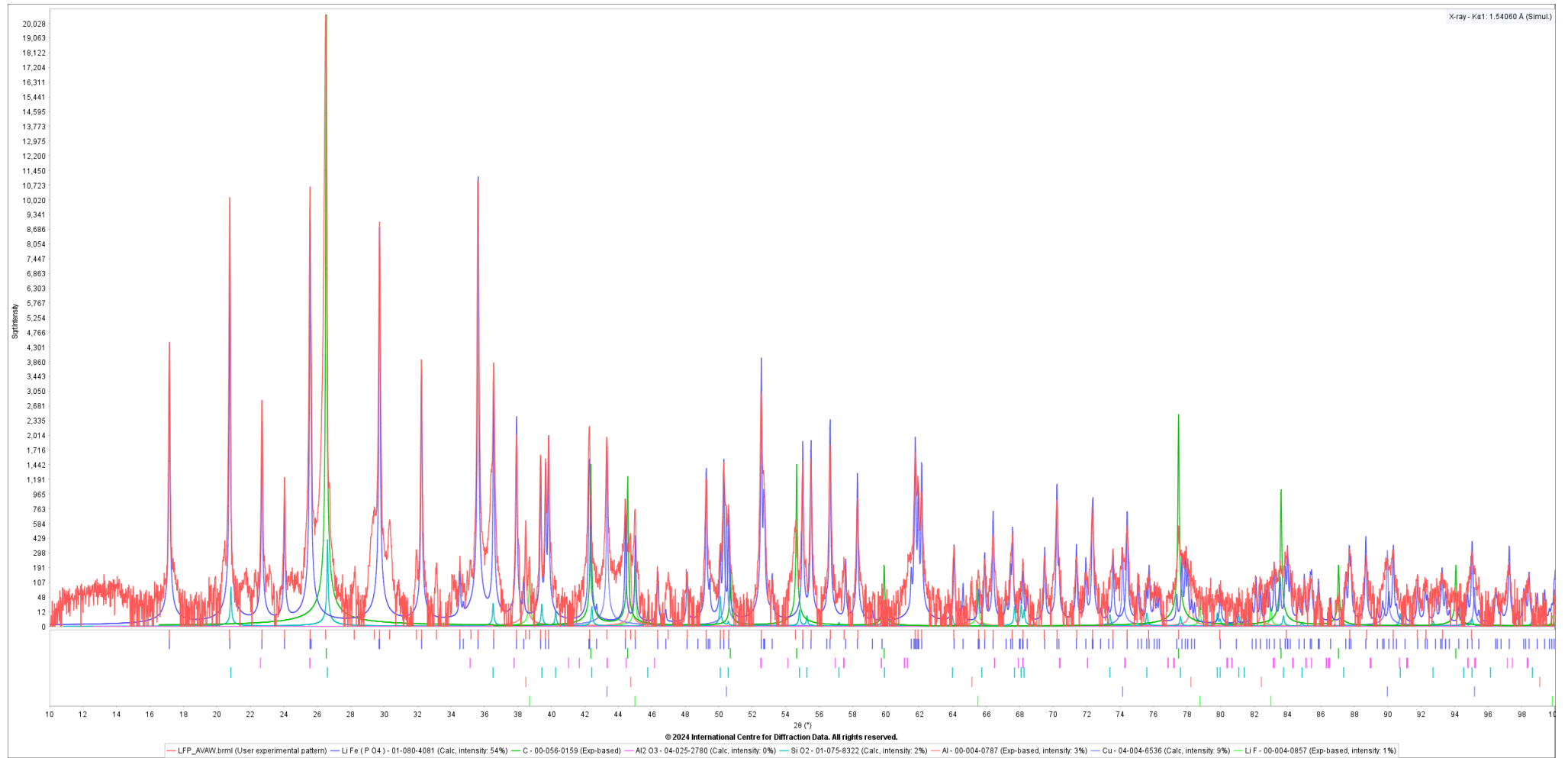


Abbildung 14: Diffraktogramm LFP

3.3.3 PSP

Unter Miteinbeziehung der RFA-Analyse wurde folgende Verhältnisse beachtet $\text{CoO} : \text{NiO} : \text{MnO} = 10,82 : 16,65 : 12,73 \text{ m\%} \triangleq \text{Li}_x\text{Co}_{0.26}\text{Ni}_{0.41}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$. Es wurden die Elemente Li, Mn, Co, Ni, Cu, Al, Fe, Si, P, C, O, F in die XRD-Analyse einbezogen. Es wurde $\text{Li}_x(\text{Ni},\text{Mn},\text{Co})\text{O}_2$, als Phase identifiziert. Cu und Li_2CO_3 konnten erkannt werden. Die Reflexposition von LiAlO_2 stimmen überein, es ist aber unklar, ob eine solche Phase enthalten ist. Eventuell ist Cu_2O als Phase enthalten. Wie schon bei der NMC-Probe ist Graphit (2H, hexagonal) zu finden, allerdings mit weniger guten Übereinstimmungen der (mn0)-Reflexe. Es konnte ebenso Ni gefunden werden unter Beachtung, dass eine Ni Phase chemisch gesehen wenig sinnvoll ist. Es konnte Li_xFePO_4 identifiziert werden. Bei dieser Phase könnte es sich um eine Verunreinigung handeln. Eventuell ist ein LiF Phase enthalten. Starke nicht identifizierte Reflexe befinden sich bei $2\theta = 35,04^\circ; 40,7^\circ; 47,44^\circ$. Es wurden keine Phasen mit den Elementen Si oder P gefunden. In Abbildung 15 ist das Diffraktogramm der PSP-Probe dargestellt.

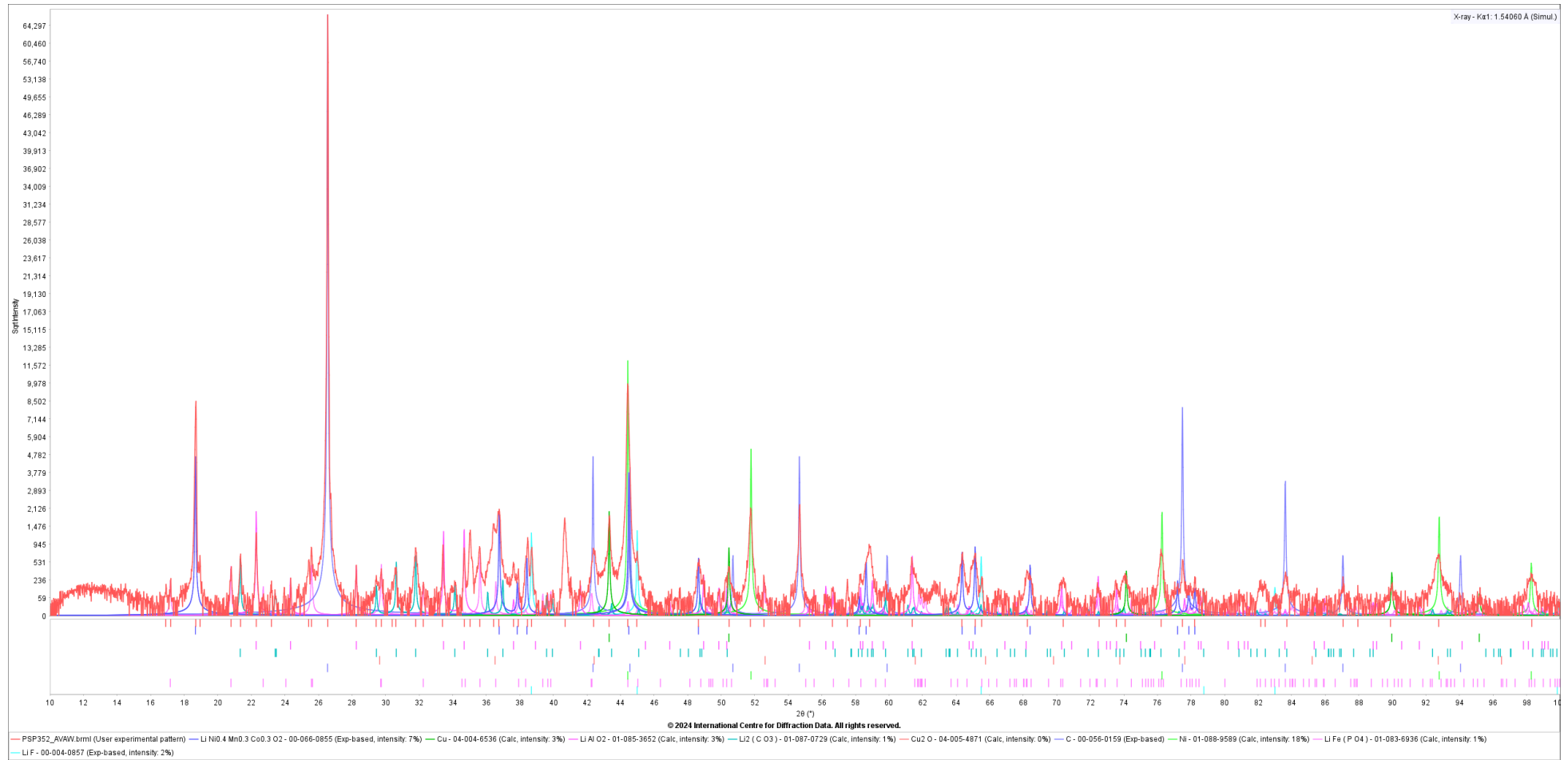


Abbildung 15: Diffraktogramm PSP

3.3.4 HL

Aus der RFA-Analyse wurde folgendes Oxidverhältnis in die XRD-Analyse einbezogen. $\text{CoO} : \text{NiO} : \text{MnO} = 32,93 : 7,34 : 5,30 \text{ m\%} \triangleq \text{Li}_x\text{Co}_{0.72}\text{Ni}_{0.16}\text{Mn}_{0.12}\text{O}_2$. Es wurden die Elemente Li, Mn, Co, Ni, Cu, Al, Si, P, C, O, F in die Auswertung miteinbezogen. $\text{Li}_x(\text{Ni,Mn,Co})\text{O}_2$ wurde als Phase identifiziert. Ebenso konnten Al und Cu Phasen gefunden werden. Die Reflexpositionen von LiAlO_2 stimmen überein, allerdings ist unklar, ob eine solche Phase sinnvoll ist. Li_2CO_3 konnte als Phase identifiziert werden. Eventuell sind wieder CuO und / oder Cu_2O enthalten. Vermutlich ist Al_2O_3 als Phase enthalten. $(\text{Co, Mn, Ni})_3\text{O}_4$ kann als Zersetzungsprodukt von LIB aus NMC nicht ausgeschlossen werden. Chemisch gesehen weniger Sinn macht das Auffinden von Ni trotz zwei gut übereinstimmender Reflexe. Es konnte wie schon bei den andern Proben Graphit (2H, hexagonal) unter denselben Bedingungen gefunden werden. Möglicherweise ist ebenfalls LiF enthalten. Es wurden starke Reflexe bei $2\theta = 18,68^\circ; 40,69^\circ; 47,43^\circ$ gefunden. Vielleicht handelt es sich bei $18,68^\circ$ um eine zweite NMC-Phase. Es wurden keine Phasen mit Fe, P oder Si gefunden. In Abbildung 16 ist das Diffraktogramm der HL-Probe dargestellt.

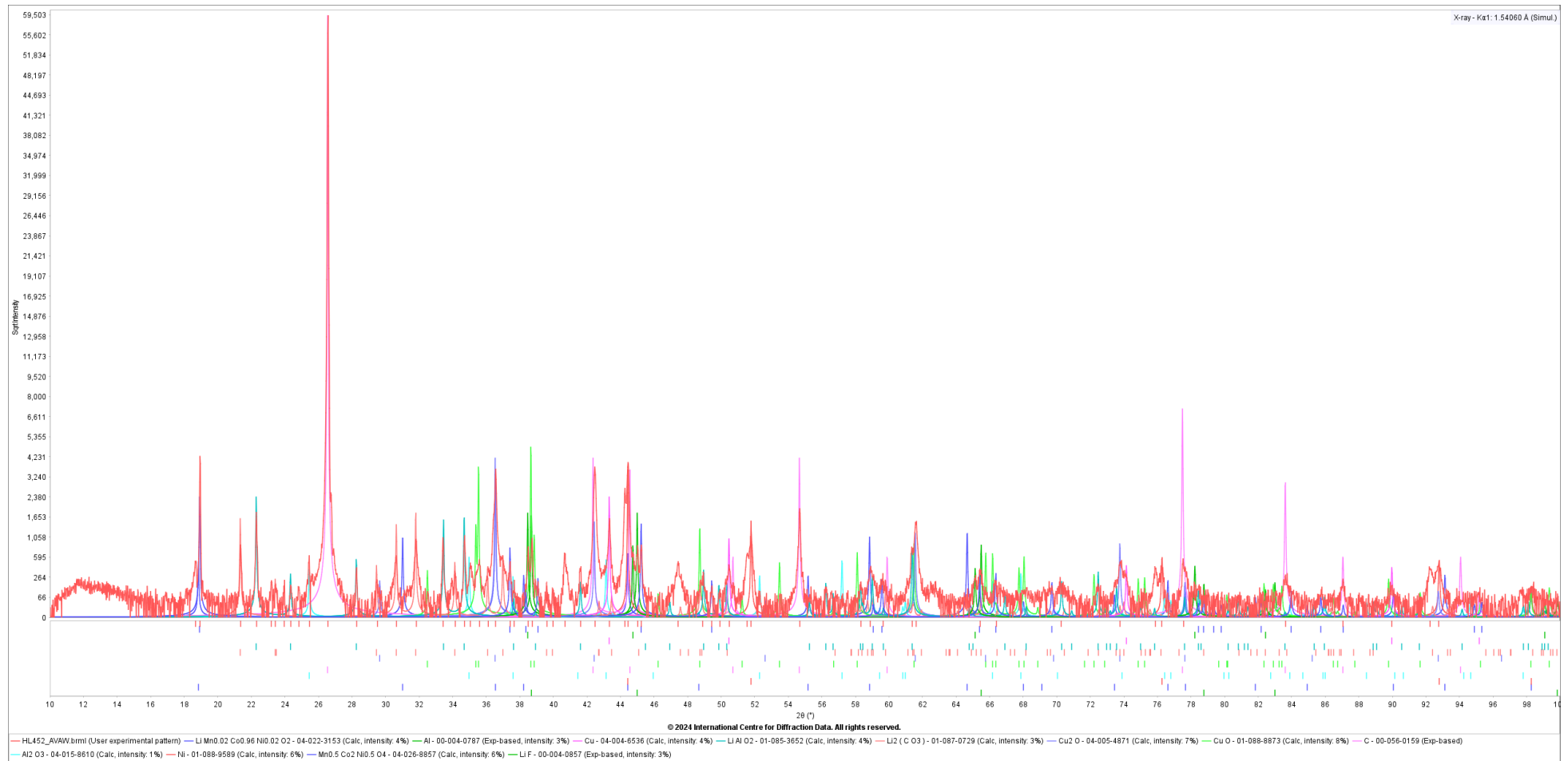


Abbildung 16: Diffraktogramm HL

3.4 Mikroskopie des NMC-Aktivmaterials

In Abbildung 17 ist eine mikroskopische Übersichtsansicht mit 20-facher Vergrößerung der pulverförmigen Probe zu sehen. Verwendet wurde ein Digitalmikroskop der Marke Keyence, Type VH700. In Abbildung 18 bis Abbildung 20 sind Detailansichten mit steigender Vergrößerung abgebildet. Zu erkennen sind kupferfärbige und metallisch silbrig glänzende Körner in der Größe von ca. 100 µm bis 50 µm. Dabei handelt es sich vermutlich um Teile der Stromkollektoren aus Al und Cu, dieser Verdacht wird durch die Ergebnisse der ICP-OES Messung aus Kapitel 3.2 bestätigt. Abbildung 21 und Abbildung 22 zeigen eine automatisierte Flächenauswertung des Mikroskops. Wobei in Abbildung 22 Körner mit einem Durchmesser von 19,87 bis 45,20 µm Rot mit Falschfarbe hervorgehoben wurden.

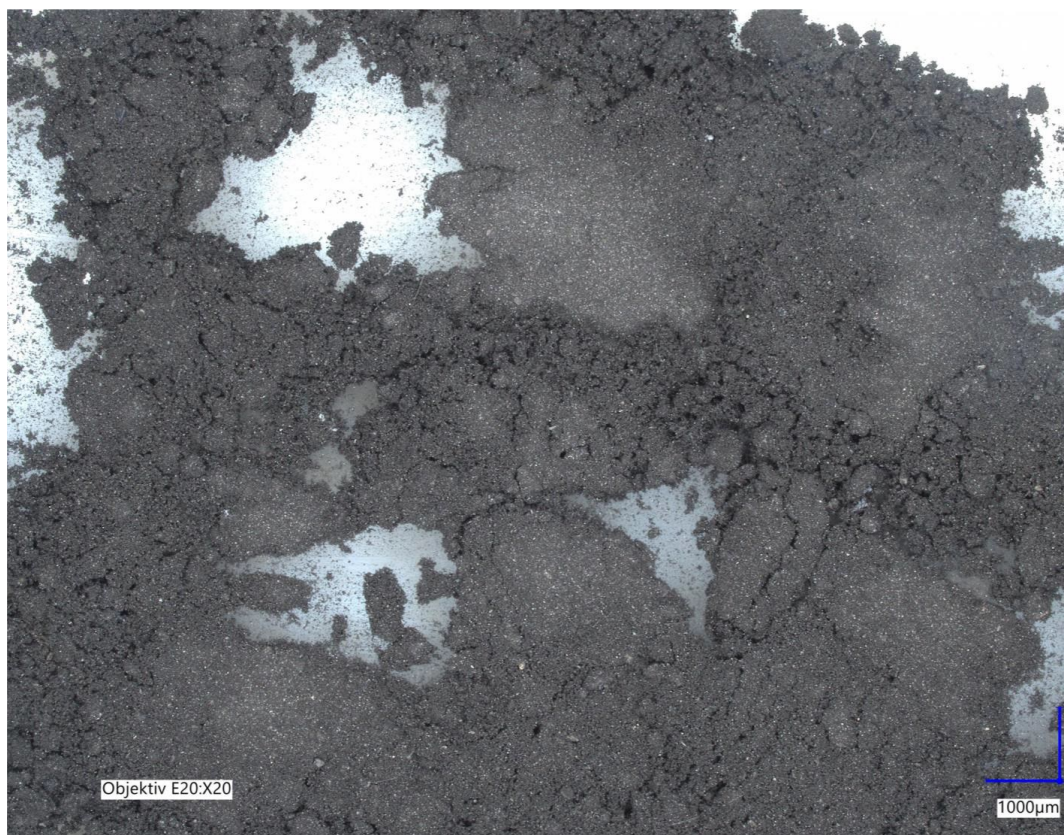


Abbildung 17: Übersichtsansicht NMC 20-fache Vergrößerung

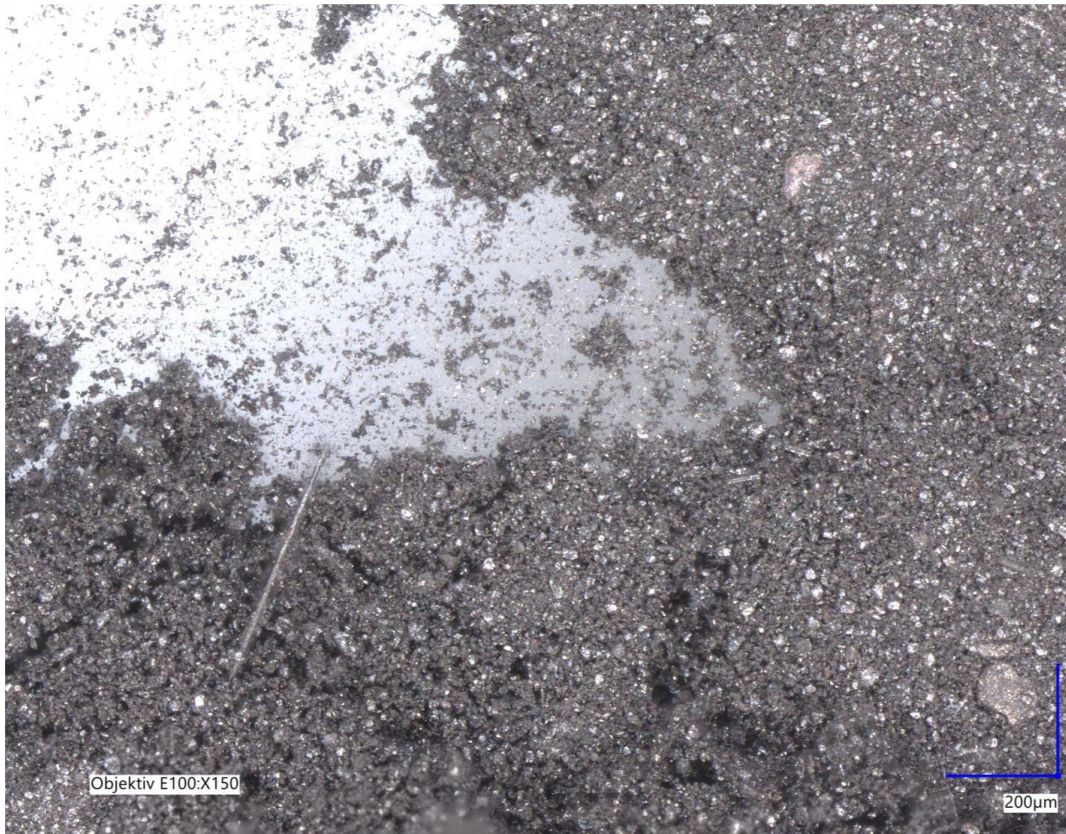


Abbildung 18: Detailansicht NMC 150-fache Vergrößerung



Abbildung 19: Detailansicht NMC 300-fache Vergrößerung

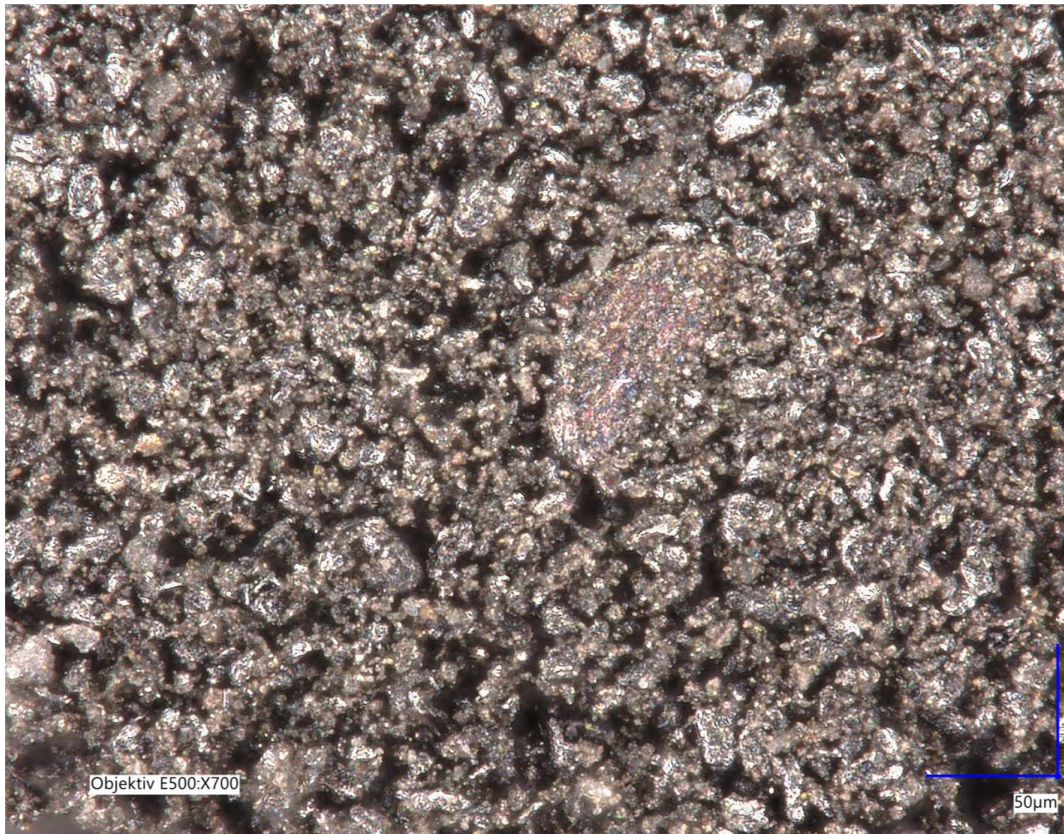


Abbildung 20: Detailansicht NMC 700-fache Vergrößerung

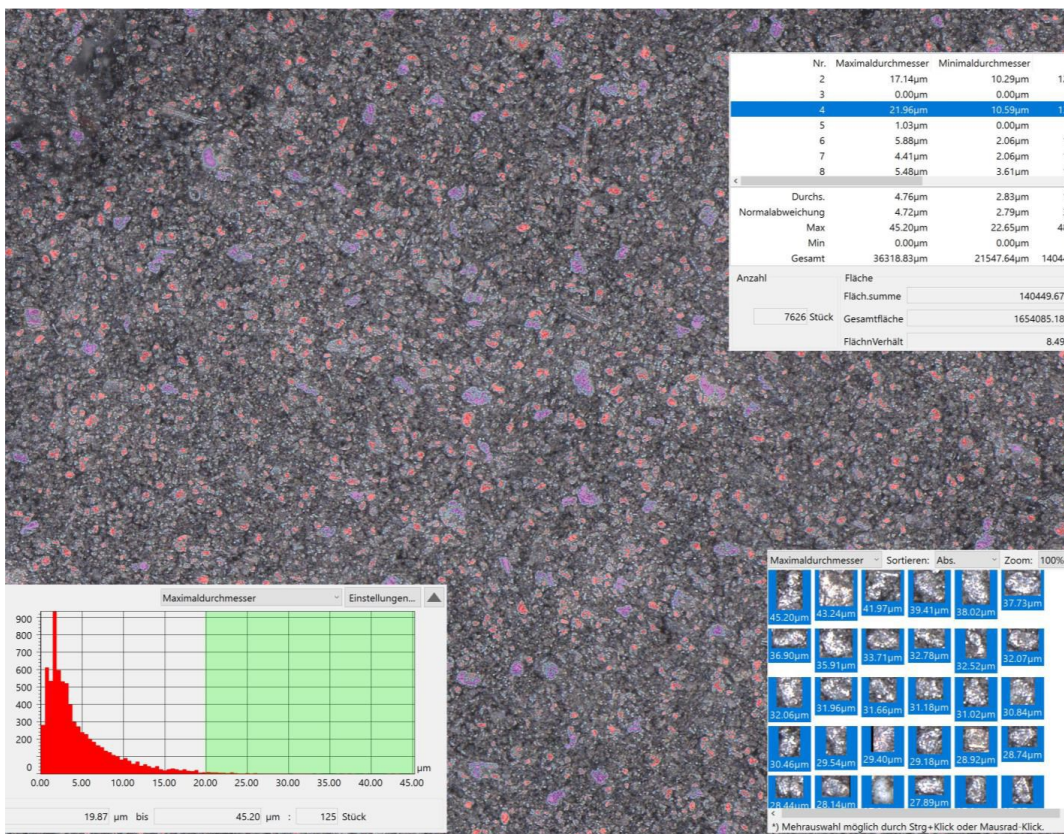


Abbildung 21: automatisierte Flächenvermessung einer NMC-Probe

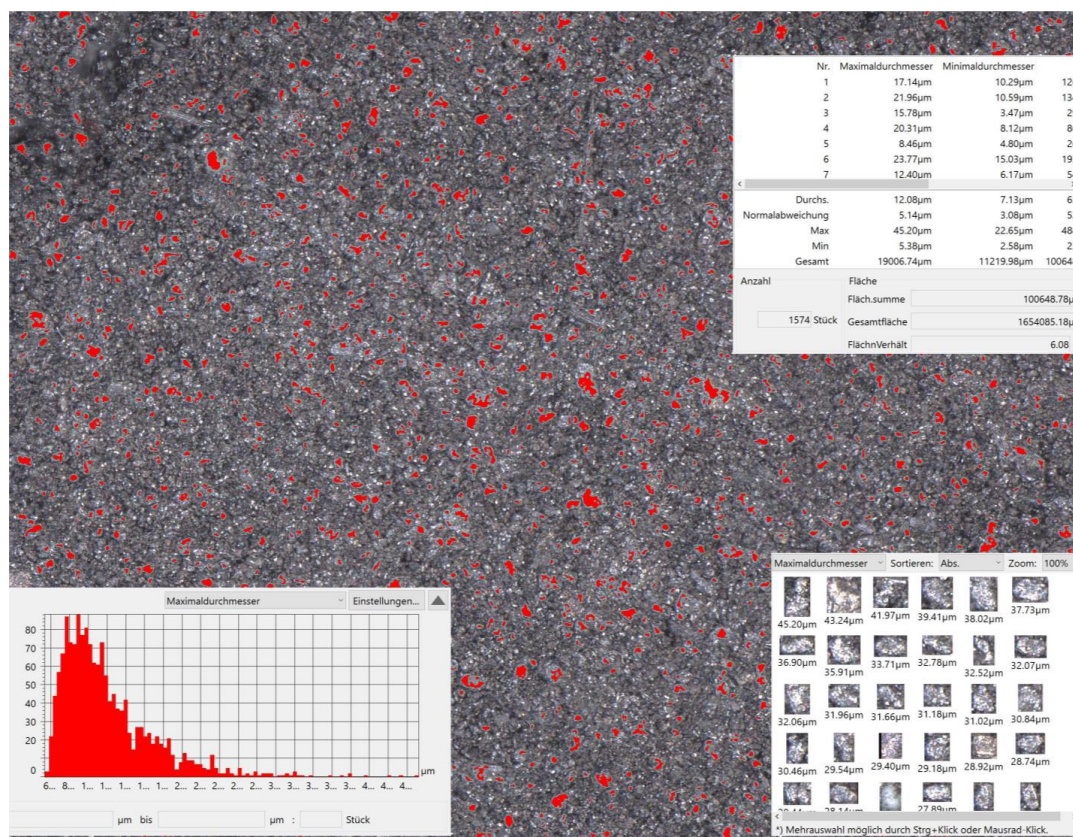


Abbildung 22: automatisierte Flächenvermessung einer NMC-Probe mit Falschfarben

3.5 Langzeitversuche

Versuchsziel

Ziel dieser Lagerversuche ist es herauszufinden, ob die Umgebungsluft beziehungsweise Luftfeuchte ausreicht, um eine Verfestigung des Aktivmaterials nach 50 Tage hervorzurufen. Getestet werden dabei die in Kapitel 2.6 formulierten Hypothesen 2 und 3.

