



Lehrstuhl für Thermoprozesstechnik

Masterarbeit

Untersuchung der Eignung der LIB-
Kathodenmaterialien $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y})\text{O}_2$
und $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y})\text{O}_2$ für
ein pyrometallurgisches Recyclingverfahren
im induktiv beheizten Schüttschichtreaktor

Peter Nagovnak, BSc

Juni 2020

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt, und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

Ich erkläre, dass ich die Richtlinien des Senats der Montanuniversität Leoben zu "Gute wissenschaftliche Praxis" gelesen, verstanden und befolgt habe.

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

Datum 30.06.2020



Unterschrift Verfasser/in
Peter, Nagovnak

Danksagung

Zuoberst möchte ich mich von ganzem Herzen bei meinen Eltern Eveline und Peter bedanken, die mich immer in meinen Zielen ermutigen und mich dabei stets aus vollen Kräften unterstützen. Ich hoffe, dass ich euch mit dem erfolgreichen Abschluss dieses Studiums zumindest teilweise für eure unermüdlichen Bemühungen und Unterstützungen entschädigen kann. Schon seit Kindertagen seid ihr meine größten Vorbilder und genau die Art von Eltern, von der ich hoffe, dass ich es einmal genauso sein kann. Des Weiteren danke ich ganz besonders meiner Freundin Barbara und ihren Eltern für deren besondere emotionale Unterstützung in den letzten drei Jahren. Ich danke euch von Herzen, dass ich auch auf euch zu jeder Zeit voll und ganz zählen kann. Danke Babsi, dass du dich, seit wir uns kennen, jeden Tag für unsere Beziehung einsetzt. Mit dir an meiner Seite habe ich das Gefühl, auch schwierige Aufgaben jederzeit meistern zu können und gehe voller Zuversicht in den nächsten Abschnitt meines und unseres Lebens.

Großer Dank für die Möglichkeit diese Masterarbeit über ein solch spannendes und zukunftsreiches Thema verfassen zu dürfen, gebührt Herrn Univ.-Prof. Dipl. Ing. Dr. techn. Harald Raupenstrauch und dem gesamten Team des Lehrstuhls für Thermoprozesstechnik. Die sowohl kollegiale als auch professionelle Atmosphäre am Lehrstuhl haben meine Arbeit zu einer besonders schönen und lehrreichen Erfahrung gemacht.

Ein besonderes Danke möchte ich meinem Betreuer Dipl. Ing. Stefan Windisch, sowie Frau Dipl. Ing. Alexandra Holzer aussprechen. Danke für die intensive Unterstützung, die lustigen aber nicht minder produktiven Stunden in den Labors und Büros, und vor allem, euer Vertrauen in mich. Ich bin froh, im Zuge meiner Masterarbeit neue Freunde wie ihr es seid, kennen gelernt haben zu dürfen.

Kurzfassung:

Angesichts globaler Anstrengungen zur Verringerung der CO₂-Emissionen können in der Automobilindustrie zunehmende Tendenzen in Richtung einer Elektrifizierung der Fahrzeugflotten beobachtet werden. Als Energiespeicher für diese Fahrzeuge bieten sich Batterien auf Basis der Lithium-Ionen-Technologie aufgrund ihrer vergleichsweise hohen Energie- und Leistungsdichte besonders an. Aufgrund des damit in Zukunft verbundenen erhöhten Bedarfs an Recyclingkapazitäten für Lithium-Ionen-Batterien (LIBs), wird am Lehrstuhl für Thermoprozesstechnik der Montanuniversität Leoben an einem neuen pyrometallurgischen Recyclingverfahren gearbeitet. In vorliegender Arbeit wird das Verhalten von zwei der vielversprechendsten LIB-Technologien, Lithium-Nickel-Mangan-Oxid (NMC) und Lithium-Nickel-Kobalt-Aluminiumoxid (NCA) und deren Reduktionsfähigkeit bei hohen Temperaturen untersucht. Zu diesem Zweck wurden Untersuchungen an obengenannten Kathodenmaterialien mit und ohne Kohlenstoffzusatz in Erhitzungsmikroskop und Induktionstiegelofen durchgeführt. Um fundierte Aussagen zu auftretenden Reduktionstemperaturen treffen zu können, wurde zusätzlich eine simultane thermische Analyse bestehend aus Thermogravimetrie und Differenzthermoanalyse durchgeführt. Es konnte gezeigt werden, dass in beiden Fällen über 75% der in den Kathodenmaterialien enthaltenen Wertmetalle reduziert wurden. Während Lithium und ein Teil des in NMC enthaltenen Mangans den Reaktorraum verlassen haben, konnten die übrigen Wertmetalle in Form einer während des Vorgangs geschmolzenen und danach wieder erstarrten Metalllegierung wiedergefunden werden. Dabei wiesen die derzeit wertbringendsten Metalle Kobalt und Nickel Transferkoeffizienten von jeweils etwa 90% bei NMC und 60% (Co) bzw. 100% (Ni) bei NCA auf.

Abstract:

In the face of growing efforts towards a reduction of greenhouse gas emissions generally, and CO₂-emissions specifically, car manufacturing companies increasingly focus on a gradual electrification of their fleets. For energy storage in these cars, lithium-ion batteries are the most looked to technology due to their, in comparison to other current battery technologies, formidable energy and power densities. In the future, this development implicates a rising demand for lithium-ion recycling capacities all over the world. This has prompted the Chair of Thermal Processing Technology at the Montanuniversitaet Leoben to develop a new pyrometallurgical recycling system for these batteries. The work at hand aims to investigate the behavior of two of the most promising cathode materials, namely Lithium-Nickel-Manganese-Oxide (NMC) and Lithium-Nickel-Cobalt-Oxide (NCA), and their proneness to reduction at high temperatures. For this purpose, analyses in a heating microscope as well as an induction furnace were performed on these materials with and without the addition of carbon. Additionally, in order to deduct well-founded conclusions on reduction temperature ranges, a simultaneous thermal analysis, consisting of thermogravimetry and differential thermal analysis, was conducted. In both cases, over 75% of the valuable metals contained in the cathode material were chemically reduced. While Lithium and part of NMC's manganese left the reactor as gas or small particles, all other metals were melted and encountered within a metallic alloy after the process. For NMC, the transfer coefficients for the currently highest-priced metals, cobalt and nickel, amounted to approximately 90% each. In the case of NCA, the coefficients were calculated to be around 60% for cobalt and 100% for nickel.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	III
Liste von Abkürzungen, Formelzeichen, und Symbolen	V
Abbildungsverzeichnis	VIII
Tabellenverzeichnis	XI
1 Einleitung	1
1.1 Allgemeines	1
1.2 Aufgabenstellung und Motivation	8
1.3 Vorgehensweise	9
2 Grundlagen.....	10
2.1 Gegenständliche Li-Ionen-Technologien.....	10
2.1.1 Zellen mit Kathodenchemismus vom Typ NMC	11
2.1.2 Zellen mit Kathodenchemismus vom Typ NCA	13
2.1.3 Vergleich der beiden Kathodenmaterialien	14
2.1.4 Anodenchemismus	15
2.1.5 Elektrolytchemismus und Separator.....	15
2.2 Aufbereitungsverfahren für LIBs	16
2.3 Versuchsgeräte und Analysemethoden	17
2.3.1 Induktionstiegelofen.....	17
2.3.1.1 Theoretische Grundlagen	18
2.3.1.2 Versuchsaufbau im InduMelt	20
2.3.2 Erhitzungsmikroskop	20

2.3.3	Thermogravimetrie und Differenzthermoanalyse	21
2.3.3.1	Thermogravimetrie.....	22
2.3.3.2	Differenzthermoanalyse.....	22
2.3.3.3	Interpretationsmöglichkeiten bei TGA und DTA	23
3	Praktischer Teil	25
3.1	Erhitzungsmikroskop	26
3.2	Thermogravimetrie und Differenzthermoanalyse.....	28
3.3	Induktionstiegelofen.....	29
3.3.1	Versuchsprotokoll ITO-Versuch 1.....	31
3.3.2	Versuchsprotokoll ITO-Versuch 2.....	35
4	Ergebnisse und Diskussion.....	41
4.1	Auswertung der Versuche mit Reinmaterialien mit und ohne Kohlenstoffzusatz .	42
4.1.1	Versuche mit NCA	43
4.1.1.1	Versuche mit reinem Kathodenmaterial NCA.....	43
4.1.1.2	Versuche mit NCA mit Kohlenstoffzusatz.....	47
4.1.2	Versuche mit NMC.....	51
4.1.2.1	Versuche mit reinem Kathodenmaterial NMC	52
4.1.2.2	Versuche mit NMC mit Kohlenstoffzusatz	55
4.1.3	Diskussion der Ergebnisse im Induktionstiegelofen	58
4.1.3.1	NCA_C im Induktionstiegelofen.....	58
4.1.3.2	NMC_C im Induktionstiegelofen	61
4.2	Auswertung der Versuche mit Reinmaterialien in verschiedenen Mischungsverhältnissen unter Kohlenstoffzusatz.....	64
4.3	Zusammenfassung der Ergebnisse	68
5	Schlussfolgerungen und Ausblick.....	70
6	Literaturverzeichnis.....	73

Liste von Abkürzungen, Formelzeichen, und Symbolen

Allgemeine Abkürzungen

AM	Aktivmaterial
BEV	Battery Electric Vehicle
bzw.	beziehungsweise
DTA	Differenzthermoanalyse
EM	Erhitzungsmikroskop
EoL	End of Life
EU	Europäische Union
ICP-MS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
ITO	Induktionstiegelofen
k.A.	keine Angabe
LCO	Lithium-Kobalt-Oxid
LFP	Lithium-Eisen-Phosphat
LIB	Lithium-Ionen-Batterien
LNO	Lithium-Nickel-Oxid
LMO	Lithium-Mangan-Oxid

m.-%	Massenprozent
max.	maximal
min.	minimal
MUL	Montanuniversität Leoben
NCA	Lithium-Nickel-Kobalt-Aluminium-Oxid
NMC	Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt-Oxid
n.z.	nicht zutreffend
PHEV	Plug-in Hybrid Electric Vehicle
SEI	Solid-Electrolyte-Interphase
TGA	Thermogravimetrie
TPT	Lehrstuhl für Thermoprozesstechnik
TS	Trockensubstanz

Chemische Formeln und Symbole

Al	Aluminium
Al ₂ O ₃	Aluminiumoxid
Co	Kobalt
CO	Kohlenmonoxid
CO ₂	Kohlendioxid
Cu	Kupfer
Fe	Eisen
Li	Lithium
Mn	Mangan
Na	Natrium
Ni	Nickel
O	Sauerstoff
P	Phosphor
Ti	Titan

Formelsymbole

A	Fläche	m ²
B	Magnetische Flussdichte	T
C	Kapazität	F
D	elektrische Flussdichte	C/m ²
E	elektrische Feldstärke	V/m
f	Frequenz	Hz
H	magnetische Feldstärke	A/m
Δh	spezifische Enthalpieänderung	J/kg
L	Induktivität	H
m	Masse	kg
N	Windungszahl	-
S	elektrische Stromdichte	A/m ²
s	Strecke	m
t	Zeit	s
δ	Eindringtiefe	m
κ	Leitfähigkeit	S/m
μ	magnetische Permeabilität	H/m

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Entwicklung des EV-Marktes bis 2040 [2]	2
Abbildung 2: Entwicklung des Marktes für stationäre Energiespeicher bis 2040 [2]	2
Abbildung 3: Rohstoffanteil in kg/kWh nach Kathodentechnologie [2]	4
Abbildung 4: Durchschnittliche Rohstoffpreise 2019 pro Kilogramm [4]	4
Abbildung 5: Anteile der unterschiedlichen stöchiometrischen NMC-Zusammensetzungen am E-Automobilsektor der Zukunft [2]	5
Abbildung 6a&b: Entwicklung des Lithiumbedarfs ohne technischen Wandel – frühe Diffusion (links), späte Diffusion (rechts) [6].....	6
Abbildung 7: Closed-Loop und Open-Loop Recyclingmöglichkeiten für Lithium [7].....	7
Abbildung 8: Materialkreislauf im Umicore-Prozess [9]	8
Abbildung 9: Aufbau einer Lithium-Ionen-Batterie mit Darstellung des Entladevorgangs, nach Costard [10].....	11
Abbildung 10: Entwicklung der Schichtoxid-Kathodenmaterialien durch kationische Substitution innerhalb der Übergangsmetall-Lagen von LiCoO ₂ zu NCM (partielles Ersetzen des Co mit Ni und Mn), nach Dannehl [14]	12
Abbildung 11: Ternärsystem bestehend aus LCO, LNO, LMO; nach Fröhlich [11].....	13
Abbildung 12: NCA-Schichtstruktur mit migriertem Nickel-Ion [15].....	13
Abbildung 13a&b: Vergleich der Kathodenmaterialien NMC-111 und NCA in Bezug auf in der Elektromobilität relevante Charakteristika [9].....	14
Abbildung 14: Phasen eines vollständigen Recycling-Prozesses, nach Huang [20].....	16
Abbildung 15: Aufbau des InduMelt Induktionstiegelofens [22]	18
Abbildung 16: Wirbelströme im soliden Körper [21].....	19
Abbildung 17: Querschnitt des InduMelt Versuchsaufbaus	20
Abbildung 18: Aufbau des Erhitzungsmikroskops vom Typ Leitz EM301-M17 am TPT [27]	21

Abbildung 19: Aufbau- und Kontrollschema der Thermogravimetrischen Analyse [22].....	22
Abbildung 20: Schema der Probenanordnung im Ofen (furnace) der Differenzthermoanalyse (S...Probe; R...Referenz) [29].....	23
Abbildung 21: Auszug aus der Bildsequenz des Versuchs NCA_C_Re2 im Erhitzungsmikroskop	27
Abbildung 22: Beispieldiagramm des Flächenverlaufs des Versuchs NCA_C_Re2 im Erhitzungsmikroskop	27
Abbildung 23: Bildsequenz zur Erklärung unerwarteter Flächenanstiege bei Versuchen im Erhitzungsmikroskop	28
Abbildung 24: Beispieldiagramm des Versuchs NCA_C in der simultanen thermischen Analyse	29
Abbildung 25: Aufheizkurve ITO-Versuch 1	32
Abbildung 26a &b: Proben „Metall“ (a) und „Metall 2“ (b) ITO-Versuch 1	33
Abbildung 27a &b: Proben "Schlacke" (a) und "Schlacke 2" (b) ITO-Versuch 1	35
Abbildung 28: Aufheizkurve ITO-Versuch 2	36
Abbildung 29: Probe "Metall" ITO-Versuch 2 – Größenvergleich mit einer 50-Cent-Münze	37
Abbildung 30 a &b: Vergleich der Proben "Schlacke" (a) und "Boden" (b)	39
Abbildung 31: Ergebnisse von EM und TGA bei Versuchen mit NCA	44
Abbildung 32: NCA in EM und TGA im Temperaturbereich I.....	45
Abbildung 33: NCA in EM und TGA im Temperaturbereich II.....	46
Abbildung 34 a, b, c: Querschnittsveränderung bei NCA am Erweichungspunkt (a), kurz vor (b) und am Fließpunkt (c)	47
Abbildung 35: Ergebnisse von EM, TGA, DTA bei Versuchen mit NCA_C.....	48
Abbildung 36: NCA_C in EM, TGA, DTA im Temperaturbereich I	49
Abbildung 37: NCA_C in EM, TGA, DTA im Temperaturbereich II	50
Abbildung 38 a, b, c: Querschnittsveränderung bei NCA_C am Erweichungspunkt (a), kurz vor (b) und am Fließpunkt (c)	51
Abbildung 39: Ergebnisse von EM und TGA bei Versuchen mit NMC.....	52

Abbildung 40: NMC in EM und TGA im Temperaturbereich I	53
Abbildung 41: NMC in EM und TGA im Temperaturbereich II	54
Abbildung 42 a & b: Querschnitt bei NMC am Erweichungspunkt (a) und am letzten Messpunkt der Messung (b)	55
Abbildung 43: Ergebnisse von EM, TGA, DTA bei Versuchen mit NMC_C	55
Abbildung 44: NMC_C in EM, TGA, DTA im Temperaturbereich I	56
Abbildung 45: NMC_C in EM, TGA, DTA im Temperaturbereich II	57
Abbildung 46 a, b, c: Querschnittsveränderung bei NMC_C am Erweichungspunkt (a), kurz vor (b) und am Fließpunkt (c)	58
Abbildung 47: Massenbilanz Übersicht IM_NCA_C	59
Abbildung 48: Massenbilanz nach Elementen IM_NCA_C	60
Abbildung 49: Massenbilanz Übersicht IM_NMC_C	62
Abbildung 50: Massenbilanz nach Elementen IM_NMC_C	63
Abbildung 51: Ergebnisse im Erhitzungsmikroskop für die Reinmaterialien in verschiedenen Mischungsverhältnissen unter Kohlenstoffzusatz	65
Abbildung 52: Vergleich der Ergebnisse im Erhitzungsmikroskop für die angegebenen Mischungsverhältnisse der Reinmaterialien im Temperaturbereich I	66
Abbildung 53: Vergleich der Ergebnisse im Erhitzungsmikroskop für die angegebenen Mischungsverhältnisse der Reinmaterialien im Temperaturbereich II	67
Abbildung 54: Vergleich der Ergebnisse im Erhitzungsmikroskop für die angegebenen Mischungsverhältnisse der Reinmaterialien im Temperaturbereich III	68

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Heizprogramm für Erhitzungsmikroskop und TGA/DTA.....	25
Tabelle 2: Übersicht über die im Erhitzungsmikroskop durchgeführten Versuche	26
Tabelle 3: Basisdaten der ITO-Versuche	30
Tabelle 4: Einwaageprotokoll ITO-Versuch 1	31
Tabelle 5: Abwaage am Versuchsende von ITO-Versuch 1	32
Tabelle 6: Analyse 20191203_IM_NCA_C_Metall	33
Tabelle 7: Analyse 20191203_IM_NCA_C_Metall 2	33
Tabelle 8: Analyse 20191203_IM_NCA_C_Ring	34
Tabelle 9: Analyse 20191203_IM_NCA_C_Schlacke	34
Tabelle 10: Analyse 20191203_IM_NCA_C_Schlacke 2	34
Tabelle 11: Einwaageprotokoll ITO-Versuch 2.....	35
Tabelle 12: Abwaage am Versuchsende von ITO-Versuch 2.....	36
Tabelle 13: Analyse 20200115_IM_NMC_C_Metall.....	37
Tabelle 14: Analyse 20200115_IM_NMC_C_Ring.....	37
Tabelle 15: Analyse 20200115_IM_NMC_C_Schlacke.....	38
Tabelle 16: Analyse 20200115_IM_NMC_C_Boden.....	38
Tabelle 17: ICP-MS-Analyse 20200115_IM_NMC_C_Boden 2	39
Tabelle 18: Analyse 20200115_IM_NMC_C_Anbackung	40
Tabelle 19: Analyse 20200115_IM_NMC_C_Matte	40
Tabelle 20: Auszug der Ergebnisse	42
Tabelle 21: Wertmetalle IM_NCA_C vor und nach dem Versuch.....	60
Tabelle 22: Wertmetalle IM_NMC_C vor und nach dem Versuch	62

1 Einleitung

In der Individualmobilität von morgen wird dem Elektroauto eine bedeutende Rolle vorhergesagt. Sowohl die Dekarbonisierungsziele als auch der nationale und EU-verbindliche Klima- und Energieplan, welcher im Dezember 2019 vorgestellt wurde, sehen eine CO₂-Einsparung im Verkehrssektor von mindestens 30% bis 2030 vor. Der Anteil erneuerbarer Energien im Verkehrssektor soll bis dahin auf 14% gewachsen sein [1]. Da Lithium-Ionen-Batterien (LIBs) über einige überzeugende Vorteile gegenüber anderen Batterie-Technologien verfügen, wie zum Beispiel eine höhere Energie- und Leistungsdichte sowie größere Ladungshübe, wird erwartet, dass diese in einem bedeutenden Anteil der prognostizierten Elektromobilität Verwendung finden werden. Im Kielwasser der Technologiefortschritte für die Elektromobilität, werden auch stationäre Energiespeichersysteme im Hinblick auf eine optimierte Einbindung erneuerbarer Energieträger eine signifikante Ausweitung erfahren.

Da die Verbreitung neuer Technologien auch die Abfall- und Recyclingwirtschaft vor neue Herausforderungen stellt, ist es notwendig, über die Behandlung und Wiederverwendung in die Jahre gekommener stationärer Energiespeicher und zukünftiger Automobile inklusive deren Batterien nachzudenken und geeignete, wirtschaftliche Verwertungs- und Wiederverwendungsmöglichkeiten zu finden.

1.1 Allgemeines

Um die selbst gesteckten Klimaziele zu erreichen, wird der Technologie der LIBs in den mittelfristigen Strategiepapieren der Europäischen Kommission, sowohl im Verkehrs- als auch im Energiesektor, eine bedeutende Rolle zugeordnet. Wie in **Abbildung 1** und **Abbildung 2**

ersichtlich, könnten Elektroautos und stationäre Li-Ionen-Speicher ab dem Jahr 2025 einen rasanten Aufstieg erfahren.

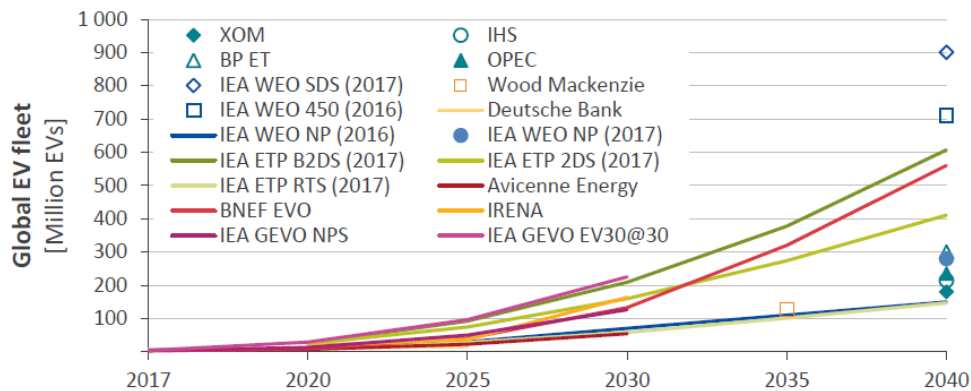


Abbildung 1: Entwicklung des EV-Marktes bis 2040 [2]

Je nach angewandtem Szenario sind beträchtliche Unterschiede in der Entwicklung ersichtlich, wobei die „LOW“-Szenarien davon ausgehen, dass sich weder politisch noch gesellschaftlich im Vergleich zum Basisjahr 2018 eine Veränderung einstellt, was im Lichte der letzten politischen Entwicklungen und dem Aufschwung der Grün-Parteien in einigen europäischen Staaten bei den letzten Wahlen als unwahrscheinlich einzustufen ist. Die als „MODERATE“ betitelten Vorhersagemodelle, welche davon ausgehen, dass die Entwicklung von Elektromobilität und stationären Energiespeichern auf LIB-Technologie rein durch die ökologische Notwendigkeit im Kampf gegen den Klimawandel weitergetrieben wird, gehen bereits von mehreren hundert Millionen Elektroautos (BEV und PHEV zusammen) und knapp 1000 GWh installierter stationärer Speicherleistung bis zum Jahr 2050 aus.

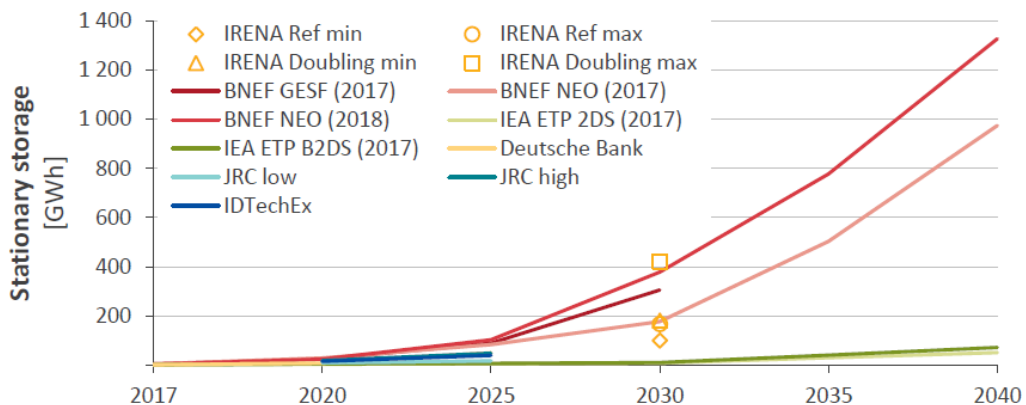


Abbildung 2: Entwicklung des Marktes für stationäre Energiespeicher bis 2040 [2]

In der vorliegenden Arbeit soll der Fokus ab nun auf LIB-Technologien in der Elektromobilität gelegt werden, da stationäre Anwendungen zwar ebenfalls die Notwendigkeit hoher Sicherheit

und geringer Kosten haben, im Hinblick auf Leistungs- und Energiedichte jedoch weniger Einschränkungen mit sich bringen. Aufgrund dessen könnten sich in diesem Bereich auch andere LIB-Kathodenzusammensetzungen als die hier im Fokus stehenden in Zukunft etablieren. Der Vollständigkeit wegen soll angemerkt sein, dass der E-Automobilpionier Tesla in seinen stationären Speichern bereits seit einiger Zeit Kathoden vom Typ NMC anwendet, eine jener Zellen, die in dieser Arbeit behandelt werden.