Methodik und Versuchsaufbau

Für den Lagerversuch werden verschiedene Aktivmaterialproben im Digital Waste Rearch Lab (DWRL) des Lehrstuhls für Abfallverwertungstechnik und Abfallwirtschaft (AVAW) der Montanuniversität Leoben in St. Michael gelagert. In Abbildung 23 ist der Versuchsplan beziehungsweise das methodische Vorgehen für die Langzeitlagerversuche abgebildet.

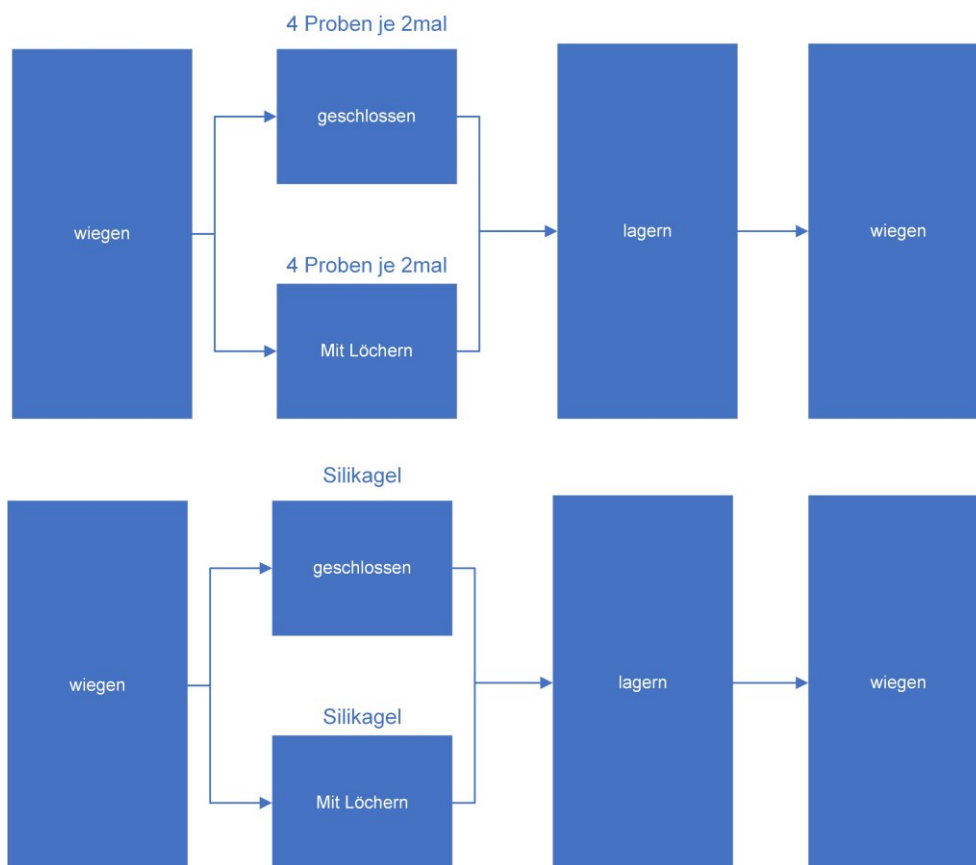


Abbildung 23: Ablaufplan für die Langzeitversuche für einen Lagerzeitraum von 50 Tagen.

Zur Durchführung der Versuche werden ca. 100g Aktivmaterial in Schraubgläser 212ml gefüllt. Es werden immer die ähnliche Menge an Aktivmaterial in komplett geschlossenen Gläser gefüllt (Referenzprobe) sowie in mit Löchern versehen Gläsern, um dem Aktivmaterial den Kontakt mit der Umgebungsluft zu ermöglichen (beeinflusste Probe). Als Referenz werden zwei Gläser mit Silikagel neben die Probengläser gestellt. Eines der Gläser hat ebenfalls Löcher im Deckel, das andere ist fest verschlossen. Dadurch soll die Luftfeuchtigkeitsaufnahme überprüft werden.

In Abbildung 24 ist eine 3D – Skizze der Gläserdeckel zu sehen. Die dazugehörige Fertigungszeichnung befindet sich in Abbildung 59 im Anhang. Die vier Durchgangslöcher werden mit einem $\varnothing 5\text{mm}$ Bohrer mit einer Standbohrmaschine in einem Lochkreis von $\varnothing 30\text{mm} \times 90^\circ$ gebohrt.

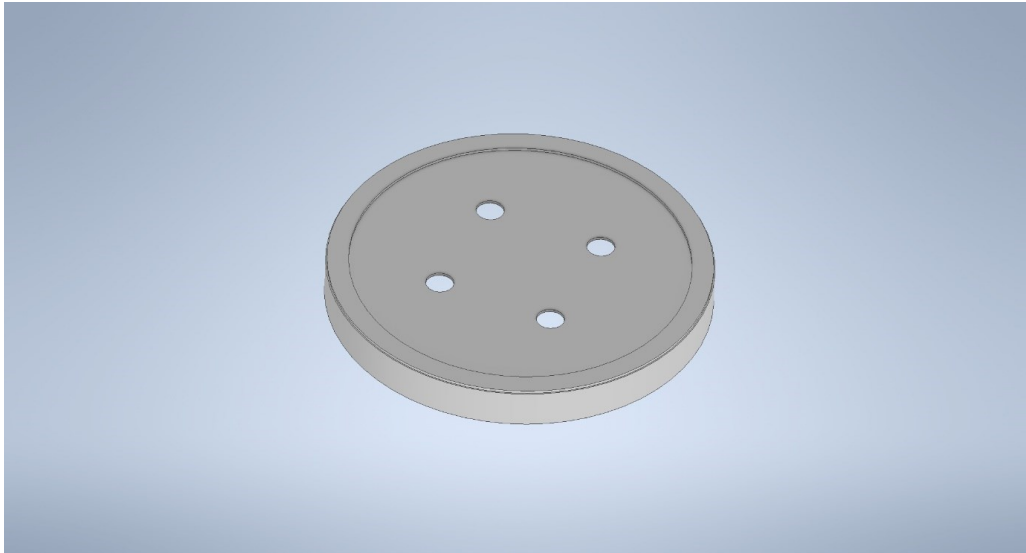


Abbildung 24: Deckel mit Löchern

Alle Probengläser werden in einer offenen Kunststoffkiste unter das Carportdach des DWRL des AVAWs in St. Michael gestellt. Abbildung 25 zeigt das Flugdach unter dem die Proben für 50 Tage gelagert werden. Abbildung 26 gibt den genauen Standort der Proben unter einem Förderband wieder. Dieser Standort wird aus organisatorischen und platztechnischen Gründen gewählt.



Abbildung 25: Lagerort für Langzeitversuche unter dem Flugdach des DWRL in St. Michael



Abbildung 26: Genauer Lagerplatz der Proben

Die Umweltdaten während des Versuches werden mit einem Aquara Temperatur- und Luftfeuchtigkeitssensor T1 Sensor und dazugehörigen Laptop überwacht. In Abbildung 27 ist der genutzte Laptop für die Probenüberwachung zu sehen. An dem Laptop wird ein ZigBee – Stick angesteckt. Über Home Assistenz werden die Daten des Aquara Sensors aufgezeichnet. Als Logger für die Messdaten wird das Home Assistenz Plug-In Influx DB genutzt. Der genaue Anbringungsart des Aqara Sensors ist in Abbildung 28 und Abbildung 29 zu sehen.



Abbildung 27: Laptop für die mobile Probenüberwachung der Langzeitversuche

Versuchsdurchführung

Abbildung 28 zeigt die befüllten Probengläser am ersten Tag der Lagerung. Die Lagerung der Proben findet von Mitte März bis Ende April statt. Zuerst werden ca. 100g Aktivmaterial pro Glas abgewogen. Insgesamt werden vier unterschiedliche Typen von Aktivmaterial (NMC, HL, PSP und LFP) untersucht. Von jeder Sorte werden zwei Proben gezogen. Es werden acht Probengläser mit gelochtem Deckel und acht Probengläser mit geschlossenem Deckel befüllt. Insgesamt werden 18 Gläser befüllt davon 16 mit Aktivmaterial und zwei mit Silikagel als Referenz. Für eine eindeutige Identifikation wird jede Probe mit dem Aktivmaterialtyp und einer Nummer von 1 bis 4 beschriftet. Proben mit der Bezeichnung „1“ und „2“ sind die verschlossenen Gläser und jene mit den Nummern „3“ und „4“ die von der Umwelt beeinflussten Gläser.



Abbildung 28: Gläser gefüllt mit Proben aus Aktivmaterial und Silikagel am ersten Tag der Lagerung

Versuchsergebnisse

Während der Lagerung setzt sich brauner Staub aus der Umgebung auf den Proben ab, zu sehen in Abbildung 29. Optisch sind keine Verfestigungen zu erkennen, vergleiche dazu Abbildung 30. Es haben sich lediglich eine elektrostatisch bedingte kleine sehr poröse Verklumpung gebildet. Diese Verklumpungen können aber auch bei anderen Proben außerhalb jener des Langzeitversuchs beobachtet werden. Sie sind so weich, dass sie bereits bei geringen Erschütterungen zerbrechen und können somit nicht als Verfestigung gesehen werden. Eine Detailaufnahme der elektrostatischen Verklumpung des NMC-Materials ist in Abbildung 31 zu sehen. Teilweise ist der braune Staub in die Gläser mit Löchern eingedrungen.



Abbildung 29: Schraubgläser mit Aktivmaterialproben nach 50 Tage Lagerung.

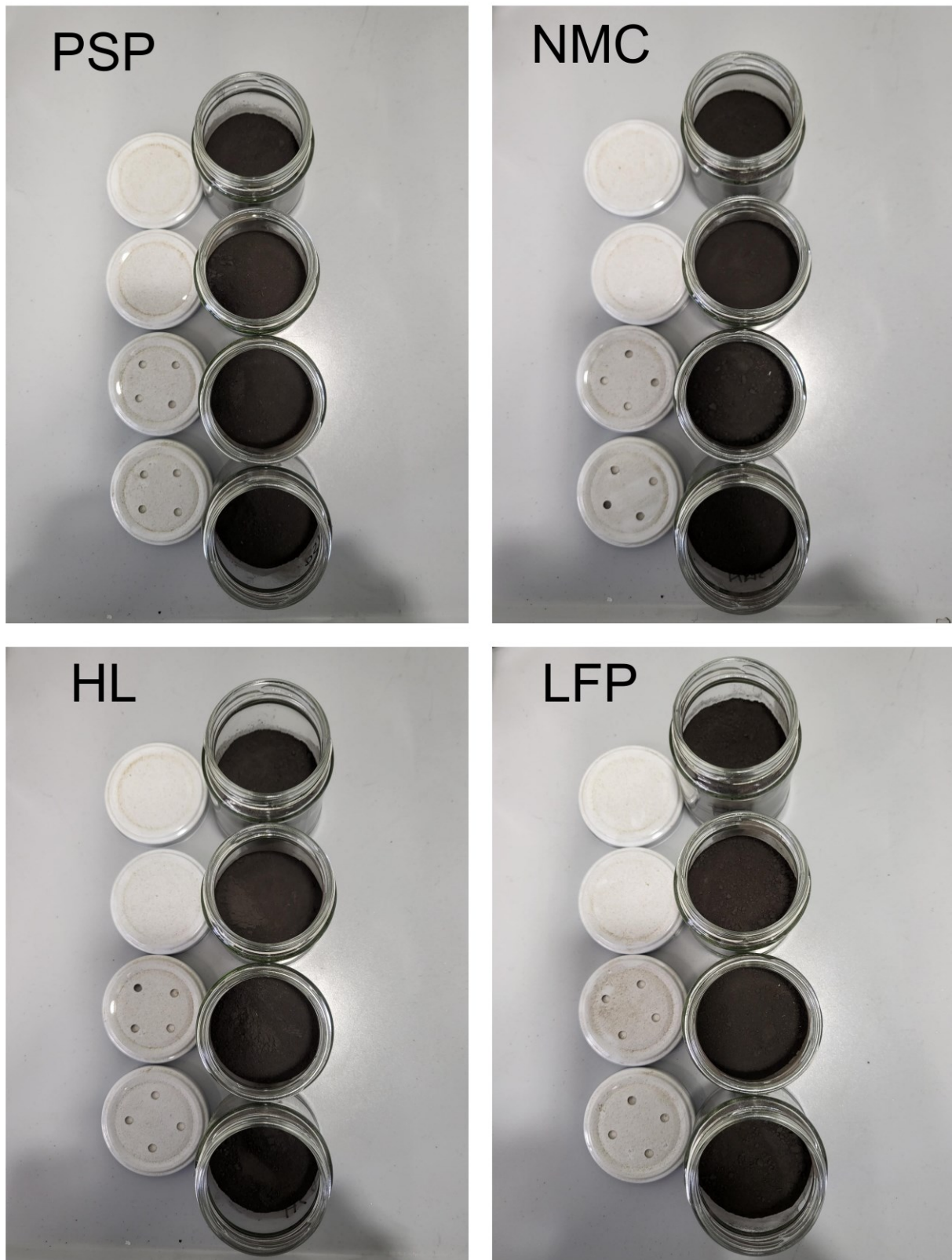


Abbildung 30: Gelagertes Aktivmaterial in den geöffneten Gläsern nach 50 Tagen



Abbildung 31: Detailaufnahme der elektrostatischen Verklumpungen der NMC – Proben

In Tabelle 3 sind die Ergebnisse der Wiegung aller 18 Gläser vor und nach der Lagerung zusammengefasst. Es ist zu erkennen, dass es keine signifikante Gewichtszunahme über den Zeitraum von 50 Tagen gegeben hat. Lediglich die offene Probe mit Silikagel hat ca. 7g Feuchtigkeit aufgenommen. Die geöffneten Gläser zeigen eine geringe Änderung im positiven Bereich. Dies kann einerseits auf den brauen Staub zurückzuführen werden oder auch auf eine mögliche Aufnahme an Feuchtigkeit aus der Luft. Allerdings liegt die Gewichtszunahme unter 1%.

Tabelle 3: Wiegung der Proben für den Langzeitversuch. Proben mit der Bezeichnung „1“ und „2“ sind die verschlossenen Gläser und jene mit den Nummern „3“ und „4“ die von der Umwelt beeinflussten Proben.

Probe	Tara	Probengewicht vor Lagerung	Probengewicht nach 50 d	Differenz
	[g]	[g]	[g]	[g]
PSP 1	139,75	101,782	101,785	0,003
PSP 2	139,547	102,077	102,083	0,006
PSP 3	140,098	103,849	104,063	0,214
PSP 4	139,288	101,076	101,535	0,459
NMC 1	138,779	102,112	102,259	0,147
NMC 2	139,745	106,744	106,748	0,004
NMC 3	140,477	102,315	103,22	0,905
NMC 4	140,482	103,919	104,729	0,81
HL 1	105,302	139,845	139,819	-0,026
HL 2	139,845	103,867	102,873	-0,994
HL 3	139,552	107,322	107,627	0,305
HL 4	140,783	103,457	103,776	0,319
LFP 1	139,484	108,768	108,771	0,003
LFP 2	140,494	104,571	104,576	0,005
LFP 3	139,288	103,107	103,239	0,132
LFP 4	139,275	108,284	108,419	0,135
Silikagel 1	139,809	64,31	64,32	0,01
Silikagel 2	140,374	62,59	69,856	7,266

Die aufgezeichneten Messdaten der Umweltbedingungen werden in den Grafiken der Abbildung 32 bis Abbildung 34 dargestellt. Die Temperatur hat über die 50 Tage sehr geschwankt, von Minusgraden knapp unter null bis zu fast 30°C. Das Minimum liegt bei -1,8°C und das Maximum liegt bei 29,9 °C. Es wird ein sehr großer Temperaturbereich abgedeckt, zu sehen in Abbildung 32. Der Luftdruck schwankt zwischen minimal 924 bis maximal 967 hPa. Die Schwankungsbreite ist im Vergleich nicht so groß, dargestellt in Abbildung 33. Die relative Luftfeuchtigkeit erreicht minimale Werte von 28% bis zu Maximalen Werten 89%. Bei der relativen Luftfeuchtigkeit handelt es sich um ein Verhältnis von vorhandener zu maximal möglicher Luftfeuchtigkeit. Sie ist Temperatur abhängig. (Trogisch & Franzke, 2024) Die Messwerte für die relative Luftfeuchtigkeit sind in Abbildung 34 ersichtlich.

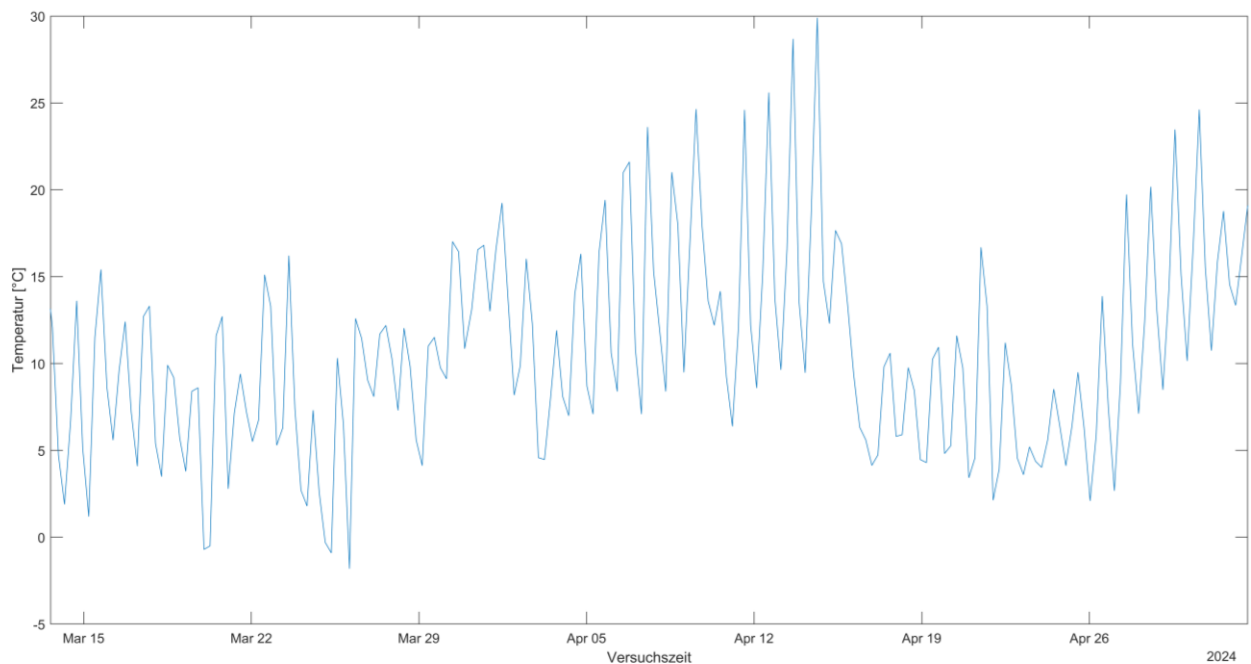


Abbildung 32: Temperaturverlauf über die 50 Tage der Lagerung

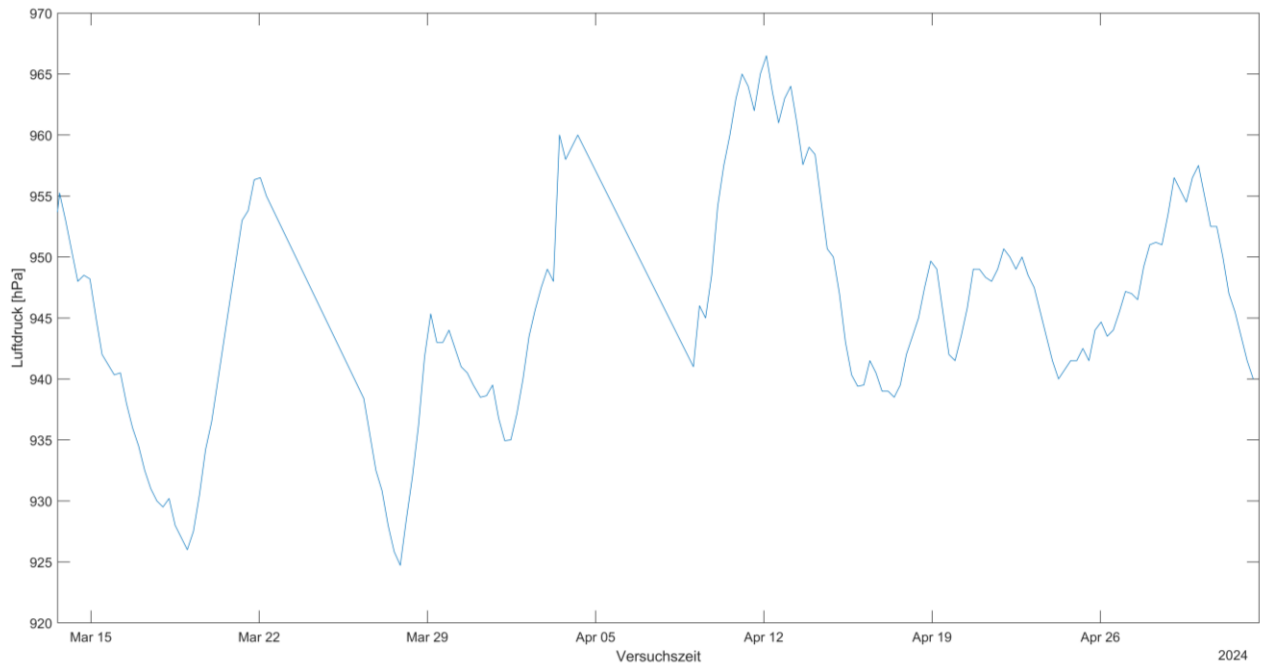


Abbildung 33: Luftdruck über die 50 Tage der Lagerung

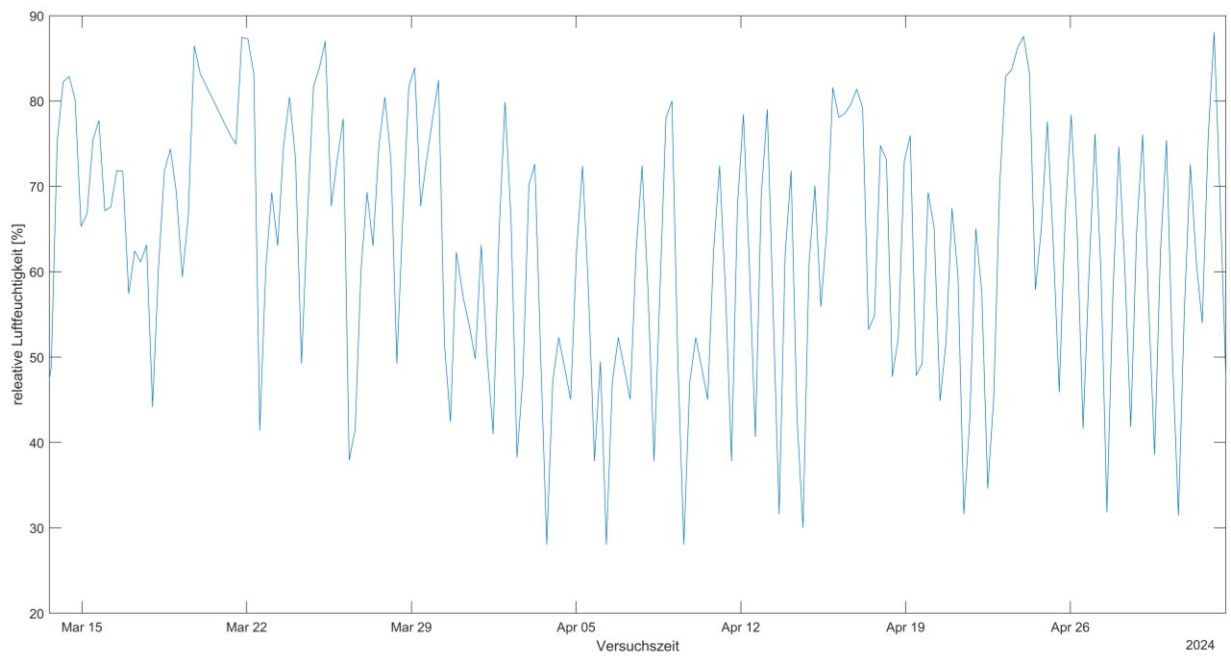


Abbildung 34: Relative Luftfeuchtigkeit über die 50 Tage der Lagerung

3.6 Messung pH-Wert und spezifische Leitfähigkeit

Versuchsziel

Mit der Messung des pH-Werts und spezifische Leitwertmessungen soll die Hypothesen 4.1, 4.2 und 4.3, überprüft werden, vergleiche dazu Kapitel 2.6,.

Eine Veränderung des pH-Wertes und der spezifischen Leitfähigkeit werden als explorative Indikatoren für eine Reaktion innerhalb der Suspension herangezogen. Ein Anstieg der spezifischen Leitfähigkeit bei Zugabe von immer mehr Aktivmaterial deutet daraufhin, dass genügend Partikel im Wasser gelöst werden, um dessen spezifische Leitfähigkeit zu erhöhen. Zudem werden die Proben auf mögliche Verfestigung hin beobachtet.

Methodik und Versuchsaufbau

Bei der festgelegten Vorlage an deionisiertem Wasser soll die zugegebene Menge an Probe immer verdoppelt werden um so einen großen Bereich an Liquid zu Solid (L/S) Verhältnissen abzudecken. Das L/S Verhältnis ist eine dimensionslose Größe, welche das Gewichtsverhältnis zwischen Flüssigkeit (deionisiertes Wasser) und Feststoff (Probe) beschreibt. Dabei wird die spezifische Leitfähigkeit und der pH-Wert gemessen. Steigt die spezifische Leitfähigkeit, kann davon ausgegangen werden, dass gewisse Bestandteile der Probe in Lösung gehen. Verändert sich der pH-Wert, ändert sich die H^+ -Ionen Konzentration in der Lösung (Wiberg, 2007).

Um zusätzlichen Nutzen aus dem Experiment zu generieren werden die Proben nach einer Stunde und nach 72 Stunden beobachtet. So können erste Eindrücke über eine mögliche Verfestigung gewonnen werden.

Verwendetes Equipment bei der pH-Wert- und spezifische Leitfähigkeitsmessung

- Waage Kern PNJ (vergleiche Abbildung 35)
- pH-Wert- und Leitfähigkeitssonde (vergleiche Abbildung 36)
- Laborspachtel
- Kunststoffbecher
- Kunststoffpipette

Verwendete Chemikalien

- Deionisiertes Wasser

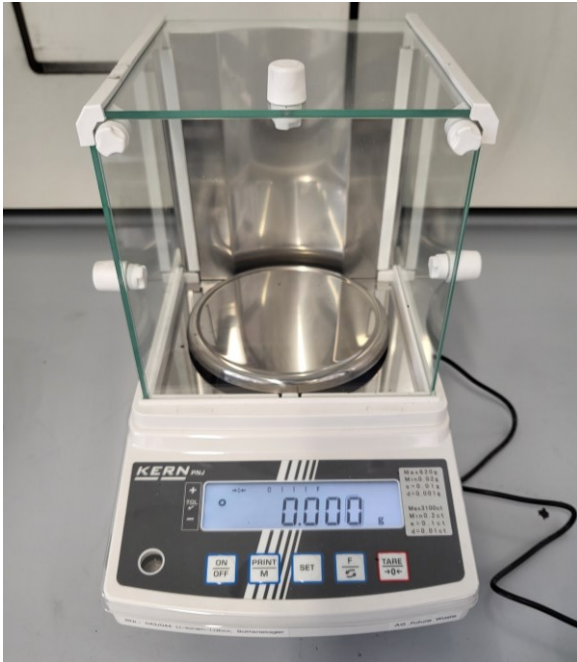


Abbildung 35: Waage Kern PNJ



Abbildung 36: pH-Wert- und Leitfähigkeitssonde

Versuchsdurchführung

Es werden vier verschiedene Proben von Aktivmaterial untersucht, PSP, NMC, HL, LFP. Vergleiche dazu 3.1 Probenbeschreibung. Für jede Probe werden ca. 100g deionisiertes Wasser in einem Kunststoffbecher vorgelegt. Siehe dazu Tabelle 4.

Tabelle 4: Einwaage deionisierte Wasser

Probe	Menge deionisierte Wasser
	[g]
PSP	100,005
NMC	100,028
HL	100,007
LFP	100,030

Die zugegeben Probenmenge wird schrittweise erhöht. Angestrebt wird immer eine Verdopplung der bereits hinzugegebenen Menge. Es wird mit ca. 1 g Probe gestartet. Das L/S Verhältnis wird errechnet, in dem die Wassermenge in g mit der Probenmenge in g dividiert wurde. Die genauen Einwaagen jeder Probenmenge sind in Tabelle 5 bis Tabelle 8 aufgelistet.

Tabelle 5: Einwaage Probenmenge PSP

Zugabe von Probe	Probe gesamt	L/S Verhältnis
[g]	[g]	[-]
	1,022	97,85
2,009	3,031	32,99
4,027	7,058	14,17
8,144	15,202	6,58
16,004	31,206	3,20
32,057	63,263	1,58

Tabelle 6: Einwaage Probenmenge NMC

Zugabe von Probe	Probe gesamt	L/S Verhältnis
[g]	[g]	[-]
	1,014	98,65
2,084	3,098	32,29
4,049	7,147	14,00
8,084	15,231	6,57
16,094	31,325	3,19
32,508	63,833	1,57

Tabelle 7: Einwaage Probenmenge HL

Zugabe von Probe [g]	Probe gesamt [g]	L/S Verhältnis [-]
	1,006	99,41
2,000	3,006	33,27
4,024	7,03	14,23
8,007	15,037	6,65
16,003	31,04	3,22
32,054	63,094	1,59

Tabelle 8: Einwaage Probenmenge LFP

Zugabe von Probe [g]	Probe gesamt [g]	L/S Verhältnis [-]
	1,006	99,41
2,000	3,006	33,27
4,024	7,03	14,23
8,007	15,037	6,65
16,003	31,04	3,22
32,054	63,094	1,59

Nach jeder Zugabe wird mit der Sonde gemessen. Aufgezeichnet werden pH-Wert und spezifische Leitfähigkeit. Die Messung erfolgt in ungefähr zwei Minuten Schritten. Die gesamte Versuchsdauer beträgt ca. vier Stunden, wobei jede Probe nicht ganz eine Stunde lange vermessen wird.

Versuchsergebnisse -Leitfähigkeit und pH

Die Messergebnisse der Versuche bei verschiedenen L/S Verhältnissen sind in Abbildung 37 dargestellt. Folgende Beobachtungen werden während der Durchführung des Experiments gemacht. Die Tabelle 9 zeigt den gemessenen Temperaturanstieg während der einstündigen Messung.

PSP

PSP verfestigt sich, reagiert aber nicht so heftig wie auch die pH-Wertmessung zeigt. Ebenfalls ist ein um 0,2°C geringer Temperaturanstieg als bei NMC zu erkennen. Der pH-Wert bewegt sich um 7. Die spezifische Leitfähigkeit steigt von 2,36 mS/cm auf 16,065 mS/cm an. Der letzte Messwert liegt bei 15,24mS/cm.

NMC

Zu sehen ist, dass der Temperaturanstieg der NMC-Probe am größten ist. Die NMC-Probe reagierte am schnellsten von allen vier Proben und bildet einen sich verfestigenden Schaum nach einer Stunde. Der pH-Wert schwankt am meisten mit Werten zwischen 7,06 bis 7,81. Es ist ein Anstieg der spezifischen Leitfähigkeit von 1,107 mS/cm auf maximal 14,18 mS/cm zu erkennen, bevor sie wieder auf 12,82 mS/cm sinkt.

HL

HL zeigte eine Temperaturzunahme von 0,6°C. Der pH-Wert schwankte minimal zwischen 6,94 und 6,98. Die HL-Probe zeigt ebenfalls auf einen Anstieg der spezifischen Leitfähigkeit von 2,46 mS/cm auf maximal 17,06 mS/cm mit dem letzten Messwert abfallend auf 15,42 mS/cm.

LFP

Die Temperaturzunahme der LFP-Probe ist mit 0,45°C am geringsten. Ähnlich gering ist die pH-Wertschwankung, die zwischen 6,97 und 7,09 liegt. Der Anstieg der spezifischen Leitfähigkeit liegt bei der LFP-Probe drei Zehner Potenzen niedriger bei 0,0265 µS/cm auf maximal 0,6956 µS/cm beim letzten Messwert. Es gibt keine fallende Tendenz.

Tabelle 9: Temperaturanstieg während der pH-Wert und spezifischen Leitfähigkeitsmessung innerhalb einer Stunde

Probe	Temperaturanstieg
	[°C]
PSP	1,2
NMC	1,4
HL	0,6
LFP	0,45

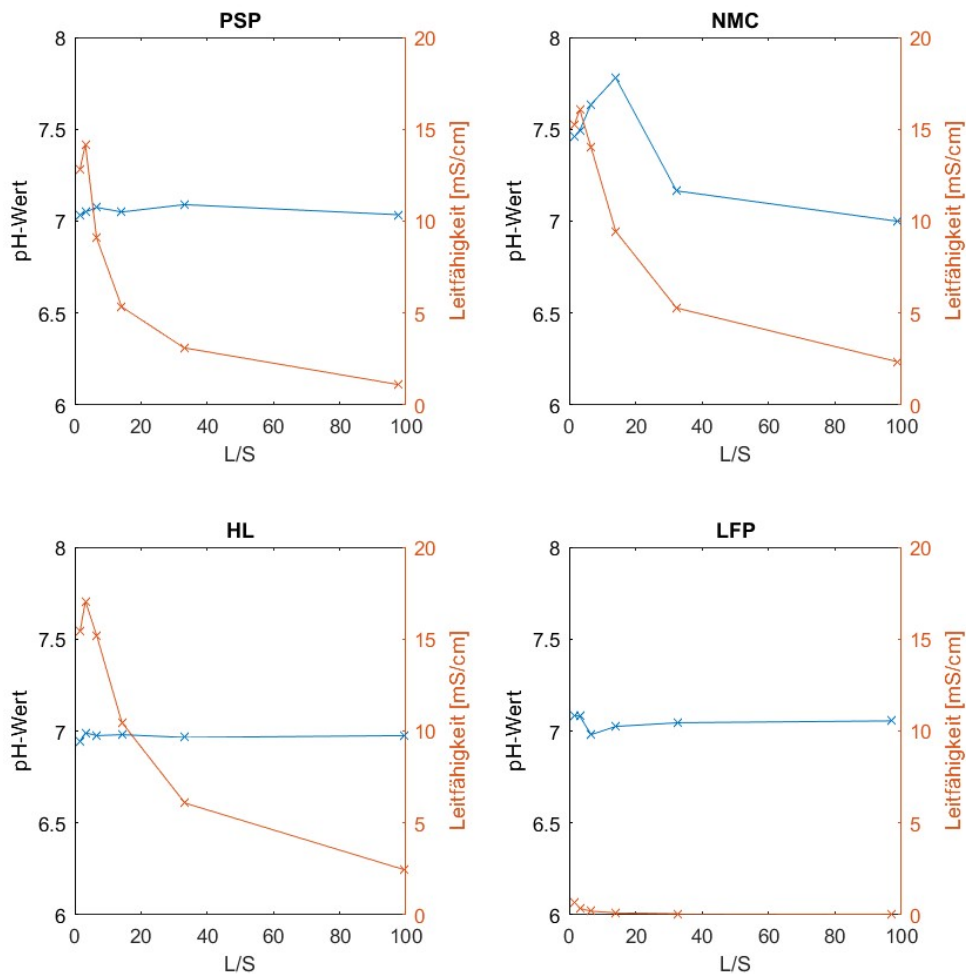


Abbildung 37: pH-Wert und Leitfähigkeit in Abhängigkeit verschiedener L/S Verhältnis

Versuchsergebnisse - Vorversuche

Es bilden sich bei NMC und PSP weiße Krusten am Rand des Bechers. HL reagiert und verfestigt sich. Am Rand des HL-Bechers entsteht sowohl eine weiße als auch eine blaue Kruste. LFP reagiert auch nach 72h nicht. Das Wasser ist verdunstet. Dies wird auch durch die Leitfähigkeitsmessung unterstützt, da nur sehr geringe Werte, die sich kaum verändern, gemessen wurden. Vergleiche dazu Abbildung 38 bis Abbildung 41.

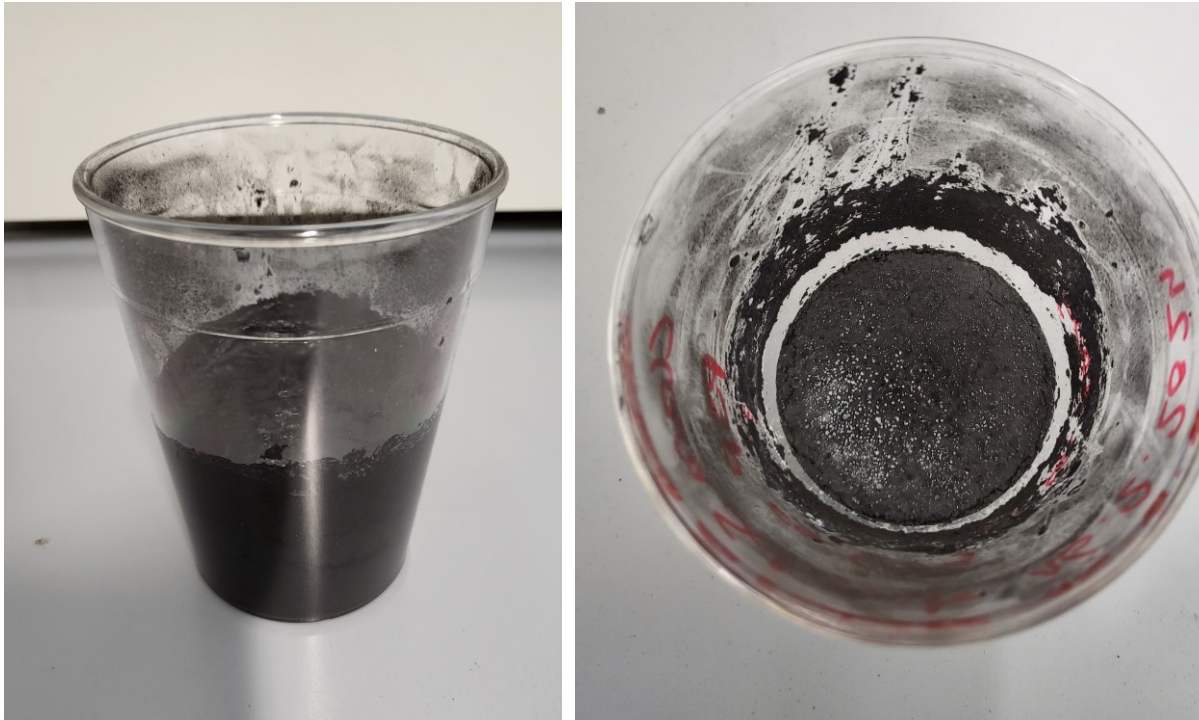


Abbildung 38: Links PSP-Probe nach 1h, rechts PSP-Probe nach 72h

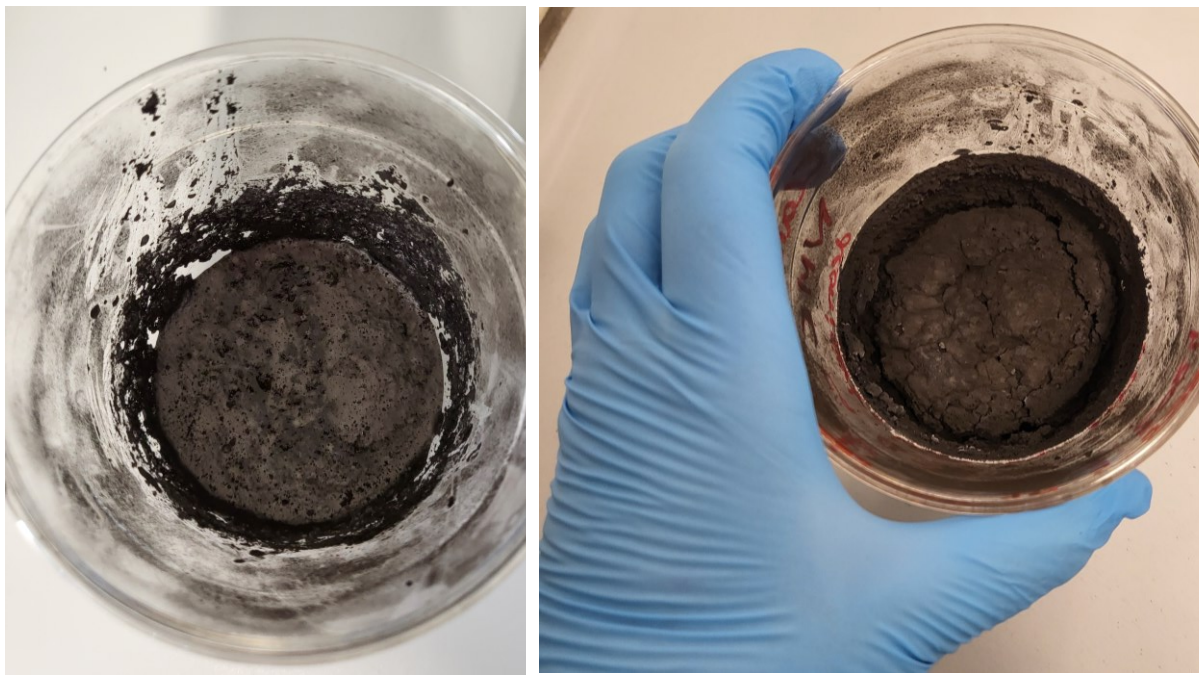


Abbildung 39: Links NMC-Probe nach 1 h, rechts NMC-Probe nach 72h

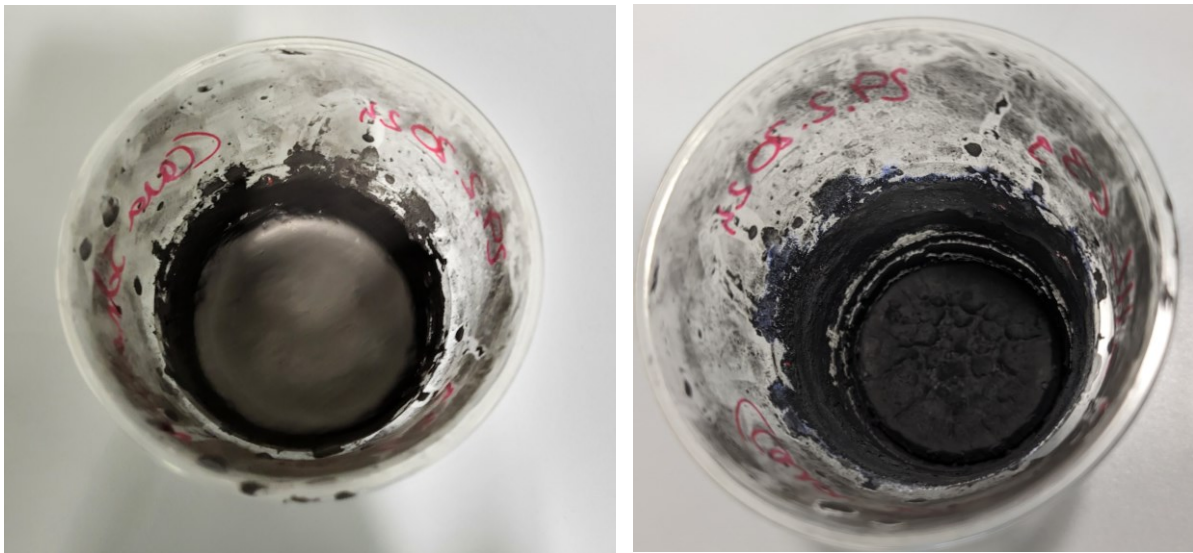


Abbildung 40: Links HL-Probe nach 1 h rechts HL-Probe nach 72h



Abbildung 41: Links LFP-Probe nach 1 h rechts LFP-Proben nach 72h

3.7 Verfestigungsversuche

Versuchsziel

Ziel der Versuche ist es eine Verfestigung des Aktivmaterials durch die Zugabe von deionisiertem Wasser hervorzurufen und einen möglichen Prüfkörper für weitere Untersuchungen herzustellen. Zudem sollte die in Versuch 3.6 beobachtete Verfestigung wiederholt werden, umso zu testen, ob sie reproduzierbar ist. Durch diese Experimente sollen die Hypothesen 1.1, 1.2. sowie 5 in Kapitel 2.6 überprüft werden.

Versuchsaufbau und Methodik

Jede der vier vorliegenden Aktivmaterial-Proben (NMC, HL, PSP und LFP) wurde auf eine mögliche Verfestigung, bei Zugabe von deionisiertem Wasser, überprüft. Die Proben werden mit einem Infrarotthermometer, während der ersten 10 Minuten vermessen, um so einen möglichen Anstieg der Temperatur aufzuzeichnen. Für die Versuche wird ein L/S Verhältnis ≤ 5 gewählt. Da bei den Vorversuchen in Kapitel 3.6 die spezifische Leitfähigkeit bis $L/S = 5$ kontinuierlich anstieg und ein Maximum erreichte. Danach fiel die spezifische Leitfähigkeit wieder ab. Eine Ausnahme stellt LFP dar. Die Proben wurden jeweils nach 24h und 72h auf mögliche Verfestigung optisch überprüft. Als Verfestigung wird das Bilden von Agglomeraten und größeren zusammenhängenden Partikeln definiert. Das Ergebnis der Überprüfung ist binär und lautet entweder „Verfestigung“ oder „Keine Verfestigung“.

Verwendetes Equipment bei den Verfestigungsversuchen

- Waage Kern PNJ (vergleiche Abbildung 35)
- Infrarotthermometer VOLT CRAFT (vergleiche Abbildung 42)
- Laborspachtel
- Trinkbecher Polyethylenterephthalat (PET) 0,25l
- Kunststoffpipette

Verwendete Chemikalien

- Deionisiertes Wasser



Abbildung 42: Infrarotthermometer der Marke Voltcraft Typ IR260-85

Versuchsdurchführung

Zur Überprüfung einer möglichen Verfestigung wird von jedem Aktivmaterial fünf Proben von ca. 10g eingewogen. Die jeweils hinzugegebene Menge an deionisiertem Wasser wird kontinuierlich erhöht. So ergaben sich unterschiedliche L/S Verhältnisse von ungefähr 0,1; 1; 2; 4; 5. Allgemein ist festzuhalten das zwar immer die gleichen L/S Verhältnisse angestrebt werden, diese aber aufgrund von schwankender Einwaage nicht erreicht werden konnten. Die genauen Einwaagen sind Tabelle 10 bis Tabelle 13 zu entnehmen. Die Umgebungstemperatur im Labor liegt bei 23°C. Die Wassertemperatur liegt bei 22°C.

Tabelle 10: Einwaage von PSP für Verfestigungsversuche

Probe	Einwaage Aktivmaterial [g]	Einwaage deionisiertes Wasser [g]	L/S [-]
PSP 1	10,594	1,080	0,10
PSP 2	10,612	10,527	0,99
PSP 3	10,069	20,223	2,01
PSP 4	10,590	40,312	3,81
PSP 5	10,780	50,326	4,67

Tabelle 11: Einwaage von NMS für Verfestigungsversuche

Probe	Einwaage Aktivmaterial [g]	Einwaage deionisiertes Wasser [g]	L/S [-]
NMC 1	10,395	1,102	0,11
NMC 2	10,452	10,072	0,96
NMC 3	10,245	20,158	1,97
NMC 4	10,230	40,062	3,92
NMC 5	10,074	50,108	4,97

Tabelle 12: Einwaage von HL für Verfestigungsversuche

Probe	Einwaage Aktivmaterial [g]	Einwaage deionisiertes Wasser [g]	L/S [-]
HL 1	10,142	1,036	0,10
HL 2	10,566	10,427	0,99
HL 3	10,592	20,164	1,90
HL 4	10,557	40,593	3,85
HL 5	10,966	50,126	4,57

Tabelle 13: Einwaage von LFP für Verfestigungsversuche

Probe	Einwaage Aktivmaterial [g]	Einwaage deionisiertes Wasser [g]	L/S [-]
LFP 1	10,572	1,079	0,10
LFP 2	10,880	10,615	0,97
LFP 3	10,350	20,413	1,97
LFP 4	10,237	40,103	3,92
LFP 5	10,434	50,659	4,86

In Abbildung 43 sind die Messpunkte für die 10 min Temperaturmessung mittels Infrarotthermometer dargestellt. Es wurde sowohl die Temperatur in der Mitte der Probe (innen) und am Rand der Probe (außen) gemessen.

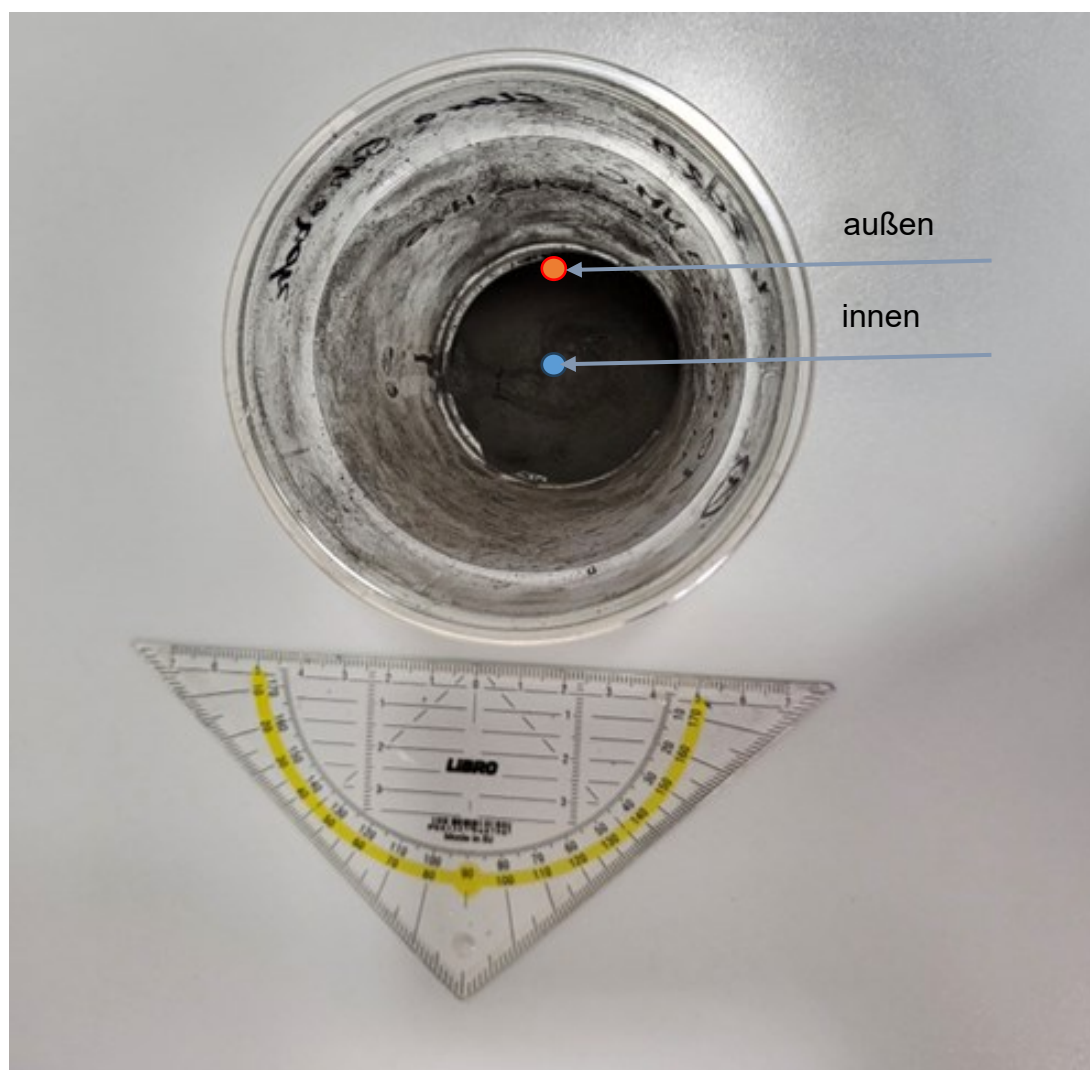


Abbildung 43: Messpunkte für die Temperaturmessung mit dem Infrarotthermometer

Versuchsergebnisse Temperaturverlauf

In den nachfolgenden Grafiken Abbildung 44 bis Abbildung 47 sind die Messergebnisse der Temperatur im angegebenen Versuchszeitraum von zehn Minuten dargestellt. Zu Beginn haben die Proben Raumtemperatur. Bei jeder Messung ist ein Unterschied zwischen innerem und äußerem Messpunkt zu erkennen.

PSP

Die erste Probe mit einem L/S Verhältnis von ca. 0,1 zeigt keine signifikanten Änderungen, die Werte liegen zwischen 23,1 °C und 23,9°C. Ab einem L/S Verhältnis von 1 kann die Abkühlung um ca. 1 °C der Probe durch das deionisiertes Wasser gesehen werden. Darauffolgend ist ein leichter Anstieg der Temperatur. Je größer das L/S Verhältnis ist, desto langsamer erfolgt der Temperaturanstieg aufgrund einer Reaktion.

NMC

Da die NMC-Probe als erstes vermessen wird, kommt es zu einem Messfehler. Erst ab der 6min wird auch außen gemessen. Es wird erkannt, dass ein interessanter Temperaturanstieg an der Grenzschicht zwischen Probe und Wassertropfen kommt. Dieser sollte weiterverfolgt werden. Die Messung an der Grenzschicht ergibt Werte bis zu 31,1°C.

HL

Wie schon bei den anderen Proben kann eine Abkühlung durch das deionisierte Wasser gesehen werden. Je weniger deionisiertes Wasser zugegeben wurde (L/S ca. 0,1) desto höher waren die gemessenen Temperaturen. Es wurden bis zu 24,9°C gemessen.

LFP

Wie schon bei den pH-Wert und spezifischen Leitfähigkeitsmessungen in Kapitel 3.6 kommt es bei den LFP-Proben zu sehr geringen Temperaturänderungen. Je größer das L/S Verhältnis, desto konstanter ist die gemessene Temperatur, besonders am äußeren Messpunkt.