Während die Absatz-Richtung angesichts globaler politischer Anstrengungen im Kampf gegen den Klimawandel einigermaßen klar erscheint und den LIBs eine erfolgreiche Zukunft vorhergesagt werden kann, ist die Gewissheit um die tatsächliche Zellzusammensetzung der Lithium-Ionen-Batterien in zukünftigen Elektroautos weitaus geringer. In den derzeit gebauten Elektromodellen kommen vor allem NMC-Batterien in der stöchiometrischen Zusammensetzung von 1-1-1 (gleicher Anteil an Nickel, Mangan und Kobalt) zum Einsatz. Prominente Vertreter dieser Technologie sind Modelle wie der Nissan Leaf, Chevrolet Bolt, oder BMW i3. Der Automobil-Quereinsteiger Tesla hingegen, welcher im Gegensatz zur etablierten Konkurrenz ausschließlich Elektroautos produziert, setzt gegenwärtig noch auf Batterien der NCA-Technologie, deren Kathoden neben Kobalt hauptsächlich auf Nickel und Aluminium basieren [3]. Da derzeitige Batterietechnologien, und damit Elektroautos insgesamt, im Vergleich mit herkömmlichen mit Verbrennungsmotoren ausgestatteten Automobilen noch immer teuer sind, wird laufend nach kostengünstigeren Ersatztechnologien geforscht, welche unter Umständen in einer geänderten stöchiometrischen Zusammensetzung der NMC-Technologie gefunden werden könnten.

Abbildung 3 zeigt einen Vergleich der Zusammensetzungen der verschiedenen LIB-Technologiemöglichkeiten und die darauffolgende **Abbildung 4** das Ungleichgewicht der eingesetzten Materialien bei den Kosten je Kilogramm. Diese sind, neben der Verbesserung der elektrochemischen und physikalischen Eigenschaften der Batterien, der Hauptgrund für die derzeit herrschenden Verbesserungsanstrengungen am Technologiemarkt. Auffällig ist, dass das der Technologie den Namen verleihende Lithium in vergleichsweise geringen Massen vorkommt, was der Zellchemie bzw. den in der Zelle ablaufenden Reaktionen geschuldet ist. Diese werden in Kapitel 2.1 näher erläutert.

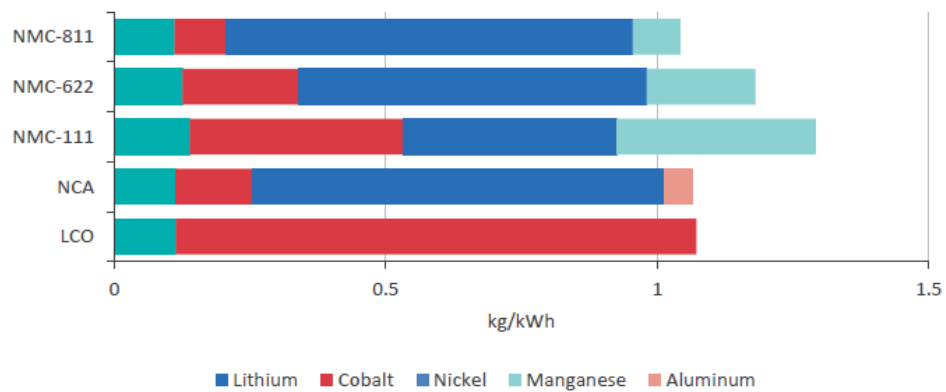


Abbildung 3: Rohstoffanteil in kg/kWh nach Kathodentechnologie [2]

Um die Kosten pro kWh auf die von der EU-Kommission erhofften 75€/kWh bis 2030 reduzieren zu können, muss der Anteil von Kobalt so gering wie möglich gehalten werden [2]. Der Anteil von Kobalt an den gesamten Materialkosten der Zelle ist mit einem durchschnittlichen Rohstoffpreis im Jahr 2019 von etwa 40 US \$/kg im Vergleich zu Nickel, Mangan oder Lithium überdurchschnittlich hoch und war in der Vergangenheit immer wieder starken Anstiegen und Abfällen unterworfen. Beispielsweise stand der Preis für ein Kilogramm Kobalt im April 2018 zwischenzeitlich bereits bei rund 110 US \$ [4].

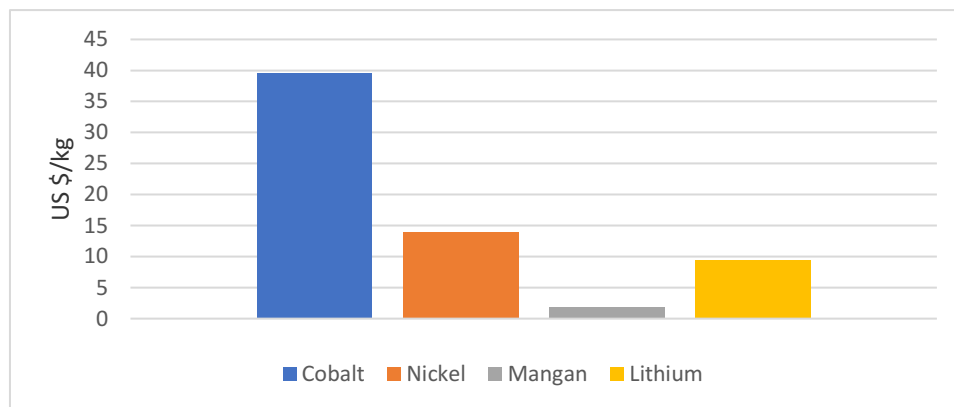


Abbildung 4: Durchschnittliche Rohstoffpreise 2019 pro Kilogramm [4]

Die hohen Volatilitäten am Rohstoffmarkt, sowie die teils politisch als auch sozial instabilen Herkunftsländer, müssen Europa zusätzlich Anreiz geben, durch effizientes und qualitätsvolles Rezyklieren die Importabhängigkeit am Weg in Richtung Klimaneutralität zu reduzieren.

Die Ergebnisse vieler Studien weisen darauf hin, dass die NMC-Kathodentechnologie die Zukunft darstellt. Die genaue zukünftige stöchiometrische Zusammensetzung der Technologie ist allerdings noch umstritten, wie **Abbildung 5** anschaulich darstellt. Während das Consulting-Büro Avicenne Energy im Jahr 2030 noch einen ausgeglichenen Mix aus verschiedenen Zusammensetzungen voraussieht, gehen die Analysten von Bloomberg New Energy Finance

davon aus, dass das sich derzeit noch im Entwicklungsstadium befindende und aufgrund seines geringeren Kobalt-Gehalts günstigere NMC-811 bis dahin aktuell marktreife Technologien bereits verdrängt haben wird.

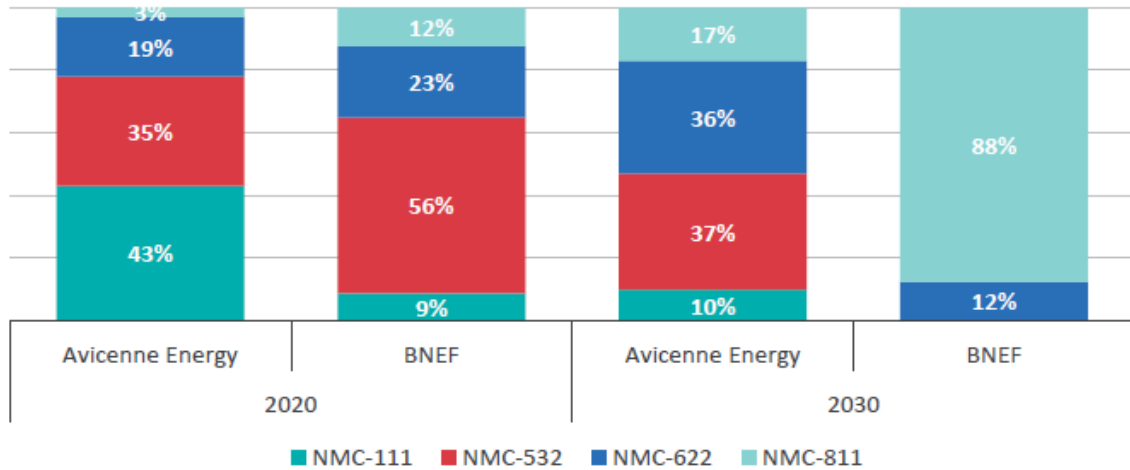


Abbildung 5: Anteile der unterschiedlichen stöchiometrischen NMC-Zusammensetzungen am E-Automobilsektor der Zukunft [2]

Das zurzeit in Tesla-Fahrzeugen verbaute NCA wird aufgrund verschiedener nachteiliger Faktoren, welche im nachfolgenden Abschnitt 2.1.2. erläutert werden, auf längere Frist gesehen wahrscheinlich an Relevanz verlieren. Mit einem Tesla-Marktanteil von 17% am gesamten deutschen Elektroauto-Markt bei den Neuzulassungen 2019 bzw. knapp 10%, wenn auch Plug-In Hybride miteinbezogen werden, wird der zu erwartende Abfallstrom jedoch gerade in den nächsten zehn Jahren einen hohen NCA-Anteil im zu recycelnden Aktivmaterial-Mix aufweisen [5].

Es kann daher darauf geschlossen werden, dass vor allem Kathodentechnologien vom Typ NCA und NMC in ihren unterschiedlichen stöchiometrischen Zusammensetzungen und Eigenschaften in der sich über die Zeit verändernden Zusammensetzung des Abfallstroms bei der Entwicklung neuer Recyclingverfahren für die Traktionsbatterien der Elektromobilität von essenzieller Bedeutung sind.

Für die Recyclingwirtschaft leitet sich aus oben beschriebenen Rahmenbedingungen des Weiteren folgende Situation ab: Die Menge an in Zukunft zu erwartenden Energiespeichern aus dem Elektromobilitätssektor und der darin zum Einsatz kommenden hochreinen Metalle, welche teils spärlich bis gar nicht in Europa vorkommen und deren Herkunft nicht in allen Fällen ökologisch oder sozial nachhaltig ist, bereitet einem Recyclingverfahren, welches diese Rohstoffe für einen erneuten Einsatz in Energiespeichern wiedergewinnen kann, einen fruchtbaren Boden. Erschwerend steht dieser Entwicklungsaufgabe entgegen, dass der

Abfallstrom in der Zukunft keinesfalls definiert ist, und ein zu entwickelndes Verfahren mit sich verändernden Abfallzusammensetzungen bestehend aus unterschiedlichen LIB-Technologien in differenzierten Verhältnissen zurecht kommen muss, um wirtschaftlich bestehen zu können. Die Vielzahl an eingesetzten Materialien in einem komplexen, fest verbauten und geschützten Gehäuse birgt zusätzliche Herausforderungen, welche sowohl die Machbarkeit als auch Rentabilität der Recyclingtechniken beeinflussen können.

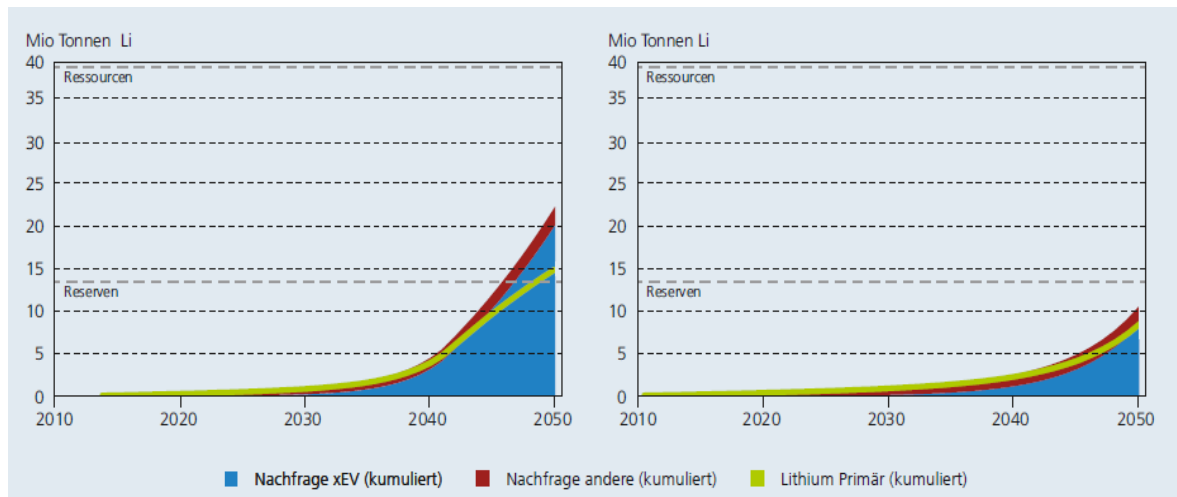


Abbildung 6a&b: Entwicklung des Lithiumbedarfs ohne technischen Wandel – frühe Diffusion (links), späte Diffusion (rechts) [6]

Auch wenn Lithium, wie oben erwähnt, mit nur geringen Massen in den LIBs verbaut ist, kann davon ausgegangen werden, dass durch die in Zukunft zu erwartende Menge an EVs bzw. End-of-Life LIBs (EoL-LIBs), auch das Gewinnen von primärgrädigem Lithium zu einem wichtigen Bestandteil des Batterie-Recyclings werden wird. Mehrere Studien, welche in [7] zusammengefasst wurden, stufen die Verfügbarkeit über die nächsten Jahrzehnte aufgrund der vorhergesagten Nachfragesteigerung am Elektroautomobilmarkt als kritisch ein. Auch das Fraunhofer-Institut für System- und Innovationsforschung (ISI) sieht bei entsprechend positiver Entwicklung des Elektroautoabsatzes ohne Verringerung des Lithiumanteils bzw. veränderter Zellchemie eine mögliche Übersteigerung der derzeit bestehenden Lithiumreserven bis ins Jahr 2050 (**Abbildung 6**). Auch bei späterer flächendeckender Verbreitung der Elektromobilität ist ein starker Anstieg des Lithiumbedarfs vorauszusehen [6].

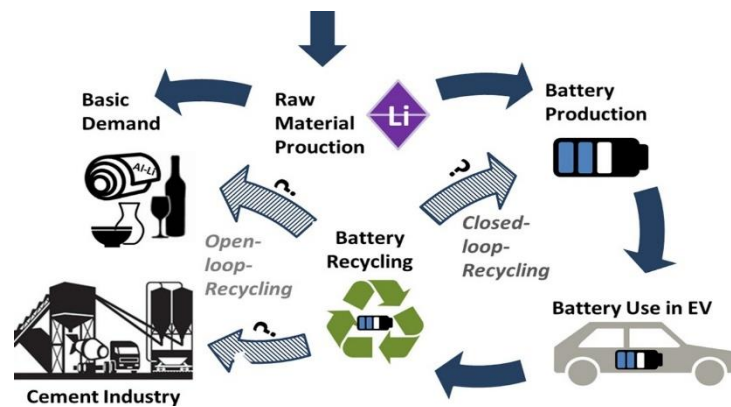


Abbildung 7: Closed-Loop und Open-Loop Recyclingmöglichkeiten für Lithium [7]

Abbildung 7 visualisiert das Kraftfeld des Lithium-Recyclings, mit bisherigen Open-Loop Möglichkeiten in der Zementindustrie oder anderen, wie z.B. der chemischen Industrie, Pharmaindustrie, in Schmierstoffen oder in der Glasherstellung, auf der einen, und der wünschenswerten Wiederverwendung in der LIB-Produktion im Closed-Loop durch eine ganzheitliche Recyclingmethode auf der anderen Seite. Die mögliche Route ist dabei von der Balance der Recyclingkosten mit den Primärgewinnungskosten und der Reinheit des gewonnenen Sekundärlithiums abhängig.

Grundsätzlich können LIB-Zellen sowohl durch hydro- als auch pyrometallurgische Prozesse rezykliert werden. Während bei pyrometallurgischen Prozessen versucht wird, die als Oxide vorliegenden Metalle thermochemisch zu reduzieren und dadurch für einen weiteren Einsatz zurückzugewinnen, verfolgen hydrometallurgische Verfahren dieses Ziel mittels Lösungsmittelextraktion, Elektrolyse und chemischen Fällungsreaktionen.

Der Stand der Technik bisheriger Recycling-Anstrengungen auf pyrometallurgischer Basis, wie das in der Literatur oft zitierte Umicore Verfahren, begnügt sich nach der Vorbehandlung bzw. Zerlegung der Batterien mit der Herstellung einer Metall-Legierung aus Kupfer, Kobalt, Nickel und Eisen, während Lithium in der Schlacke gebunden und in der Zementindustrie verbrannt wird, weil eine hydrometallurgische Extrahierung mittels Lösungsmitteln aus der Schlacke, obwohl technisch möglich, bis vor Kurzem nicht wirtschaftlich war. Laut einem Bericht der Europäischen Kommission vom April 2019 wurde erst vor Kurzem damit begonnen, auch Lithium aus der Schlacke für eine Wiederverwendung zu gewinnen [8].

Separate, oder wie in **Abbildung 8** veranschaulicht, dem Schmelzprozess nachgeschaltete hydrometallurgische Recyclingverfahren, versuchen, einzelne Elemente (bislang aus wirtschaftlichen Gründen, wie bereits erwähnt, meist ausschließlich Co und Ni) aufzukonzentrieren und in reiner Metallform zusätzlich zurückzugewinnen, bevor sie nach

weiteren chemischen Reaktionen als Vorläufermaterial in der Zellherstellung wieder eingesetzt werden können [9].

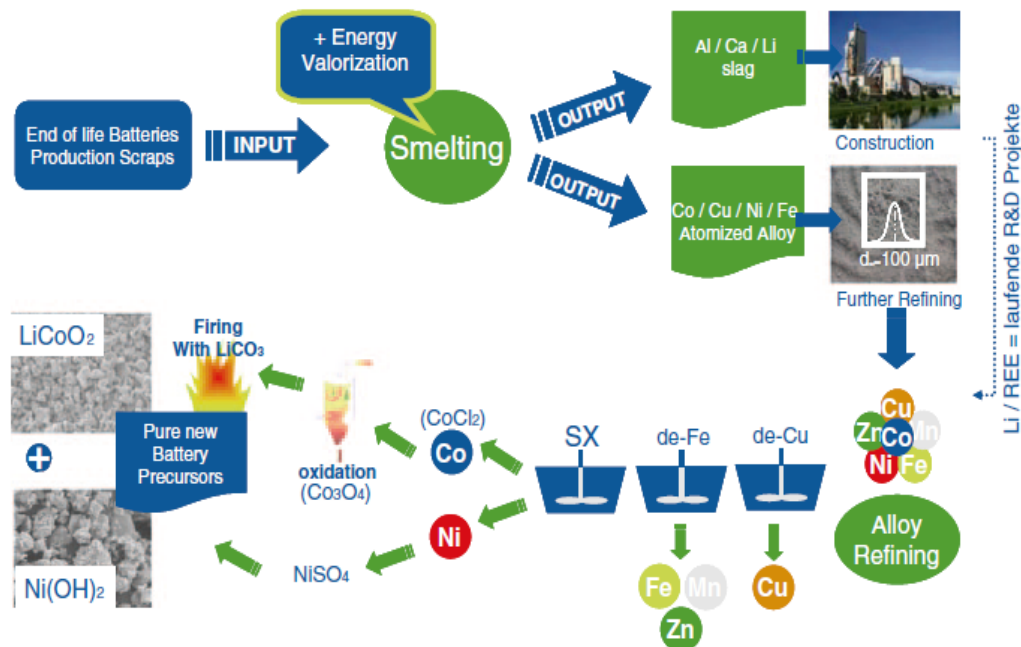


Abbildung 8: Materialkreislauf im Umicore-Prozess [9]

Bisherige marktreife Recyclingprozesse auf pyro- oder hydrometallurgischer Basis teilen alle den Nachteil, nur wirtschaftlich operieren zu können, solange der Anteil an teurem Kobalt und Nickel im Einsatzmaterial hoch ist. Aluminium, Lithium, und andere billigere Metalle, deren Reduktion oder Extraktion derzeit noch nicht wirtschaftlich ist, verbleiben im Reststoff – dessen Verwertung in der Baustoffindustrie kein wünschenswertes Endergebnis für die Zukunft sein kann. Vor dem Hintergrund, dass sich die Kobaltkonzentrationen in zukünftigen LIBs wahrscheinlich reduzieren werden, hätte ein Recyclingverfahren, welches in Zukunft nicht nur Kobalt und Nickel, sondern alle werttragenden Metalle aus dem Kathodenmaterial der Lithium-Ionen-Batterien zurückgewinnen kann, einen enormen und nachhaltigen wirtschaftlichen Vorteil gegenüber Konkurrenzverfahren.

1.2 Aufgabenstellung und Motivation

Eine der größten Herausforderungen der Recyclingwirtschaft im Umgang mit LIBs ist der Umstand, dass sich die Zellchemien der verbauten LIBs auf der Suche nach immer besseren Reichweiten und immer kürzeren Ladezeiten laufend ändert. Die derzeit meist verbreitetsten

sind unter den Abkürzungen NCA (Nickel-Kobalt-Aluminium-Oxid) und NMC (Nickel-Mangan-Kobalt-Oxid) in verschiedenen molaren Zusammensetzungen bekannt und im Einsatz. Wie bereits erwähnt, kann davon ausgegangen werden, dass diese Technologien im LIB-Abfallstrom aus E-Autos auch in zukünftigen Jahrzehnten eine bedeutende Rolle spielen werden, auch wenn sich ihre genaue stöchiometrische Zusammensetzung und ihre Mischungsverhältnisse aufgrund des Kostendrucks im Bereich der Rohmaterialien weiterentwickeln und verändern werden.

Im Rahmen der am Lehrstuhl für Thermoprozesstechnik (TPT) an der Montanuniversität durchgeführten Masterarbeit soll das Verhalten von Reinmaterialien der Batterie-Technologien NCA und NMC und deren Mischungen im Rahmen eines neuen pyrometallurgischen Recyclingverfahrens im Induktionstiegelofen (ITO) analysiert werden. Es soll dabei festgestellt werden, ob bzw. zu welchem Grad die in den beiden Kathodenmaterialien enthaltenen Wertmetalle aus ihren oxidischen Verbindungen reduziert werden können.

1.3 Vorgehensweise

Für die Untersuchung der Materialien kamen mehrere Versuchsgeräte, sowohl am Lehrstuhl TPT, als auch an anderen Instituten der Montanuniversität, zum Einsatz. Die verwendeten Geräte werden in Kapitel 2.3 ausführlich erklärt.

In vorliegender Arbeit schließen in Kapitel 2 die Grundlagen der gegenständlichen LIB-Technologien an, in welchen der Zellchemismus von NCA- und NMC-Batterien näher beschrieben werden soll. Möglichkeiten für das vor dem Recyclingprozess notwendige Aufbereitungsverfahren werden in Kapitel 2.2 beschrieben. Die darauffolgende technische Beschreibung der Funktionsweise der verwendeten Versuchsgeräte und Analysemethoden wird die Grundlage für das Verständnis der danach präsentierten Experimente und deren Ergebnisse liefern. Diese Ergebnisse stehen in Kapitel 4 zur Diskussion und Interpretation, bevor die vorliegende Arbeit mit einem Ausblick auf zukünftig notwendige Forschungskampagnen für die Konzeption einer neuen pyrometallurgischen Recyclingmethode abschließt.