PSP

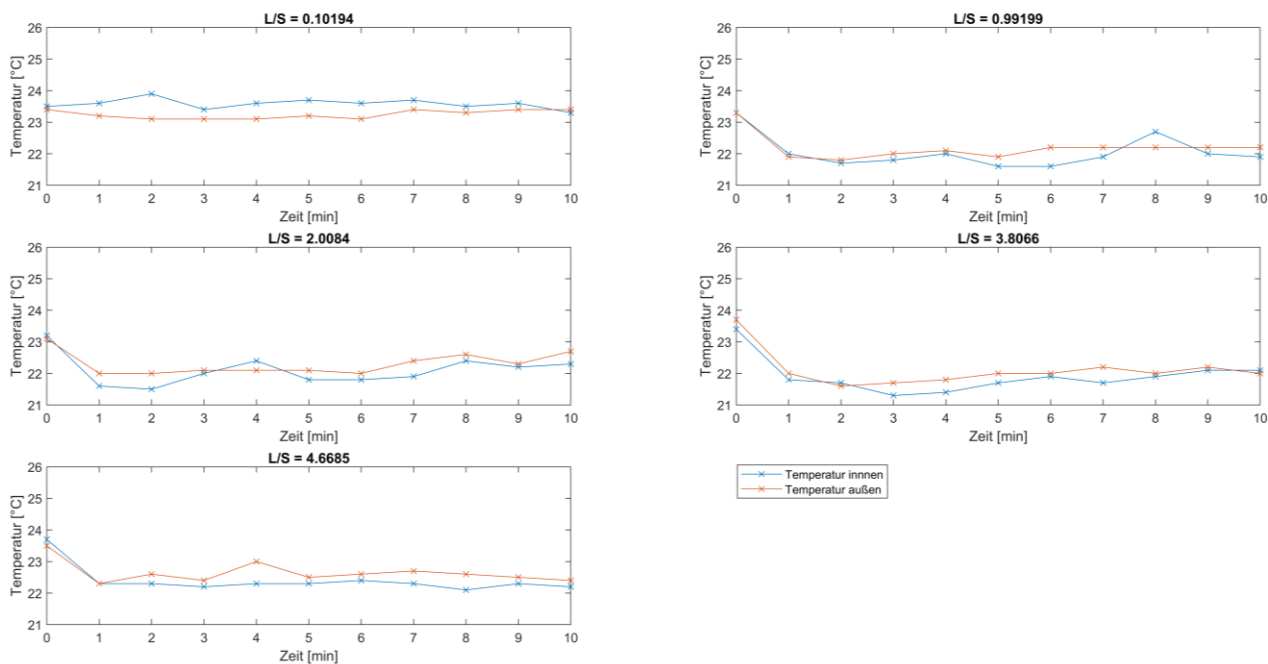


Abbildung 44: Messergebnisse der Temperaturüberwachung für die PSP-Proben

NMC

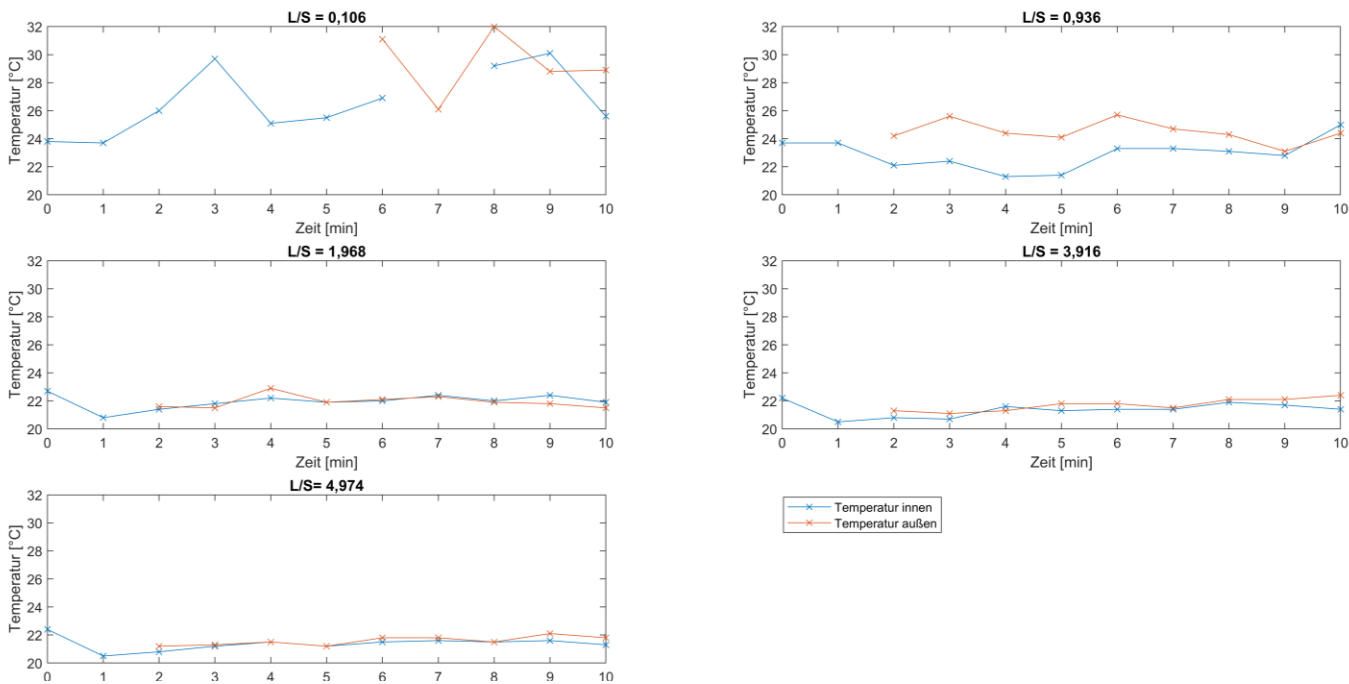


Abbildung 45: Messergebnisse der Temperaturüberwachung für die NMC-Proben

HL

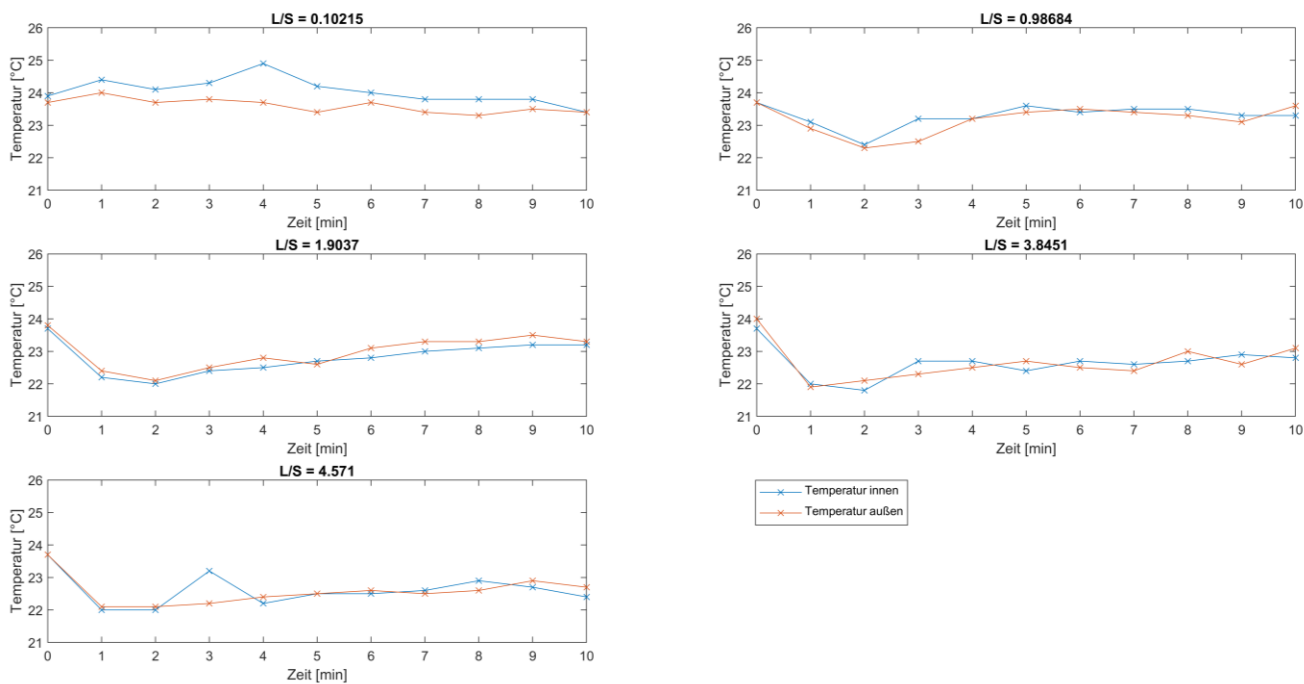


Abbildung 46: Messergebnisse der Temperaturüberwachung für die HL-Proben

LFP

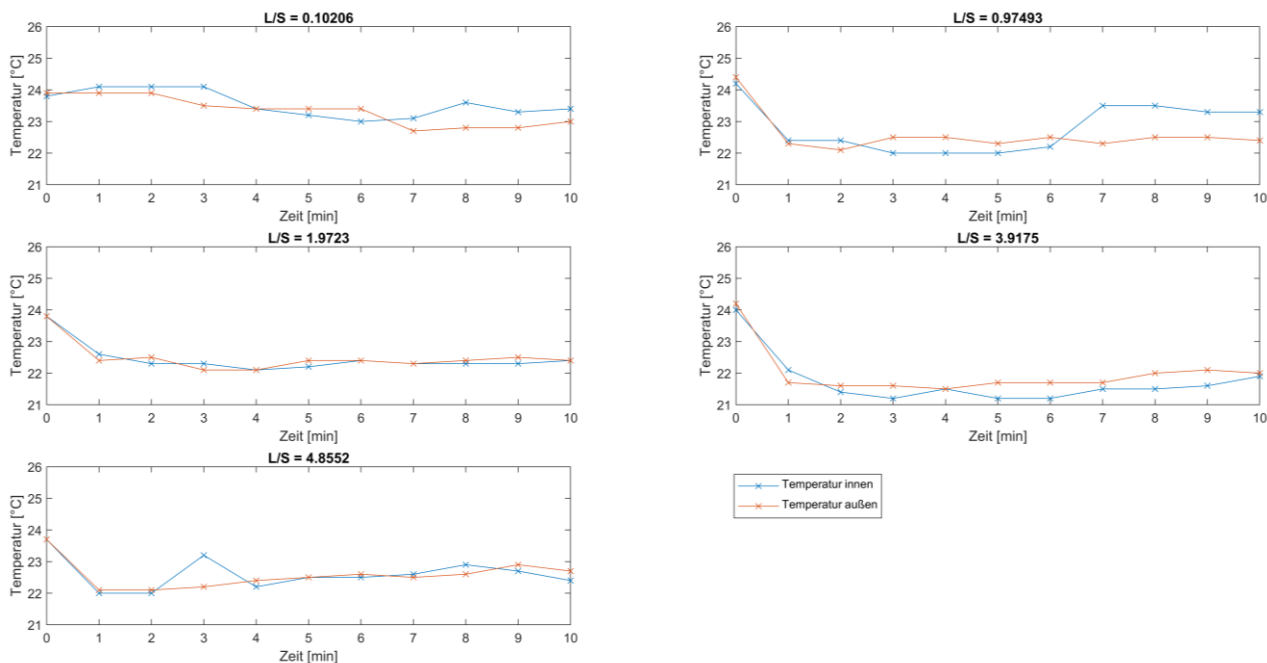


Abbildung 47: Messergebnisse der Temperaturüberwachung für die LFP-Proben

Versuchsergebnisse Verfestigung

Nach 24h und nach 72h werden die Proben optisch auf Verfestigung überprüft. Die detaillierten Ergebnisse sind in Tabelle 14 und Tabelle 15 aufgelistet. Die jeweils erste Probe jeder L/S Reihe führt weder nach 24h noch nach 72h zu einer Verfestigung. Die zugegebene Wassermenge von ca. 1g ist zu gering. Das L/S Verhältnis der ersten Proben lag bei ca. 0,1.

Tabelle 14: Verfestigung der Proben nach 24h

L/S	PSP	NMC	HL	LFP
ca.0,1	Keine Verfestigung	Keine Verfestigung	Keine Verfestigung	Keine Verfestigung
ca. 1	Verfestigung	Verfestigung	Verfestigung	Keine Verfestigung
ca. 2	Keine Verfestigung	Verfestigung	Keine Verfestigung	Keine Verfestigung
ca. 4	Keine Verfestigung	Verfestigung	Keine Verfestigung	Keine Verfestigung
ca. 5	Keine Verfestigung	Verfestigung	Keine Verfestigung	Keine Verfestigung

Tabelle 15: Verfestigung der Proben nach 72h

L/S	PSP	NMC	HL	LFP
ca.0,1	Keine Verfestigung	Keine Verfestigung	Keine Verfestigung	Keine Verfestigung
ca. 1	Verfestigung	Verfestigung	Verfestigung	Keine Verfestigung
ca. 2	Verfestigung	Verfestigung	Verfestigung	Keine Verfestigung
ca. 4	Verfestigung	Verfestigung	Verfestigung	Keine Verfestigung
ca. 5	Verfestigung	Verfestigung	Verfestigung	Keine Verfestigung

Es werden folgende Beobachtungen während des Versuchs gemacht. Eine weiße Substanz kristallisiert sowohl bei den PSP-Proben, NMC-Proben als auch bei den HL-Proben am Rand der PET-Trinkbecher aus. Je größer die zugegebene Menge an deionisiertem Wasser, desto mehr der weißen Substanz ist auskristallisiert. Die Substanz ist in Abbildung 60 bis Abbildung 79 zu erkennen, vor allem die Seite der Fotos, wo die Becher von vorne zu sehen sind. Bei den LFP-Proben kommt es zu keiner Auskristallisierung, es bildet sich keine weiße Substanz. Die Abbildungen befinden sich im Anhang. Eine spätere Untersuchung der Substanz mittels RFA-Handheld ist Kapitel 3.8 zu entnehmen.

NMC

Bei den NMC-Proben kommt es zu einer Schaumbildung. Die Schaumbälchen sind teilweise erstarrt und sind nach der Verfestigung immer noch sichtbar. Siehe dazu Abbildung 69, Abbildung 73 und Abbildung 77.

HL

Bei den HL-Proben kommt es zu wesentlich stärkerer Gasbildung. Es kommt zu mehr Schaumbildung. Man kann ein knisterndes leicht säuselndes Geräusch bei der dritten HL-Probe hören, die Bläschen sind noch nicht eindeutig sichtbar. Gasblasen stiegen bei HL-Probe 4 deutlich sichtbar auf. Der Effekt der Gasbildung und das Aufsteigen der Gasblasen ist bei HL-Probe 5 am besten zu erkennen. Die Blasen der HL-Proben 4 und 5 sind auch im erstarrten Zustand noch zu erkennen. Vergleiche dazu Abbildung 74 und Abbildung 78 im Anhang.

PSP

Bei den PSP-Proben kommt es zum Gegensatz der anderen Proben zu keinen speziellen Beobachtungen. Die PSP-Proben verhalten sich aus Sicht der Mischbarkeit mit Wasser ähnlich wie NMC und HL. Es kommt zu keiner offensichtlichen Gasbildung.

LFP

Die LFP-Proben weisen sehr schlechte Mischbarkeit mit Wasser auf. Das deionisierte Wasser verdunstet über die Zeit ohne eine sichtbare Reaktion. Dies konnte schon bei Versuch 1 im Kapitell 3.6 beobachtet werden.

3.8 Reproduzierbarkeit der weißen Substanz

Versuchsziel

In diesem Versuch wird versucht das Auskristallisieren der weißen Substanz zu reproduzieren. Zudem soll die Hypothese 4.3 überprüft werden.

Methodik und Versuchsaufbau

Der Versuch wurde nur mit NMC-Probenmaterial durchgeführt. Eine Probenbeschreibung befindet sich in Kapitel 3.1. Es wurden fünf verschiedenen Arten von Mischungen auf unterschiedliche Weisen erzeugt, um im Anschluss das benetzte Material abzufiltrieren. Eine Lagerung des so gewonnenen Filterrückstands über 14 Tagen unter dem Abzug bei Raumtemperatur, soll das Kristallwachstum der unbekanntes weißen Substanz fördern.

1. Mischung in Becher mit der Beschriftung „Material“ mischen und dann über den Filter in Becher mit der Beschriftung „Wasser“ abfiltrieren.
2. Die Probe auf den Filter auftragen und 50g deionisiertes Wasser darüber gegossen.
3. Die Probe wird auf den Filter aufgetragen und mit der Pipette tropfenweise benetzt.
4. Der Filter wird in deionisiertes Wasser getränkt, die Probe aufgetragen und mit anschließend mit einem Überschuss an deionisiertem Wasser benetzt.
5. Die Probe wird direkt in das vorgelegte Wasser gegeben. Der Becher wurde geschwenkt.

Die Mischung 1 wird gewählt, weil es sich dabei um ein L/S Verhältnis von ca. 5 handelt. Allerdings ist das Abfiltrieren über einen Weißbandfilter aufgrund des großen Anteiles an Probe schwierig. Deshalb wird für Mischung 2 versucht das L/S Verhältnis von ca. 5 auf eine andere Weise zu erzeugen, indem zuerst die Probe auf den Filter aufgetragen wird und anschließend das Wasser darüber gegossen wird. Da es sich bei 10g aber um immer noch zu viel Probenmaterial für den Filter handelt, wird Methode 3 angewandt. Die Probenmenge wird auf ca. 3 g reduziert. Es wird versucht so viel deionisiertes Wasser aufzugeben bis der Filter vollkommen getränkt ist. Da aber das deionisierte Wasser nicht den ganzen Filter trinkt, wird Methode 4 eingeführt. Das nicht der ganze Filter getränkt ist liegt daran, dass sich bereits Probe auf dem Filter befindet und sich diese nicht sehr gut mit Wasser benetzen lässt. In Methode 5 wird der Filter zuerst getränkt, um zu verhindern, dass Stellen des Filters nicht von Wasser bedeckt sind. Methode 5 wird angewandt, um eine möglichst hohe Benetzung der Probe durch Schwänken zu erreichen. Die Versuche aus Kapitel 3.6 und 3.7 haben gezeigt, dass sich die weiße Substanz am Becherrand bildet. Deshalb soll möglichst viel benetzte Probe am Rand des Bechers verbleiben.

Verwendetes Equipment bei den Verfestigungsversuchen

- Waage Kern PNJ (vergleiche Abbildung 35)
- Trinkbecher PET 0,25l
- Filterpapier
- Kunststoffpipette

Verwendete Chemikalien

- Deionisiertes Wasser

Versuchsdurchführung

Zuerst wurden die Mischungen „angerührt“ und anschließend wurde das benetzte Material abfiltriert. Bei Probe 5 wird versucht möglichst viel benetzte Probe am Rand des Bechers zu verteilen. Die genauen Einwaagen für den Versuch sind Tabelle 16 zu entnehmen.

Tabelle 16: Einwaagen für Versuch "Reproduzierbarkeit weiße Substanz" mit NMC-Proben

Proben Nr.	Becher	Wasser	Probe	Filter leer
	[g]	[g]	[g]	[g]
1	7,989	50,157	9,923	1,020
2	8,051	50,468	2,304	0,990
3	8,042	17,283	3,338	1,051
4	8,083	2,132 im Filter + 35,124	2,892	1,049
5	8,085	10,731	2,761	Kein Filter

Versuchsergebnisse

Nach 14 Tagen wurden die Proben erneut verwogen. Siehe dazu Tabelle 17. Zu sehen ist, dass der Großteil des Wassers verdampft ist. Zurück bleiben die reagierten Proben. In Abbildung 48 sind Fotos der reagierten Proben zu sehen.

Tabelle 17: Wiegung der NMC-Proben nach 14 Tagen

Proben Nr.	Gesamtgewicht Probe + Becher + mögliches Restwasser + Filter	Probe + mögliches Restwasser
	[g]	[g]
1	25,148	15,363
2	11,361	2,320
3	12,53	3,437
4	11,473	2,341
5	10,942	2,859

Folgende Beobachtungen konnten gemacht werden. In Probe 1 befand sich zum Zeitpunkt der Wiegung noch Wasser. Dies spiegelt auch die Messung in Tabelle 17 wider. In dem Becher der Probe 2 sind deutlich Reste der mitgeschämten Probe zu erkennen, zu sehen in Abbildung 48 2 recht. Der Filter ist übergegangen, deshalb wurde auch Methode 3 für die dritte Probe gewählt. Die mitgerissenen Teilchen in Probe 3 sind wesentlich weniger als in Probe 2. Deshalb ist Methode 3 gegenüber Methode 2 zu bevorzugen. Es hat sich bei beiden Proben weiße Substanz gebildet. Bei Probe 4 hat sich am meisten weiße Substanz gebildet. Es ist kein schwarzer Anteil mehr zu erkennen. Bei Probe 5 hat sich sowohl weiße als auch blaue Substanz gebildet. Die blaue Substanz befindet sich ganz am oberen Rand des Bechers. Es ist zu erkennen, dass sich die weiße Substanz am Rand der Becher gebildet hat. Die weiße Substanz ist elektrostatisch aufgeladen und „klebt“ förmlich am Rand der PET-Becher. Zudem ist sie sehr instabil. Die Kristalle sind sehr spröde und brechen leicht.

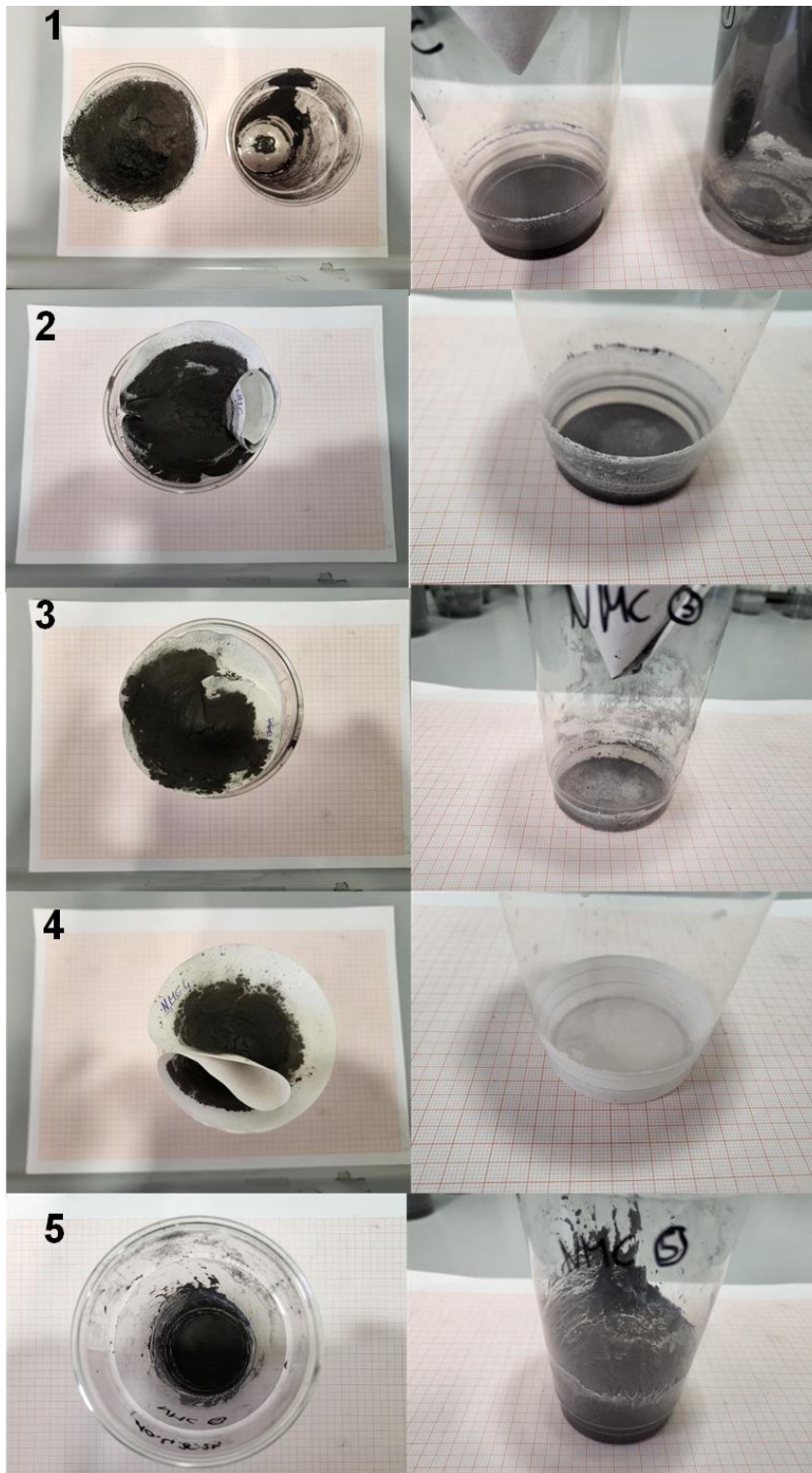


Abbildung 48: Fotos der reagierten NMC-Proben nach 14 Tagen

3.9 Weiße Substanz – RFA-Analyse

Versuchsziel

Während der Verfestigungsversuche (siehe Kapitel 3.7) und den Vorversuchen (siehe Kapitel 3.6) kristallisierte eine weiße Substanz, sowohl bei den PSP-Proben, den NMC-Proben, als auch bei den HL-Proben am Rand der PET-Trinkbecher aus. Bei den LFP-Proben kommt es zu keiner Auskristallisierung, es bildet sich keine weiße Substanz. Die auskristallisierte Substanz soll mit Hilfe einer RFA-Handheld qualitativ auf seine chemische Zusammensetzung untersucht werden. Zusätzlich kann die Untersuchung als unterstützende Aufklärung der Hypothese 4.3 gesehen werden.

Methodik und Versuchsaufbau

Zur qualitativen Analyse der gebildeten weißen Substanz wird ein energiedispersives Thermo Fischer Nitron XL3t RFA-Handheld verwendet. Es wird die von Thermo Fischer mitgelieferte Datenbank „MINING“ genutzt. Eine explizite Kalibrierung wird nicht durchgeführt.

Die Probe wird mit der RFA-Handheld von unten in einem Winkel von 90° gemessen. Es erfolgen zwei aufeinanderfolgende Messungen an der gleichen Stelle. Ein Element wird durch das Vorhandensein eines $K\alpha$ und $K\beta$ Peaks identifiziert.

Versuchsdurchführung

Die weiße Substanz wird zusammengekratzt und mit einem RFA-Handheld analysiert. Um eine genügend große Menge für eine Messung zu erhalten wird der Rand der Becher ab einem L/S Verhältnis von 2 bis 5 aus dem Versuch aus Kapitel 3.7 abgetragen und vermischt. Dies wird bei den Aktivmaterialien PSP, NMC und HL gemacht. Die vorbereiteten Proben sind in Abbildung 49 zu sehen. In Abbildung 49 ist gut zu erkennen, dass die weißen Kristalle immer noch mit Aktivmaterial vermischt sind. Bei der HL-Probe haben sich besonders gut sichtbare Kristalle gebildet. Diese waren zudem stabiler als jene der anderen Proben. Bei den PSP, NMC und HL-Proben mit einem L/S Verhältnis bis ca. 2 ist die zugegebene Wassermenge zu gering, um genügend beziehungsweise überhaupt weiße Substanz zu bilden. Vergleiche dazu Abbildung 60 bis Abbildung 79

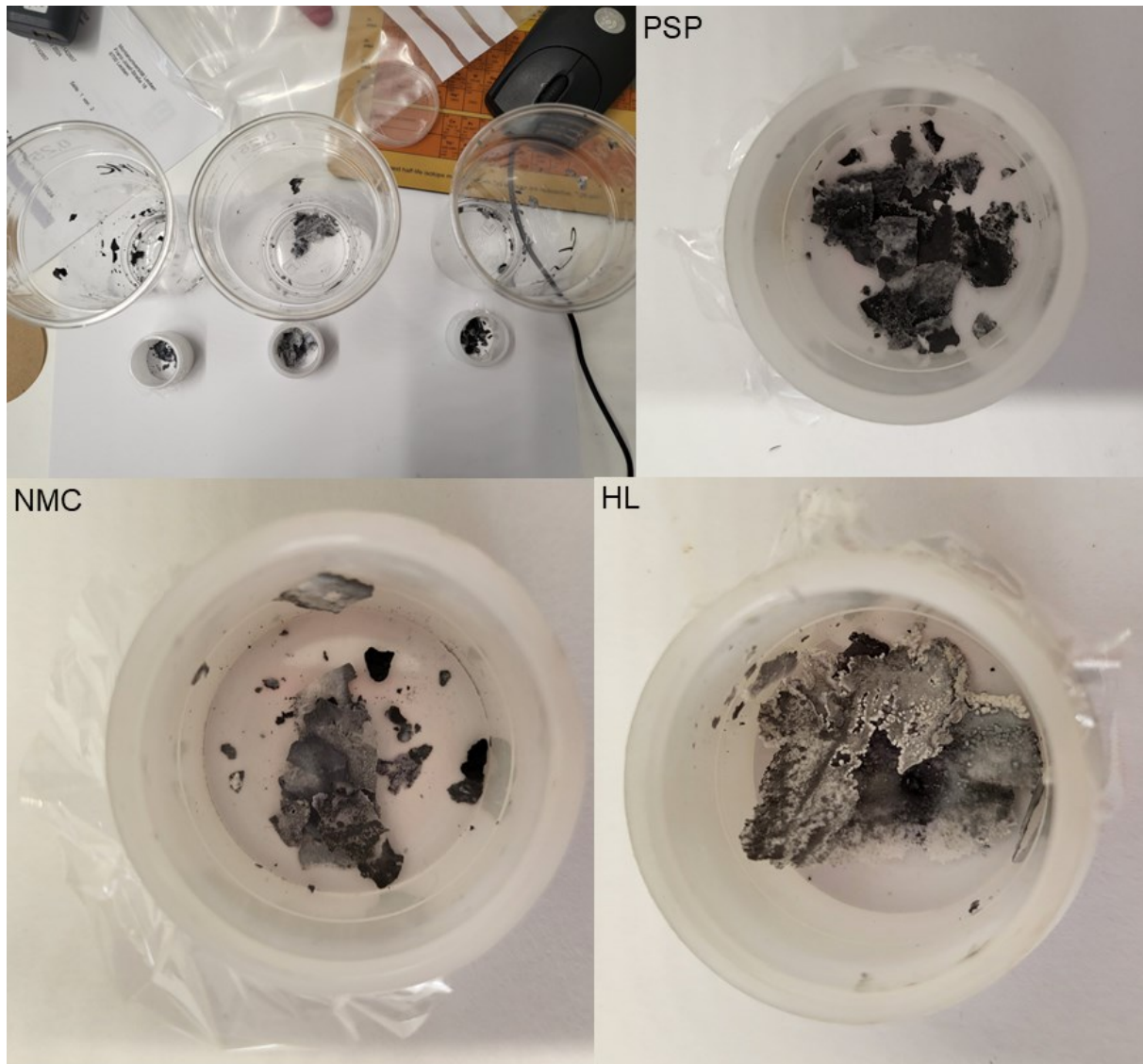


Abbildung 49: Auskristallisierte weiße Substanz der verfestigten PSP, NMC und HL Proben