2 Grundlagen

Um zu verstehen, welche Rolle die zurückzugewinnenden Rohstoffe in Lithium-Ionen-Batterien haben, sollen in diesem Kapitel die Funktionsweisen der gegenständlichen Technologien erklärt werden. Kapitel 2.2 gibt einen Überblick über vorhandene LIB-Aufbereitungsverfahren. Da das Aktivmaterial für die vorgesehene Behandlung im Induktionstiegelofen bereits pulverförmig vorliegen muss, kommt den vorzuschaltenden Aufbereitungsmethoden eine nicht unbedeutende Rolle in der erfolgreichen Recyclingkette zu. Zuletzt werden Erhitzungsmikroskop, Thermogravimetrie-Analyse, und das Funktionsprinzip des verwendeten Induktionstiegelofens InduMelt erklärt.

2.1 Gegenständliche Li-Ionen-Technologien

Wie auch andere Sekundärzellen bestehen LIBs grundsätzlich aus Kathode, Anode, Elektrolyt und Separator. LIBs werden primär nach ihrem Kathodenchemismus differenziert, da dieser entscheidend für die Charakteristik der gesamten Zelle ist. Da im aufbereiteten, zu recycelnden Aktivmaterial (AM) auch Anodenmaterial und metallische Ableiterfolien enthalten sind, werden auch die verschiedenen Technologien dieser Bestandteile, sowie des Elektrolyts, in diesem Kapitel erklärt. Die Zellen werden üblicherweise ungeladen zusammengebaut, wonach beim ersten Laden die positiv geladenen Lithium-Ionen durch den Elektrolyten zur Anode wandern [3]. **Abbildung 9** zeigt den Aufbau und den schematischen Weg der Lithiumionen bei der Entladung aus der negativen Anode durch den Elektrolyten und den Separator zur Kathode, während die Elektronen über die zwischengeschaltete Last ebenfalls zur Kathode wandern und somit die Ladung ausgleichen.

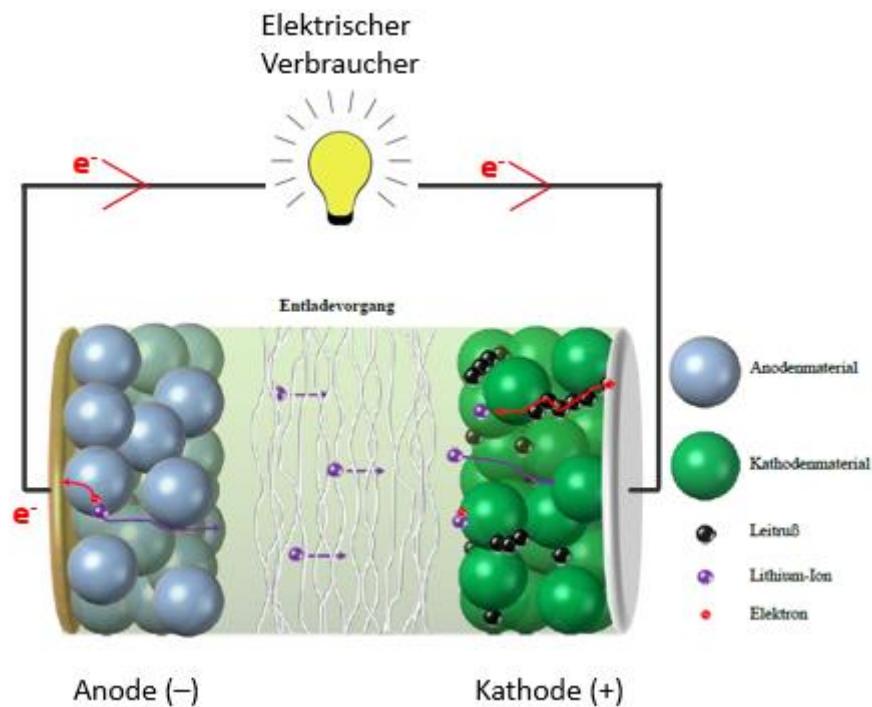


Abbildung 9: Aufbau einer Lithium-Ionen-Batterie mit Darstellung des Entladevorgangs, nach Costard [10]

Die Zellstruktur der Kathodenmaterialien kann verschiedene Formen aufweisen. Man unterscheidet dabei Materialien mit Schichtstruktur, Spinellgitter und Olivingitter. Beide in vorliegender Arbeit behandelten Kathodenmaterialien, sowohl NCA als auch NMC, weisen Schichtstrukturen auf, in welchen sich das Lithiumion auf schnellen, zwei-dimensionalen Diffusionspfaden bewegen kann [11]. Das erste, kommerziell erzeugte Kathodenmaterial mit Schichtstruktur wurde mit LiCoO_2 (LCO) im Jahr 1980 von Batteriepionier John B. Goodenough et.al. entwickelt [12].

Da die Kathodenmaterialien in ihrem Grundzustand einen relativ hohen elektrischen Widerstand im Vergleich zu reinem metallischen Lithium aufweisen, wird das Material bei der Produktion fein gemahlen und mit einem leitfähigen kohlenstoffhaltigen Material vermischt. Mithilfe, je nach Kathodenmaterial unterschiedlicher, Lösungs- und Bindemittel wird aus dieser Mischung durch Auftragen auf eine Aluminiumfolie die Kathode der Lithium-Ionen-Zelle geformt [3].

2.1.1 Zellen mit Kathodenchemismus vom Typ NMC

NMC ist die Abkürzung für die chemische Formelbezeichnung $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y})\text{O}_2$ und die Folge mehrerer Weiterentwicklungen des oben erwähnten, ersten Kathodenmaterials mit

Schichtstruktur, LCO. Dessen Schichten bestehen aus CoO_6 -Oktaedern, in welchem die Sauerstoff-Anionen als dicht gepacktes kubisches Gitter herum angeordnet sind. Die Lithium-Ionen sind dabei jeweils zwischen den Oktaedern der $\alpha\text{-NaFeO}_2$ -Struktur zu finden [11].

Aufgrund seiner nachteiligen Eigenschaften, wie der geringen thermischen Stabilität, seiner Umwelttoxizität, als auch seiner geographischen Seltenheit und der damit verbundenen Importabhängigkeit der Europäischen Union, wurde nach Wegen geforscht, Kobalt durch andere Übergangsmetalle zu ersetzen [11, 13]. Die erste Stufe dieser Anstrengungen war die Erfindung des LiNiO_2 (LNO), welches ähnliche Energiedichten bei signifikant reduzierten Kosten brächte. Die Nachteile des vollständigen Ersatzes von Kobalt durch Nickel sind jedoch erheblich. Neben der schwierigen Herstellung von reinem Nickel, bringt der ähnliche Ionenradius von Lithium und Nickel eine Passivierung der Diffusionspfade mit sich, welche sich auf die Kapazität der Zelle auswirkt. Eine zweite Alternative zu Kobalt wurde mit Mangan in LiMnO_2 erforscht, dessen Kapazität aufgrund der Instabilität des Mn^{3+} -Ions durch die Auflösung des Mangans im Elektrolyten nach einigen Zyklen jedoch ebenfalls stark abfällt.

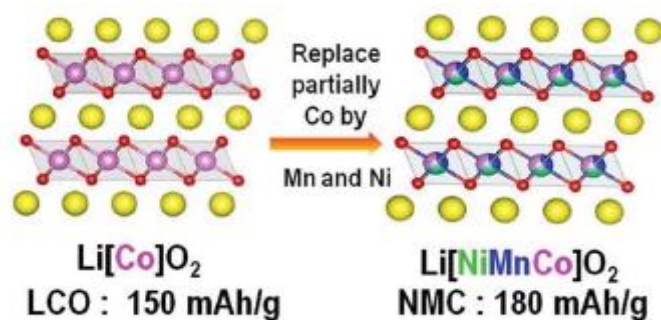


Abbildung 10: Entwicklung der Schichtoxid-Kathodenmaterialien durch kationische Substitution innerhalb der Übergangsmetall-Lagen von LiCoO_2 zu NCM (partielles Ersetzen des Co mit Ni und Mn), nach Dannehl [14]

Um die Probleme der einzelnen Varianten zumindest teilweise umgehen zu können, wurde im NMC die Schichtstruktur von LCO beibehalten, und die Kobalt-Kationen nur teilweise durch Nickel und Mangan ersetzt (**Abbildung 10**). Die Mischung mit gleichem molarem Anteil an Nickel, Mangan und Kobalt wurde in der Folge mit NMC-111 bezeichnet und befindet sich im ternären System seiner drei Vorläufermaterialien genau im Mittelpunkt (**Abbildung 11**). Ziel derzeitiger wissenschaftlicher Bestrebungen ist es, im Sinne der Kostenreduktion den Kobaltanteil immer weiter zu verkleinern, und trotzdem die negativen Eigenschaften, welche in der reinen LCO-Zelle zutage getreten sind, hintanzuhalten [11].

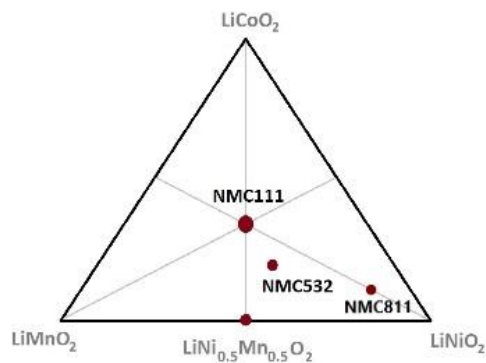


Abbildung 11: Ternärsystem bestehend aus LCO, LNO, LMO; nach Fröhlich [11]

NMC-811 mit einem dementsprechenden stöchiometrischen Anteil von nur mehr 10% Kobalt wird dabei zurzeit als technisch mögliche Grenze erforscht, während Mischungen vom Typ NMC-532 und NMC-622 bereits teilweise kommerziell Einsatz finden.

2.1.2 Zellen mit Kathodenchemismus vom Typ NCA

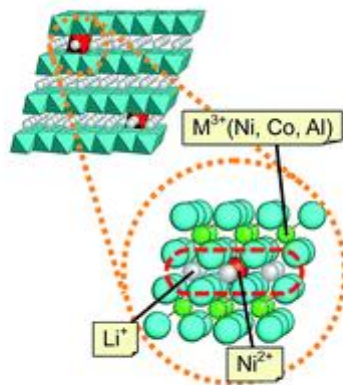


Abbildung 12: NCA-Schichtstruktur mit migriertem Nickel-Ion [15]

Der Name NCA ist eine Abkürzung für die chemische Formel des Kathodenchemismus $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y})\text{O}_2$. Diese wurde in den späten 1990er Jahren erfunden und hat den kostendrückenden Vorteil eines inhärent geringeren Kobalt-Gehalts [15, 16]. Nachteilig ist die geringere thermische Stabilität und die damit verbundenen zusätzlich notwendigen Sicherheitseinrichtungen.

Wie in **Abbildung 12** zu sehen, weist auch NCA eine α - NaFeO_2 -Struktur auf, in welcher eines der Hauptprobleme der Austausch der Li^+ -Kationen durch die Ni^{3+} - und Ni^{2+} -Kationen ist. Auch hier führt dieser Austausch zu einer Passivierung der Diffusionswege für die Lithium-

Ionen. NCA-Zellen bestehen typischerweise aus etwa 80% Nickel, 15% Kobalt, und 5% Aluminium [3]. Derzeit scheinen keine weiteren Forschungsarbeiten in Richtung einer Veränderung dieser Formel begonnen worden zu sein.

2.1.3 Vergleich der beiden Kathodenmaterialien

Stellt man die aus oben beschriebener Chemie entstehenden Eigenschaften der beiden Kathodenmaterialien gegenüber, kann die erwartete Verdrängung von NCA durch NMC in der Elektromobilität nachvollzogen werden. Neben der höheren spezifischen Energiedichte von 200-250 Wh/kg gegenüber 140-200 Wh/kg der NMC-111-Zellen, können Zellen mit NCA-Chemismus, wie in **Abbildung 13** ersichtlich, durch eine erhöhte spezifische Leistung (W/kg) punkten. Beim Einsatz in Millionen von Elektroautos in einem hart umkämpften Marktumfeld kommt es aber nicht nur auf rohe Leistung, sondern auch sehr stark auf Kosten, Sicherheit und Lebensdauer an – Bereiche, in denen die NMC-Zelle deutlich besser aufgestellt ist.

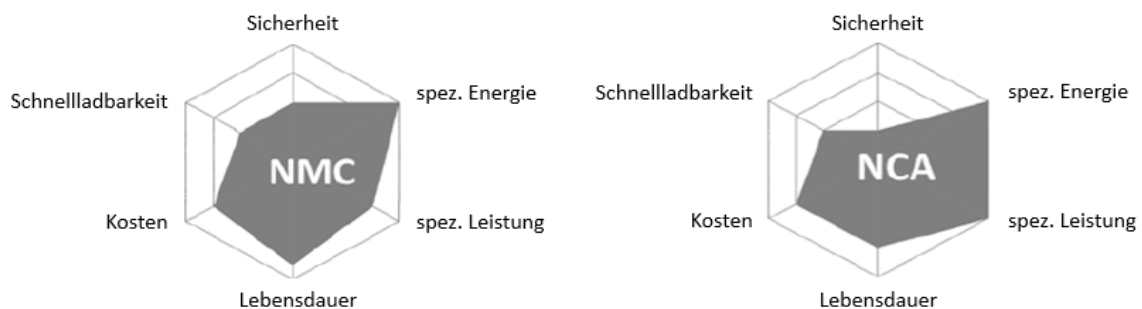


Abbildung 13a&b: Vergleich der Kathodenmaterialien NMC-111 und NCA in Bezug auf in der Elektromobilität relevante Charakteristika [9]

Zu einem weiteren nicht unbeachtlichen Vorteil sollte der NMC-Zelle gereichen, dass bei ihrer stöchiometrischen Zusammensetzung die Möglichkeit besteht, Anpassungen vorzunehmen, um die geforderten Eigenschaften des jeweiligen Fahrzeugs optimal erfüllen zu können. Während die Kosten durch den reduzierten Einsatz von Kobalt verringert werden können, erhöht der Einsatz von Nickel die spezifische Energiedichte. Mithilfe eines größeren Anteils an Mangan lässt sich wiederum die spezifische Leistung erhöhen. Diese Variabilität ist es auch, welche NMC eine größere Attraktivität für weitere Forschungsarbeit beschert und auf lange Sicht in die Lage versetzt, NCA nachhaltig vom Markt zu verdrängen. Dies scheint umso wahrscheinlicher, als auch Tesla nach einer Patentanmeldung im Jahr 2019 zukünftige Serien mit NMC-Technologie ausstatten zu werden scheint [17].

2.1.4 Anodenchemismus

Während es seit der Erfindung der LIB-Zelle 1980 seit vielen Jahrzehnten mehrere verschiedene Kathodenmaterialien gibt, die laufend erforscht werden, ist eine vergleichbare Vielfalt bei den in der Anode verwendeten Materialien, deren Eigenschaften vor allem in Lebensdauer, Speicherkapazität und Entladespannung Niederschlag finden, bislang nicht gegeben. In ihren Grundzügen verläuft die Produktion der Anode ähnlich jener der oben beschriebenen Kathode, mit dem Unterschied, dass hier die Elektrode aus beschichtetem Kupfer besteht [3, 18].

Nachdem anfangs verwendetes reines Lithium aufgrund sicherheitsrelevanter Aspekte im Zusammenhang mit Lithium-Dendritenwachstum als Anodenmaterial abgeschafft wurde, konnte mit Graphit bzw. in der Folge anderen kohlenstoffbasierten Materialien ein Weg gefunden werden, eine möglichst verlustfreie Lithium-Interkalation sowie gute Zyklenfestigkeit zu garantieren. Moderne Anodenmaterialien auf Kohlenstoffbasis weisen eine Kapazität von ca. 350 mAh/g auf. Dieser Wert schrumpft bei Graphitanoden nach dem ersten Ladezyklus jedoch bereits um bis zu 50 mAh/g aufgrund einer eintretenden nicht-reversiblen Passivierungsreaktion mit dem Elektrolyten an der Karbonoberfläche; dabei entsteht die sogenannte Solid-Electrolyte-Interphase (SEI). Diese ist neben der Zyklenstabilität auch für Lebensdauer, Leistung und Sicherheit der Zellen maßgeblich [9, 18].

Um diesem Graphit-spezifischen Problem aus dem Weg zu gehen, bestehen Bestrebungen, Lithium-Titanat-Oxid ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) als Anodenmaterial der Zukunft zu etablieren. Dieses besitzt die Fähigkeit, ohne Volumenänderung Lithium-Ionen aufzunehmen und abzugeben und ist damit besser in der Lage, die nominelle Zellkapazität zu erhalten [18].

2.1.5 Elektrolytchemismus und Separator

Hauptaufgabe des Elektrolyten ist die Ermöglichung und Aufrechterhaltung des Lithium-Ionentransports zwischen den beiden Elektroden. Um dem Einsatz in Elektroautomobilen gerecht zu werden, muss dieser dabei Temperaturschwankungen zwischen minus 40 und plus 80°C gewachsen sein, soll über mehrere tausend Zyklen nichts von seiner Leitfähigkeit einbüßen und zusätzlich auch Grundvoraussetzungen der modernen Produktionswirtschaft wie Nachhaltigkeit, Wirtschaftlichkeit und Sicherheit erfüllen [9].

Elektrolyten bestehen aus einer Mischung von Lithium-Salzen und organischen Lösungsmitteln. Ein Beispiel für ein oft verwendetes Lithium-Salz ist Lithium-Hexafluorophosphat, welches sich durch seinen effektiven Schutz gegen die Korrosion der

Aluminium-Elektrode auszeichnet. Bei den organischen Lösungsmitteln gehören organische Karbonsäure-Diester, wie beispielsweise Kohlensäureethylmethylester (EMC), aufgrund ihrer erhöhten elektrochemischen Stabilität zum Stand der Technik [9].

Der Separator zwischen den beiden Elektroden soll einen Kurzschluss vermeiden, während der Fluss der Lithium-Ionen von einer Elektrode zur anderen ungehindert möglich bleiben soll. Die zu diesem Zweck am häufigsten verwendeten Materialien sind Poly-Ethylen und Poly-Propylen [3, 19]. Eine interessante Randnotiz zu diesem Bestandteil ist, dass dieser mit einer Notfunktion ausgestattet ist, im Zuge derer bei hohen Temperaturen das Separatormaterial zu schmelzen beginnt, wodurch die Poren verschlossen werden und so ein weiterer Ionen-Austausch verhindert werden soll [19].

2.2 Aufbereitungsverfahren für LIBs

Bevor ein metallurgisches Recycling überhaupt angedacht werden kann, müssen die EoL-Batterien zunächst auf- und damit für das Recycling der Wertstoffe vorbereitet werden. Ein vollständiger Recycling-Prozess ist daher immer, wie in **Abbildung 14** dargestellt, in drei Phasen unterteilt – zunächst die Sammlung und vollständige Entladung der Zellen, gefolgt von einer physikalischen Phase, der Aufbereitung, in welcher die verschiedenen Bestandteile der Batterie voneinander getrennt werden. Schlussendlich folgt eine chemische Phase, welche das eigentliche, metallurgische Recyclingverfahren darstellt, in dem die Wertstoffe hydro- oder pyrometallurgisch aus ihren oxidischen Verbindungen wiedergewonnen werden.

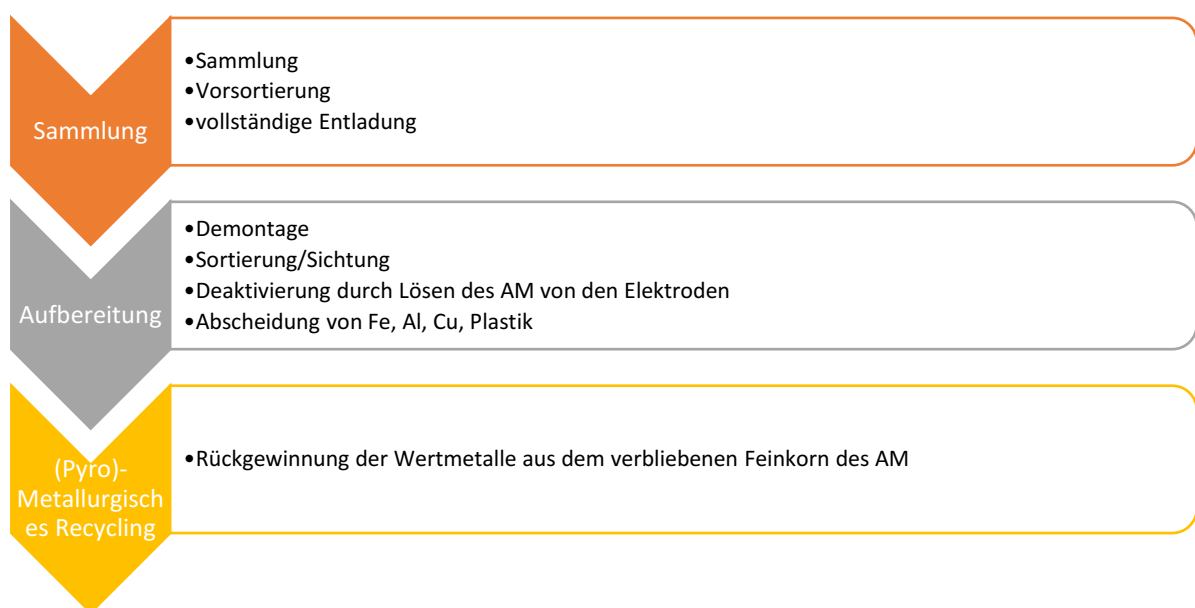


Abbildung 14: Phasen eines vollständigen Recycling-Prozesses, nach Huang [20]

Nach der Entladung der gesammelten Zellen ist es Ziel der Aufbereitung, die Batterien bestmöglich in ihre Bestandteile zu demontieren. Dadurch werden die verschiedenen, in den Bestandteilen verbauten Materialien besser für eine Separierung nach verschiedenen physikalischen Eigenschaften zugänglich, wodurch die Rückgewinnungsraten erheblich gesteigert werden können. In der Literatur sind verschiedene Ansätze zur Aufbereitung für die bestmögliche Ausbeute des nachgeschalteten Recyclingverfahrens bekannt [3]. Bereits im Aufbereitungsschritt zurückgewonnene Wertstoffe wie Eisen, größere Partikel von Aluminium und Kupfer, Kabeln, oder Kunststoffe können direkt ihrem jeweiligen, bereits etablierten Recyclingstrom zugeführt werden. Während sich der Aufbereitungsaufwand bei pyrometallurgischen Verfahren bislang in Grenzen hält und man sich z.B. beim Umicore-Prozess mit einer groben Demontage begnügt, ist jener für hydrometallurgische Recyclingverfahren bereits weiter entwickelt. Hier wurde bereits der Einsatz thermischer Verfahren, Shredder, Ultraschallwäscher und verschiedenster daraus entwickelter Kombinationen in der Literatur beschrieben [20]. Die dabei rückgewonnene Feinfraktion (Aktivmaterial), welche durch die vergrößerte Oberfläche für hydrometallurgische Prozesse beliebt ist, scheint in ihren physikalischen, aufgrund von Verunreinigungen jedoch nicht in ihren chemischen Eigenschaften, den in vorliegender Arbeit untersuchten Reinmaterialien ähnlich zu sein.

2.3 Versuchsgeräte und Analysemethoden

Zur Untersuchung des Verhaltens der beiden Kathodenmaterialien wurden verschiedene Analysemethoden eingesetzt, deren Ergebnisse in Kapitel 4 zu einem ganzheitlichen Bild zusammengefügt werden. Oberstes Ziel in der Entwicklung des Recyclingprozesses, in welcher vorliegende Arbeit ein Teilgebiet abdecken soll, ist es, die Möglichkeit einer für das Reaktorkonzept benötigten schmelzflüssigen Phase im induktiv erwärmten Schüttstichtreaktor (Kapitel 2.3.1) zu untersuchen bzw. die Notwendigkeit der Modifikation des Reaktorkonzeptes abzuklären [21].

2.3.1 Induktionstiegelofen

Das für das Recyclingverfahren verwendete Erwärmungssystem basiert auf dem von Schönberg [21] beschriebenen Induktionstiegelofen. Zu den größten Vorteilen der Induktionserwärmungssysteme zählt, dass sie höhere Erwärmungsgeschwindigkeiten vorweisen können und ihre maximal mögliche Temperatur nicht von der Wärmeübertragung

durch ein anderes Medium abhängig ist. Die theoretische Grundlage und die Funktionsweise des in der ersten Stufe der Verfahrensentwicklung verwendeten Induktionstiegelofens „InduMelt“ sollen in der Folge basierend auf den Ausführungen in [21] beschrieben werden.