Versuchsergebnisse

In Abbildung 50 bis Abbildung 56 sind die Spektren der RFA-Handheld Messungen dargestellt. Abbildung 50 bietet einen Überblick über alle drei Proben. In allen Proben ist ein Ar-Peak zu erkennen, dieser kommt von der Umgebungsluft. In der PSP-Probe ist Br, Ni, Co, Cu, Mn, Fe, Cl, S enthalten. In der NMC-Probe ist Co, Mn, Ni, Fe, Br, Cl, S, Na vorhanden. In der HL-Probe finden sich Br, Co, Ni, Mn, Fe, Cl, S. Das bedeutet in jeder der drei untersuchten Probe ist Br enthalten. Der Br Peak ist auch auf Abbildung 53 und Abbildung 55 zu sehen. Besonders zu beachten ist dabei der Br Peak. In den vorhergegangenen Analysen wurden die Proben immer geglüht. Vergleiche dazu Kapitel 3.2 und Tabelle 2. Bei Br handelt es sich um ein flüchtiges Element mit einem Siedepunkt von 59°C (Wächter, 2012)

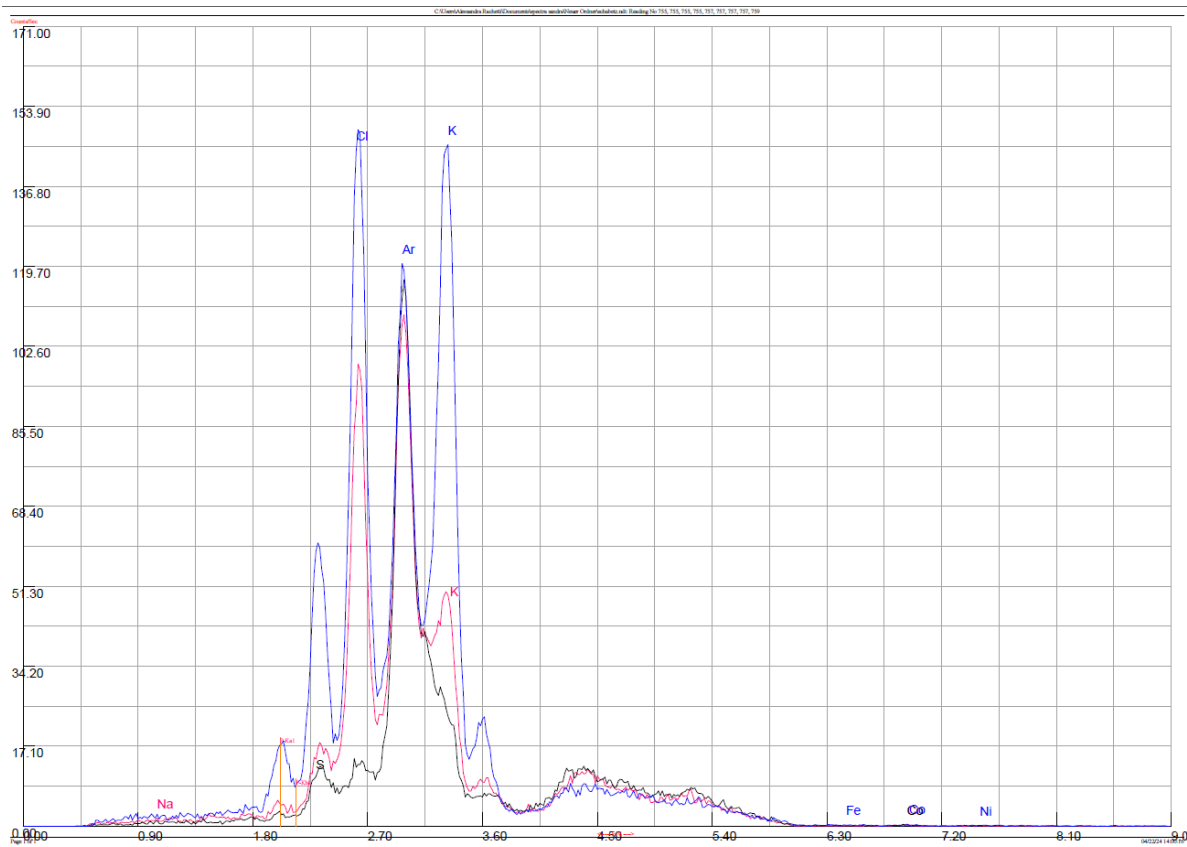


Abbildung 50: Spektren aller Proben übereinandergelegt - PSP blau - NMC rot - HL schwarz

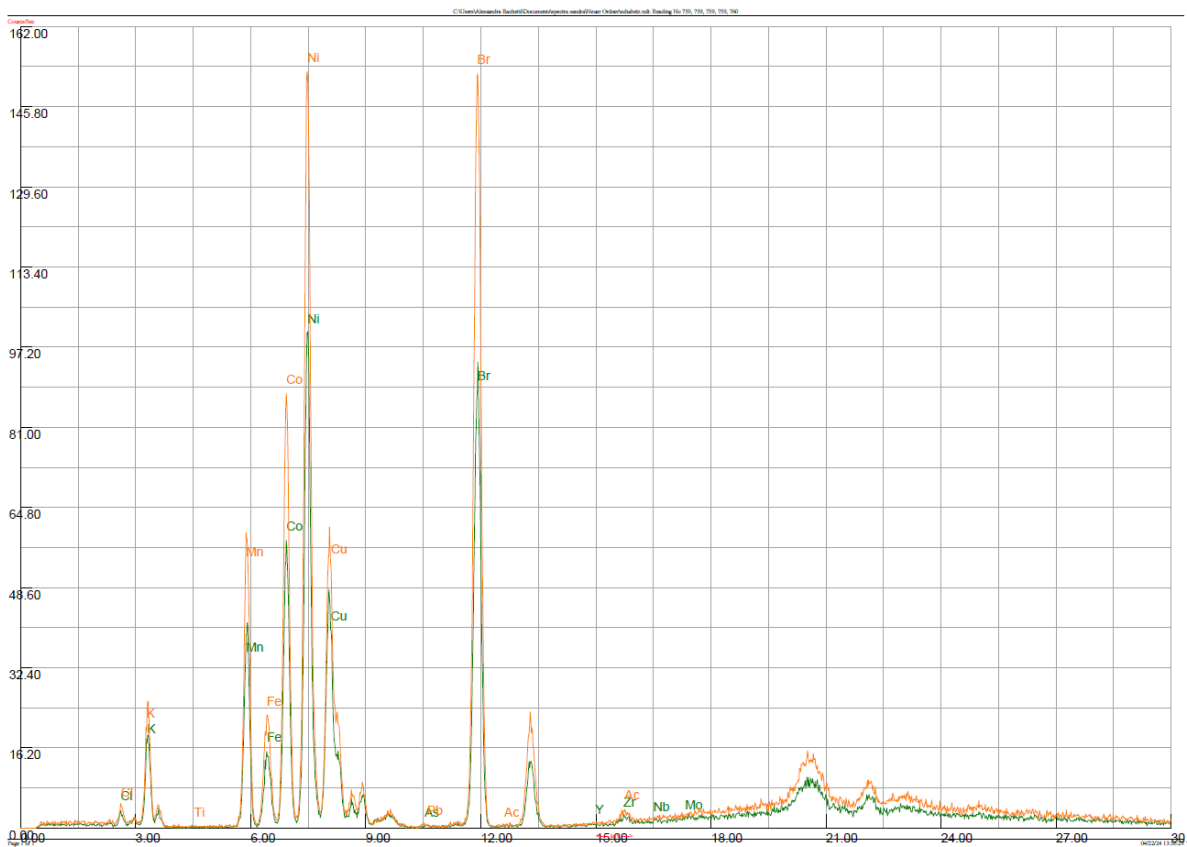


Abbildung 51: Spektren aus zwei Messungen der PSP-Probe übereinandergelegt

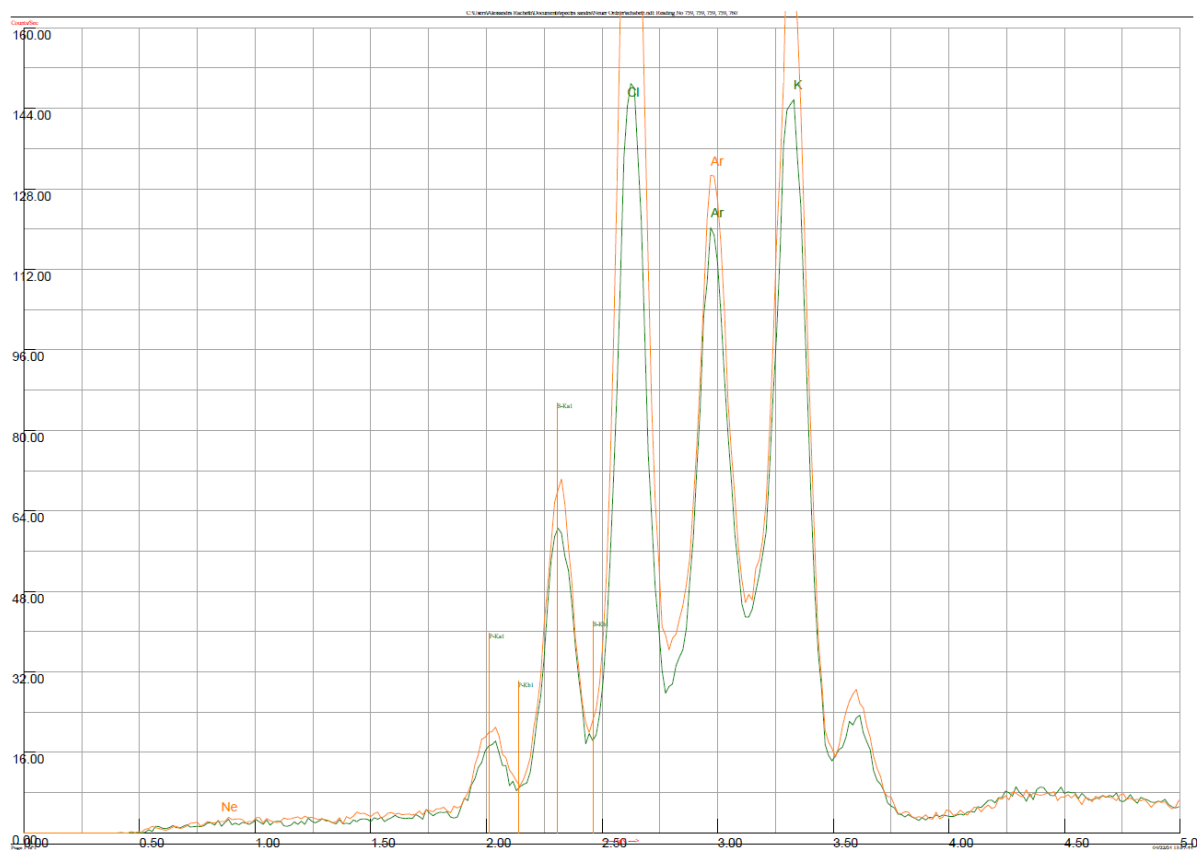


Abbildung 52: Spektren der leichten Elemente der PSP- Probe herausgezoozt

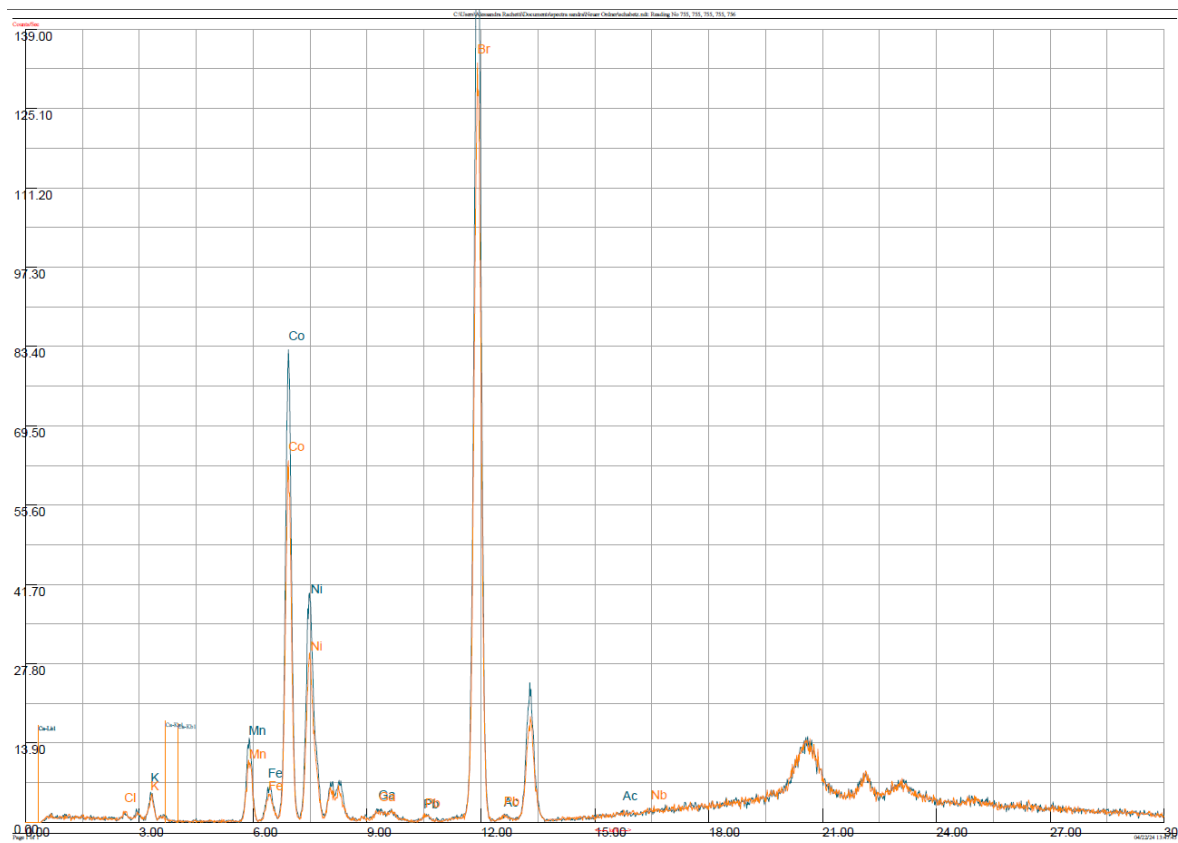


Abbildung 53: Spektren aus zwei Messungen der NMC-Probe übereinandergelegt

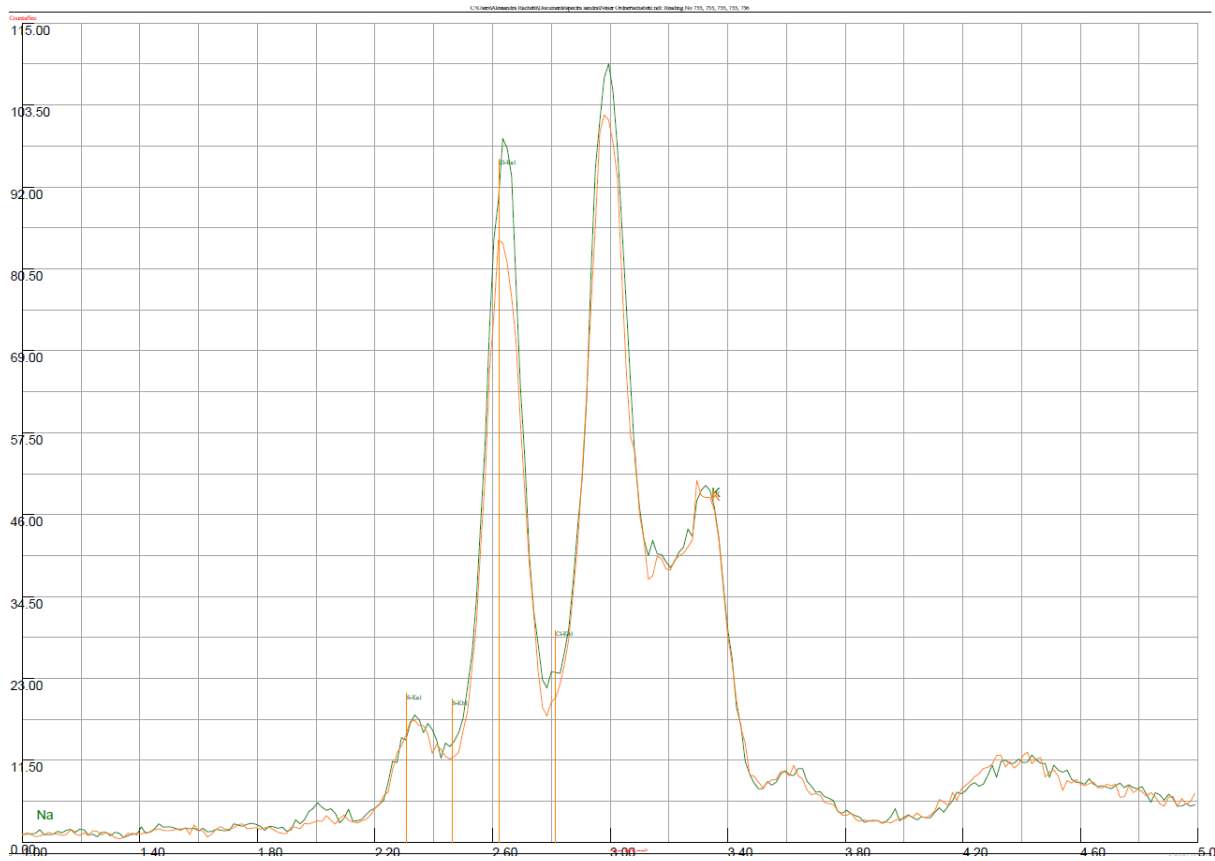


Abbildung 54: Spektren der leichten Elemente der NMC - Probe herausgezoomt

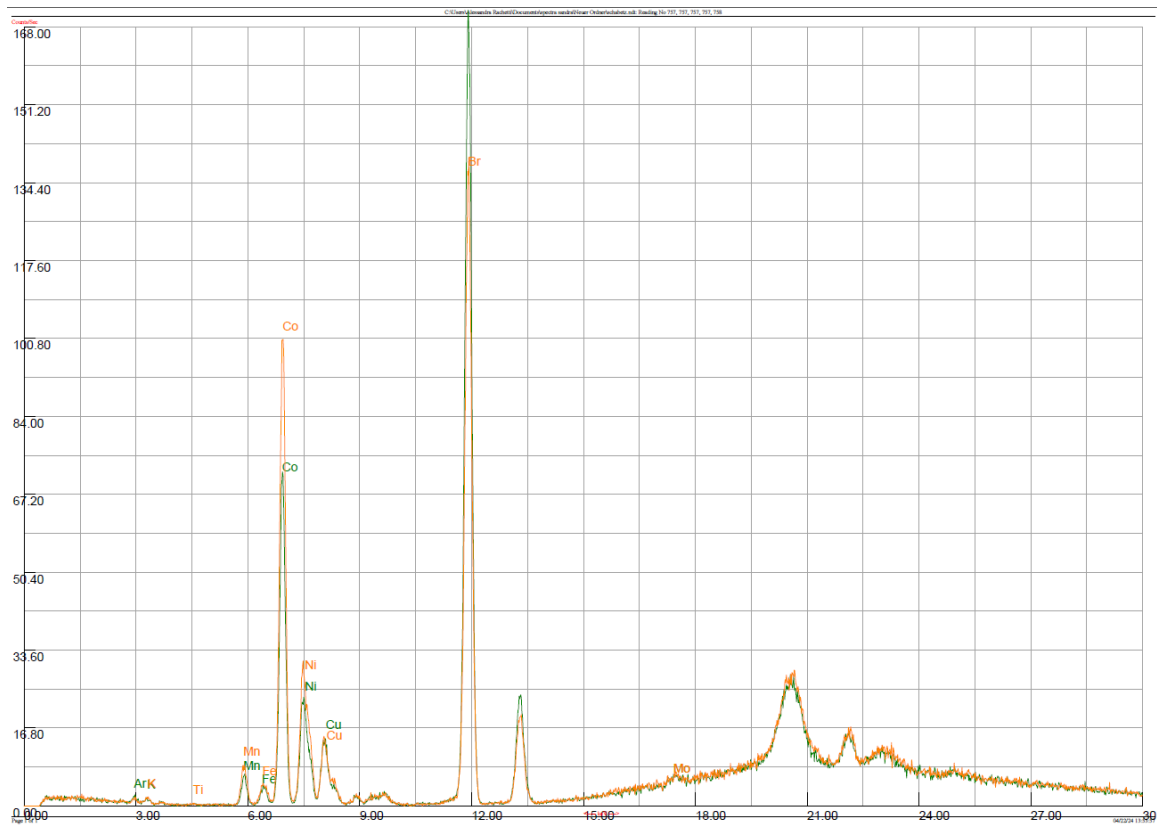


Abbildung 55: Spektren aus zwei Messungen der HL - Probe übereinandergelegt

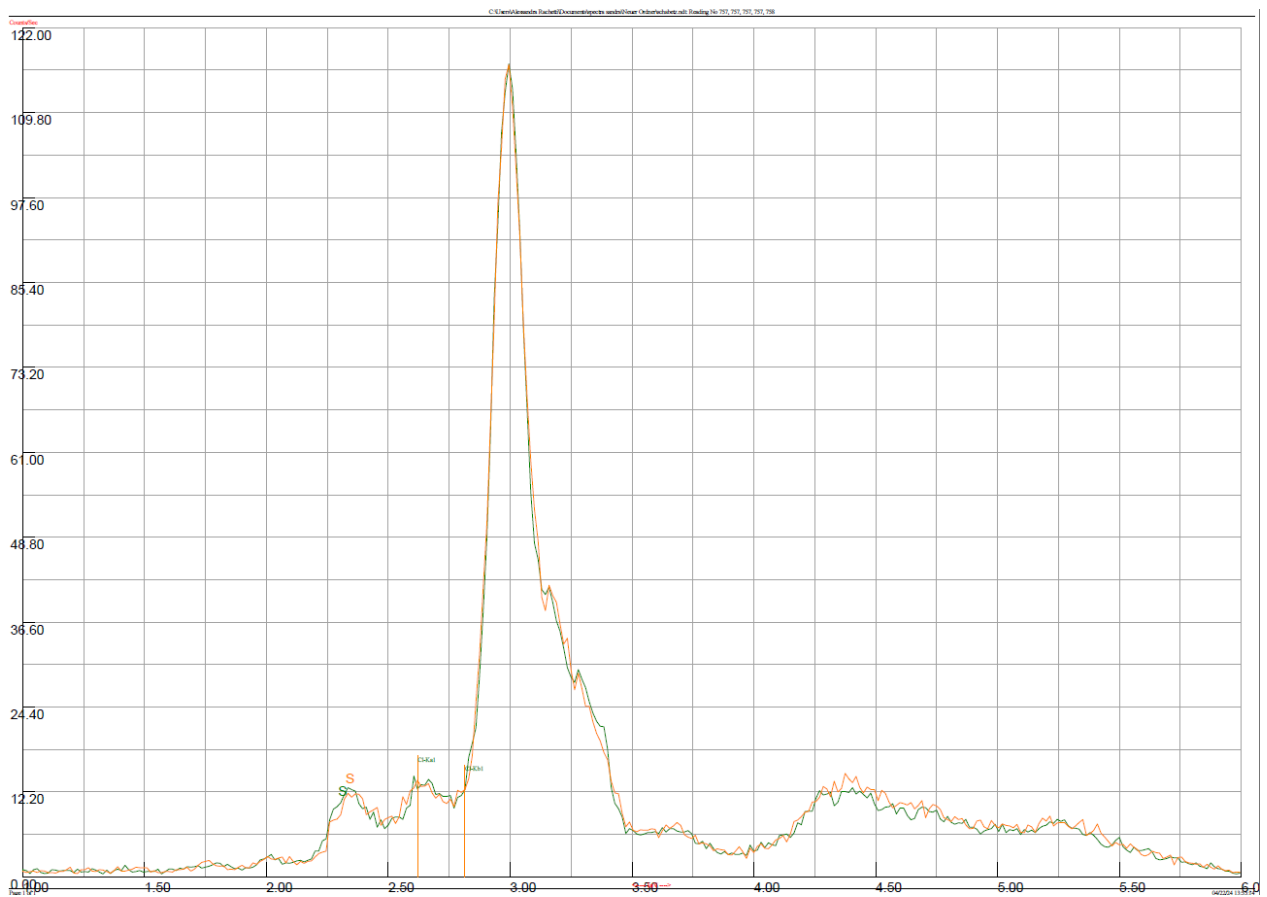


Abbildung 56: Spektren der leichten Elemente der HL - Probe herausgezoomt

3.10 Härtemessung mit der Mohs'schen Härteskala

Versuchsziel

Um herauszufinden, ob und wie hart das reagierte Probenmaterial ist, wird es mit Hilfe einer Mohs'sche Härteskala untersucht. In Abbildung 57 ist die verwendete Härteskala dargestellt. Mit diesem Versuch wird die Hypothese 1.2 untersucht.



Abbildung 57: Härteskala nach Mohs

Methodik und Versuchsaufbau

Je nach Anordnung der Atome und die vorliegende Kristallstruktur sind Minerale unterschiedlich hart. Je stärker die Bindungen innerhalb der Kristallstruktur sind, desto härter ist ein Mineral. Die Minerale in der Härteskala nehmen nicht linear mit jeder Nummer zu. Deshalb ist ein Mineral mit der Härte 6 nicht automatisch doppelt so hart wie ein Mineral mit der Härte 3. 1 ist die geringste Härtestufe, 10 ist die höchste Härtestufe. Talk mit der Härte 1 und Gips mit der Härte 2 lassen sich mit dem Fingernagel ritzen. Die Ritzhärte wird wie folgt bestimmt. Man ritzt mit einem Indexmineral aus der Härteskala über das Versuchsmineral und überprüft welches Mineral einen Kratzer davongetragen hat. Das Mineral mit dem Kratzer ist das weicher. Das macht man so lange, bis man das zu prüfende Mineral einordnen kann. Die Ritzhärte ist bestimmt, wenn beide Minerale einen leichten Kratzer haben oder nur das Probenmineral leicht verkratzt ist. Dann kann dem Probenmineral derselben Härte wie dem Indexmineral zugeordnet werden. Ist das Versuchsmineral härter als das Indexmineral aber weicher als das darüberliegende Mineral aus der Härteskala, dann liegt die Härte zwischen den Indexmineralen. (Grau, 2023)

Versuchsdurchführung

Untersucht werden mit der Mohs'schen Härteskala jeweils die fünften Proben aus dem Kapitel 3.7. Vergleiche dazu auch die Abbildung 76 bis Abbildung 78 im Anhang. Da die LFP 5 – Probe sich nicht verfestigt hat wird sie nicht geprüft. Siehe dazu Tabelle 15.

Versuchsergebnis

Das reagierte Material aus allen geprüften Proben (PSP 5, NMC 5, HL 5,) ist so weich und porös das ein Test mit der Härteskala fehlschlug. Schon beim ersten Indexmineral Talk bröselten die Proben weg. Auf dem Talkstück blieb eine schwarze Spur zurück. Zu sehen in Abbildung 58. Daraus ist zu schließen, dass die Härte der Proben unter 1 liegt und die Probe nicht wirklich fest oder gar stabil ist.

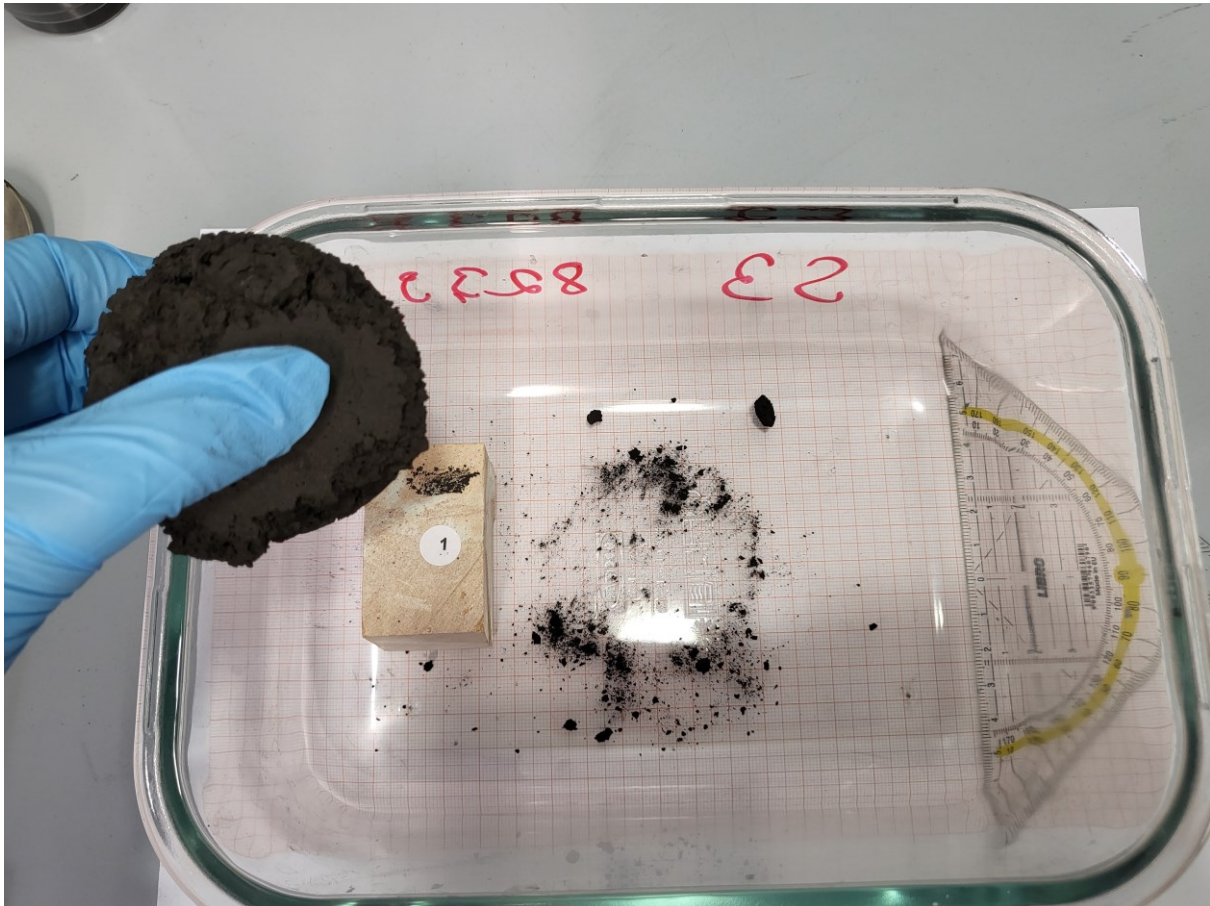


Abbildung 58: Härtebestimmung mit dem Indexmineral Talk aus der Mohr'schen Härteskala

4 Ergebnisse / Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der verschiedenen Analysen, Versuche und Experimente präsentiert und diskutiert. Die in Kapitle 2.6 gebildeten Hypothesen werden aufgegriffen und entweder angenommen oder abgelehnt. Aus den Ergebnissen werden offene Forschungsfragen definiert und des Weiteren werden Handlungsempfehlungen abgeleitet.