2.3.1.1 Theoretische Grundlagen

Der Induktionstiegelofen fußt auf der induktiven Erwärmung der sich in einer zylinderförmigen Keramik befindlichen Schüttung aus Graphitwürfeln, welche in der Folge das Einsatzmaterial aufheizen. Der ITO selbst besteht, wie in der **Abbildung 15** zu erkennen, vordergründig aus Aufstelltisch, Netzteil, Kühlgerät, Steuergerät, sowie Spule und Kondensatoren, welche für die Ausbildung des benötigten Schwingkreises verantwortlich sind.

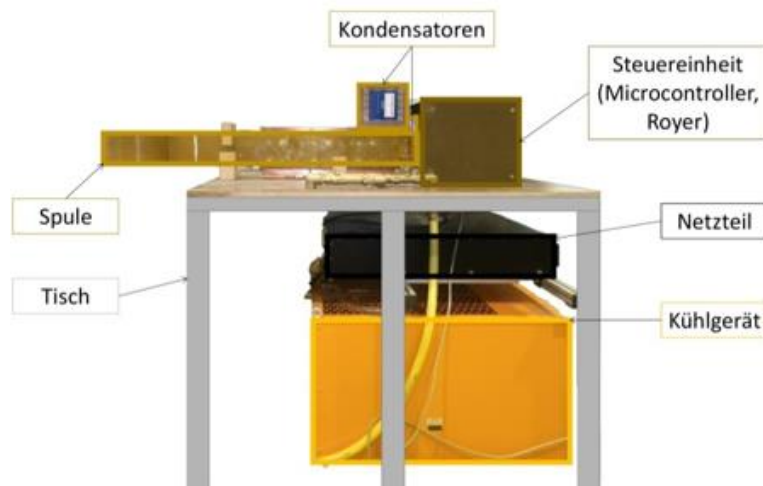


Abbildung 15: Aufbau des InduMelt Induktionstiegelofens [22]

Im vorgestellten ITO kommt eine zylindrische Luftspule ohne Eisenkern zum Einsatz. Der ersten Maxwell'schen Gleichung (Glg. 2-1) folgend, bildet sich um den die Spule bildenden Leiter ein magnetisches Feld aus [23].

$$\oint_S H ds = \int_A \left(S + \frac{\delta D}{\delta t} \right) dA \quad (2-1)$$

Der Kondensator, mit der darin gespeicherten elektrischen Energie, steht mit der Spule im Wechselspiel. Die daraus resultierende zeitliche Veränderung des Stromes und damit auch des magnetischen Feldes bewirkt eine Änderung der magnetischen Flussdichte B . Gemäß der zweiten Maxwell'schen Gleichung, dem Induktionsgesetz aus Glg. 2-2, hat die Änderung der Flussdichte mit der Zeit die Erzeugung eines elektrischen Feldes durch Umlaufspannungen im Inneren des Materials zur Folge.

$$\oint_S E ds = - \int_A \frac{\delta}{\delta t} (B dA) \quad (2-2)$$

Die durch die Umlaufspannungen hervorgerufenen, konzentrisch im zylindrischen Suszeptorkörper fließenden Ströme, werden Wirbelströme genannt und sind für die in die Schüttung eingebrachte Wärmeleistung verantwortlich.

Die Schlüsselgröße bei jeder Art der induktiven Erwärmung ist die Berechnung der Eindringtiefe in das Suszeptormaterial. Aufgrund der Dämpfung des durch das Wechselstromfeld generierten Primärmagnetfelds durch das im Material hervorgerufene Sekundärfeld, nimmt die Stärke der Wirbelströme im Suszeptorkörper von außen nach innen immer mehr ab (**Abbildung 16**).

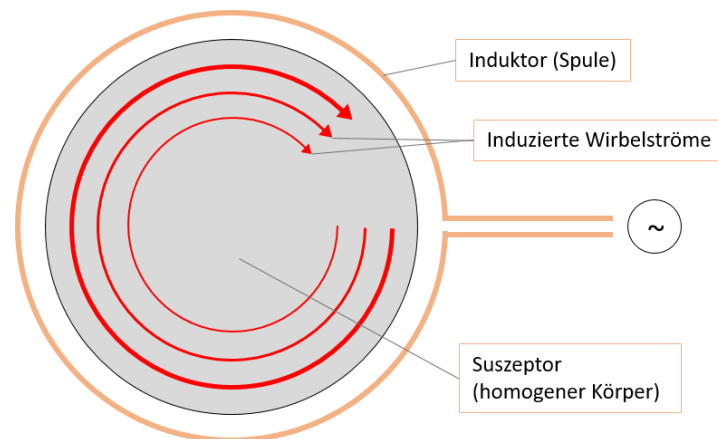


Abbildung 16: Wirbelströme im soliden Körper [21]

Die Gesamtinduktivität berechnet sich demnach aus der Differenz der Primärinduktivität und der durch das Material hervorgerufenen Gegeninduktivität. Je höher die Gegeninduktivität, desto geringer die Gesamtinduktivität. Nach Gleichung 2-3 ist die Frequenz von Induktivität und Kapazität abhängig.

$$f = \frac{1}{2 \pi \sqrt{L C}} \quad (2-3)$$

Die Eindringtiefe der Induktivität wiederum ist gemäß Gleichung 2-4 neben der Frequenz, auch von der Permeabilität μ und der Leitfähigkeit κ des zu erwärmenden Materials in der Spule abhängig [24].

$$\delta = \sqrt{\frac{1}{\pi f \mu \kappa}} \quad (2-4)$$

Die in [21] beschriebene, genaue Parametrierung des Induktionstiegelofens soll in vorliegender Arbeit nicht Teil der weiteren Betrachtungen sein.

2.3.1.2 Versuchsaufbau im InduMelt

Der Versuchsaufbau in der Barbara-Halle des TPT an der Montanuniversität Leoben besteht aus einem mit Feuerfestmörtel auf einem Betonboden befestigten Keramikzylinder, in den die Graphitwürfel und das Aktivmaterial gefüllt werden. Nach dem Platzieren des ITOs in der Spule werden zur Verringerung der Wärmeverluste Dämmmatten um den Reaktor angeordnet und auch die Oberseite des Keramikringes mit Dämmmatten verschlossen (**Abbildung 17**).

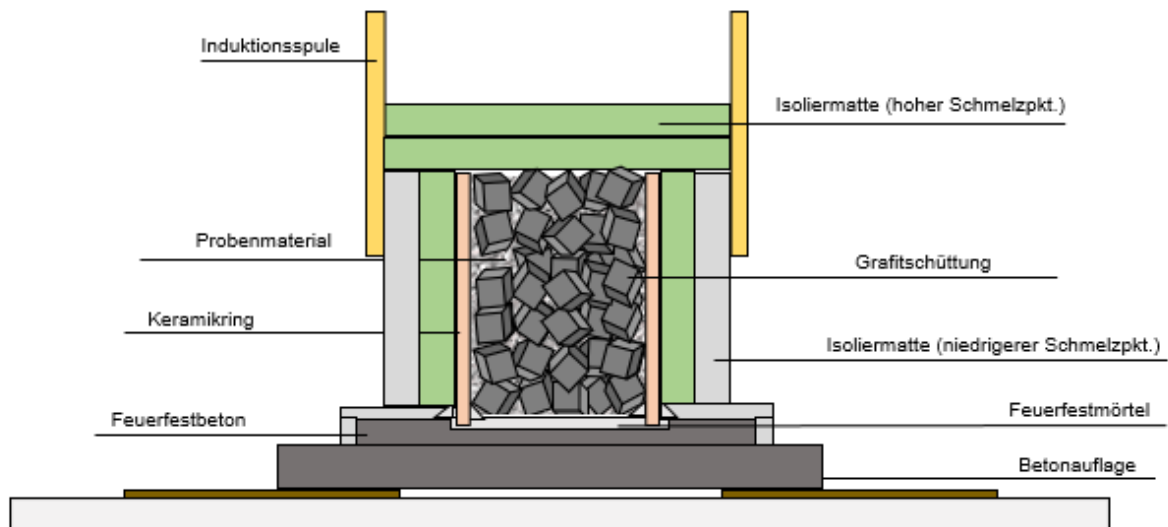


Abbildung 17: Querschnitt des InduMelt Versuchsaufbaus

Die Einstellung des Leistungseintrags beim Hochfahren erfolgt manuell am Display der ITO-Steuereinheit auf der Grundlage der am Reaktor angebrachten Thermoelemente. Obwohl die international normierten Einsatzgrenzen mit einer maximalen Temperatur bei K-Elementen von etwa 1200°C angegeben sind, sieht das derzeit verwendete Reaktorkonzept aufgrund der schwierigen Bedingungen im Reaktor drei K-Elemente direkt in der Schüttung hängend und zwei außen am Reaktor angebrachte S-Elemente für die Temperaturmessung vor (vgl. dazu die Tabelle in [25]). Nach dem Versagen der K-Elemente muss auf Basis der zuletzt bekannten Temperaturdifferenz der beiden Elementtypen extrapoliert werden, um die gewünschte Abbruchtemperatur von etwa 1600°C im Reaktor nicht zu überschreiten.

2.3.2 Erhitzungsmikroskop

Das im Aufbau in **Abbildung 18** zu sehende Erhitzungsmikroskop erlaubt eine Aufheizung auf etwa 1620°C mit vorab einstellbaren Aufheizraten [26]. Um die gewünschte Reduktion

durch sauerstoffhaltige Raumluft nicht zu gefährden, wird der Ofenraum mit inertem Argon-Gas gespült, da eine Spülung mit CO, welche die Bedingungen im ITO besser abbilden würde, aufgrund des Standorts im offenen Labor aus Sicherheitsgründen nicht in Frage kommt. Der für die Reduktion notwendige Kohlenstoff wird der Probe beigemischt und die Mischung mithilfe eines Probenvorbereitungsapparates in eine zylindrische Form gepresst. Diese wird in der Folge auf ein Probenhalterplättchen aufgetragen und über eine Gleiteinrichtung in den Reaktor eingebracht.

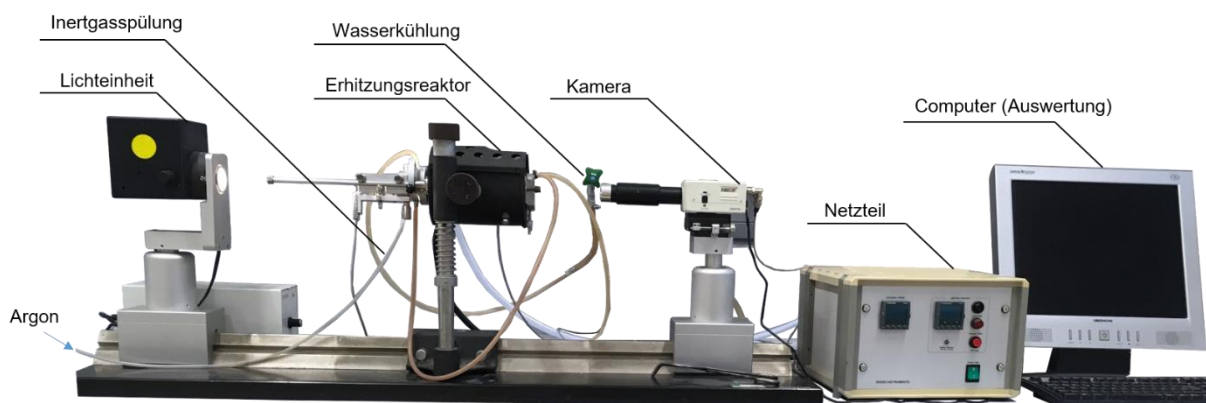


Abbildung 18: Aufbau des Erhitzungsmikroskops vom Typ Leitz EM301-M17 am TPT [27]

Die Probe wird von einer Seite beleuchtet, während auf der gegenüberliegenden Seite eine Kamera befestigt ist, welche das Schattenbild bzw. dessen Änderung über den Temperaturverlauf detektiert. Die auftretenden Verformungen als Bildsequenz und die Änderung der Querschnittsfläche bei den entsprechenden Temperaturen lassen in Verbindung mit anderen Analysemethoden Rückschlüsse auf mögliche Reaktionen zu. Des Weiteren ist die Aufheizung im Erhitzungsmikroskop eine einfache und günstige Möglichkeit, Probengemische auf ihr Verhalten bei hohen Temperaturen und unter reduzierenden Bedingungen zu untersuchen.

2.3.3 Thermogravimetrie und Differenzthermoanalyse

Die thermogravimetrische Analyse (engl. Thermogravimetric Analysis – TGA) sowie die daran gekoppelte dynamische Differenzthermoanalyse (engl. Differential Thermal Analysis – DTA) wurden am Department Werkstoffwissenschaft an der MUL in Auftrag gegeben. In der Literatur ist der kombinierte Einsatz der beiden Analysemethoden auch als „Simultane Thermische Analyse“ bekannt [28]. In diesem Abschnitt werden die grundsätzlichen Funktionsweisen und Prinzipien dieser Analysemethoden anhand der Erläuterungen von Brown in [29] erklärt.

2.3.3.1 Thermogravimetrie

Die Thermogravimetrie erlaubt es, Massenänderungen über einen Temperaturverlauf zu detektieren. Der schematische Aufbau einer solchen Anlage ist **Abbildung 19** zu entnehmen. Herzstück des Analysegeräts ist der Balance-Mechanismus, welcher zu anfangs wie bei einer Waage auf null kalibriert wird und während des Aufheizvorgangs Massenänderungen bis zu einer Abweichung von einigen wenigen Mikrogramm feststellen kann.

Das Aufheizen der Probe kann in unterschiedlichen Arrangements der Probe gegenüber dem Reaktor stattfinden. Für die benötigten Einsatztemperaturen von bis zu 1700°C werden in der Regel Öfen auf der Basis von Platin oder MoSi₂ eingesetzt. Wie in **Abbildung 19** zu sehen ist, kann die Atmosphäre im Reaktorraum auch bei der Thermogravimetrie mittels Gaspülung kontrolliert werden. Die Probenhalterung erfolgte bei den in Auftrag gegebenen Versuchen durch 90 µl Aluminiumoxid- bzw. Kohlenstoffiegel in Platinhaltern.

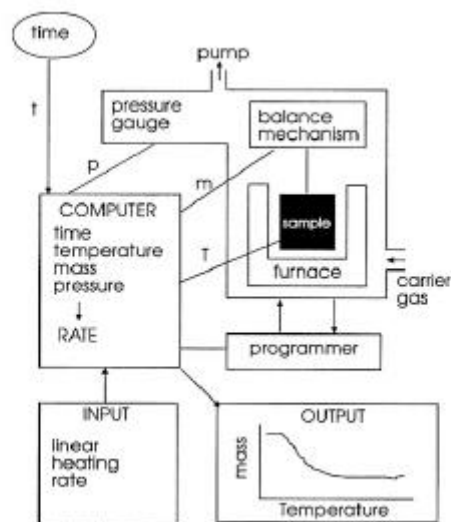


Abbildung 19: Aufbau- und Kontrollschema der Thermogravimetrischen Analyse [22]

Nach den in [25] genannten Einsatzbereichen eignen sich in vorliegendem Fall Thermoelemente vom Typ S oder B für die Temperaturüberwachung im Reaktor.

Am angeschlossenen Computer kann mittels Interface die Aufheizrate eingestellt werden und in der Folge die Massenveränderung der Probe, welche über den Balance-Mechanismus detektiert wurde, ausgelesen werden.

2.3.3.2 Differenzthermoanalyse

Die Differenzthermoanalyse wurde zeitgleich mit der oben beschriebenen TGA im selben Gerät, einem Setsys Evo 2400, durchgeführt. Dabei wird der Temperaturunterschied beim

Aufheizen zwischen der Probe und einem Referenzmaterial dokumentiert. Im „klassischen“ Schema einer DTA sind dabei Probe und Referenz im selben Block in symmetrischen Probenhaltern, mit der exakt selben Exposition zur Ofenwärme angeordnet (**Abbildung 20**). Das Auftreten endothermer Reaktionen wird detektiert, wenn die Aufheizrate bzw. die Temperatur der Probe geringere Werte aufweist als jene des Referenzmaterials. Bei exothermen Reaktionen weist die Probe beim Durchlaufen des voreingestellten Aufheizschemas höhere Temperaturen als die Referenz auf.

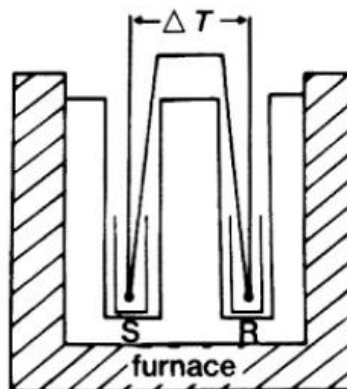


Abbildung 20: Schema der Probenanordnung im Ofen (furnace) der Differenzthermoanalyse (S...Probe; R...Referenz) [29]

Aus dem jeweiligen Temperaturunterschied kann über die Beziehung in Formel 2-4 die Enthalpieänderung Δh berechnet werden, wobei A die Fläche unter dem detektierten Peak, K den Kalibrationsfaktor des Geräts, und m die Probenmasse darstellt:

$$\Delta h = A * \frac{K}{m} \quad (2-4)$$

Der Kalibrationsfaktor K wird durch die Beobachtung der beim Schmelzen eines bekannten Metalls auftretenden Fläche unter der Kurve durch Umformen der oben genannten Gleichung mit der entsprechenden, bereits bekannten Enthalpieänderung des Metalls errechnet.

Wird während des Versuchs auch die Zeit mitgeloggt, kann aus der Enthalpie in Joule auch die aufgenommene oder abgegebene Wärmeleistung in Watt berechnet werden.

2.3.3.3 Interpretationsmöglichkeiten bei TGA und DTA

Während die Ergebnisse im Erhitzungsmikroskop weniger aussagekräftig, dafür leichter zu interpretieren sind, stellt die Interpretation der in TGA und DTA gewonnen Kurven den Betrachter vor größere Herausforderungen. Wie in Kapitel 4 nachzuvollziehen ist, sind vor allem Peaks, die auf Phasenübergänge oder Reduktionen hinweisen, von Bedeutung für

vorliegende Arbeit. Endotherme Peaks ohne Massenabnahme deuten auf eine Phasenumwandlung bzw. Schmelzen hin, Oxidationen sind oftmals durch exotherme Peaks mit Massenzunahme, und Reduktionen durch endotherme Peaks mit Massenabnahme gekennzeichnet.

3 Praktischer Teil

Um das Verhalten der beiden im Fokus stehenden Kathodenmaterialien bestmöglich zu verstehen, wurde eine Reihe von Versuchen mit den oben beschriebenen Geräten durchgeführt. Aufgrund der relativ unkomplizierten und günstigen Versuchsdurchführung wurde am Erhitzungsmikroskop das grundlegende Verhalten der Einsatzgemische bei Erhitzung beobachtet, bevor die beobachteten Flächenveränderungen anhand der simultanen thermischen Analyse näher untersucht wurden. Die Versuche in Erhitzungsmikroskop und TGA/DTA-Analyse folgten, unabhängig von der Probenzusammensetzung, immer dem gleichen, in **Tabelle 1** gezeigten Aufheizprogramm.

Tabelle 1: Heizprogramm für Erhitzungsmikroskop und TGA/DTA

Heizrate [°C/min]	Endtemperatur [°C]	Haltezeit [hh:mm]
80	1350	00:00
50	1450	00:00
10	1700	00:15

Als Vorbereitung auf den später vorgesehenen Einsatz im Induktionstiegelofen wurden als dritte Säule der Materialuntersuchung, mit den Reinmaterialien auch Versuche in der InduMelt-Anlage am TPT Leoben durchgeführt. Diese sollten den Zweck erfüllen, die Ergebnisse aus Erhitzungsmikroskop und thermischer Analyse mit dem im ITO gewonnenen Endprodukt und dessen Analyseergebnissen referenzieren zu können. Aufgrund ihres erheblich größeren organisatorischen und technischen Aufwands, sowie der detaillierten Auswertung der Reaktionsprodukte wird die Versuchsdurchführung der beiden ITO-Versuche in Kapitel 3.3 anhand zweier Versuchsprotokolle dokumentiert.

3.1 Erhitzungsmikroskop

Um die Progression des Einflusses verschiedener Mischungsanteile an NMC und NCA in der Probe darstellen zu können, wurden folgende Mischungen vorbereitet und als Probenzylinder auf Al₂O₃-Probenplättchen in den Reaktor eingebracht (**Tabelle 2**):

Tabelle 2: Übersicht über die im Erhitzungsmikroskop durchgeführten Versuche

Nr	Interner Name	Probenzusammensetzung
1	20191108_EM_NCA	100 m.-% NCA
2	20191111_EM_NMC	100 m.-% NMC
3	20191113_EM_NCA_C_Re2	90 m.-% NCA, 10 m.-% C
4	20200211_EM_15NMC_75NCA_10C_Re1	75 m.-% NCA, 15 m.-% NMC, 10 m.-% C
5	20200207_EM_45NMC_45NCA_10C	45 m.-% NCA, 45 m.-% NMC, 10 m.-% C
6	20200219_EM_75NMC_15NCA_10C_Re2	15 m.-% NCA, 75 m.-% NMC, 10 m.-% C
7	20191111_EM_NMC_C_Re1	90 m.-% NMC, 10 m.-% C

Um den Einfluss des Kohlenstoffs als Reduktionsmittel untersuchen zu können, wurde zu Beginn jeweils eine Probe mit 100 m.-% NCA bzw. NMC ohne Kohlenstoffzusatz analysiert.

Für die Versuchsdurchführung wurden beispielhaft in Versuch 3 90 m.-% NCA-Pulver mit 10 m.-% Kohlenstoffpulver gemischt und zu einem Probenzylinder gepresst. Um geeignete Anhaltspunkte für die veränderten Reaktionen und Temperaturverläufe zu erlangen, wurden neben den Reinmaterialien mit bzw. ohne 10 m.-% C-Zusatz auch Abstufungen mit dem Massenverhältnis NCA zu NMC von 75/15, 45/45, und 15/75 untersucht, denen ebenfalls 10 m.-% Kohlenstoff beigemischt wurde. Um verlässliche Daten zu produzieren, wurden alle Versuche mehrmals wiederholt und miteinander verglichen.

Anhand der Software des Erhitzungsmikroskops wurde während des Aufheizvorgangs die Veränderung der Querschnittsfläche des Probenzylinders in Prozent mitgeloggt und sowohl als Bildsequenz als auch als Wertetabelle aufgezeichnet. Aus diesen Aufzeichnungen konnten danach unter anderen die in **Tabelle 2** ebenfalls ersichtlichen Kenngrößen einer jeden Probe, wie Temperatur und Maximalwert der Fläche, Erweichungstemperatur, und die Größe der Querschnittsfläche am Ende des Aufheizprogramms bestimmt werden. **Abbildung 21** zeigt beispielhaft eine Erhitzungsmikroskop-Bildsequenz und das Diagramm in **Abbildung 22** die mitgeloggte Flächenveränderung für den genannten Versuch 1.

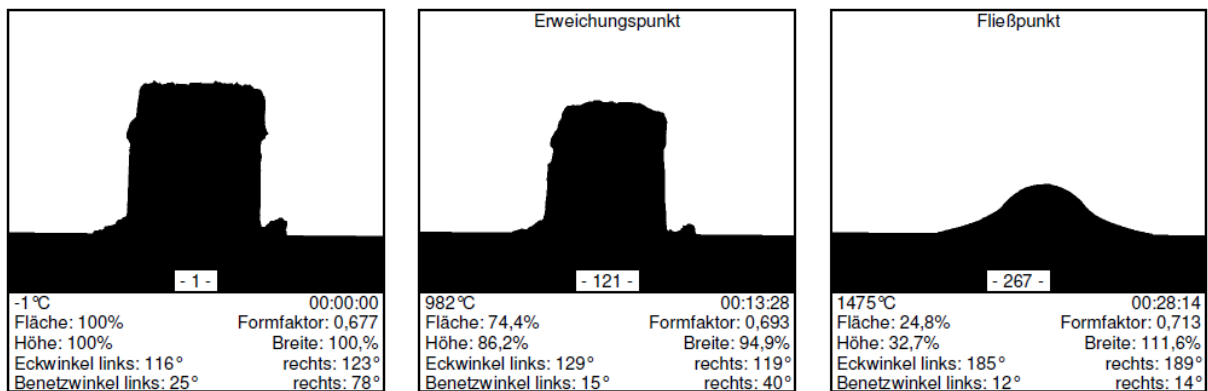


Abbildung 21: Auszug aus der Bildsequenz des Versuchs NCA_C_Re2 im Erhitzungsmikroskop

Um möglichst jede Veränderung an der Querschnittsfläche mit einem Bild in der Bildsequenz verbinden zu können, wurde die Software zu Beginn jeder Versuchsdurchführung derart programmiert, dass bei jeder Flächenänderung und jeder Temperaturänderung auch ein Bild aufgenommen wurde. Die Aufnahmen starteten bei 100°C, wobei die Bedingungen für eine automatische Aufnahme 10% Flächenänderung, 10% Formfaktoränderung bzw. 10% Eckwinkeländerung darstellten. Unabhängig davon wurde nach längstens zehn Sekunden ebenfalls eine Aufnahme durchgeführt.