4.1 Langzeitversuche

Überprüfung von Hypothese 2 „Die Luftfeuchtigkeit bei der Lagerung im Freien über längere Zeiträume reicht aus, um eine Verfestigung herbeizuführen.“

In den Langzeitversuchen in Kapitel 3.4 wird festgestellt, dass sich Aktivmaterial, das über einen Zeitraum von 50 Tagen der Luftfeuchtigkeit über die beziehungsweise Umgebungsluft ausgesetzt wird während der Lagerung kaum verändert. Betrachtet man die Menge an aufgenommener Luftfeuchtigkeit im Silikagel, so sind dies nur ca. 7g Wasser. Diese Menge an Wasser wird über 50 Tage hinweg aufgenommen. Da die Temperatur auf bis zu 29,9°C während der Lagerung angestiegen ist, ist Verdunstung nicht auszuschließen. Diese Erkenntnis steht im Einklang mit anderen Beobachtungen, die während der Verfestigungsversuchen getätigt werden, beschrieben in Kapitel 3.7. Sie haben gezeigt, dass geringe Mengen an Wasser ($L/S = 0,1$) nicht ausreichen, um eine Verfestigung herbeizuführen. Erst bei Proben mit einem L/S Verhältnis von 1,0 kommt es zu einer Verfestigung. Die Proben während der Lagerung werden nach einer konservativen Annahme maximal 7g Wasser , ausgesetzt, was einem L/S Verhältnis von 0,12 entspricht. Diese Wassermenge ist nicht ausreichend für eine Verfestigung. Es wird vermutet, dass es bei den Projektpartnern zu einem größeren Wassereintritt in das Probenbehältnis gekommen ist. Die Luftfeuchtigkeit allein reicht nicht aus. Damit kann Hypothese 2 nicht angenommen werden.

Überprüfung Hypothese 3 „Aktivmaterial verfestigt sich über die Aufnahme von Luftsauerstoff.“

Um Hypothese 3 annehmen oder ausschließen zu können wurden nicht genügend Information in diesem Versuch generiert. Einerseits könnte es zu keiner Reaktion des Aktivmaterial mit dem Umgebungssauerstoff gekommen sein, andererseits könnte die mögliche Verfestigungsreaktion durch Sauerstoff so langsam und hauptsächlich diffusionslimitiert sein, dass nach 50 Tagen keine Veränderung festzustellen ist. Nach den gemachten Beobachtungen im durchgeführten Langzeitversuch, wird der Verfestigung durch Umgebungssauerstoff keine hohe Priorität zugeordnet. Hypothese 3 ist als inkonklusiv zu bewerten.

Messung von pH und Leitfähigkeit

Überprüfung der Hypothese 4.1 „Bei Kontakt mit Wasser lösen sich aus dem Aktivmaterial saure beziehungsweise basische Substanzen, die den pH-Wert der Lösung verändern.“

Die pH-Wert Messung, zu entnehmen aus Kapitel 3.6, hat gezeigt, dass es bei den Proben von PSP, HL und LFP zu keiner signifikanten Lösung von pH-Wert beeinflussenden H^+ oder OH^- Ionen kommt. Die pH-Werte aller Proben bewegen sich nach einem insignifikanten Anstieg zu Beginn des Versuchs um pH 7.

Die NMC-Probe zeigt die größte Zunahme des pH-Wertes von 7 auf maximal 7,78 bei einem L/S Verhältnis von 14. Allerdings fällt der pH-Wert bei Verringerung des L/S Verhältnis wieder auf 7,46 bei einem L/S Verhältnis von ca.2.

Die Hypothese 4.1, dass gelöste Bestandteile des Aktivmaterials den pH-Wert in einer Mischung mit deionisiertem Wasser verändern, kann für PSP, HL und LFP nicht und für NMC bedingt angenommen werden.

Überprüfung der Hypothese 4.2 „Über Leitfähigkeitsmessungen von Aktivmaterial/Wasser Mischungen kann die Existenz von wasserlöslichen Komponenten abgeschätzt werden.“

Die Messung der spezifischen Leitfähigkeit hat ergeben, dass nachweislich Ionen in Lösung gehen und die spezifische Leitfähigkeit ansteigen lassen. Dargestellt in Abbildung 37. Bei der PSP-Probe steigt die spezifische Leitfähigkeit von 1,1 mS/cm auf 14,2 mS/cm. Die NMC-Probe zeigt einen Anstieg von 2,4 mS/cm auf 16,5 mS/cm. Gemessen wurde die Zunahme der spezifischen Leitfähigkeit von 2,5 mS/cm auf 17,1 mS/cm bei der HL-Probe. Die um drei Zehnerpotenzen kleinere spezifische Leitfähigkeit der LFP-Probe bewegt sich im Bereich von 28 μ S/cm bis 730 μ S/cm. Für den Hauptanstieg der spezifischen Leitfähigkeit ist vermutlich Graphit verantwortlich. Graphit ist oft Hauptbestandteil des Anodenmaterials und findet sich deshalb auch im Aktivmaterial wieder. Siehe dazu Kapitel 2.2.. In der Literaturrecherche wurde zudem gefunden, dass Aktivmaterial bis zu 22% Graphit enthält, zu sehen in Kapitel 2.3. Dies deckt sich auch mit den untersuchten Glühverlusten, die bei ca. 30% liegen, wobei angenommen wird, dass der Glühverlust ungefähr dem Anteil an enthaltenem Graphit entspricht. Die genauen Werte sind Tabelle 2 zu entnehmen. Graphit zeigt ein anisotropes Verhalten in Bezug auf seine Leitfähigkeit. (*Mineralien-Enzyklopädie*, 2002) Das heißt, dass kein Stromfluss senkrecht zu den Schichten eines Graphitkristalls stattfindet, allerdings fast metallische Leitfähigkeit längs der Schichten aufweist. Da es sich aber beim Aktivmaterial um lose Partikel mit geringer Korngrößen mit $d_{50} < 20\mu$ m handelt und sich die Graphitteilchen im Versuch ungeordnet in Suspension befinden, spielt dies eine eher untergeordnete Rolle. Die regellose Anordnung der Kristalle zueinander sorgt wahrscheinlich für eine Stromleitung in alle Richtungen. Hypothese 4.2 kann teilweise angenommen werden.

4.2 Verfestigungsversuche

Überprüfung der Hypothese 1.1 „Aktivmaterial bindet bei gezielter Zugabe von Wasser hydraulisch ab.“

Im Labor wird nachgewiesen, dass alle Aktivmaterialproben außer LFP mit deionisiertem Wasser reagieren. Die Verfestigung tritt nur auf, wenn das L/S Verhältnis $> 0,1$ beträgt, siehe Kapitel 3.7 und 3.10. Bei den LFP-Proben kam es zu keiner Verfestigung.

Die Hypothese 1.1, dass in Verbindung mit Wasser eine hydraulische Reaktion des Aktivmaterials stattfindet, kann für alle Aktivmaterialproben außer LFP angenommen werden.

Überprüfung der Hypothese 1.2 „Durch im Labor durchgeführte Verfestigungsversuche kann ein fester/ beständiger Prüfkörper hergestellt werden.“ Die beobachtete Verfestigung ist bei allen Proben zu instabil für die Herstellung von Prüfkörpern. Es bilden sich sehr poröse, leicht zerbrechliche Klumpen, deren Härte 1 auf der Mohs'schen Härteskala unter 1 liegt. Dies deutet auf eine zu geringe Hydrationsstufe hin, bei der es noch zu keiner ausreichenden Verfestigung kommt. Vergleiche dazu das Kapitel 2.4. Hypothese 1.2 kann nicht angenommen werden.

Überprüfung der Hypothese 1.3 „Nach im Labor durchgeführten Verfestigungsversuchen kann die zur Verfestigung führende Phase mittels XRD identifiziert werden.“

Es wurde in den chemischen Analysen und den XRD-Analysen aus Kapitel 3.2 und 3.3 SiO_2 und Al_2O_3 gefunden. Die Literaturrecherche, dargestellt in Kapitel 2.4, hat ergeben, dass diese beiden Verbindungen, Teil einer Verfestigungsreaktion sein können.

Bei den in Kapitel 3.3 abgebildeten Phasenanalysen, konnten aufgrund des schwierig zu identifizierenden Aktivmaterial und der Überlagerungen von Reflexen nicht alle Phasen bestimmt werden. Es ist unklar in welcher Konfiguration alle vorhandenen Elemente vorliegen. Eine semiquantitative Rietveld Verfeinerung war deshalb nicht möglich.

In der PSP-Probe findet sich weder Al_2O_3 noch SiO_2 . Allerdings wurden drei Reflexe nicht identifiziert. Die Proben bildeten aber Verfestigungen, siehe dazu Kapitel 3.6 und 3.7. Es findet sich keine Phase mit Si. In der NMC-Probe wurde sowohl metallisches Al als auch Al_2O_3 gefunden. Da die Peaks der metallischen Phase besser zuordenbar sind als Al_2O_3 wird vermutet, dass sich mehr metallische Al in der Probe befindet. Ähnlich verhält es sich mit der HL-Probe. In ihr wird ebenfalls keine Phase mit Si gefunden.

Obwohl LFP im Vergleich zu den anderen Proben keine Verfestigungen bildet, vergleiche dazu Kapitel 3.6 und 3.7. sind vermutlich sowohl eine Al_2O_3 als auch eine SiO_2 Phase vorhanden.

Je mehr über die Probenhistorie bekannt ist, desto bessere Ergebnisse können erhalten werden.

Eine XRD-Analyse der verfestigten Proben wird in Auftrag gegeben, ist aber nicht mehr Teil dieser Masterarbeit. Siehe dazu Kapitel 4.5.

Überprüfung der Hypothese 5 „Bei Kontakt des Aktivmaterials mit Wasser kommt es zu einem messbaren Temperaturanstieg durch eine exotherme Reaktion.“

Während der Verfestigungsversuche konnte nur ein geringer Temperaturanstieg von ca. 1°C gemessen werden. Bei besonders an gut benetzten Körnern der Aktivmaterialproben kommt es zu höheren Temperaturanstiegen. Genaue Messwerte für alle Proben können Kapitel 3.7 entnommen werden. Deshalb wird die Hypothese 5 angenommen.

4.3 Weiße Substanz

Überprüfung der Hypothese 4.3 „Bei Eindringen von Wasser gehen bestimmte Bestandteile des Aktivmaterials in Lösung und reagieren zur einer festen teil-/kristallinen Struktur.“

Bei der Reaktion mit deionisiertem Wasser hat sich eine weiße Substanz gebildet. Dabei handelt es sich höchstwahrscheinlich um eine Br-Verbindung. Laut Literatur bildet Br weiße BrNa und CaBr₂-Verbindungen. Dabei handelt es sich um weiße Pulver (National Center for Biotechnology Information, 2024). In den in Kapitel 3.2 dargestellten Ergebnissen der chemischen Analyse wurden sowohl Na als auch Ca gefunden. Bei den chemischen Analysen wurde kein Br gefunden. Dies könnte daran liegen, dass die Proben vor der Analyse geglüht wurden. Glühverluste sind der Tabelle 2 zu entnehmen. Der größte Anteil der Glühverluste ist sicher auf den Anteil an Graphit zurückzuführen. Aber Br kann sich auch verflüchtigt haben, da Br einen Siedepunkt von 59°C hat. Br ist neben Hg das einzige Element, das bei Raumtemperatur flüssig ist. Es verdampft leicht und bildet bräunliche Bromide. (Wächter, 2012) Um den Br-Gehalt besser zu bestimmen, müssten mehrere Messungen ohne vorher geglühte Proben durchgeführt werden.

Zudem ist Br leicht wasserlöslich. Die Löslichkeit von Br liegt bei 1420 g/L bei 30°C (National Center for Biotechnology Information, 2024). Es hat sich vermutlich deshalb bei den Versuchen in Kapitel 3.6 und 3.7 in dem deionisierten Wasser gelöst. Nachdem das Wasser verdunstet, konnten sich weiße Kristalle bilden.

Die Hypothese 4.3, dass gewisse Bestandteile des Aktivmaterials in Lösung gehen und teils kristalline Strukturen bilden, wird angenommen.

4.4 Fazit

Positiv

- ✓ Hypothese 1.1 „Aktivmaterial bindet bei gezielter Zugabe von Wasser hydraulisch ab.“
- ✓ Hypothese 5 „Bei Kontakt des Aktivmaterials mit Wasser kommt es zu einem messbaren Temperaturanstieg durch eine exotherme Reaktion.“
- ✓ Hypothese 4.3 „Bei Eindringen von Wasser gehen bestimmte Bestandteile des Aktivmaterials in Lösung und reagieren zur einer festen teil-/kristallinen Struktur.“
- ✓ Hypothese 4.1 „Bei Kontakt mit Wasser lösen sich aus dem NMC-Aktivmaterial saure beziehungsweise basische Substanzen, die den pH-Wert der Lösung verändern.“

Neutral

- Hypothese 3 „Aktivmaterial verfestigt sich über die Aufnahme von Luftsauerstoff.“ Wird als inkonklusiv bewertet.
- Hypothese 1.3 „Nach im Labor durchgeführten Verfestigungsversuchen kann die zur Verfestigung führende Phase mittels XRD identifiziert werden.“ Die Hypothese wird als neutral bewertet, weil sie noch weiter überprüft werden muss. Dazu wird eine weitere XRD-Analyse in Auftrag gegeben, diese ist aber nicht Teil dieser Masterarbeit.
- Hypothese 4.2 „Über Leitfähigkeitsmessungen von Aktivmaterial/Wasser Mischungen kann die Existenz von wasserlöslichen Komponenten abgeschätzt werden.“

Abgelehnt

- ✎ Hypothese 2 „Die Luftfeuchtigkeit bei der Lagerung im Freien über längere Zeiträume reicht aus, um eine Verfestigung herbeizuführen.“
- ✎ Hypothese 1.2 „Durch im Labor durchgeführte Verfestigungsversuche kann ein fester/ beständiger Prüfkörper hergestellt werden.“
- ✎ Hypothese 4.1 „Bei Kontakt mit Wasser lösen sich aus dem HL, PSP und LFP Aktivmaterial saure beziehungsweise basische Substanzen, die den pH-Wert der Lösung verändern.“

4.5 Ausblick und offene Forschungsfragen

Um mehr über die weiße Substanz zu erfahren, sollten die Versuche aus Kapitel 3.8 mit allen vorhandenen Aktivmaterialproben wiederholt werden. Die Versuche wurden nur mit NMC durchgeführt. Am vielversprechenden hat sich die Methode der Probe 4 dieser Versuchsreihe erwiesen. Empfohlen wird deshalb chemische Analysen von nicht geglühten Proben, so können auch flüchtige Elemente wie Br gefunden werden. Anbieten würden sich dafür Analysen mit dem RFA-Handheld.

Bei den Versuchen in Kapitel 3.6 und 3.7 hat sich auch eine blaue Substanz gebildet. Es sollte versucht werden auch diese zu reproduzieren und zu analysieren. In dem Versuch aus Kapitel 3.8 wurde bei Probe 5 eine geringe Menge der blauen Substanz reproduziert. Diese Methode könnte ausgebaut werden.

Bei den HL-Proben kam es während der Verfestigungsversuche in Kapitel 3.7 zu einer Gasbildung. Es könnte versucht werden dieses Gas in einer Gasfalle aufzufangen und zu analysieren.

Da es sich bei Aktivmaterial um heterogenes schwierig zu analysierendes Material aus Sicht der XRD-Analyse handelt, ist eine weitere XRD-Analyse schwierig. Zusätzliche Erkenntnisse aus einer Untersuchung mittels Elektronenstrahlmikrosonde könnten bei der Auswertung der XRD-Analyse unterstützen. Betrachtungen des verfestigten Aktivmaterials unter einem Mikroskop könnten zu neuen Erkenntnissen führen.

5 Zusammenfassung

Im Zuge dieser Masterarbeit wurde das Lagerverhalten von Aktivmaterial aus dem Batterierecycling erforscht.

Im Literaturteil wurde zuerst der Aufbau von LIB geklärt sowie die theoretische Zusammensetzung von Aktivmaterial zusammengefasst. Bei der Literaturrecherche wird keine explizite Literatur über die Verfestigung von Aktivmaterial bei der Lagerung gefunden. Deshalb wird nach ähnlichen Verfestigungsreaktionen wie zum Beispiel bei Zement oder Gießereisand gesucht, um aus den dort dargestellten Mechanismen Ableitungen für das Verfestigen von Aktivmaterial machen zu können. Auf der Basis der Literaturrecherche wurden unterschiedliche Hypothesen gebildet und nach möglichen Ursachen für eine Verfestigung gesucht. Diese Hypothesen wurden im Zuge der Masterarbeit mithilfe der Experimente überprüft.

Im Fokus des praktischen Teils der Arbeit standen vier unterschiedliche Aktivmaterialien, PSP, NMC, HL, LFP. Bei PSP und HL handelt es sich um interne Bezeichnungen der Projektpartner. Die Proben stammen aus dem Jahr 2022. Es wurde im Aktivmaterialmittels RFA, ICP-OES, ICP-MS Screening nach möglichen Elementen gesucht, die sich an einer Verfestigungsreaktion beteiligen können. Gefunden wurden Ca, Si und Al.

Eine XRD-Analyse zur Phasenaufklärung wurde beim Institut für physikalische Chemie an der Montanuniversität in Auftrag gegeben und durchgeführt. Die Phasenaufklärung erwies sich als sehr schwierig und aufwendig. Es konnten nicht alle vorhandenen Phasen aufgrund von sich überlagernden Reflexe identifiziert werden. Eine semiquantitative Rietveld Verfeinerung war nicht möglich.

Um das Lagerverhalten von Aktivmaterial zu erforschen, wurden Lagerlangzeitversuche angesetzt. Für 50 Tage wurden dafür die Proben in St. Michael im DWRL des AVAWs im Freien unter einem Flugdach gelagert. Die in die Proben eingedrungene Luftfeuchtigkeit reicht nicht für ein Verfestigung des Aktivmaterials aus. Im Labor durchgeführte Verfestigungsversuche ergaben, dass drei von vier Proben mit deionisiertem Wasser reagieren und poröse, leicht zerbrechende Klumpen bilden. Verfestigt haben sich PSP, NMC und HL. Bei den LFP-Proben kam es zu keiner Verfestigung. Die Proben reagierten erst ab einer größeren Menge an zugegebenem deionisiertem Wasser. Ein L/S Verhältnis von 0,1 bei deionisiertem Wasser reicht nicht für eine Verfestigung aus. Es konnte keine signifikante Erwärmung der Proben während der Temperaturmessungen in den ersten 10 min des Versuchs festgestellt werden. Eine pH-Wertmessung des Aktivmaterials vermischt mit deionisiertem Wasser ergab keine signifikante Änderung. Bei der Leitfähigkeitsmessung des Gemisches konnte eine Zunahme der spezifischen Leitfähigkeit festgestellt werden, ausgenommen beim LFP-Aktivmaterial. Größtenteils liegt die Zunahme der spezifischen

Leitfähigkeit am Anteil an Graphit in den Proben der sich zunehmend mit deionisiertem Wasser mischt und in Suspension geht.

Da die ausreagierten Proben zu instabil für einen mechanischen Belastungstest waren, wurde die Proben mit Hilfe der Mohr'schen Härteskala eingeordnet. Die Härte der reagierten und verklumpten Proben liegt unter 1 auf der Mohr'schen Härteskala.

Es konnte eine weiße kristalline Substanz nach der Reaktion der Proben mit deionisiertem Wasser am Rand der Proben gefunden werden. Diese wurde mit einem RFA-Handheld untersucht und es stellte sich heraus, dass in der Substanz Br enthalten ist. BrNa und CaBr_2 könnten sich gebildet haben. Es hat sich auch eine blaue Substanz gebildet, die allerdings nicht näher untersucht wurde. Sowohl die weiße als auch die blaue Substanz lassen sich im Labor reproduzieren. Dafür wurden Versuche mit Filterpapier und deionisiertem Wasser durchgeführt. Bei den chemischen Analysen konnte im Vergleich zu den Handheld-RFA Analysen keine signifikanten Br Mengen gefunden werden. Dies liegt vermutlich daran, dass die Probe vor den Analysen geglüht wurde. Br hat einen Siedepunkt von 59°C und ist deshalb leicht flüchtig.

Abschließend wurden in dieser Masterarbeit die Ergebnisse diskutiert, die zuvor aufgestellten Hypothesen angenommen oder abgelehnt und weitere Forschungsfragen zum Thema Lagerverhalten von Aktivmaterial aus dem Batterierecycling sowie ein weiteres Vorgehen vorgeschlagen.

Da bei der Sammlung von Batterien zwangsläufig ein Gemisch an verschiedenen Zelltypen entsteht, werden LIB nur ungefähr nach der Art der Zellchemie sortiert. Zusätzlich muss im Zuge des Prozesses immer mit Fehlwürfen und sonstigen Verschmutzungen gerechnet werden. Das nach dem Aufschluss anfallende Aktivmaterial ist in Folge sehr heterogen. Es ähnelt der in der Literaturrecherche gefundenen Zusammensetzung für Kathoden und Anodenmaterial nur bedingt (vergleiche dazu Kapitel 2.2). Zum Beispiel wurden im Aktivmaterial der NMC-Probe mittels Vergrößerung in einem Digitalmikroskop kupferfarbige und metallisch-silbrig glänzende Körner nachgewiesen gefunden, siehe Kapitel 3.4. Dies deutete auf eine schlechte Abscheidung der Stromkollektoren aus Al und Cu hin. Die ICP-OES Messung aus Kapitel 3.2 bestätigt diesen Verdacht.

6 Verzeichnisse

Dieses Kapitel enthält das Literaturverzeichnis, das Abkürzungsverzeichnis, das Tabellenverzeichnis sowie das Abbildungsverzeichnis.

6.1 Literatur

- Arnberger, A., Coskun, E. & Rutrecht, B. (2018). *Recycling von Lithium-Ionen-Batterien*.
https://www.researchgate.net/publication/349634408_Recycling_von_Lithium-Ionen-Batterien
- Beigl, P., Scherhauser, S., Part, F., Jandric, A., Salhofer, S., Nigl, T., Altendorfer, M., Rutrecht, B., Pomberger, R., Meyer, I. & Sommer, M. (2021). *Entwicklung einer Wertschöpfungskette für das Recycling von Lithium-Ionen-Batterien (LIB) in Österreich: Endbericht*. Institut für Abfallwirtschaft Universität für Bodenkultur Wien (BOKU); Lehrstuhl für Abfallverwertungstechnik und Abfallwirtschaft (AVAW); Österreichisches Institut für Wirtschaftsforschung (WIFO).
https://www.klimafonds.gv.at/wp-content/uploads/sites/16/Beigl-et-al_2021_Recycling-von-Lithium-Ionen-Batterien-in-Oesterreich_Endbericht.pdf
- Dolotko, O., Knapp, M. & Ehrenberg, H. (2023). Batterierecycling–Technologien im Überblick. *CITplus*, 26(3), 16–19. <https://doi.org/10.1002/citp.202300311>
- Europäisches Parlament. (2022). *Neue EU-Vorschriften für nachhaltigere und ethisch bedenkenlose Batterien*.
[https://www.europarl.europa.eu/topics/de/article/20220228STO24218/neue-eu-vorschriften-fur-nachhaltigere-und-ethisch-bedenkenlose-batterien#:~:text=Zunehmendes%20Recycling%20von%20Batterien&text=Die%20neuen%20Vorschriften%20enthalten%20strenge,%2C%2061%20Prozent%20bis%202031\).](https://www.europarl.europa.eu/topics/de/article/20220228STO24218/neue-eu-vorschriften-fur-nachhaltigere-und-ethisch-bedenkenlose-batterien#:~:text=Zunehmendes%20Recycling%20von%20Batterien&text=Die%20neuen%20Vorschriften%20enthalten%20strenge,%2C%2061%20Prozent%20bis%202031).)
- Flemming, E. & Tilch, W. (2001). *Formstoffe und Formverfahren* (1. Aufl.). Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie.
- Freil, J. (2021). *Untersuchungen zur selektiven Rückgewinnung von Mangan aus Aktivmaterial von verbrauchten Lithium-Ionen-Batterien* [Masterarbeit]. Montanuniversität Leoben, Leoben.
- Geraseva, O. (2016). *Potential alternativer Formstoffe zur Kernherstellung*. Montanuniversität Leoben, Leoben.
<https://pureadmin.unileoben.ac.at/ws/portalfiles/portal/1865587/AC13370533n01vt.pdf>
- González, A. & Haan, E. de. (2020). *The battery paradox: How the electric vehicle boom is draining communities and the planet*. <https://www.somo.nl/wp-content/uploads/2020/12/SOMO-The-battery-paradox.pdf>
- Grau, C. (2023). *Mohs'sche Härteskala*. GEOWiki.
https://geowiki.geo.lmu.de/wiki/Mohssche_H%C3%A4rteskala
- Gröbner, G. (2024). *Aktivmaterial für einen ausgewählten Industriebatterie-Typ: Marktforschung zu den Rohstoffen und Verwertungsoptionen nach dem Anfall als Abfall* [Bachelorarbeit]. Montanuniversität Leoben, Leoben.

- Hanisch, C., Haselrieder, W. & Kwade, A. (2012). *Recycling von Lithium-Ionen-Batterien – das Projekt LithoRec*. https://www.researchgate.net/profile/Christian-Hanisch-2/publication/278031074_Recycling_von_Lithium-Ionen-Batterien_-_das_Projekt_LithoRec/links/557a9bb908ae753637571035/Recycling-von-Lithium-Ionen-Batterien-das-Projekt-LithoRec.pdf
- Hasse, S. (2010). *Taschenbuch 2010 Gießerei-Praxis*. Schiele & Schön.
- He, S., Huang, S., Wang, S., Mizota, I., Liu, X. & Hou, X. (2021). Considering Critical Factors of Silicon/Graphite Anode Materials for Practical High-Energy Lithium-Ion Battery Applications. *Energy & Fuels*, 35(2), 944–964. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c02948>
- Jossen, A. & Weydanz, W. (2021). *Moderne Akkumulatoren richtig einsetzen* (2. überarbeitete Auflage, unverändert zur 2. Auflage vom Februar 2019). MatrixMedia Verlag.
- Lehrstuhl für Physikalische Chemie. (2024). *Ausstattung: Messgeräte*. <https://physchem.unileoben.ac.at/ausstattung/messgeraete>
- Locher, F. (2000). *Zement: Grundlagen der Herstellung und Verwendung* (1. Aufl.). BAU + TECHNIK.
- Mayer, L. (2023). *Tesla-Akkus: LFP vs. NCA vs. NMC*. <https://teslabs.de/blogs/tesla-must-knows/tesla-akkus-lfp-nca-nmc>
- Merstallinger, M. (2024). *Berichtswesen: Batterien*. Elektroaltgeräte Koordinierungsstelle Austria. <https://www.eak-austria.at/services/berichtswesen/>
- Mineralien-Enzyklopädie*. (2002). Dörfner Natur. Ed. Dörfner im Nebel-Verl.
- Mori, G. (2020). *Korrosionskunde: Skript zur Vorlesung Nr. 120.020*. MONTANUNIVERSITÄT LEOBEN.
- Nagovnak, P. (2020). *Untersuchung der Eignung der LIB-Kathodenmaterialien $\text{Li}(\text{NixCoyAl}1-x-y)\text{O}_2$ und $\text{Li}(\text{NixMnyCo}1-x-y)\text{O}_2$ für ein pyrometallurgisches Recyclingverfahren im induktiv beheizten Schüttschichtreaktor* [Masterarbeit]. Montanuniversität Leoben, Leoben.
- National Center for Biotechnology Information (2024). PubChem Compound Summary for CID 5360316: Calcium Bromide. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Calcium-Bromide#section=Solubility>
- Reynolds, C. D., Hare, S. D., Slater, P. R., Simmons, M. J. H. & Kendrick, E. (2022). Rheology and Structure of Lithium-Ion Battery Electrode Slurries. *Energy Technology*, 10(10), Artikel 2200545. <https://doi.org/10.1002/ente.202200545>
- Richartz, W. (1969). *Über die Gefüge- und Festigkeitsentwicklung des Zementsteins*. https://mitglieder.vdz-online.de/fileadmin/gruppen/vdz/3LiteraturRecherche/Fachaufsaetze/1961_1970/Beton-technische_Berichte_69_Ueber_die_Gefuege_und_Festigkeitsentwicklung_des_Zementsteins.pdf
- Saloojee, F. & Lloyd, J. (2015). *Lithium Battery Recycling Process: Desktop Study*. Department of Environmental Affairs, Development Bank of South Africa. <https://studylib.net/doc/25340347/lithium-battery-recycling-literature-review-cm-solutions>

- Stark, J. & Wicht, B. (2013). Alkali-Kieselsäure-Reaktion. In J. Stark & B. Wicht (Hrsg.), *Dauerhaftigkeit von Beton* (S. 299–398). Springer Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-642-35278-2_8
- Trogisch, A. & Franzke, U. (2024). *Feuchte Luft - h,x-Diagramm: Praktische Anwendungs- und Arbeitshilfen* (3., aktualisierte und überarbeitete Auflage). VDE Verlag GmbH.
- Wächter, M. (2012). *Tabellenbuch der Chemie: Daten zur Analytik, Laborpraxis und Theorie ; [Viskosimetrie, Pyknometrie, Kryoskopie, Ebullioskopie, Spektroskopie* (1. Aufl.). Wiley-VCH. <https://swbplus.bsz-bw.de/bsz34002058Xcov.htm>
- Wesche, K. (1993). *Baustoffe für tragende Bauteile: Band 2: Beton, Mauerwerk (Nichtmetallisch-anorganische Stoffe): Herstellung, Eigenschaften, Verwendung, Dauerhaftigkeit*. Vieweg+Teubner Verlag. <https://link.springer.com/book/10.1007/978-3-322-80187-6>
- Wiberg, N. (2007). *Lehrbuch der anorganischen Chemie* (102., stark umgearb. u. verb. Aufl.). De Gruyter. <https://doi.org/10.1515/9783110206845>
- Windisch-Kern, S., Holzer, A., Ponak, C., Nagovnak, P. & Raupenstrauch, H. (2021). Recycling von Lithium-Ionen-Batterien: Herausforderungen und aktuelle Forschungsergebnisse. *BHM Berg- und Hüttenmännische Monatshefte*, 166(3), 150–156. <https://doi.org/10.1007/s00501-021-01091-5>

6.2 Abkürzungsverzeichnis

°C	Grad Celsius
(CoCl ₂)	Cobaltdichlorid
μS/cm	Mykrosimens/ Zentimeter
Al	Aluminium
Al ₂ O ₃	Aluminiumoxid
AVAW	Lehrstuhl für Abfallverwertungstechnik und Abfallwirtschaft
Br	Brom
C	Kohlenstoff
Ca	Kalzium
CaO	Calciumoxid
CaO	Kalziumoxid
CMC	Carboxymethylcellulose
Co	Cobalt
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
DWRL	Digital Waste Research Lab
EU	Europäische Union
F	Flur
Fe	Eisen
g	Gramm
h	Stunden
HL	interne Bezeichnung der Projektpartner
ICP-MS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
ICP-OES	induktiv gekoppelte Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie
L / S	Liquid / Solid
LCO	Lithium-Kobalt-Oxid
LFP	Lithium-Eisen-Phosphat
Li	Lithium
Li ₂ CO ₃ .	Lithiumcarbonat
LIB	Lithium-Ionen-Batterien
m%	Masseprozent
mg / kg TS	Milligramm / Kilogramm Trockensubstanz
min	Minuten
Mn	Mangan
MS	Massenspektrometrie
mS/cm	Millisimens / Zentimeter
NCA	Lithium-Nickel-Kobalt-Aluminium-Oxid
NiSO ₄	Nickelsulfat
NMC	Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt-Oxid
NMP	N-Methylpyrrolidin
P	Phosphor
PET	Polyethylenterephthalat
PSP	interne Bezeichnung der Projektpartner
PVDF	Polyvinylidenfluorid
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
SBR	Styrol-Butadien-Kautschuk
Si	Silzium

SiO ₂	Siliciumdioxid
TS	Trockensubstanz
usw.	und so weiter
XRD	Röntgendiffraktionspektrometrie

6.3 Tabellen

Tabelle 1: Output Produkte verschiedener Recyclingverfahren adaptiert nach (Gröbner, 2024) und (Hanisch et al., 2012)	14
Tabelle 2: Glühverluste unterschiedlicher Analysen im Überblick für alle vier Proben	19
Tabelle 3: Wiegung der Proben für den Langzeitversuch. Proben mit der Bezeichnung „1“ und „2“ sind die verschlossenen Gläser und jene mit den Nummern „3“ und „4“ die von der Umwelt beeinflussten Proben.	44
Tabelle 4: Einwaage deionisierte Wasser	49
Tabelle 5: Einwaage Probenmenge PSP	49
Tabelle 6: Einwaage Probenmenge NMC	49
Tabelle 7: Einwaage Probenmenge HL	50
Tabelle 8: Einwaage Probenmenge LFP	50
Tabelle 9: Einwaage von PSP für Verfestigungsversuche	56
Tabelle 10: Einwaage von NMS für Verfestigungsversuche	56
Tabelle 11: Einwaage von HL für Verfestigungsversuche	56
Tabelle 12: Einwaage von LFP für Verfestigungsversuche	57
Tabelle 13: Verfestigung der Proben nach 24h	61
Tabelle 14: Verfestigung der Proben nach 72h	61
Tabelle 15: Einwaagen für Versuch "Reproduzierbarkeit weiße Substanz" mit NMC-Proben	63
Tabelle 16: Wiegung der NMC-Proben nach 14 Tagen	64

6.4 Abbildungen

Abbildung 1: Verschiedene Arten von Batterien (Beigl et al., 2021)	3
Abbildung 2: Verfestigtes und verklumptes Aktivmaterial aus dem Batterierecycling	5
Abbildung 3: Aufbau einer elektrochemischen Zelle (Jossen & Weydanz, 2021)	7
Abbildung 4: Detailzeichnung einer Kathode (Jossen & Weydanz, 2021)	8
Abbildung 5: Zusammensetzung nach Kathodentechnologie in Massenprozent (m%) (Windisch-Kern et al., 2021)	9
Abbildung 6: Zusammensetzung von Aktivmaterial aus dem eMPROVE Prozess (Gröbner, 2024)	13

Abbildung 7: Oben links LFP 2.5.2., oben rechts NMC 1.5.2, unten links PSP 3_5.2, unten rechts HL 4.5.2.....	18
Abbildung 8: Zusammensetzung mittels ICP-OES in mg/kg TS.....	20
Abbildung 9: Ergebnisse des MS-Screenings in mg/kg TS.....	21
Abbildung 10: Semiquantitative RFA-Analyse in m% Teil1.....	22
Abbildung 11: Semiquantitative RFA-Analyse in m% Teil2.....	23
Abbildung 12: XRD des Lehrstuhls für Physikalische Chemie der Montanuniversität Leoben (Lehrstuhl für Physikalische Chemie, 2024).....	24
Abbildung 13: Diffraktogramm NMC.....	26
Abbildung 14: Diffraktogramm LFP.....	28
Abbildung 15: Diffraktogramm PSP.....	30
Abbildung 16: Diffraktogramm HL.....	32
Abbildung 17: Übersichtsansicht NMC 20-fache Vergrößerung.....	33
Abbildung 18: Detailansicht NMC 150-fache Vergrößerung.....	34
Abbildung 19: Detailansicht NMC 300-fache Vergrößerung.....	34
Abbildung 20: Detailansicht NMC 700-fache Vergrößerung.....	35
Abbildung 21: automatisierte Flächenvermessung einer NMC-Probe.....	35
Abbildung 22: automatisierte Flächenvermessung einer NMC-Probe mit Falschfarben.....	36
Abbildung 23: Ablaufplan für die Langzeitversuche für einen Lagerzeitraum von 50 Tagen.	37
Abbildung 24: Deckel mit Löchern.....	38
Abbildung 25: Lagerort für Langzeitversuche unter dem Flugdach des DWRL in St. Michael.....	38
Abbildung 26: Genauer Lagerplatz der Proben.....	39
Abbildung 27: Laptop für die mobile Probenüberwachung der Langzeitversuche.....	39
Abbildung 28: Gläser gefüllt mit Proben aus Aktivmaterial und Silikagel am ersten Tag der Lagerung.....	40
Abbildung 29: Schraubgläser mit Aktivmaterialproben nach 50 Tage Lagerung.....	41
Abbildung 30: Gelagertes Aktivmaterial in den geöffneten Gläsern nach 50 Tagen.....	42
Abbildung 31: Detailaufnahme der elektrostatischen Verklumpungen der NMC – Proben....	43
Abbildung 32: Temperaturverlauf über die 50 Tage der Lagerung.....	45
Abbildung 33: Luftdruck über die 50 Tage der Lagerung.....	46
Abbildung 34: Relative Luftfeuchtigkeit über die 50 Tage der Lagerung.....	46
Abbildung 35: Waage Kern PNJ.....	48

Abbildung 36: pH-Wert- und Leitfähigkeitssonde	48
Abbildung 37: pH-Wert und Leitfähigkeit in Abhängigkeit verschiedener L/S Verhältnis	52
Abbildung 38: Links PSP-Probe nach 1h, rechts PSP-Probe nach 72h	53
Abbildung 39: Links NMC-Probe nach 1 h, rechts NMC-Probe nach 72h	53
Abbildung 40: Links HL-Probe nach 1 h rechts HL-Probe nach 72h	54
Abbildung 41: Links LFP-Probe nach 1 h rechts LFP-Proben nach 72h	54
Abbildung 42: Infrarotthermometer der Marke Voltcraft Typ IR260-85	55
Abbildung 43: Messpunkte für die Temperaturmessung mit dem Infrarotthermometer	57
Abbildung 44: Messergebnisse der Temperaturüberwachung für die PSP-Proben.....	59
Abbildung 45: Messergebnisse der Temperaturüberwachung für die NMC-Proben.....	59
Abbildung 46: Messergebnisse der Temperaturüberwachung für die HL-Proben	60
Abbildung 47: Messergebnisse der Temperaturüberwachung für die LFP-Proben	60
Abbildung 48: Fotos der reagierten NMC-Proben nach 14 Tagen	65
Abbildung 49: Auskristallisierte weiße Substanz der verfestigten PSP, NMC und HL Proben	67
Abbildung 50: Spektren aller Proben übereinandergelegt - PSP blau - NMC rot - HL schwarz	68
Abbildung 51: Spektren aus zwei Messungen der PSP-Probe übereinandergelegt	68
Abbildung 52: Spektren der leichten Elemente der PSP- Probe herausgezoomt	69
Abbildung 53: Spektren aus zwei Messungen der NMC-Probe übereinandergelegt	69
Abbildung 54: Spektren der leichten Elemente der NMC - Probe herausgezoomt	70
Abbildung 55: Spektren aus zwei Messungen der HL - Probe übereinandergelegt.....	70
Abbildung 56: Spektren der leichten Elemente der HL - Probe herausgezoomt.....	71
Abbildung 57: Härteskala nach Mohs	72
Abbildung 58: Härtebestimmung mit dem Indexmineral Talk aus der Mohr'schen Härteskala	73
Abbildung 59: Fertigungszeichnung für Bohrungen im Deckel.....	II
Abbildung 60: PSP-Probe 1, oben nach 10 min, Mitte nach 24 h, unten nach 72h	III
Abbildung 61: NMC-Probe 1, oben nach 10 min, Mitte nach 24 h, unten nach 72h	IV
Abbildung 62: HL-Probe 1, oben nach 10 min, Mitte nach 24 h, unten nach 72h.....	V
Abbildung 63. LFP-Probe 1, oben nach 10 min, Mitte nach 24 h, unten nach 72h.....	VI
Abbildung 64: PSP-Probe 2, oben nach 10 min, Mitte nach 24 h, unten nach 72h	VII

Abbildung 65: NMC-Probe 2, oben nach 10 min, Mitte nach 24 h, unten nach 72h	VIII
Abbildung 66: HL-Probe 2, oben nach 10 min, Mitte nach 24 h, unten nach 72h	IX
Abbildung 67: LFP-Probe 2, oben nach 10 min, Mitte nach 24 h, unten nach 72h	X
Abbildung 68: PSP-Probe 3, oben nach 10 min, Mitte nach 24 h, unten nach 72h	XI
Abbildung 69: NMC-Probe 3, oben nach 10 min, Mitte nach 24 h, unten nach 72h	XII
Abbildung 70: HL-Probe 3, oben nach 10 min, Mitte nach 24 h, unten nach 72h	XIII
Abbildung 71: LFP-Probe 3, oben nach 10 min, Mitte nach 24 h, unten nach 72h	XIV
Abbildung 72: PSP-Probe 4, oben nach 10 min, Mitte nach 24 h, unten nach 72h	XV
Abbildung 73: NMC-Probe 4, oben nach 10 min, Mitte nach 24 h, unten nach 72h	XVI
Abbildung 74: HL-Probe 4, oben nach 10 min, Mitte nach 24 h, unten nach 72h	XVII
Abbildung 75: LFP-Probe 4, oben nach 10 min, Mitte nach 24 h, unten nach 72h	XVIII
Abbildung 76: PSP-Probe 5, oben nach 10 min, Mitte nach 24 h, unten nach 72h	XIX
Abbildung 77: NMC-Probe 5, oben nach 10 min, Mitte nach 24 h, unten nach 72h	XX
Abbildung 78: HL-Probe 5, oben nach 10 min, Mitte nach 24 h, unten nach 72h	XXI
Abbildung 79: LFP-Probe 5, oben nach 10 min, Mitte nach 24 h, unten nach 72h	XXII

Anhang

Im Anhang befinden sich die Fertigungszeichnung für Bohrungen in den Deckeln der Gläser für den Langzeitversuch im Kapitel 3.4, sowie die Fotos für die Verfestigungsversuche aus Kapitel 3.7.