Durch Vergleich der Bildsequenz- mit den Diagrammdateien lassen sich Rückschlüsse auf die Vergleichbarkeit der Daten mit anderen Versuchen ziehen.

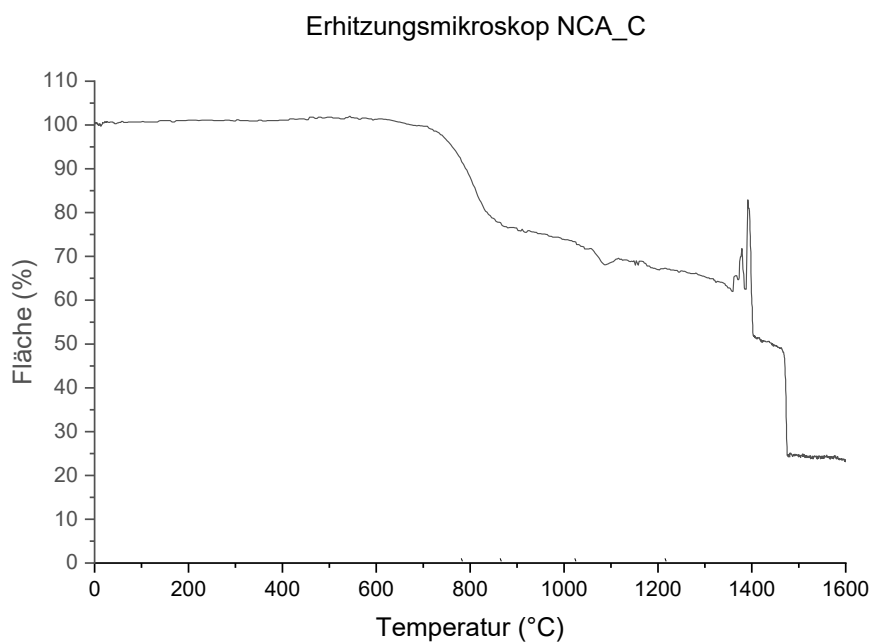


Abbildung 22: Beispieldiagramm des Flächenverlaufs des Versuchs NCA_C_Re2 im Erhitzungsmikroskop

So ist in **Abbildung 22** beispielsweise der Flächenanstieg zwischen 1350 und 1400°C auffällig. Bei Betrachtung der relevanten Bilder in diesem Temperaturbereich, lässt sich diese Auffälligkeit, welche ansonsten bei keinem Versuch mit NCA in irgendeiner Form aufgetreten ist, durch eine mögliche Oberflächenreaktion des Einsatzmaterials erklären (**Abbildung 23**).

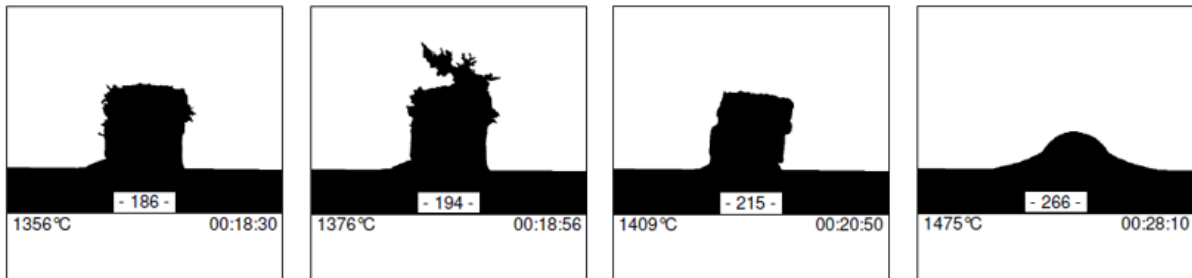


Abbildung 23: Bildsequenz zur Erklärung unerwarteter Flächenanstiege bei Versuchen im Erhitzungsmikroskop

Auch in Vergleichen mit anderen Versuchen, wie sie in Kapitel 4 angestellt werden, zeigt sich, dass eine direkte Interpolation des Graphen zwischen 1350 und 1400°C plausibel ist.

3.2 Thermogravimetrie und Differenzthermoanalyse

Um eine zulässige Vergleichbarkeit der Ergebnisse der simultanen thermischen Analyse zu ermöglichen, folgte das Aufheizprogramm den im Erhitzungsmikroskop verwendeten Einstellungen. In einer ersten Versuchsreihe wurde für die Probenhalterung, wie im Erhitzungsmikroskop, Tiegelmateriale aus Al_2O_3 verwendet. Da es bei der Durchführung der Versuche jedoch zu einer unerwartet starken Reaktion des Kobalts im Kathodenmaterial mit dem Aluminiumoxid kam, sind die in der DTA bei der ersten Versuchsreihe festgestellten Wärmeströme besonders kritisch zu betrachten. Um diesen Missstand zu beheben, wurden in einer zweiten Versuchsreihe die Versuche mit Tiegeln aus Graphit wiederholt, sodass sich, neben den bereits in der ersten Reihe gut auswertbaren Thermogravimetrie-Ergebnissen, auch die Ergebnisse der DTA auf die relevanten Reaktionen des Probenmaterials beschränken. Graphit hat gegenüber Aluminiumoxid in vorliegender Anwendung den Vorteil – wenn es überhaupt an einer Reaktion teilnimmt – neben dem bereits zugemischten Kohlenstoff als zusätzliches Reduktionsmittel zu dienen und damit höchstwahrscheinlich keine andere Reaktion auszulösen, als jene der bereits im Fokus stehenden Reduktion der Kathodenmetalloxide. Um sicher zu stellen, dass auch nach manueller Durchmischung des

Kathodenmaterials mit dem Kohlenstoff genug Reduktionsmaterial vorhanden ist, wurden anstatt der stöchiometrisch notwendigen etwa 20 m.-% Kohlenstoff, 25 m.-% zugegeben.

Abbildung 24 zeigt wiederum beispielhaft das Ergebnis der simultanen thermischen Analyse, bestehend aus einer Thermogravimetrie- und einer Differenzthermoanalyse, für den Versuch mit NCA mit Kohlenstoffzusatz in einem Graphittiegel.

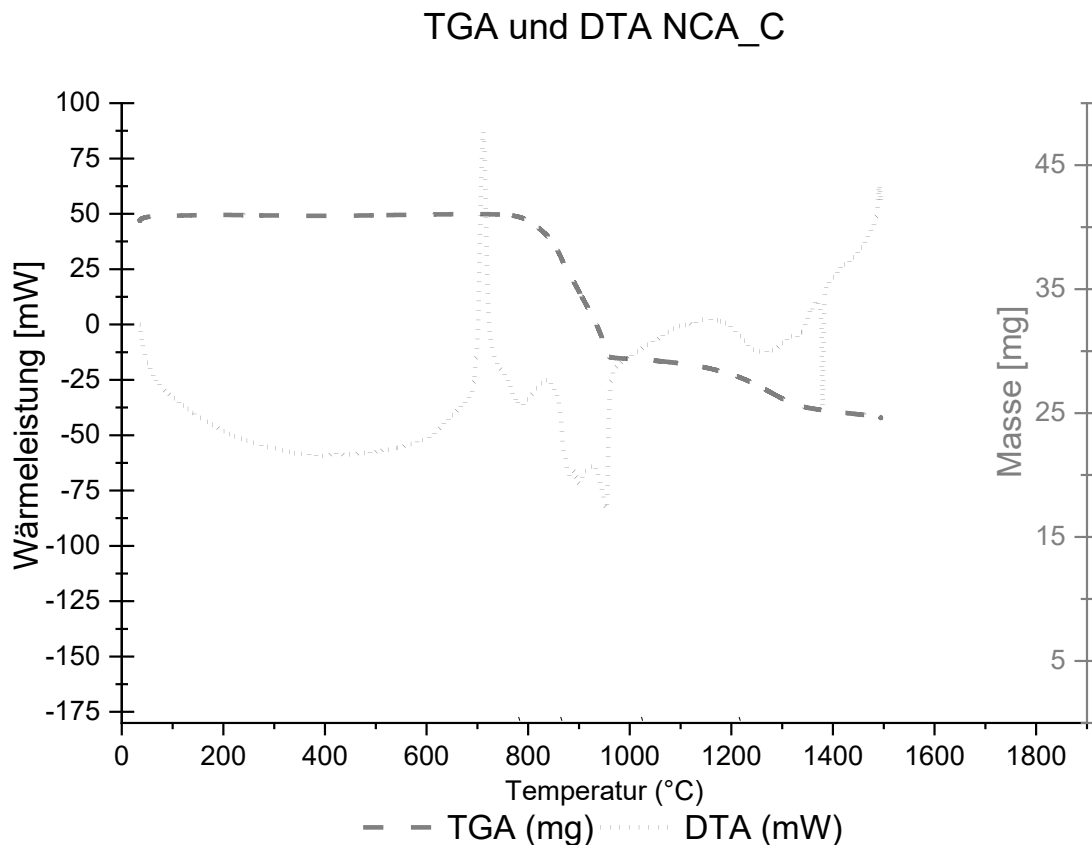


Abbildung 24: Beispieldiagramm des Versuchs NCA_C in der simultanen thermischen Analyse

Wie in obenstehender Abbildung gut ersichtlich ist, lassen sich aus den in der TGA/DTA-Analyse gewonnenen Graphen sehr gut Intensität und Geschwindigkeit von Massen- und Wärmestromveränderungen für eine eingehende Interpretation, wie sie in Kapitel 4 durchgeführt wird, ablesen.

3.3 Induktionstiegelofen

Wie bereits erwähnt, beschränkte sich der Fokus bei den Versuchen im Induktionstiegelofen im Rahmen dieser Arbeit auf die beiden Reinstoffe mit jeweils zehn Massenprozent

Kohlenstoffzusatz. In ITO-Versuch 1 kamen 90 m.-% NCA mit 10 m.-% Kohlenstoff zum Einsatz, in ITO-Versuch 2 war es NMC-111 mit ebenfalls 10 m.-% Kohlenstoff. Weitere Basisdaten zu den beiden Versuchen sind **Tabelle 3** zu entnehmen.

Tabelle 3: Basisdaten der ITO-Versuche

ITO-Versuch Nr.	1	2
Probenzusammensetzung	90 m.-% NCA, 10 m.-% C	10 m.-% NMC-111, 10 m.-% C
Datum d. Durchführung	03.12.2019	15.01.2020
Uhrzeit Beginn	ca. 07:15	ca. 07:20
Uhrzeit Ende	ca. 16:30	ca. 16:00
Einwaage Aktivmaterial	468 g	500 g

Nach jedem der beiden Versuche wurde eine gründliche Probenahme, sowohl an den exponierten Bereichen des ITO als auch an den im Keramikring zur Reaktion gebrachten Fraktionen durchgeführt. Die unten angeführten Proben wurden im Anschluss zur Analyse an den Lehrstuhl für Abfallverwertungstechnik und Abfallwirtschaft (AVAW) der Montanuniversität Leoben übergeben.

- Metallfraktion: metallische Feststoffe, die sich im Versuchsaufbau hauptsächlich am Boden des Keramikreaktors angesammelt haben und einen metallischen Glanz sowie, neben dem Magnetismus, eine für Metalle typische Dichte aufweisen.
- Rückstände an der Kupferspule: Rückstände am Kupferring, welche durch das Austreten von heißen Gasen oder Partikeln aus dem Reaktor entstanden.
- Isoliermatte: Zum einen, Teile der im Versuchsaufbau als Deckel verwendeten Isolierungsmatte, die gegen Ende des Aufheizprogramms teilweise schmolz und deren Reste im Keramiktiegel wiedergefunden wurden – zum anderen, auch Teile der noch intakten Isoliermatte, in welcher durch die Reaktion freigesetzte Gase und Partikel hängen blieben.
- Schlacke: Jene Feststoff-Partikel, die beim Abbau des Versuchs im Keramikreaktor bis zur Grenze Schlacke-Mörtel angetroffen wurden, jedoch keinen metallischen Glanz und eine geringere Dichte als die Metallfraktion aufweisen und nicht magnetisch sind.
- Boden: Eine Mischphase zwischen Schlacke und Feuerfestmörtel, bei der keine eindeutige Zuordnung bei der Probenahme möglich war

Im Falle der Analyse von Versuch 2, NMC mit 10 m.-% Kohlenstoff, wurde auch eine Probe der Anbackungen an der Innenseite des Keramikrings zur Analyse gebracht. In Kapitel 4 stehen nachstehende Analyseergebnisse zur Diskussion, wobei zwischen den genannten Orten der Probenahme unterschieden und versucht wird, eine möglichst geschlossene Massenbilanz zu erstellen. Die unten angeführten Ergebnisse werden zu diesem Zweck übersichtlich aufbereitet und, wo für die Auswertung relevant, in Prozent der Trockensubstanz der Ausgangsmasse erneut angeführt.

3.3.1 Versuchsprotokoll ITO-Versuch 1

In ITO-Versuch 1 vom 03.12.2019 wurde Kathodenmaterial vom Typ NCA mit 10 m.-% Kohlenstoff zum Einsatz im Induktionstiegelofen gebracht. Die Daten der Einwaage bei der Erstellung des Probenaufbaus können **Tabelle 4** entnommen werden.

Tabelle 4: Einwaageprotokoll ITO-Versuch 1

Versuch	20191203_IM_NCA_C_1600	
Graphitwürfel	1727,9	g
Pulver (NCA + 10m.-% C)	519,4	g
Reaktor gesamt	8444,4	g
Aufbau inkl. Isolierung	9388,7	g

Die Differenz zwischen der Summe aus dem Pulver und den damit abwechselnd zugegebenen Graphitwürfeln, und dem Gesamtgewicht des Reaktors, ergibt sich aus dem Gewicht des Keramikrings und des Betonbodens, auf dem dieser mit Feuerfestmörtel befestigt wird. Die Isolierung besteht aus zwei verschiedenen Isoliermatten mit verschiedenen hohen Schmelzpunkten. Isoliermatten werden an der Außenwand des Keramikrings, über dem Betonboden, und in doppelter Ausführung als Deckel für den Keramikring befestigt, wodurch sich zu guter Letzt das Gesamtgewicht des Aufbaus bestimmt.

Die Temperaturverläufe an der Keramik-Außenwand und in der Schüttung wurden im 10-Minuten-Rhythmus mitgeloggt. Anhand dieser Aufzeichnungen wurde der Leistungseintrag durch die Spule an die Graphitschüttung manuell kontrolliert. **Abbildung 25** stellt den Verlauf der Temperaturen und der eingestellten Leistung am Induktionstiegelofen dar. Dabei ist auch zu erkennen, dass eine Leistungserhöhung immer einem Abflachen der Temperatur in der Schüttung folgt, da dies ein Indiz für das Angleichen der Wärmeströme der beiden Systeme ist.

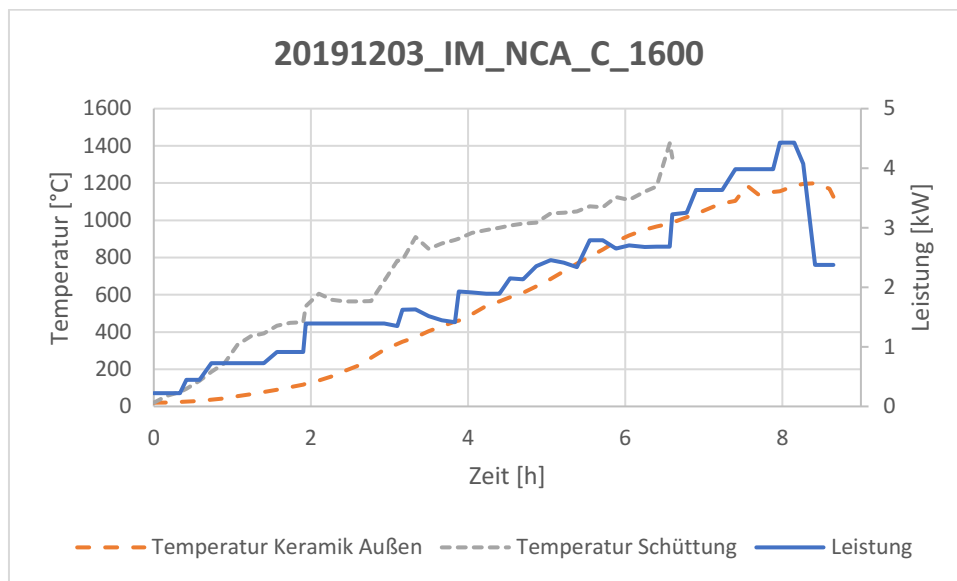


Abbildung 25: Aufheizkurve ITO-Versuch 1

Aufgrund der hohen Temperaturen in der Schüttung und der damit einhergehenden Zerstörung der eingesetzten K-Elemente ist die Temperaturerfassung in der Schüttung bei ca. 1400°C abgebrochen (graue, gestrichelte Linie). Das Erreichen der erwünschten Maximaltemperatur in der Schüttung von 1600°C wird in der Folge durch Extrapolieren der Temperaturdifferenz zwischen Schüttungstemperatur und Keramikring-Temperatur festgestellt.

Bei Abbau und Abwaage der Versuchsanordnung nach Beendigung des Versuchs konnten folgende, in **Tabelle 5** dargestellten Massen notiert werden.

Tabelle 5: Abwaage am Versuchsende von ITO-Versuch 1

Versuch	20191203_IM_NCA_C_1600	
Aufbau inkl. Isolierung	8903,5	g
Reaktor gesamt	8015,9	g
Graphitwürfel	1605,8	g
Metallfraktion	267,3	g
Schlacke	21,6	g
Pulver	15,6	g

Wie in der Einleitung zu Kapitel 3.3. erwähnt, wurden Proben der nach der Versuchsdurchführung vorgefundenen Fraktionen an den Lehrstuhl AVAW gebracht. Die Ergebnisse dieser Analysen sind **Tabelle 6** bis **Tabelle 10** zu entnehmen.

Tabelle 6: Analyse 20191203_IM_NCA_C_Metall

Parameter	Kurzbezeichnung	Messwert	Einheit
Lithium (im Feststoff)	Li	13100	mg/kg TS
Nickel (im Feststoff)	Ni	747000	mg/kg TS
Kobalt (im Feststoff)	Co	78000	mg/kg TS
Aluminium (im Feststoff)	Al	37000	mg/kg TS

Da metallische Fraktionen sowohl in einer leichteren Mischung mit Teilen von Schlacke als auch in einer dichten metallischen Legierung vorkamen, wurde die Probenahme auf zwei metallische Fraktionen aufgeteilt. „Metall 2“ beinhaltet die dichte, schwerere Metalllegierung, „Metall“ ist eine Probenahme aus einer leichteren Metallfraktion in einer Mischung mit Schlacke (vgl. **Abbildung 26a &b**).

Tabelle 7: Analyse 20191203_IM_NCA_C_Metall 2

Parameter	Kurzbezeichnung	Messwert	Einheit
Lithium (im Feststoff)	Li	540	mg/kg TS
Nickel (im Feststoff)	Ni	922000	mg/kg TS
Kobalt (im Feststoff)	Co	98900	mg/kg TS

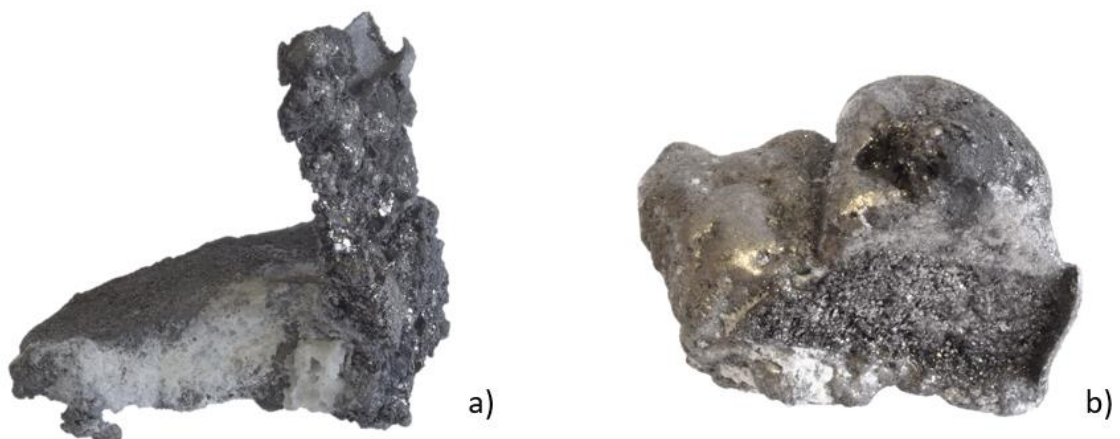


Abbildung 26a &b: Proben „Metall“ (a) und „Metall 2“ (b) ITO-Versuch 1

Während des Versuchs entstand durch die hohen Temperaturen ein Loch in der Isolierung, durch das bei der Reduktion entstandene Gase entwichen. Die dabei an der Spule

entstandenen Ablagerungen wurden abgekratzt und daraus eine Probe entnommen, deren Ergebnisse in **Tabelle 8** dokumentiert sind.

Tabelle 8: Analyse 20191203_IM_NCA_C_Ring

Parameter	Kurzbezeichnung	Messwert	Einheit
Lithium (im Feststoff)	Li	105000	mg/kg TS
Aluminium (im Feststoff)	Al	67700	mg/kg TS

Ähnlich wie bei den oben erwähnten Metallproben, verhält es sich auch mit den Probenahmen mit der Bezeichnung „Schlacke“. Die in **Tabelle 9** gezeigten Messergebnisse beziehen sich auf die Fraktion, welche im oberen Bereich der am Reaktorboden gesammelten Schlacke entnommen wurde.

Tabelle 9: Analyse 20191203_IM_NCA_C_Schlacke

Parameter	Kurzbezeichnung	Messwert	Einheit
Lithium (im Feststoff)	Li	102000	mg/kg TS
Nickel (im Feststoff)	Ni	12800	mg/kg TS
Aluminium (im Feststoff)	Al	60900	mg/kg TS

„Schlacke 2“ in untenstehender **Tabelle 10** wurde aus der Bodenschicht des Reaktors entnommen (vgl. **Abbildung 27a & b**). Dabei ist zu sehen, dass die im oberen Bereich gesammelte Fraktion aufgrund des vermehrten Kontakts mit Kohlenstoff schwarz gefärbt ist, während jene aus dem unteren Bereich gelblich-weiß erscheint.

Tabelle 10: Analyse 20191203_IM_NCA_C_Schlacke 2

Parameter	Kurzbezeichnung	Messwert	Einheit
Aluminium (im Feststoff)	Al	74500	mg/kg TS
Lithium (im Feststoff)	Li	98500	mg/kg TS
Nickel (im Feststoff)	Ni	13100	mg/kg TS

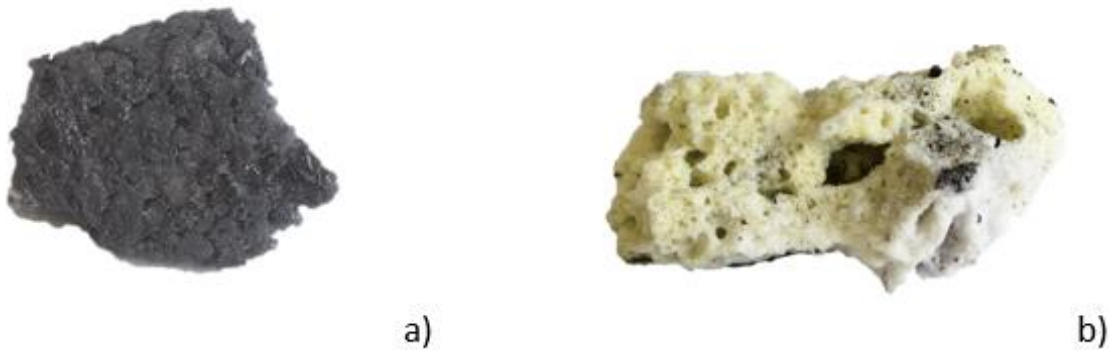


Abbildung 27a & b: Proben "Schlacke" (a) und "Schlacke 2" (b) ITO-Versuch 1

3.3.2 Versuchsprotokoll ITO-Versuch 2

In ITO-Versuch 2 vom 15.01.2020 wurde Kathodenmaterial vom für die Zukunft möglicherweise interessanteren Typ NMC-111 mit 10 m.-% Kohlenstoff zum Einsatz im Induktionstiegelofen gebracht. Die Daten der Einwaage bei der Erstellung des Probenaufbaus können **Tabelle 11** entnommen werden.

Tabelle 11: Einwaageprotokoll ITO-Versuch 2

Versuch	20200115_IM_NMC_C_1600	
Graphitwürfel	1484,3	g
Pulver (NMC + 10m.-% C)	552,3	g
Reaktor gesamt	8461,3	g
Aufbau inkl. Isolierung	9292,1	g

Auch der übrige Teil des hier vorliegenden Versuchsprotokolls von ITO-Versuch 2 ist in weiten Teilen identisch mit jenem von Versuch 1 in 3.3.1, weshalb auf eine Wiederholung der grundsätzlichen Beschreibung der angeführten Tabellen und Abbildungen verzichtet wird. Aufgrund der differierenden Zusammensetzung der Kathodenmaterialien wurde jedoch teilweise auf andere Inhaltsstoffe getestet. Auf geänderte Probenahmebedingungen und spezifische Probenbeschaffenheiten wird gesondert hingewiesen.

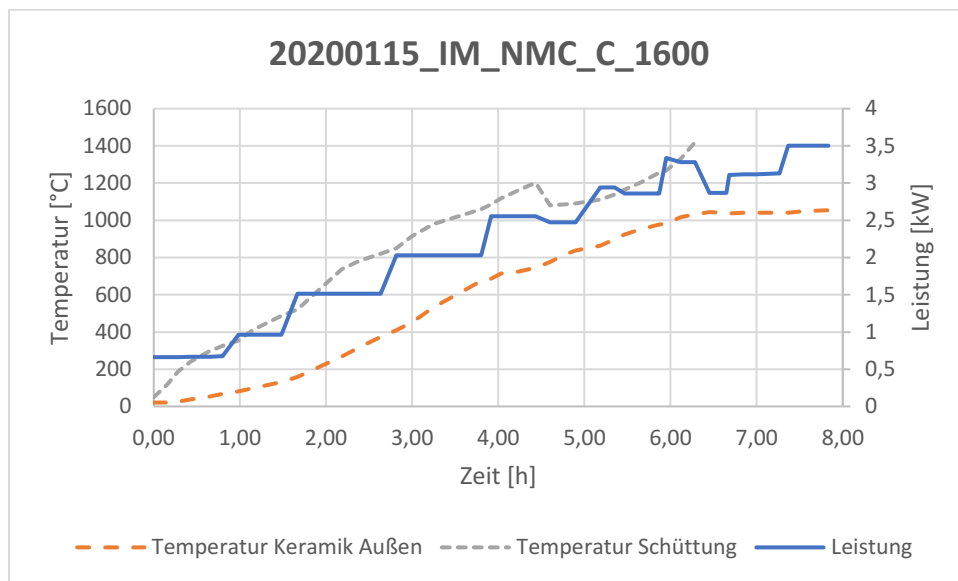


Abbildung 28: Aufheizkurve ITO-Versuch 2

Weil in ITO-Versuch 1 eine der beiden als Deckel fungierenden Isoliermatten mit einem Schmelzpunkt von etwa 1700°C vollkommen schmolz, liegt die in **Abbildung 28** abzulesende Maximaltemperatur der Keramik nur bei etwas über 1000°C anstatt der im ersten Versuch vorgelegenen 1200°C. Da trotz der Bemühungen, das Schmelzen zu verhindern, erneut eine Isoliermatte teilweise schmolz, ist eine Anpassung der Temperaturüberwachung in kommenden Versuchen dringend angedacht, um die Erstellung der Massenbilanz nicht zusätzlich zu erschweren.

Tabelle 12: Abwaage am Versuchsende von ITO-Versuch 2

Versuch	20200115_IM_NMC_C_1600	
Aufbau inkl. Isolierung	8792,4	g
Reaktor gesamt	7929,2	g
Graphitwürfel	1314,0	g
Metallfraktion	244,2	g
Schlacke	39,7	g
Pulver	11,6	g

Tabelle 13: Analyse 20200115_IM_NMC_C_Metall

Parameter	Kurzbezeichnung	Messwert	Einheit
Lithium (im Feststoff)	Li	850	mg/kg TS
Nickel (im Feststoff)	Ni	384000	mg/kg TS
Kobalt (im Feststoff)	Co	361000	mg/kg TS
Aluminium (im Feststoff)	Al	100	mg/kg TS
Mangan (im Feststoff)	Mn	281000	mg/kg TS

Die bei der Reduktion im Induktionstiegelofen entstandene Metallfraktion ähnelt optisch jener von ITO-Versuch 1 aus dem Kathodenmaterial NCA (vgl. dazu **Abbildung 26** und **Abbildung 29**). Besonders interessant für den angedachten Einsatz des Verfahrens als Recyclingmethode ist die Ausbildung der großen Metallansammlung in **Abbildung 29**.



Abbildung 29: Probe "Metall" ITO-Versuch 2 – Größenvergleich mit einer 50-Cent-Münze

Tabelle 14: Analyse 20200115_IM_NMC_C_Ring

Parameter	Kurzbezeichnung	Messwert	Einheit
Lithium (im Feststoff)	Li	135000	mg/kg TS
Nickel (im Feststoff)	Ni	860	mg/kg TS
Kobalt (im Feststoff)	Co	1130	mg/kg TS
Aluminium (im Feststoff)	Al	2780	mg/kg TS
Mangan (im Feststoff)	Mn	170000	mg/kg TS
Kupfer (im Feststoff)	Cu	1920	mg/kg TS
Chrom, ges.(im Festst.)	Cr	4250	mg/kg TS

Tabelle 15: Analyse 20200115_IM_NMC_C_Schlacke

Parameter	Kurzbezeichnung	Messwert	Einheit
Lithium (im Feststoff)	Li	82200	mg/kg TS
Nickel (im Feststoff)	Ni	1280	mg/kg TS
Kobalt (im Feststoff)	Co	1470	mg/kg TS
Aluminium (im Feststoff)	Al	60800	mg/kg TS
Mangan (im Feststoff)	Mn	30600	mg/kg TS

Die Grenze zwischen Feuerfestmörtel und Schlackenfraktion war bei der Demontage des Versuchsaufbaus schwieriger zu erkennen als bei Vorgängerversuchen. Neben der eindeutig identifizierbaren Schlacke wurde deshalb auch eine Mischphase aus Schlacke und Feuerfestmörtel tituiert, deren Gewicht 440 g betrug. Die Ergebnisse der Analysen dieser mit „Boden“ betitelten Fraktion sind **Tabelle 16** und **Tabelle 17** zu entnehmen. „Boden 2“ beinhaltet dabei die Ergebnisse jener Probe, welche aus dem unteren, stärker mit Mörtel vermischten Teil des Reaktors stammt.

Tabelle 16: Analyse 20200115_IM_NMC_C_Boden

Parameter	Kurzbezeichnung	Messwert	Einheit
Lithium (im Feststoff)	Li	86000	mg/kg TS
Nickel (im Feststoff)	Ni	3360	mg/kg TS
Kobalt (im Feststoff)	Co	3060	mg/kg TS
Aluminium (im Feststoff)	Al	55600	mg/kg TS
Mangan (im Feststoff)	Mn	86500	mg/kg TS

Tabelle 17: ICP-MS-Analyse 20200115_IM_NMC_C_Boden 2

Parameter	Kurzbezeichnung	Messwert	Einheit
Lithium	Li	90500	mg/kg TS
Nickel	Ni	7010	mg/kg TS
Kobalt	Co	7390	mg/kg TS
Aluminium	Al	62200	mg/kg TS
Mangan	Mn	68200	mg/kg TS
Calcium	Ca	7620	mg/kg TS
Eisen	Fe	21500	mg/kg TS

In diesem Versuch bildeten sich auch Anbackungen an der Innenseite des Keramikrings. Die Ergebnisse der daraus gesammelten Stichprobe sind **Tabelle 18** zu entnehmen. **Abbildung 30** stellt den Unterschied zwischen „Schlacke“ und „Boden“ bildlich dar. Während die reine Schlacke deutliche Poren und eine graue Farbe aufweist, ist an der „Boden“-Probe eine scharfe Trennung zwischen rötlich-brauner Schlacke und weißem Feuerfestmörtel zu erkennen.

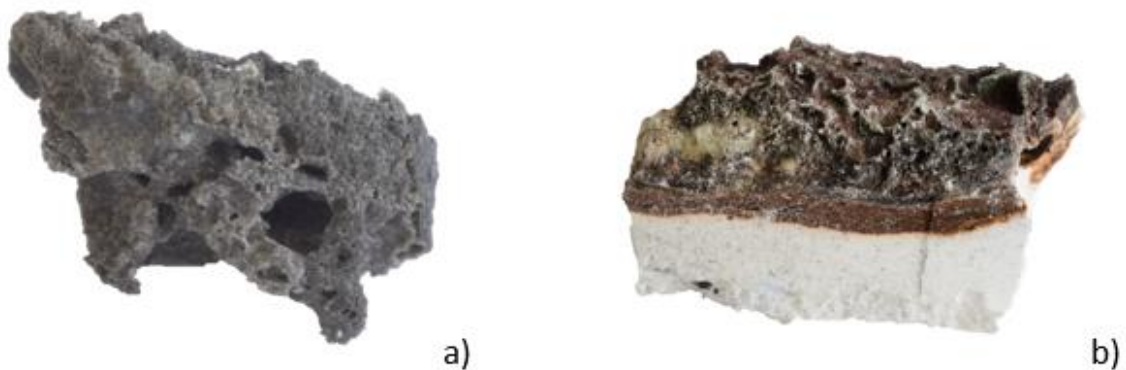


Abbildung 30 a & b: Vergleich der Proben "Schlacke" (a) und "Boden" (b)

Tabelle 18: Analyse 20200115_IM_NMC_C_Anbackung

Parameter	Kurzbezeichnung	Messwert	Einheit
Lithium (im Feststoff)	Li	50100	mg/kg TS
Nickel (im Feststoff)	Ni	380	mg/kg TS
Kobalt (im Feststoff)	Co	300	mg/kg TS
Aluminium (im Feststoff)	Al	105000	mg/kg TS
Mangan (im Feststoff)	Mn	24600	mg/kg TS

Aufgrund der gasförmigen Freisetzung des Lithiums nach der Reduktion aus seiner oxidischen Form bot es sich auch an, die als Deckel verwendete Matte auf Rückstände zu untersuchen und so die erfolgreiche Reduktion des Metalls qualitativ zu belegen. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in **Tabelle 19** aufgelistet. Eine ausführliche Erklärung des vermuteten Verhaltens des im Kathodenmaterial befindlichen Lithiums bei der Reduktion findet sich in Kapitel 4.

Tabelle 19: Analyse 20200115_IM_NMC_C_Matte

Parameter	Kurzbezeichnung	Messwert	Einheit
Lithium (im Feststoff)	Li	22100	mg/kg TS
Nickel (im Feststoff)	Ni	350	mg/kg TS
Kobalt (im Feststoff)	Co	280	mg/kg TS
Mangan (im Feststoff)	Mn	16700	mg/kg TS

Nachdem die Vorgehensweise der Versuchsdurchführung nun erläutert wurde und deren Ergebnisse vorliegen, kann im folgenden Kapitel die Aufmerksamkeit auf die Auswertung und Interpretation derselben gerichtet werden.

4 Ergebnisse und Diskussion

Die Auswertung und Diskussion der oben präsentierten Ergebnisse werden im Folgenden in zwei Bereiche aufgeteilt. Zunächst wird das Verhalten der beiden Reinmaterialien diskutiert. Dabei sollen signifikante Temperaturbereiche identifiziert, und mögliche Reaktionen in diesen Bereichen behandelt werden. In einem zweiten Schritt werden die angefertigten Mischungen hinzugezogen, um gegenseitige Wechselwirkungen zu beleuchten und gegebenenfalls einen Trend im Reaktionsverhalten als Funktion der Zusammensetzung ableiten zu können. **Tabelle 20** gibt einen Überblick über einige Kennwerte der untersuchten Probenzusammensetzungen, welche nachfolgend diskutiert werden. Die Erweichungstemperatur wurde bei Vorliegen einer deutlich sichtbaren Verbreiterung der Zylinderbasis notiert. Das Kriterium für die Bestimmung der Fließtemperatur bildete jener Punkt, ab dem die Probe so weit zerflossen war, sodass die Ursprungsform eines Zylinders auch an den oberen beiden Ecken nicht mehr erkennbar war. Wie am Fuße untenstehender Tabelle angemerkt, erreichte lediglich eine Probe, NMC ohne Kohlenstoffzusatz, kein Zerfließen. Aus der simultanen thermischen Analyse sind, wo vorhanden, die maximale Massenabnahme in Prozent der Ausgangsmasse, sowie die höchste gemessene positive bzw. negative Wärmeleistung in mW dokumentiert. Die gemessenen Querschnittsflächen am Ende der Versuche bei 1600°C sind ebenfalls dokumentiert. Um sicher zu stellen, dass die stöchiometrisch notwendige Menge Kohlenstoff im Einsatzmaterial vorhanden ist und damit Schäden am Probenhalter des Analysegeräts hintanzuhalten, wurden in der zweiten Versuchsreihe in der simultanen thermischen Analyse 25 m.-% Kohlenstoff anstatt der 10 m.-% der ersten Versuchsreihe bzw. der EM-Versuche beigemischt. Ein Vergleich- und Verwendbarkeit der so gewonnenen Daten tut diese Veränderung jedoch keinen Abbruch, da

die für vorliegende Arbeit wichtigen Temperaturbereiche und Flächenentwicklungen als Trend auch mit 10 m.-% Kohlenstoff detektierbar sind.

Tabelle 20: Auszug der Ergebnisse

NCA/NMC/C [m.-%]	Erweich.- temperatur [°C]	Fließ- temperatur [°C]	Fläche Ende [%]	Max. Massen- abnahme [%]	Max. pos. Peak Q [mW]	Max. neg. Peak Q [mW]
100/0/0	1132	1390	44,7	6,8	k.A.	k.A.
0/100/0	1318	n.z. ¹	52,8	2,4	k.A.	k.A.
90/0/10	1400	1480	25,0	57,4*	86,9*	-83,7*
75/15/10	1320	1477	25,0	k.A.	k.A.	k.A.
45/45/10	1296	1483	33,0	k.A.	k.A.	k.A.
15/75/10	1240	1482	16,0	k.A.	k.A.	k.A.
0/90/10	1301	1490	19,0	50,4*	118,8*	-169,4*

*... Versuch mit 75 m.-% Reinstoff und 25 m.-% Kohlenstoff in einem Graphittiegel durchgeführt

n.z.: Nicht zutreffend, da NMC kein Zerfließen erreichte

k.A.: Keine Angabe möglich, da keine gültigen Versuche in der simultanen thermischen Analyse durchgeführt

4.1 Auswertung der Versuche mit Reinmaterialien mit und ohne Kohlenstoffzusatz

Aufgrund ihrer hohen Reinheitsgrade bringen die untersuchten Kathodenmaterialien optimale Voraussetzungen für das Studium ihrer Eigenschaften bei Erhitzung mit, da Begleitreaktionen durch Störstoffe ausgeschlossen werden können. Im Folgenden werden die beiden Reinstoffe, NCA bzw. NMC getrennt voneinander diskutiert. Dazu werden zunächst die Graphen der Ergebnisse aus den Versuchen mit Erhitzungsmikroskop, Thermogravimetrie, und Differenzthermoanalyse für die beiden Fälle mit bzw. ohne zugemischtem Kohlenstoff als Reduktionsmittel übereinandergelegt. Durch den Vergleich der Graphen können Rückschlüsse auf physikalische Vorgänge und chemische Reaktionen während des Aufheizvorgangs geschlossen werden. Aufgrund der in Kapitel 3.2 beschriebenen Probleme mit den in der ersten Versuchsreihe verwendeten Al₂O₃-Tiegelchen und der daraus resultierenden Verwendung von Graphittiegeln in der zweiten Versuchsreihe, existieren von den Versuchen mit den Reinmaterialien ohne Kohlenstoffzusatz nur TGA-Ergebnisse. Diese sollten bei Bedarf wiederholt werden, um deren Relevanz und Aussagekraft zu erhöhen.

Aufgrund der durch die C-Tiegelchen bedingten Kohlenstoffanwesenheit in der zweiten Versuchsreihe war eine erneute Untersuchung nicht möglich bzw. nicht sinnvoll. In einem zweiten Teil werden die Ergebnisse aus den Analysen der ITO-Versuche untersucht. Abschließend sollen die beiden Teile für die untersuchten Materialien zu einem kohärenten Bild zusammengefügt werden.

4.1.1 Versuche mit NCA

Zunächst soll das Verhalten von NCA analysiert werden. Wie erwähnt, genießt NCA aufgrund seiner Verbreitung in Tesla-Automobilen im derzeitigen und kurz- und mittelfristig zu erwartenden Abfallstrom aus LIBs eine Führungsposition, derer es erst nach und nach durch andere Materialien beraubt werden wird. Vor allem im Hinblick auf eine zukünftige Markteinführung des Recyclingverfahrens, ist die Untersuchung dieses Kathodenmaterials daher von besonderer Bedeutung, da eine Indienstellung sehr gut in die Zeit größer werdender NCA-Abfallströme fallen könnte.

4.1.1.1 Versuche mit reinem Kathodenmaterial NCA

Um das Verhalten des Kathodenmaterials NCA bei Erwärmung studieren zu können, sind in untenstehender **Abbildung 31** die Ergebnisse der Versuche in Erhitzungsmikroskop und Thermogravimetrie übereinandergelegt dargestellt. Bei Betrachtung des Diagramms, können zwei Temperaturbereiche identifiziert werden, in denen sich der Verlauf eines oder beider Graphen stark verändert. Diese Bereiche sind mit den römischen Ziffern I. bzw. II. bezeichnet und im Diagramm eingezeichnet. Die beiden Temperaturbereiche werden im Folgenden herausgegriffen und genauer analysiert.

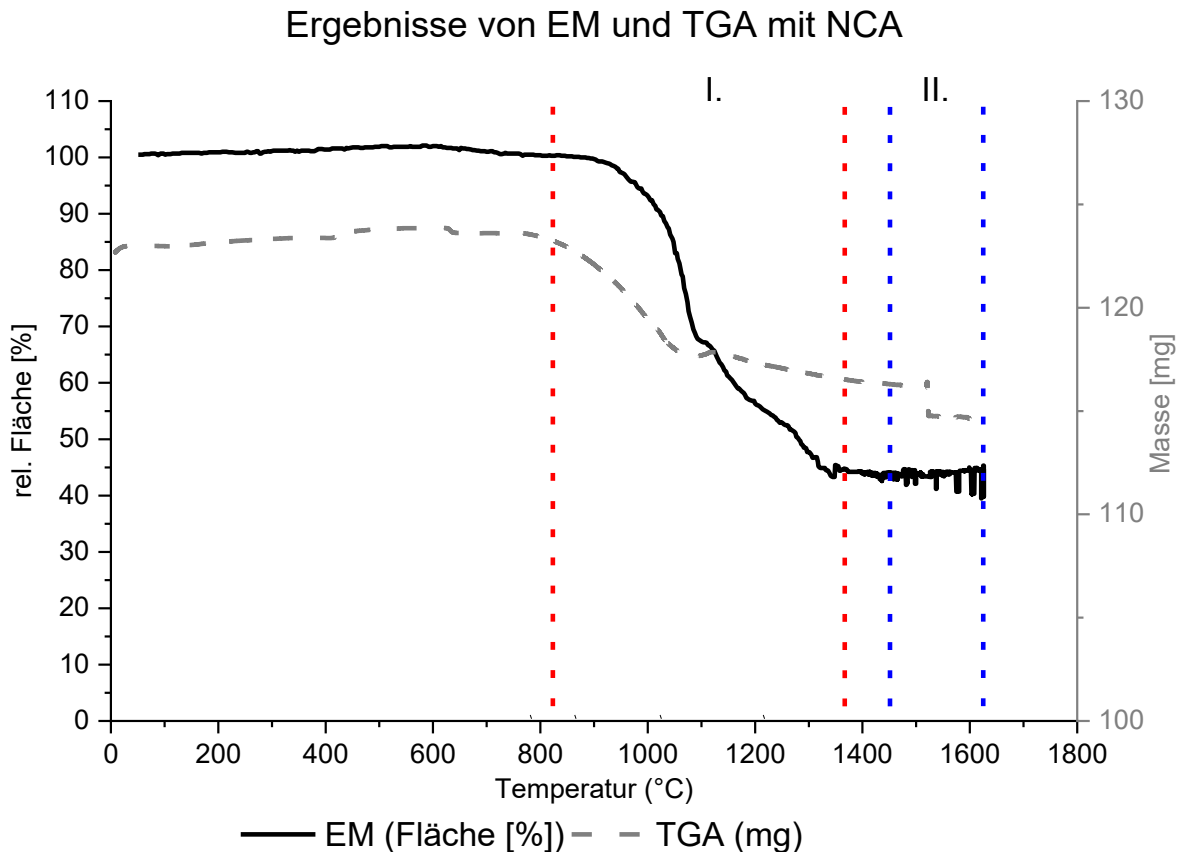


Abbildung 31: Ergebnisse von EM und TGA bei Versuchen mit NCA

4.1.1.1 Temperaturbereich I

- ungefähre Temperatur am Beginn: 820°C
- ungefähre Temperatur am Ende: 1350°C

Wie in **Abbildung 32** ersichtlich, detektiert die TGA nach dem Aufheizen ab etwa 800°C eine Massenabnahme von ca. 10 mg. Aufgrund der Kohlenstoffabwesenheit kann es sich in diesem Bereich, im Gegensatz zu den untenstehend analysierten Versuchen mit Kohlenstoffzusatz, nicht um eine Reduktionsreaktion mit den im Material gebundenen Metalloxiden handeln. Vielmehr liegt die Vermutung nahe, dass in diesem Bereich einige Komponenten des Probenmaterials in die Gasphase überführt werden. Etwa 50°C später im Aufheizvorgang beginnt sich auch die im EM gemessene Fläche der Probe zu verkleinern. An den Aufnahmen des Erhitzungsmikroskops ist zu erkennen, dass sich nur die Größe des detektierten Querschnitts in diesem Temperaturbereich ändert, nicht jedoch die Form. Nach einem rapiden Abfall der Querschnittsfläche auf 70% der ursprünglichen Fläche, stabilisiert sich die Schrumpfrate ab etwa 1100°C bei ca. 10% pro 100°C, bis sie ab einer Temperatur

von 1360°C in eine Horizontale geht. Dies markiert in der Folge das Ende des festgelegten Temperaturbereichs.