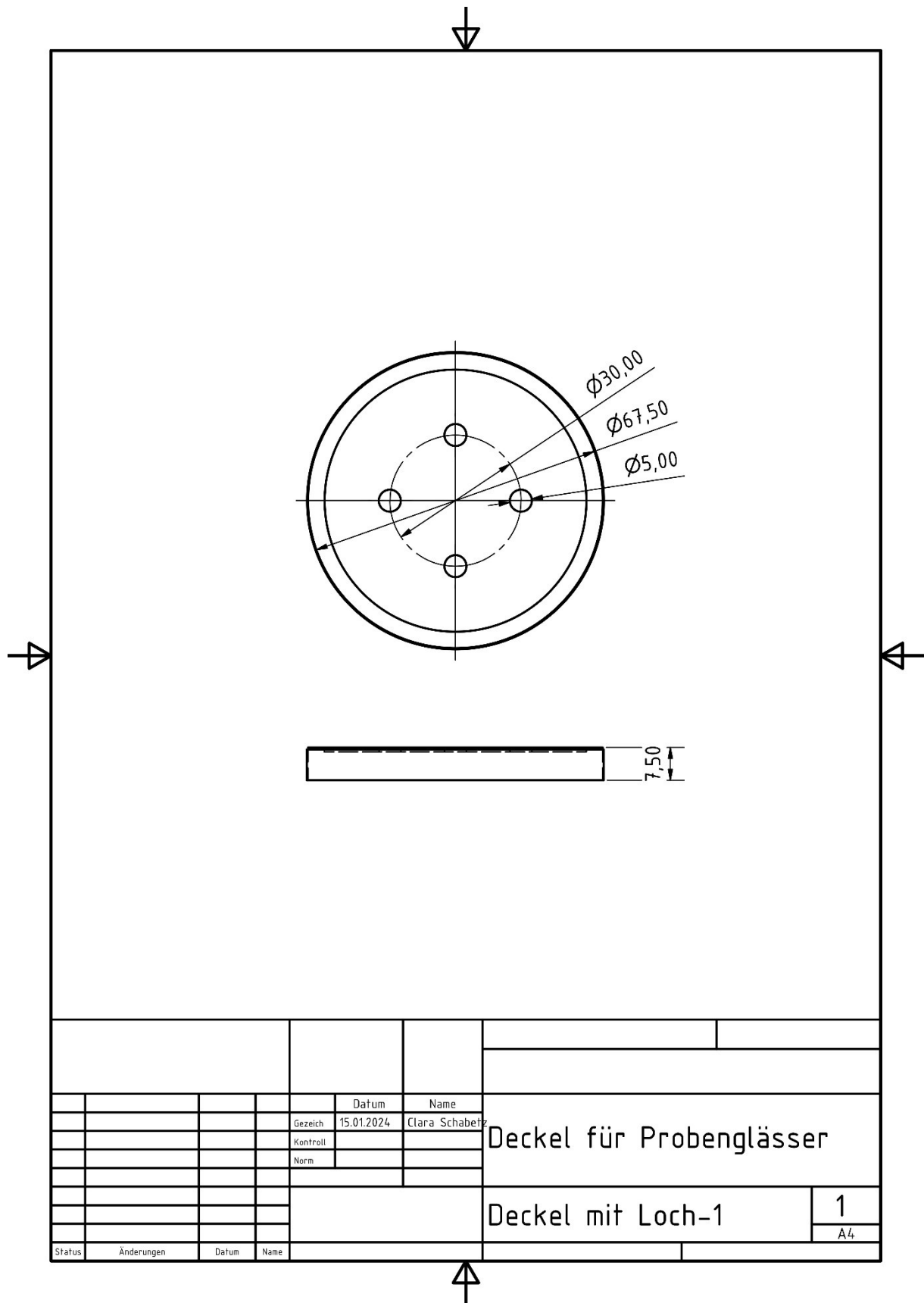


Abbildung 59: Fertigungszeichnung für Bohrungen im Deckel

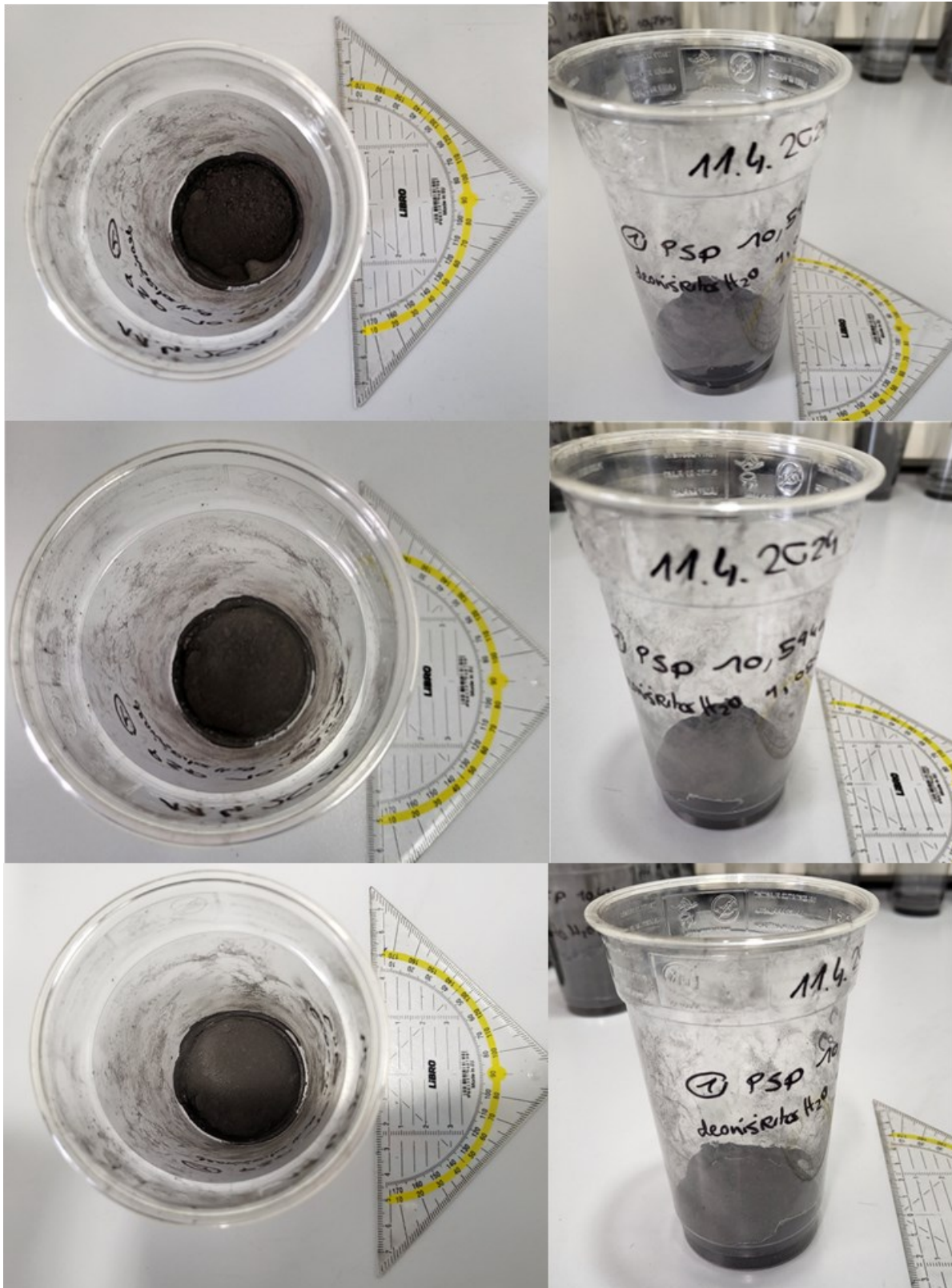


Abbildung 60: PSP-Probe 1, oben nach 10 min, Mitte nach 24 h, unten nach 72h



Abbildung 61: NMC-Probe 1, oben nach 10 min, Mitte nach 24 h, unten nach 72h



Abbildung 62: HL-Probe 1, oben nach 10 min, Mitte nach 24 h, unten nach 72h

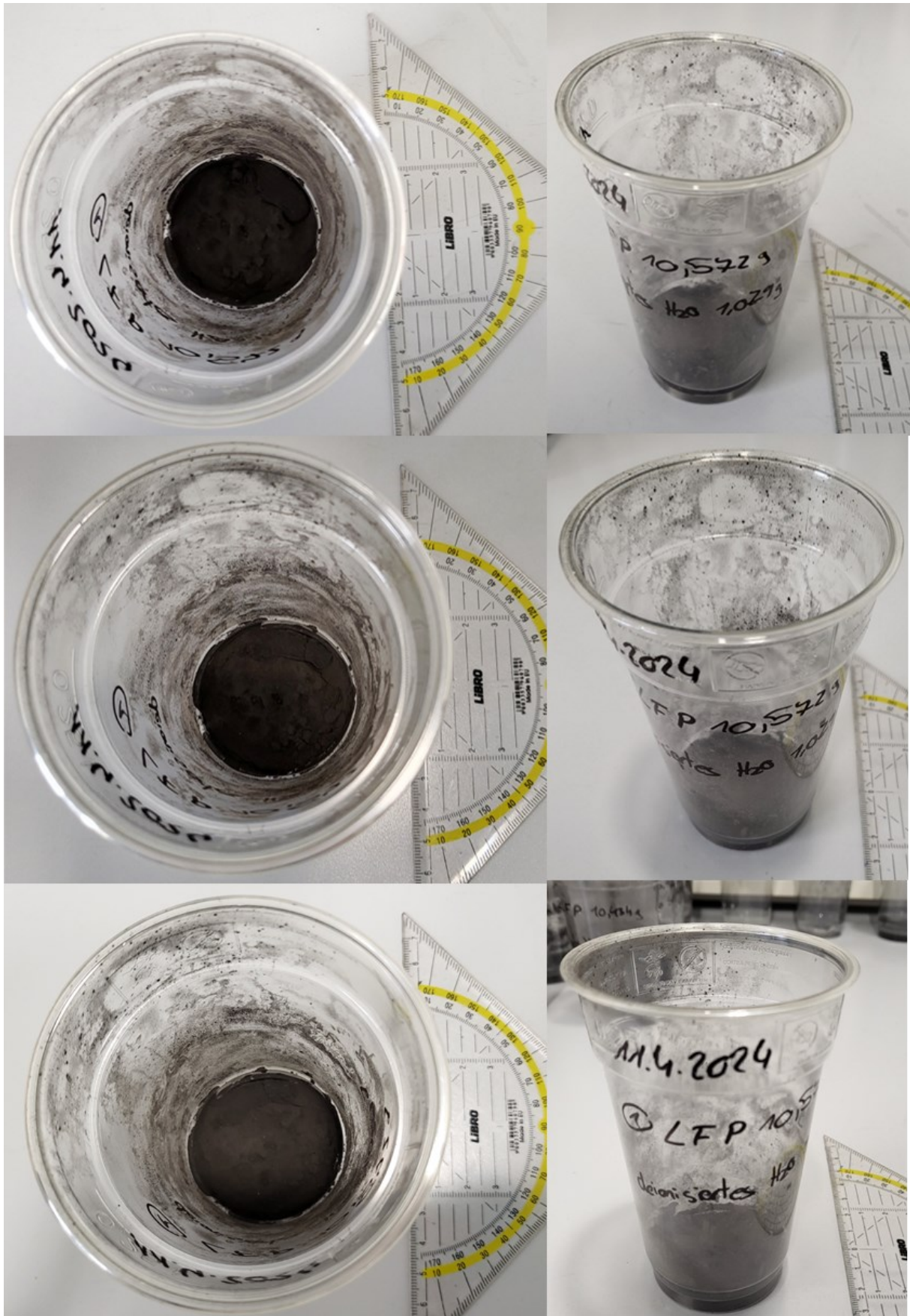


Abbildung 63. LFP-Probe 1, oben nach 10 min, Mitte nach 24 h, unten nach 72h

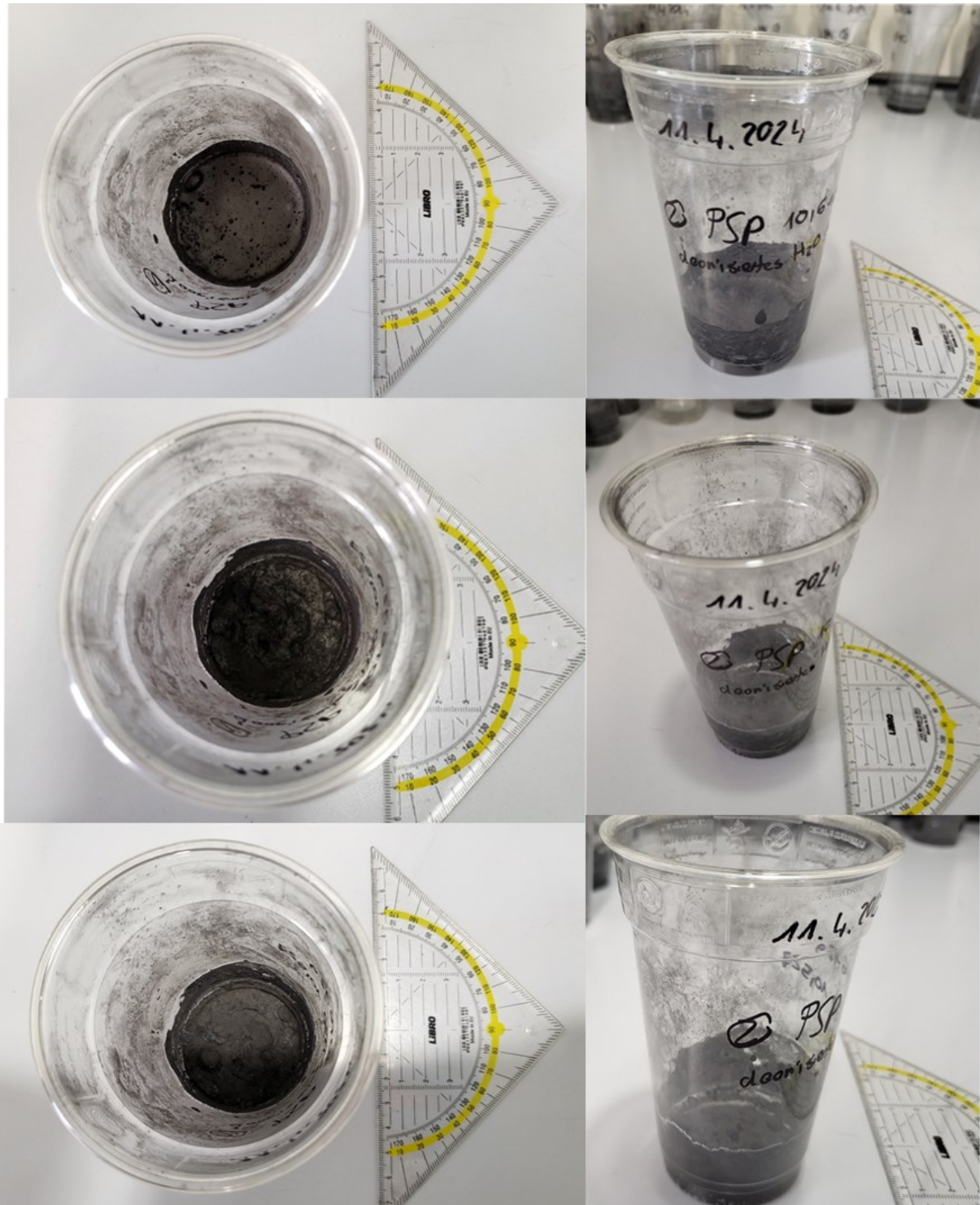


Abbildung 64: PSP-Probe 2, oben nach 10 min, Mitte nach 24 h, unten nach 72h



Abbildung 65: NMC-Probe 2, oben nach 10 min, Mitte nach 24 h, unten nach 72h

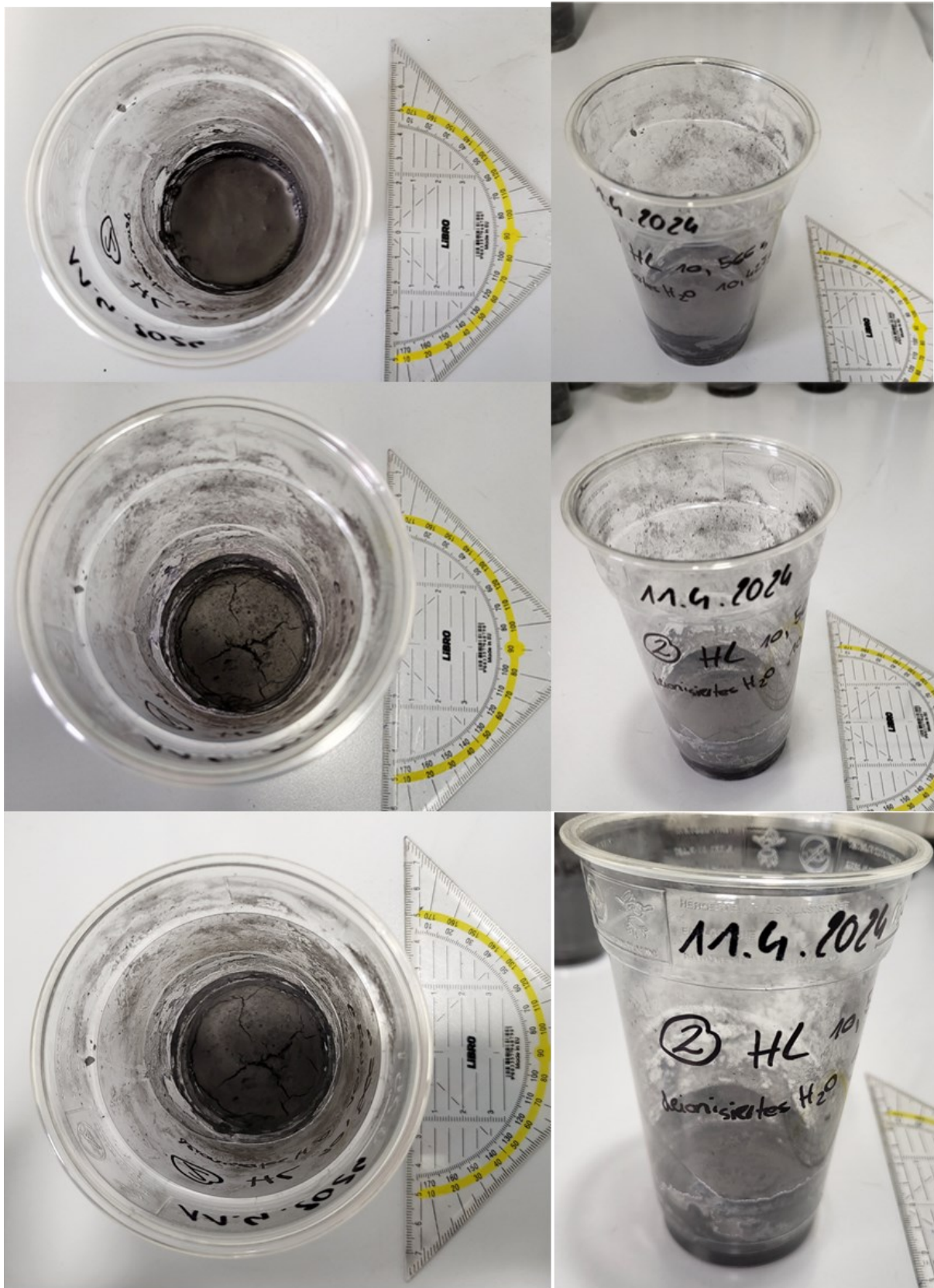


Abbildung 66: HL-Probe 2, oben nach 10 min, Mitte nach 24 h, unten nach 72h

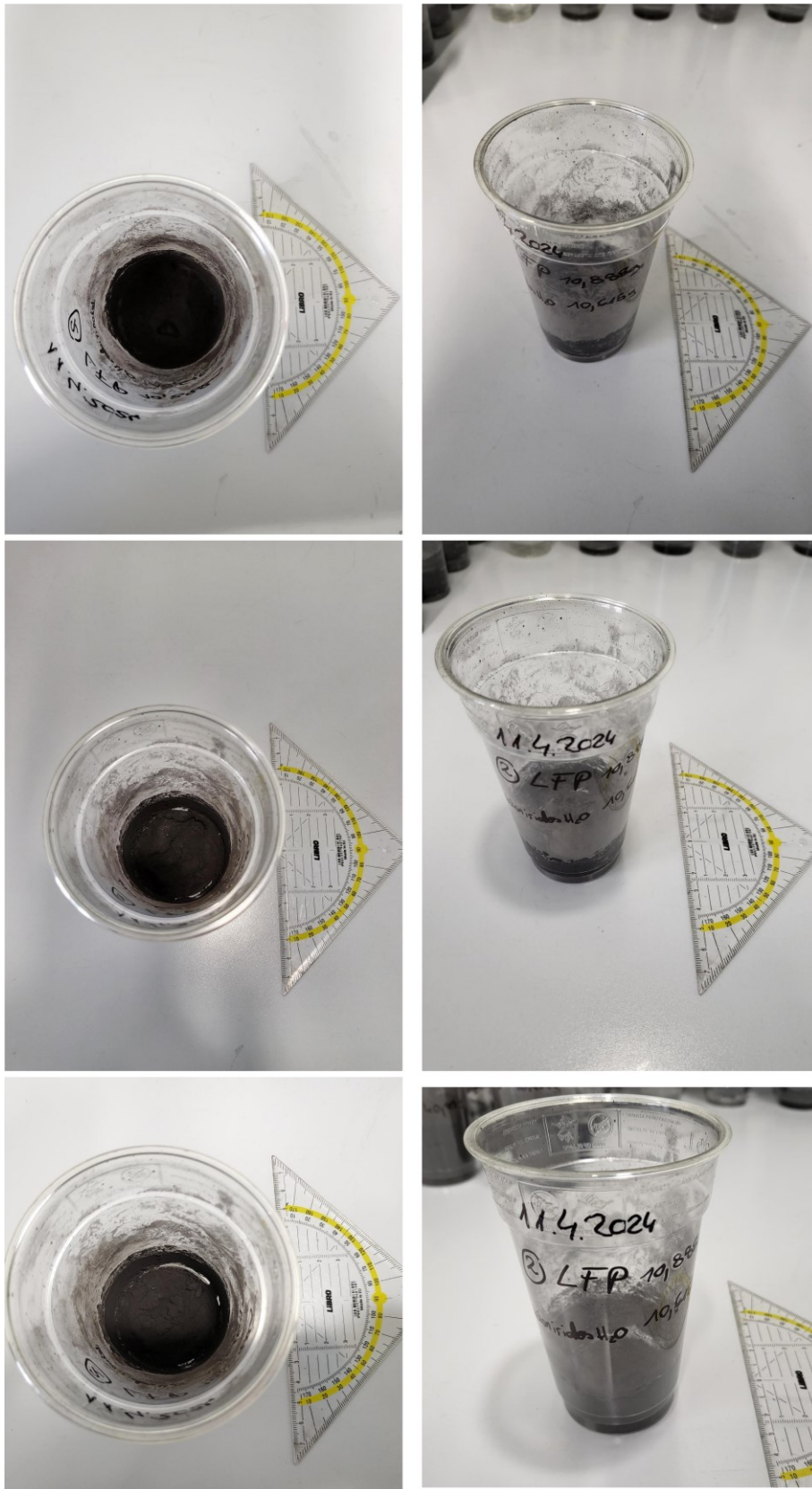


Abbildung 67: LFP-Probe 2, oben nach 10 min, Mitte nach 24 h, unten nach 72h

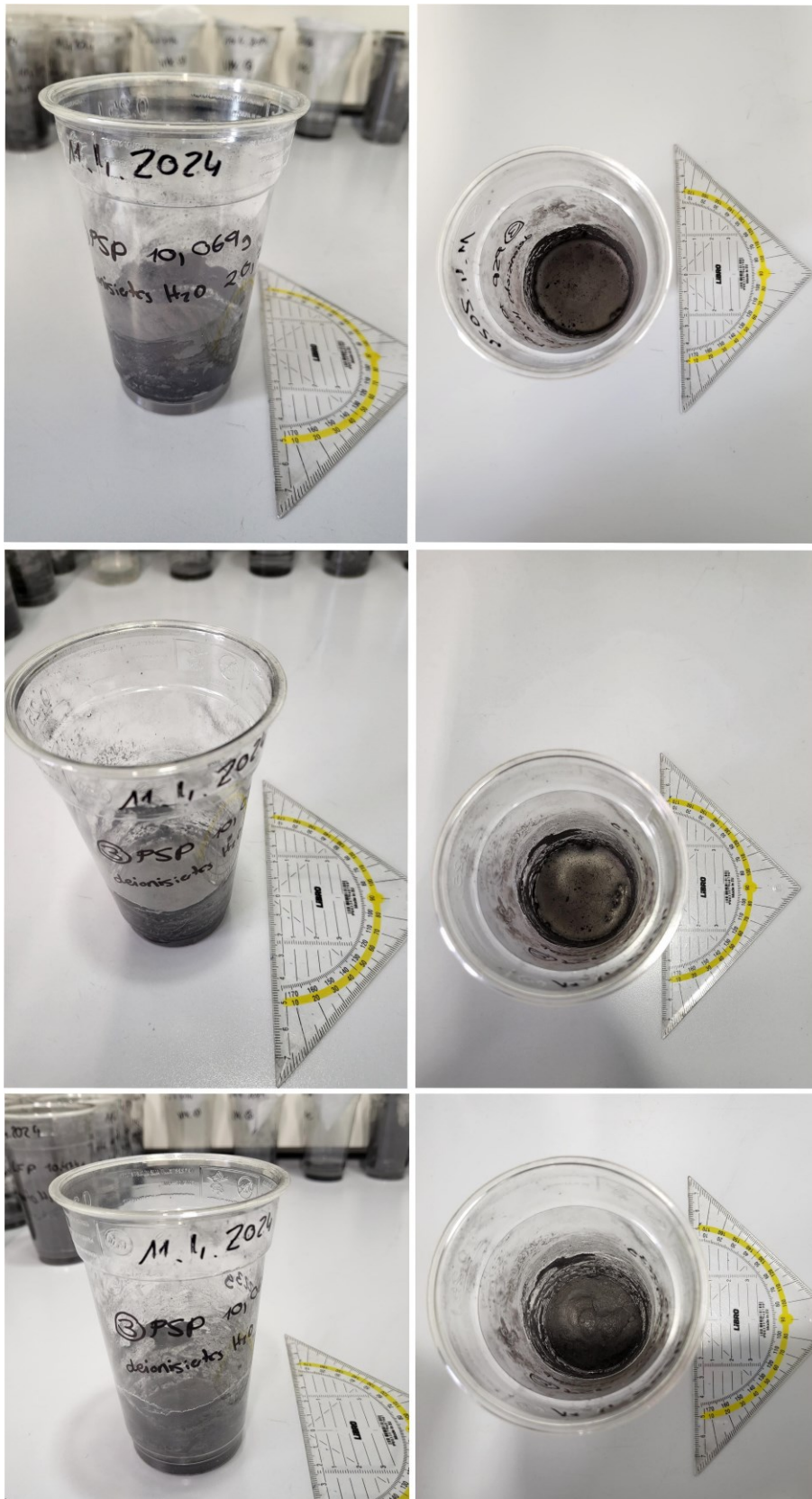


Abbildung 68: PSP-Probe 3, oben nach 10 min, Mitte nach 24 h, unten nach 72h



Abbildung 69: NMC-Probe 3, oben nach 10 min, Mitte nach 24 h, unten nach 72h



Abbildung 70: HL-Probe 3, oben nach 10 min, Mitte nach 24 h, unten nach 72h



Abbildung 71: LFP-Probe 3, oben nach 10 min, Mitte nach 24 h, unten nach 72h



Abbildung 72: PSP-Probe 4, oben nach 10 min, Mitte nach 24 h, unten nach 72h



Abbildung 73: NMC-Probe 4, oben nach 10 min, Mitte nach 24 h, unten nach 72h

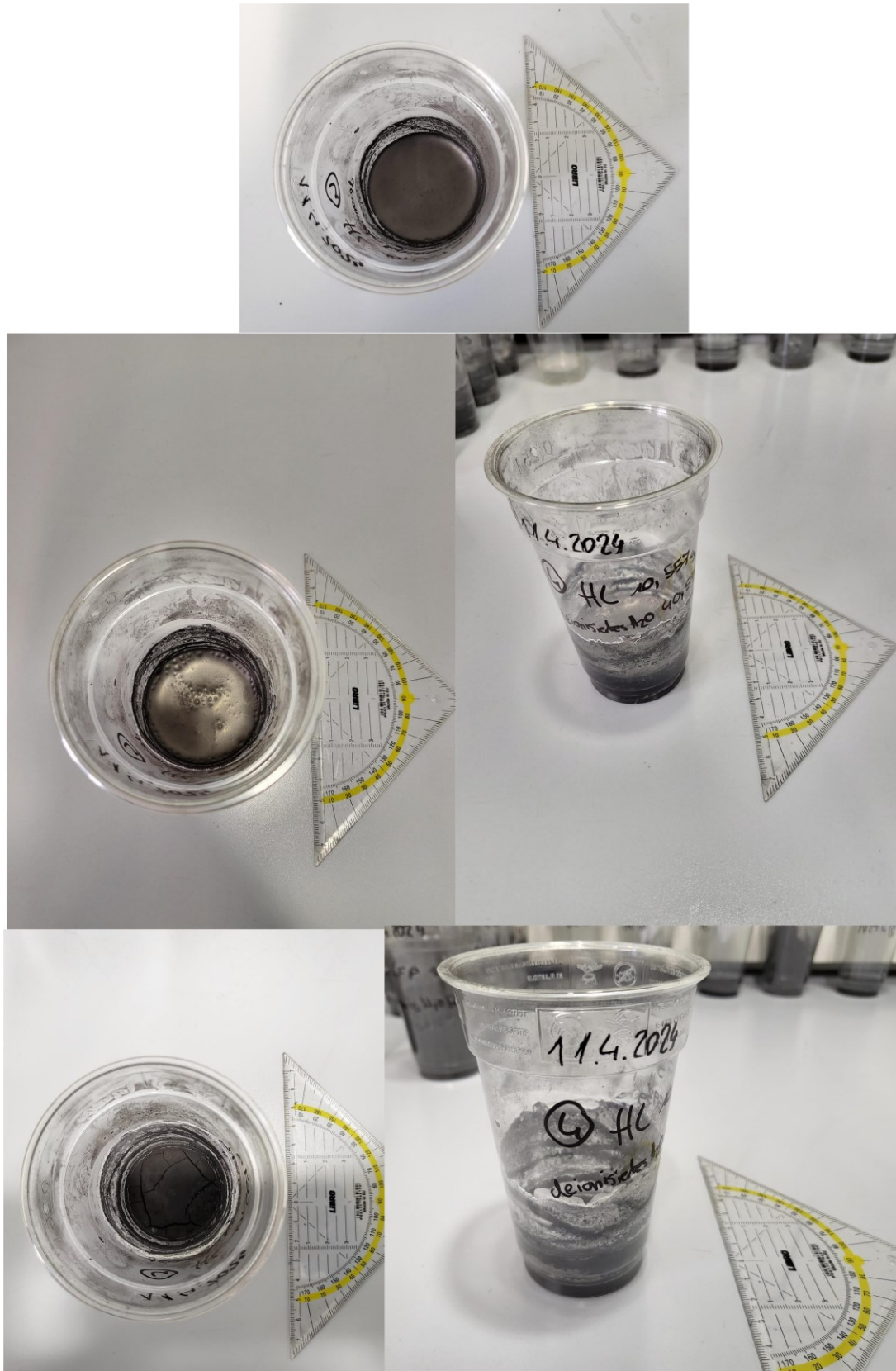


Abbildung 74: HL-Probe 4, oben nach 10 min, Mitte nach 24 h, unten nach 72h

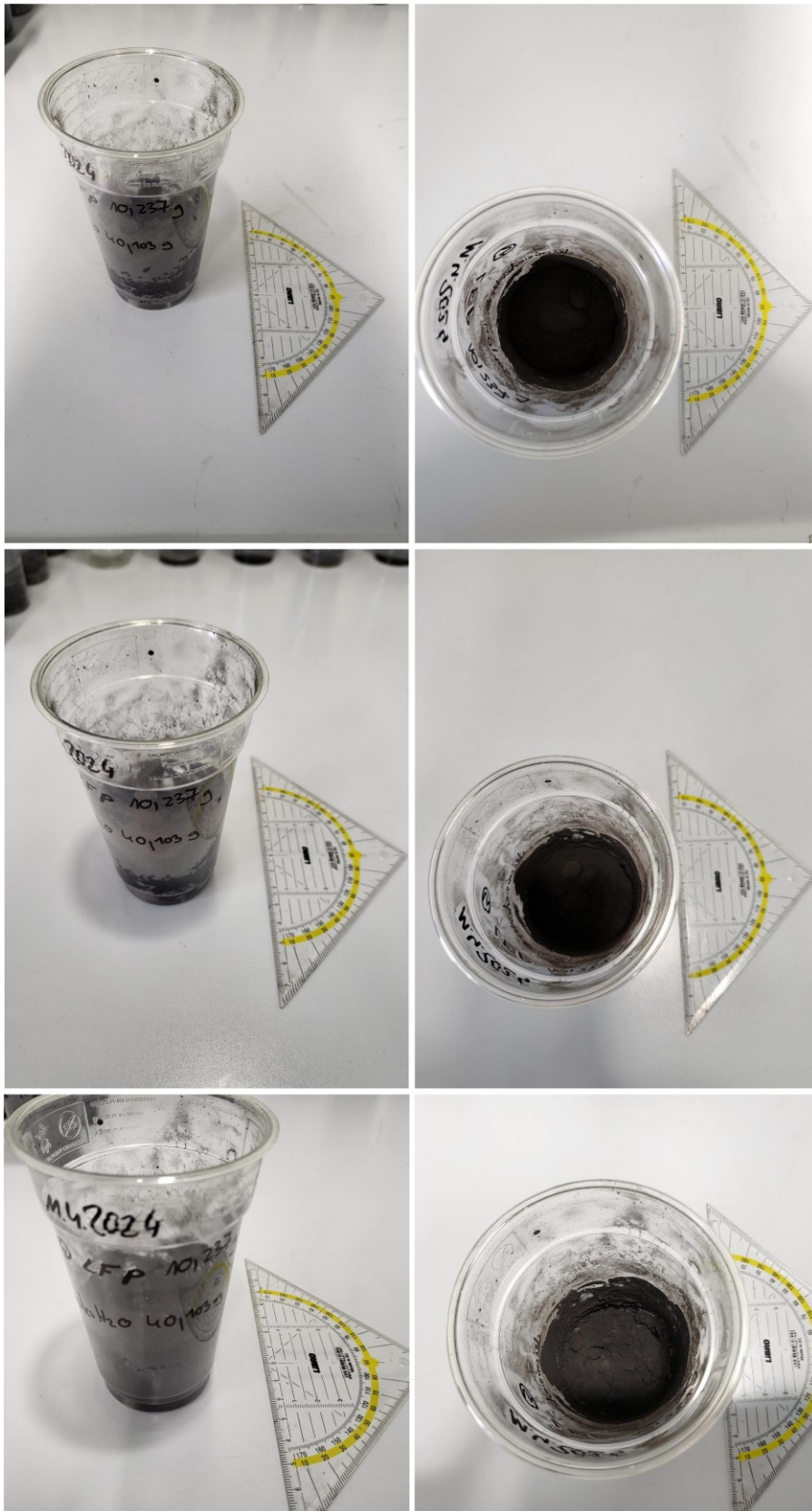


Abbildung 75: LFP-Probe 4, oben nach 10 min, Mitte nach 24 h, unten nach 72h



Abbildung 76: PSP-Probe 5, oben nach 10 min, Mitte nach 24 h, unten nach 72h



Abbildung 77: NMC-Probe 5, oben nach 10 min, Mitte nach 24 h, unten nach 72h

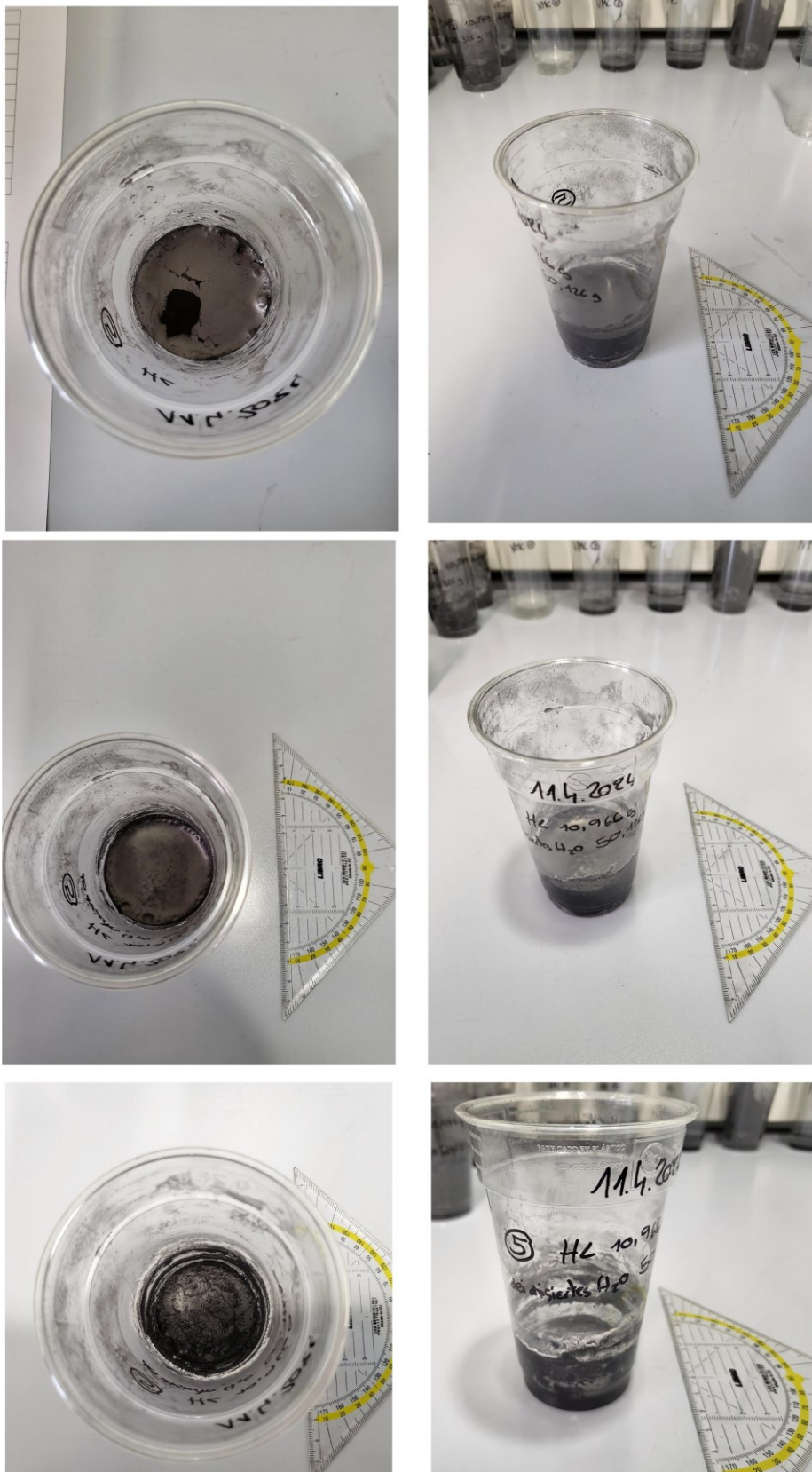


Abbildung 78: HL-Probe 5, oben nach 10 min, Mitte nach 24 h, unten nach 72h

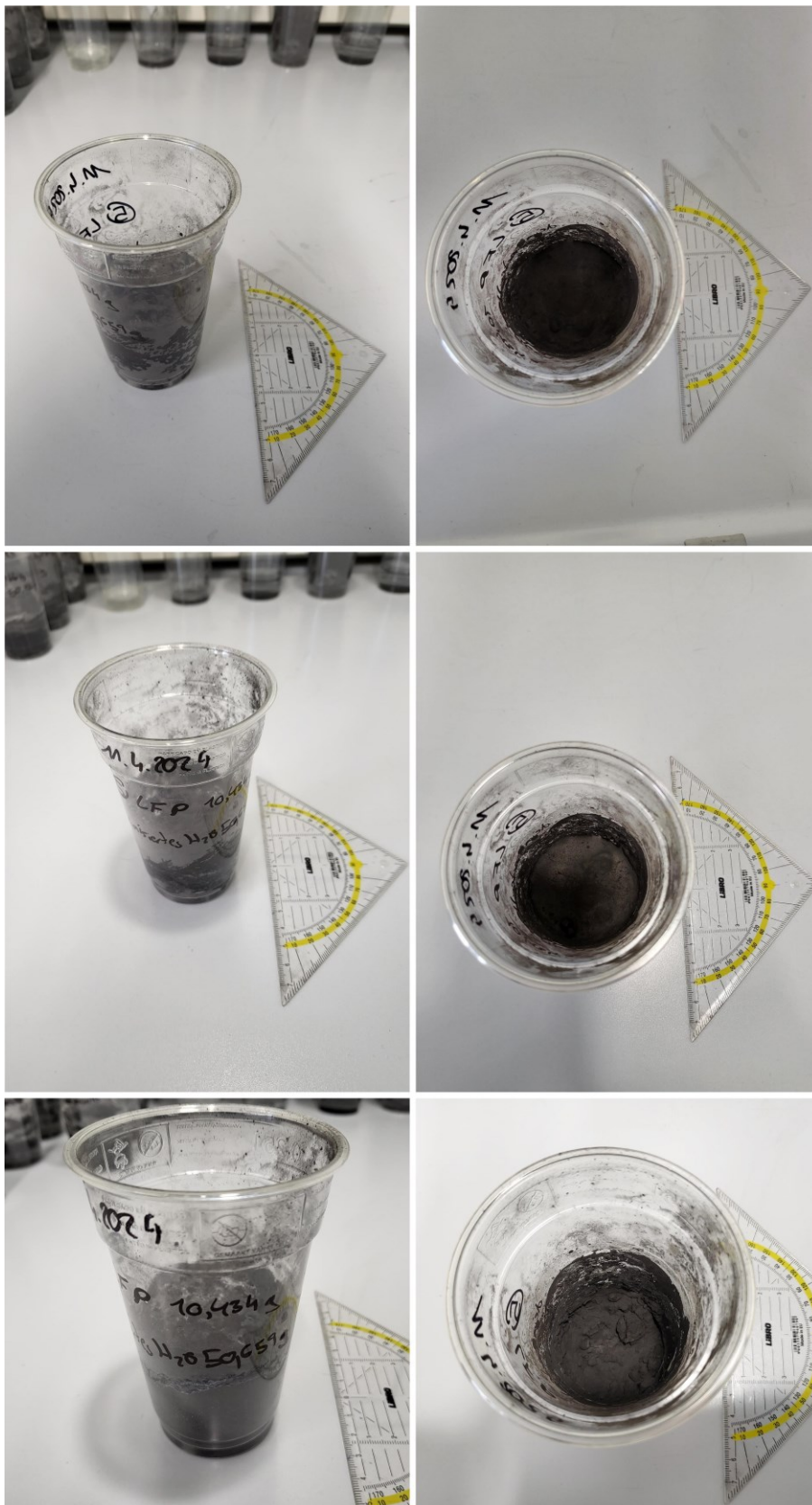


Abbildung 79: LFP-Probe 5, oben nach 10 min, Mitte nach 24 h, unten nach 72h