Ergebnisse von EM und TGA mit NCA im Temperaturbereich I

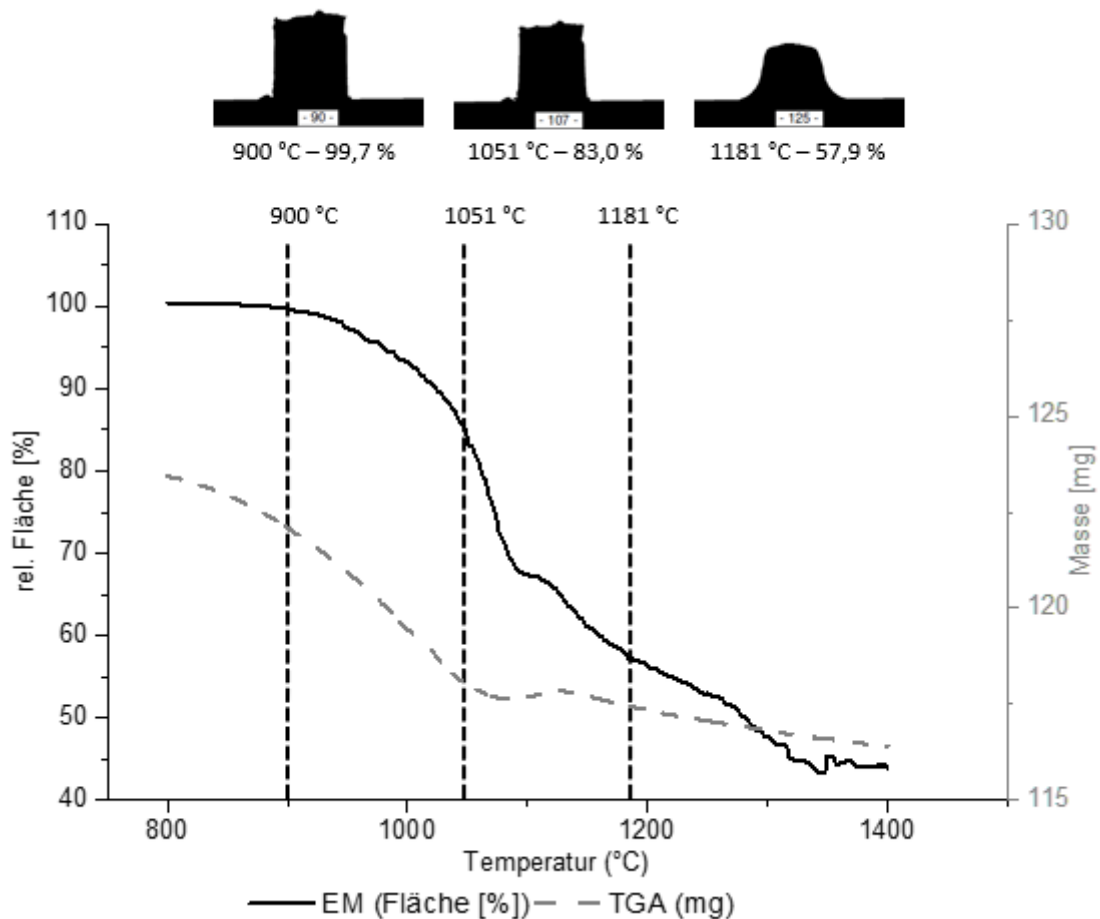


Abbildung 32: NCA in EM und TGA im Temperaturbereich I

4.1.1.1.2 Temperaturbereich II

- ungefähre Temperatur am Beginn: 1450°C
- ungefähre Temperatur am Ende: 1600°C

Der in **Abbildung 33** dargestellte Temperaturbereich II zeichnet sich im Speziellen durch einen weiteren, geringeren, aber sehr markanten und sprunghaften Massenverlust bei 1525°C aus. Der EM-Graph zeigt irreführender Weise einige Sprünge in der Querschnittsfläche der Probe in diesem Temperaturbereich. Bei Betrachtung der gesamten Bildsequenz des Versuchs zeigt sich jedoch, dass die detektierte Fläche ab einer Temperatur von 1400°C konstant um den Wert von 44,5% der ursprünglichen Fläche verharrt.

Ergebnisse von EM und TGA mit NCA im Temperaturbereich II

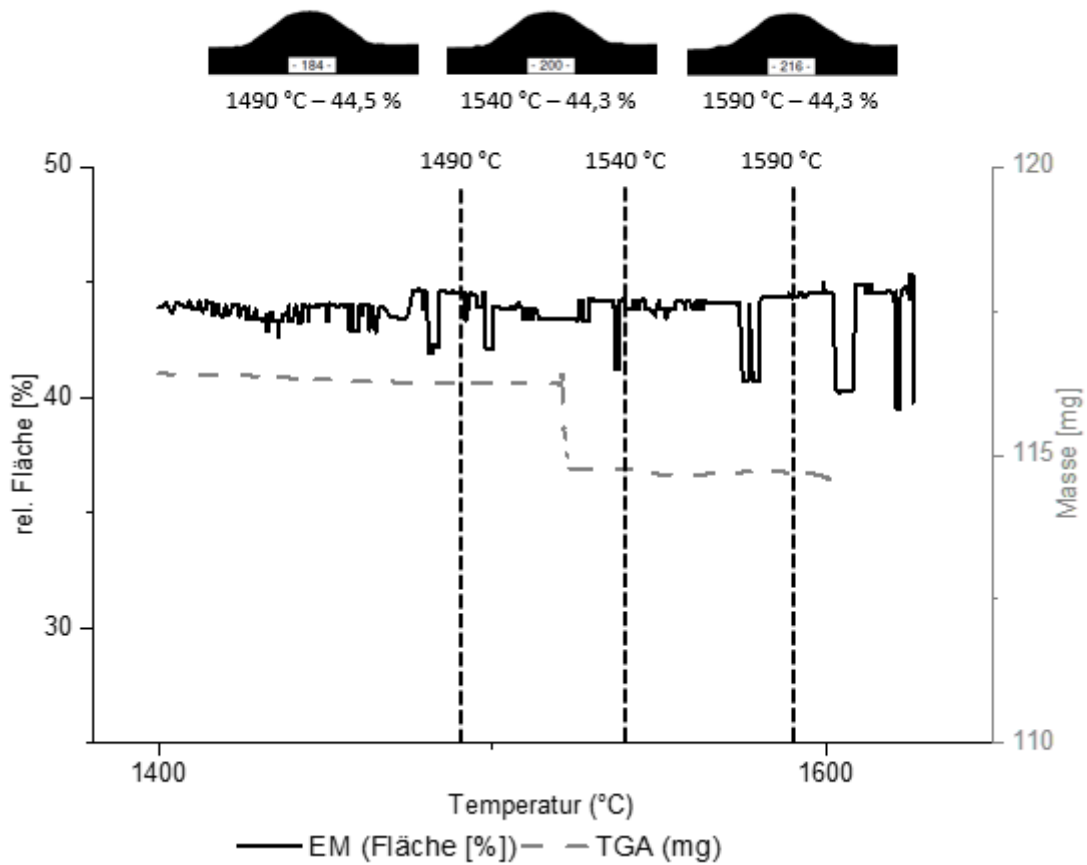


Abbildung 33: NCA in EM und TGA im Temperaturbereich II

Der Erweichungspunkt von NCA ohne Kohlenstoffzusatz lässt sich in etwa auf 1132°C festlegen und muss somit noch dem ersten Temperaturbereich zugeordnet werden. Wie in **Abbildung 34a** zu sehen, fließt das Probenmaterial ab diesem Punkt deutlich seitlich ab. Zerfließen ist die Probe ab einer ungefähren Temperatur von 1390°C, wenngleich die Endfläche mit 44,3 % der Ausgangsfläche um einiges größer ist, als jene der in untenstehender **Abbildung 38** dargestellten Probe mit Kohlenstoffzusatz.

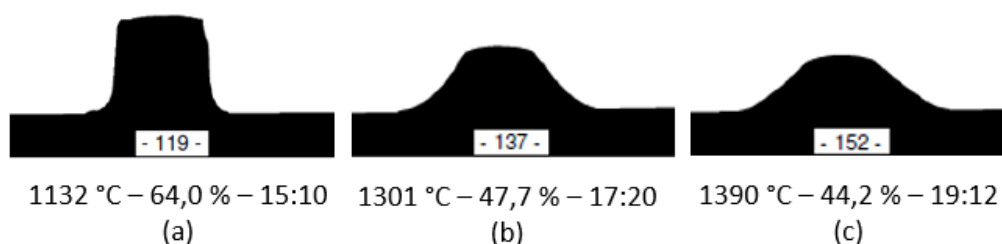


Abbildung 34 a, b, c: Querschnittsveränderung bei NCA am Erweichungspunkt (a), kurz vor (b) und am Fließpunkt (c)

4.1.1.2 Versuche mit NCA mit Kohlenstoffzusatz

Um die Eigenschaften unter reduzierenden Bedingungen zu beobachten, wurde das Kathodenmaterial in weiterer Folge mit Kohlenstoff gemischt. In **Abbildung 35** sind die drei Graphen aus den Versuchen mit EM, TGA, und DTA für NCA unter Kohlenstoffzusatz übereinandergelegt. Hier fallen dem Betrachter vor allem zwei Bereiche im Diagramm auf, in denen die drei Graphen eine starke Veränderung des Probenmaterials anzeigen. Wie bereits zuvor sind diese Bereiche untenstehend farblich gekennzeichnet und mit den römischen Ziffern I. und II. beschriftet.

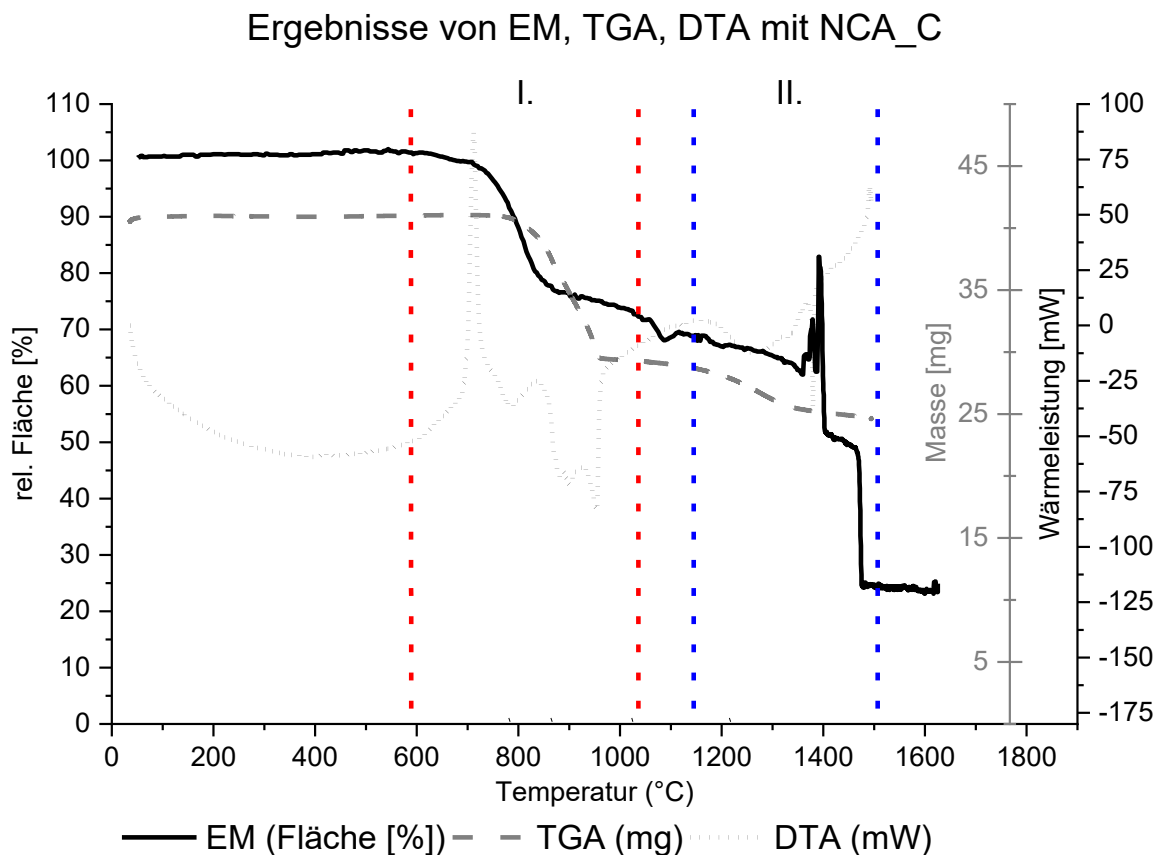


Abbildung 35: Ergebnisse von EM, TGA, DTA bei Versuchen mit NCA_C

Im Folgenden werden die beiden im Diagramm identifizierten Temperaturbereiche der Reihe nach besprochen.

4.1.1.2.1 Temperaturbereich I.

- ungefähre Temperatur am Beginn: 580°C
- ungefähre Temperatur am Ende: 1030°C

Abbildung 36 zeigt eine Vergrößerung des Diagramms beschränkt auf die Daten aus Temperaturbereich I. Der Beginn dieses Temperaturbereichs nach der Aufheizphase, welche in **Abbildung 35** durch einen endothermen Bauch des DTA-Graphen zu erkennen ist, ist zunächst durch eine Flächenverkleinerung gekennzeichnet. Kurz vor Eintreten der signifikanten Verringerung der Querschnittsfläche von noch etwa 100% der Ausgangsfläche auf nur mehr etwa 75%, detektiert die Differenzthermoanalyse einen exothermen Peak von über 90 mW bei einer Temperatur von etwa 700°C. Diese Energiefreisetzung scheint der Trigger für die darauffolgende Flächenabnahme zu sein.

Ergebnisse von EM, TGA, DTA mit NCA_C im Temperaturbereich I

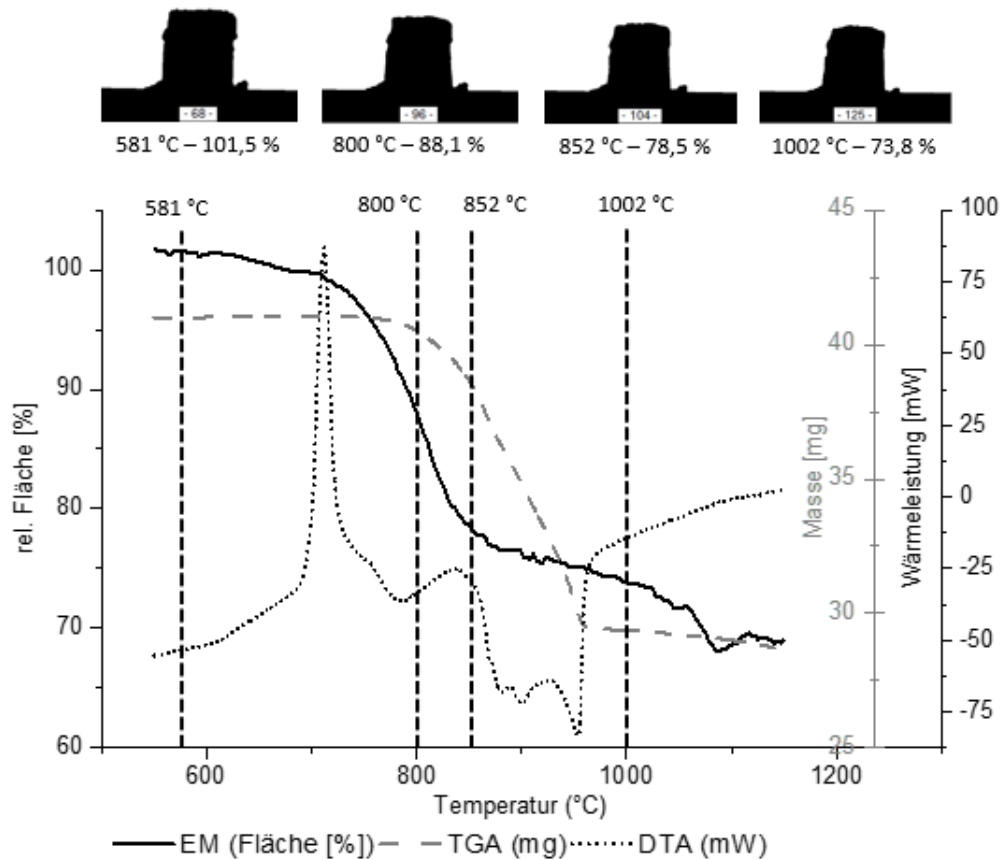


Abbildung 36: NCA_C in EM, TGA, DTA im Temperaturbereich I

Durch parallele Betrachtung der Bilder aus dem Erhitzungsmikroskop ist deutlich zu erkennen, dass es sich in diesem Abschnitt noch um kein Schmelzen handelt. Da es zunächst weder zu einer signifikanten Massenveränderung, noch zu einer Formveränderung der Probe kommt, liegt vor dem Hintergrund des steigenden Wärmeeintrags die Vermutung nahe, dass es sich in diesem Bereich um eine exotherme Reaktion mit Volumenverringern unter den Elementen im Einsatzmaterial – möglicherweise bereits mit Kohlenstoffbeteiligung – handeln könnte. Ab etwa 860 °C nimmt die Flächenveränderungsrate einen relativ konstanten Wert von etwa 3% pro 100 °C ein. Parallel dazu hat ab 800 °C eine Massenabnahme begonnen, die von einem endothermen Ausschlag der DTA begleitet wird. Wie in Kapitel 2.3 erläutert, können endotherme Peaks bei gleichzeitiger Massenabnahme auf Reduktionen schließen lassen. Da dies in obenstehendem Diagramm gut zu erkennen ist, ist davon auszugehen, dass die Reduktion einiger oder aller im Einsatzmaterial enthaltenen Metalloxide in diesem Temperaturbereich vorstättengeht. Auffällig ist dabei auch, dass der Graph der Differenzthermoanalyse just in dem Moment bei ca. 960 °C seinen endothermen Ausschlag beendet, in dem auch die Masse der eingesetzten Probe wieder einen annähernd konstanten

Wert annimmt. Die Abnahmerate der im Erhitzungsmikroskop gemessenen Querschnittsfläche beträgt in diesem Bereich konstant etwa 3% pro 100°C.

4.1.1.2 Temperaturbereich II.

- ungefähre Temperatur am Beginn: 1150°C
- ungefähre Temperatur am Ende: 1500°C

Temperaturbereich II beginnt bei etwa 1150°C und ist am stärksten durch das Schmelzen der Probe charakterisiert.

Ergebnisse von EM, TGA, DTA mit NCA_C im Temperaturbereich II

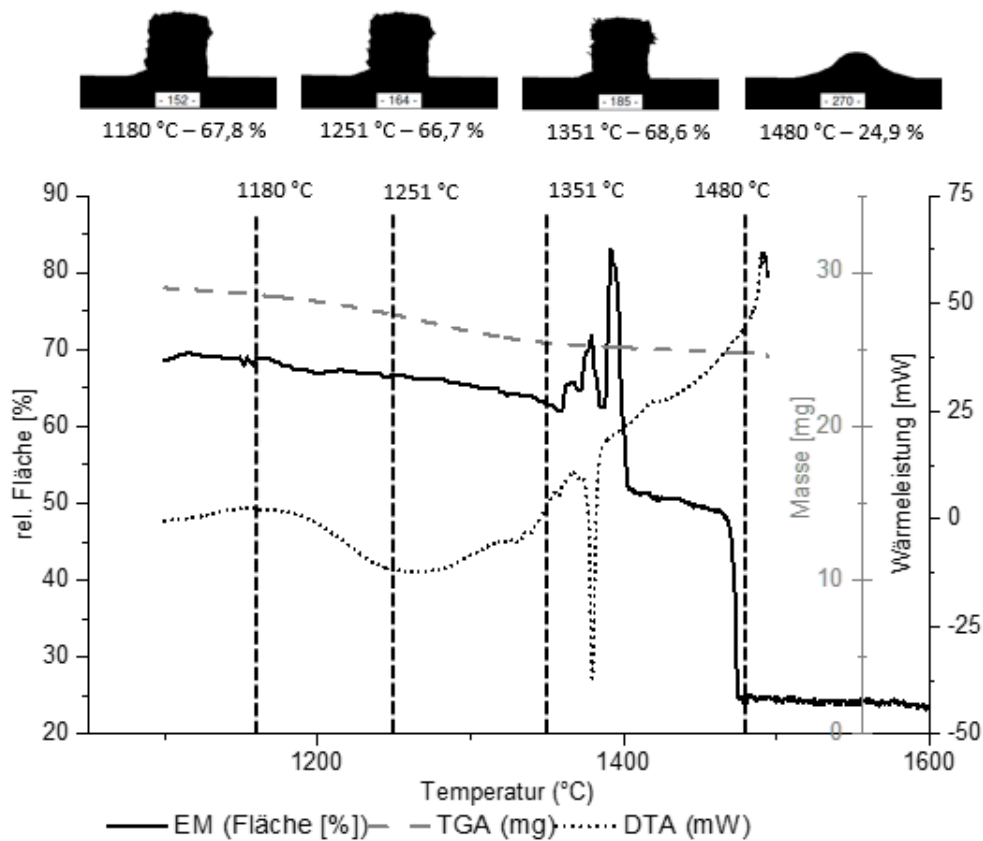


Abbildung 37: NCA_C in EM, TGA, DTA im Temperaturbereich II

In diesem Temperaturbereich ist anzumerken, dass NCA mit Kohlenstoffzusatz in zwei Versuchen im Erhitzungsmikroskop jeweils unterschiedliche Entwicklungen zeigte. In vorliegendem Versuch könnten die Funkenspritzern ähnelnden Oberflächenveränderungen, die in Ansätzen in **Abbildung 37** bei 1351°C erkennbar sind, kurz vor Erreichen der 1400°C-Marke von oberflächlichen Reaktionen herrühren, die möglicherweise von der nicht vollständig homogenen Mischung in der Probe kommen. Beim zweiten Versuch begann die Probe sich

bei etwa 1450°C zwar zu verformen, es stellte sich aber kein vollkommenes Zerfließen ein, wodurch auch die Fläche am Ende noch mit etwa 61% zu Buche stand. Es liegt daher die Vermutung nahe, dass die Reduktion und die Ausbildung der schmelzflüssigen Phase bei NCA besonders stark von der Menge des anwesenden Kohlenstoffs und einer guten Durchmischung mit diesem abhängig ist. Wie bei der Analyse der Mischungsverhältnisse noch näher erläutert wird, stimmt das Verhalten von NCA bei Reduktion am besten mit dem Verlauf der Graphen unter Zumischung von NMC überein, wenn die in **Abbildung 37** auftretenden Peaks geglättet werden und der Graph am Ende zu Zerfließen und einer ungefähren Querschnittsfläche von 25 % weitergeführt wird. Auffällig ist, dass auch die Probenmasse nochmals eine signifikante Verringerung ab etwa 1250°C erfährt. Dieser Abfall wird erneut von – in diesem Fall zwei – endothermen Ausschlägen der DTA begleitet, was auf weitere Reduktionsreaktionen im Probenmaterial schließen lässt. Der erste, etwas rundere Ausschlag hat sein Maximum bei etwa 1260°C, der zweite, scharfe Peak erscheint bei einer Temperatur von 1380°C.

Der Erweichungspunkt der Probe NCA_C liegt bei 1400°C, der Fließpunkt kann auf 1474°C bestimmt werden (**Abbildung 38**).

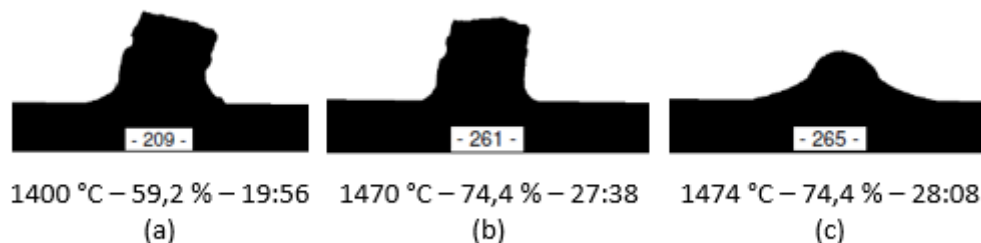


Abbildung 38 a, b, c: Querschnittsveränderung bei NCA_C am Erweichungspunkt (a), kurz vor (b) und am Fließpunkt (c)

4.1.2 Versuche mit NMC

Auch für das, wie bereits erläutert, in Zukunft aussichtsreiche Kathodenmaterial NMC in der Zusammensetzung 1-1-1 wurden Versuche sowohl mit als auch ohne Kohlenstoff durchgeführt. Das Schema der Analyse, wie es für NCA angewendet wurde, bleibt untenstehend unverändert.

4.1.2.1 Versuche mit reinem Kathodenmaterial NMC

Die in **Abbildung 39** übereinander dargestellten Kurven aus Erhitzungsmikroskop und TGA werden wiederum in zwei, untenstehend römisch bezifferte Temperaturbereiche geteilt, wobei sich die Analyse im Fall von NMC ohne Kohlenstoffzusatz schwieriger gestaltet, als jene des NCA-Counterparts. Auffällig ist dabei nämlich, dass es, im Vergleich zu den bereits diskutierten Proben, in diesem Fall nur zu einer minimalen Massenabnahme über die gesamte Versuchsdauer kam. Diese Abnahme lässt sich feststellen, wenn man eine Ausgleichskurve über das oszillierende Signal der TGA legt – auch dies eine Partikularität des Versuchs mit NMC ohne Kohlenstoffzusatz.

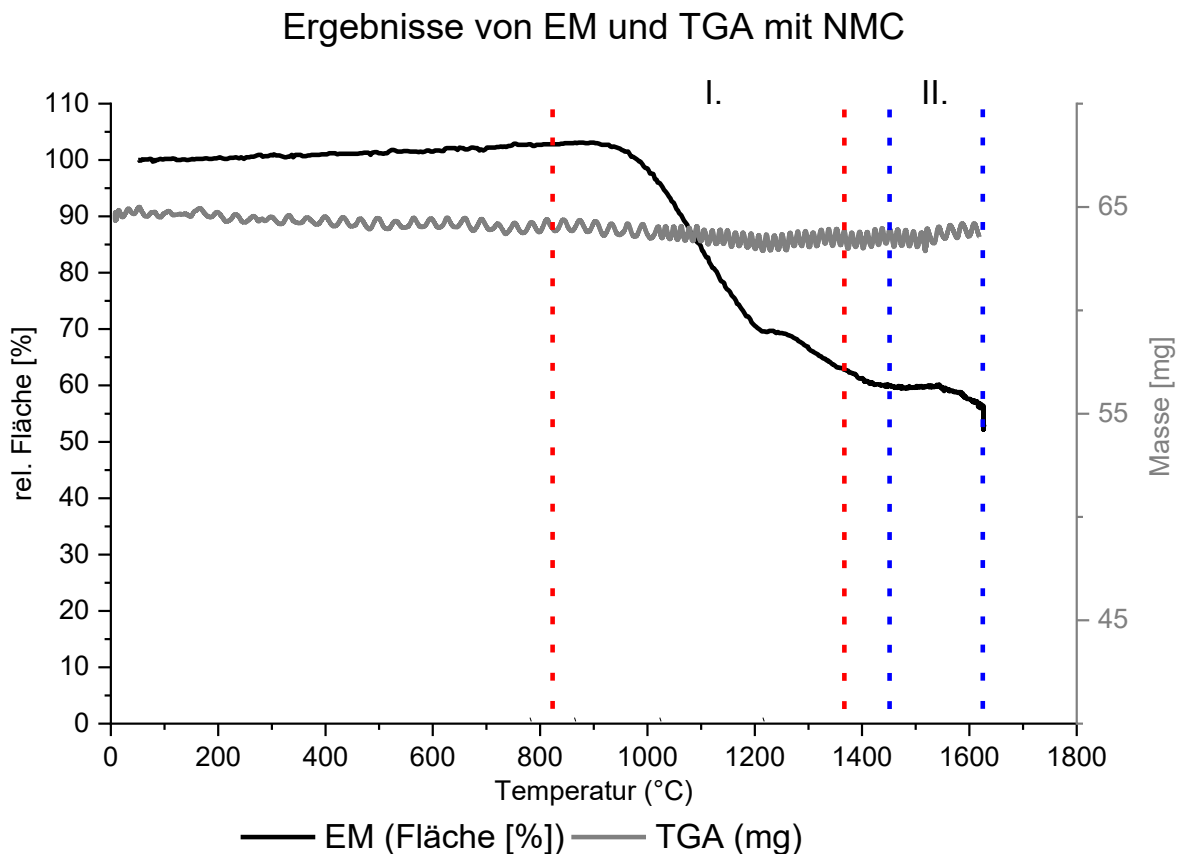


Abbildung 39: Ergebnisse von EM und TGA bei Versuchen mit NMC

4.1.2.1.1 Temperaturbereich I

- ungefähre Temperatur am Beginn: 820°C
- ungefähre Temperatur am Ende: 1350°C

Temperaturbereich I wird am stärksten durch die Flächenabnahme ab etwa 950°C charakterisiert. Dabei verliert die Probe in etwa 30% der ursprünglich gemessenen

Querschnittsfläche bis zu einer Temperatur von 1200°C. Ihre zylindrische Form bleibt jedoch bei diesem Vorgang, auch nachdem sie ab 1200°C eine geringere Schrumpfrate eingenommen hat, erhalten (**Abbildung 40**). Eine Aussage zum Verhalten der TGA-Kurve ist schwieriger. Es scheint, als würde die Probe schon vor Beginn des Temperaturbereichs leicht an Masse verlieren, ehe sie ab 1200°C einen Knick zur Horizontalen vollführt. Ebenfalls auffällig ist, dass das Oszillieren des Signals ab 1000°C eine höhere Frequenz annimmt.

Ergebnisse von EM und TGA mit NMC im Temperaturbereich I

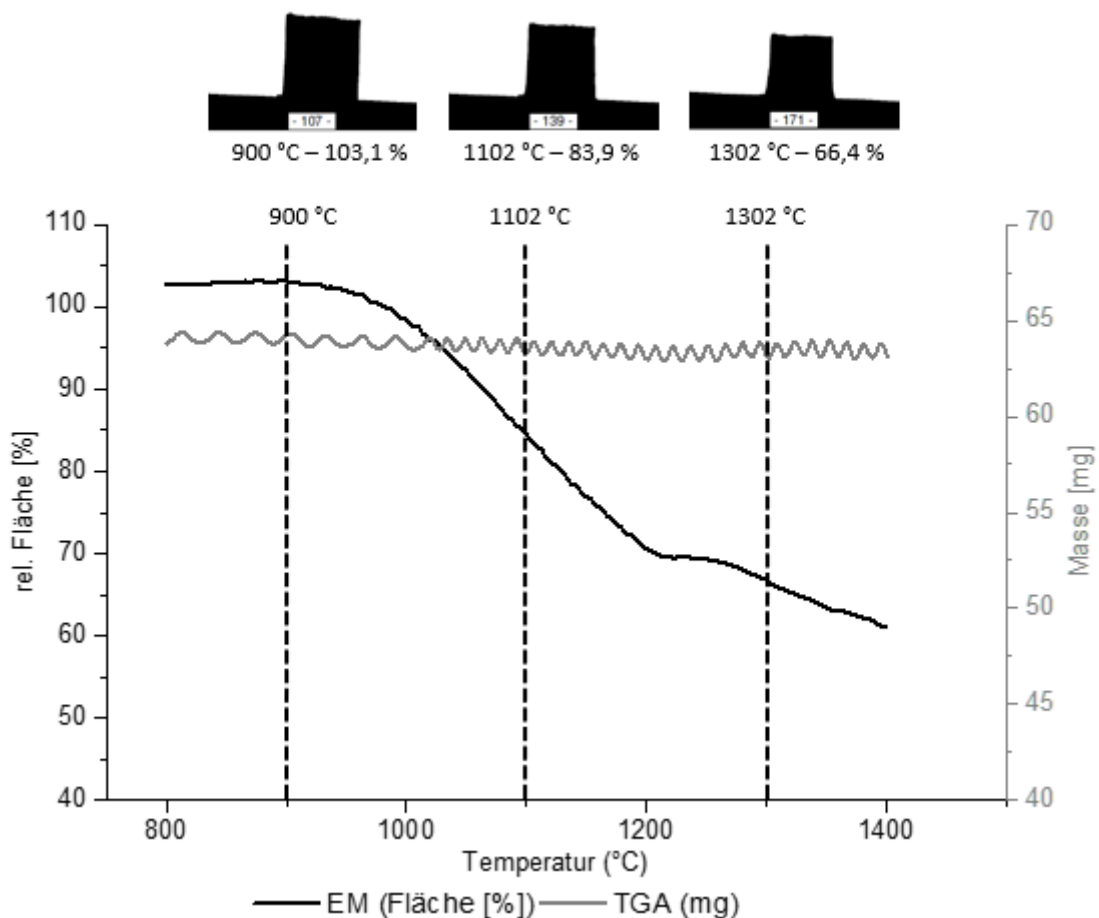


Abbildung 40: NMC in EM und TGA im Temperaturbereich I

4.1.2.1.2 Temperaturbereich II

- ungefähre Temperatur am Beginn: 1400°C
- ungefähre Temperatur am Ende: 1625°C

Der zweite Temperaturbereich des Versuchs mit NMC verläuft unspektakulär. Wie **Abbildung 41** zu entnehmen, bleibt neben Form und Fläche auch die in der TGA detektierte Masse der Probe annähernd konstant.

Ergebnisse von EM und TGA mit NMC im Temperaturbereich II

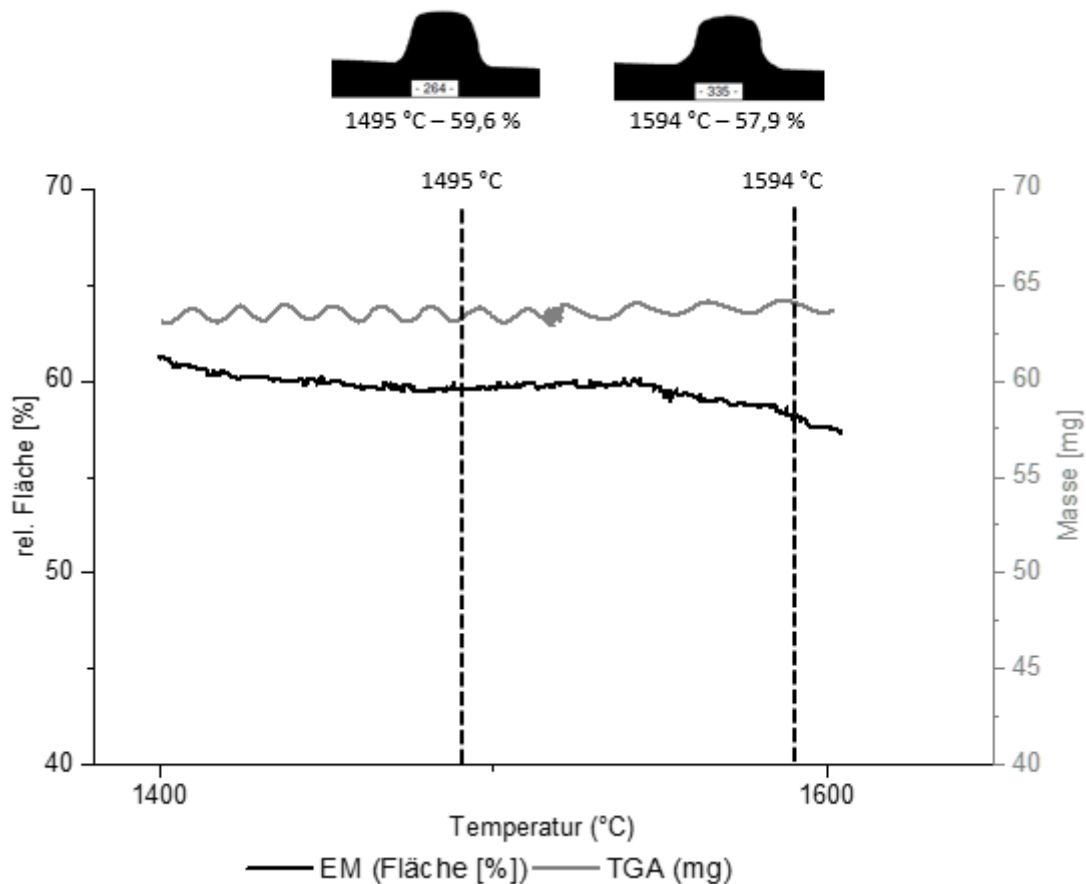


Abbildung 41: NMC in EM und TGA im Temperaturbereich II

Anders als bei NCA fällt der Erweichungspunkt von NMC mit 1318°C in Temperaturbereich II, dessen Beginn bei 1250°C festgelegt wurde. Obwohl die Probe in der Folge etwas seitlich abrinnt, bleibt der in **Abbildung 42** zu sehende obere Teil des Probenzylinders über den definierten Temperaturbereich hinaus bis an das Ende des Versuchs weitgehend erhalten. Diese Beobachtung für NMC steht im Gegensatz zu allen durchgeführten Versuchen an anderen Kathodenmaterialien und Mischungen. Es ist unter diesen Aspekten daher davon auszugehen, dass es zu keiner Oxidation bei der Erhitzung gekommen ist und die Probe lediglich zum Teil schmolz. Auch eine Zersetzung eines Teils der Probe in die Gasphase scheint, wenn überhaupt, nur in sehr geringem Maße stattgefunden zu haben.



Abbildung 42 a & b: Querschnitt bei NMC am Erweichungspunkt (a) und am letzten Messpunkt der Messung (b)

4.1.2.2 Versuche mit NMC mit Kohlenstoffzusatz

Im Gegensatz zu oben beschriebenen Versuchen ohne Kohlenstoff, bildet sich bei Zumischung von Kohlenstoff auch bei NMC eine schmelzflüssige Phase aus (**Abbildung 43**). Auffällig ist bei Betrachtung der übereinander gelegten Kurven, dass sowohl die TGA, als auch die EM-Kurve durch starke Abfallsraten gekennzeichnet ist.

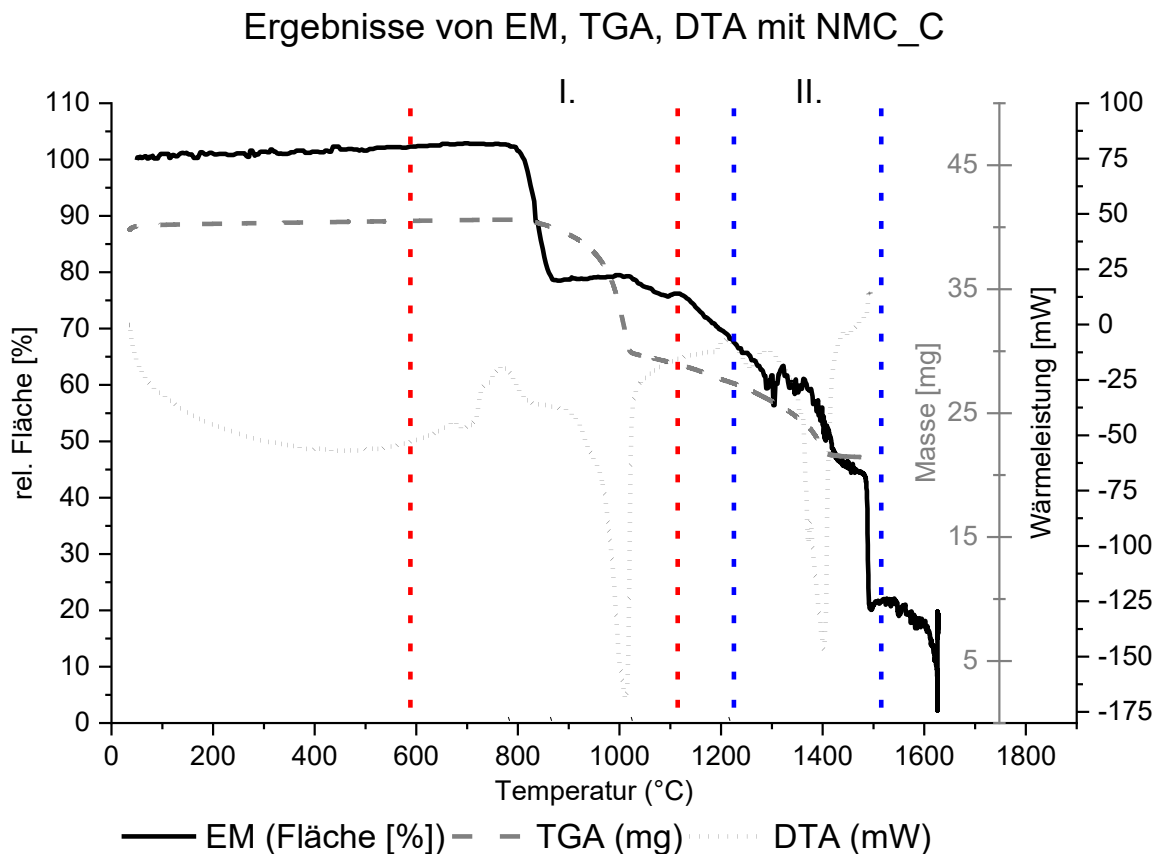


Abbildung 43: Ergebnisse von EM, TGA, DTA bei Versuchen mit NMC_C

4.1.2.2.1 Temperaturbereich I

- ungefähre Temperatur am Beginn: 600°C
- ungefähre Temperatur am Ende: 1100°C

In Temperaturbereich I fällt die dokumentierte Querschnittsfläche innerhalb einer Erhitzung von nur 100°C zwischen 780°C und 880°C auf 80 % der Ausgangsfläche ab (**Abbildung 44**). Im Gegensatz zu dem Versuch mit NCA_C, bleibt hier der Graph der DTA im endothermen Bereich, wenngleich ein Ausschlag nach oben zu erkennen ist. Eine mögliche Erklärung für den exothermen Peak von NCA_C in **Abbildung 35** auf Seite 48 ist daher ein Zusammenhang mit dem in NMC abwesenden Aluminiumoxid oder dem an dessen Stelle tretenden Manganoxid.

Ergebnisse von EM, TGA, DTA mit NMC_C im Temperaturbereich I

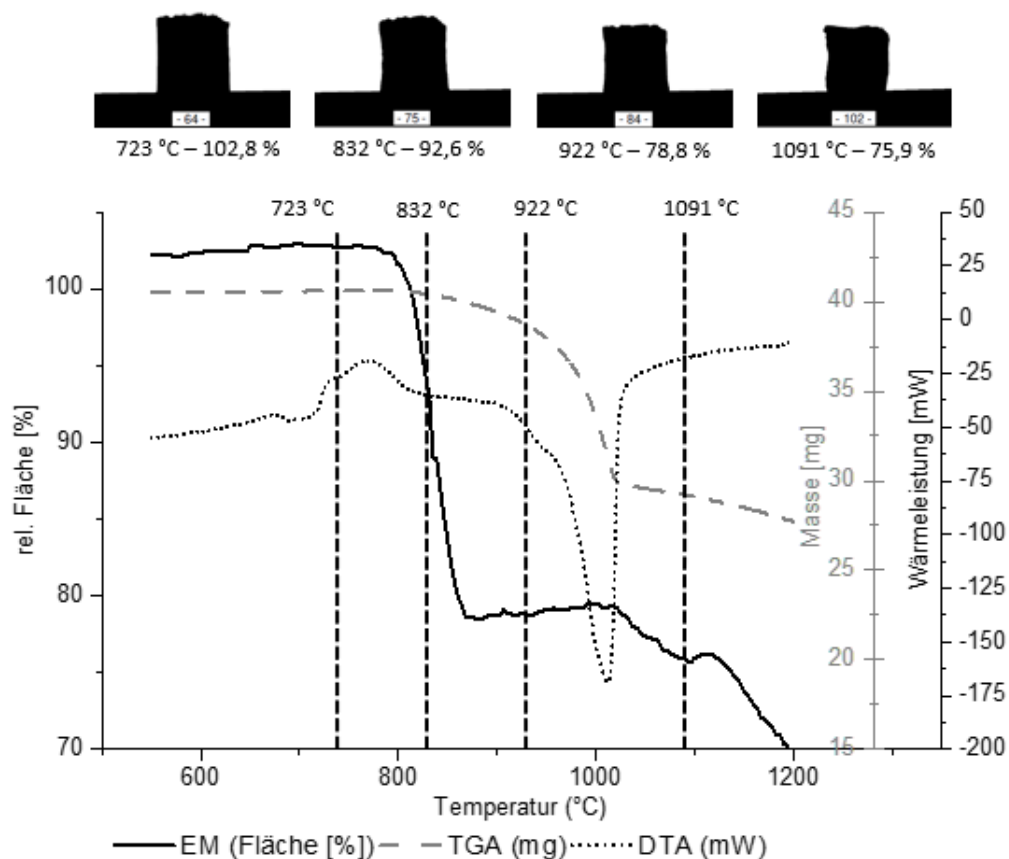


Abbildung 44: NMC_C in EM, TGA, DTA im Temperaturbereich I

Die im Erhitzungsmikroskop beobachtete Form des Probenkörpers bleibt in diesem Bereich der Querschnittsabnahme annähernd gleich, lediglich am Fuße des Probenzylinders sind leichte Ausbuchtungen zu erkennen. Ab etwa 830°C beginnt die TGA eine zunächst langsame,

ab 900°C schnelle Massenabnahme zu detektieren. Diese wird, wie bereits im Versuch mit NCA_C beobachtet, von einem intensiven endothermen Peak begleitet, was wiederum auf die Reduktion der Metalloxide im Temperaturbereich 800 bis etwa 1000°C schließen lässt. Deutlich zu sehen ist in **Abbildung 43** auch, dass das Ende dieses endothermen Peaks und der Übergang des TGA-Graphs in die Horizontale bei der gleichen Temperatur knapp über 1000°C stattfinden.

4.1.2.2 Temperaturbereich II

- ungefähre Temperatur am Beginn: 1200°C
- ungefähre Temperatur am Ende: 1500°C

Ergebnisse von EM, TGA, DTA mit NMC_C im Temperaturbereich II

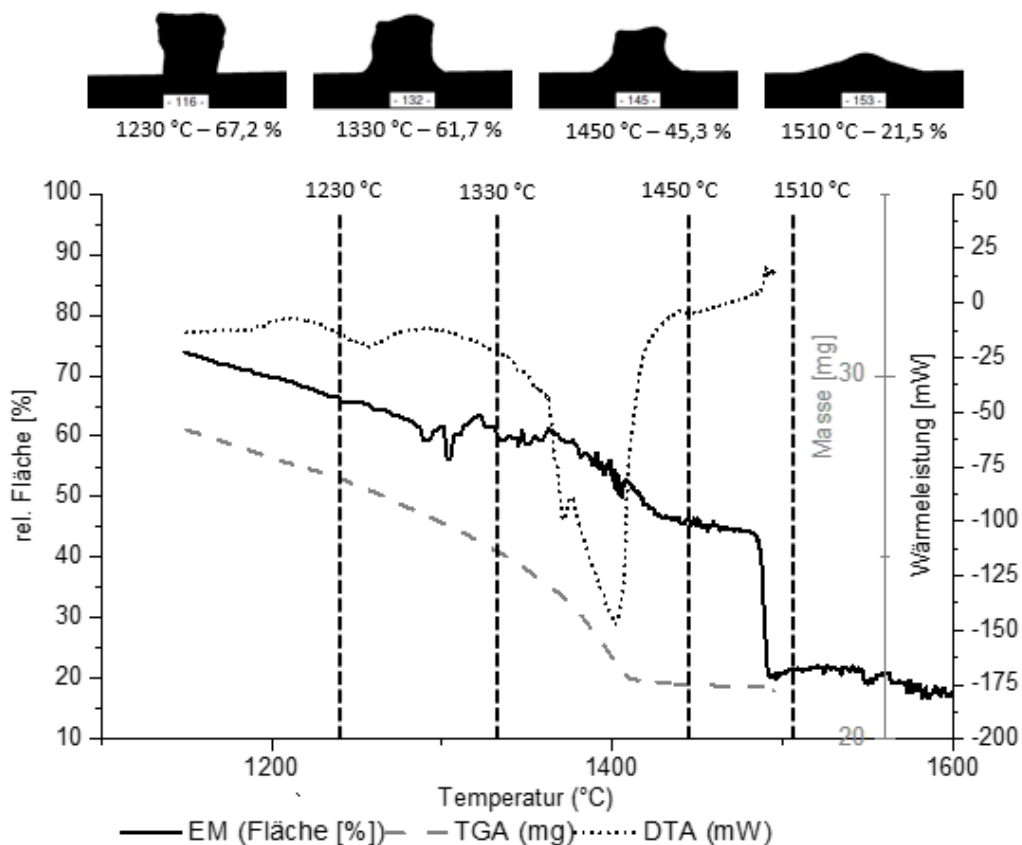


Abbildung 45: NMC_C in EM, TGA, DTA im Temperaturbereich II

Der zweite Temperaturbereich der Versuchsanalyse von NMC_C ähnelt jenem von oben besprochenem NCA_C, der Erweichungspunkt ist hier bei 1301°C jedoch bereits 100°C früher erreicht. Kurz vor der 1400°C Temperaturmarke registriert die TGA nochmals eine

ausgeprägte Massenabnahme bei gleichzeitigem stark endothermen Ausschlag der DTA. Wie im Fall von NCA_C, kann daher auch bei NMC_C von einer weiteren Reduktionsreaktion gegen Ende des Aufheizvorgangs ausgegangen werden. Der Fließpunkt ist in der Folge bei 1490°C erreicht. Form und Querschnittsfläche an Erweichungs- und Fließpunkt sind in untenstehender **Abbildung 46** ersichtlich.

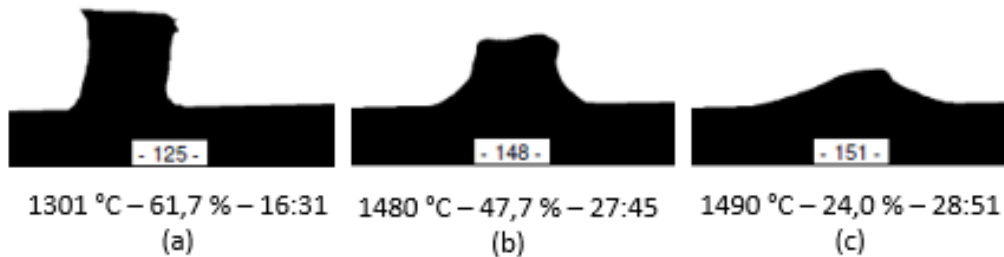


Abbildung 46 a, b, c: Querschnittsveränderung bei NMC_C am Erweichungspunkt (a), kurz vor (b) und am Fließpunkt (c)

4.1.3 Diskussion der Ergebnisse im Induktionstiegelofen

Oberstes Ziel der durchgeführten Versuche im Induktionstiegelofen ist der Beleg der Reduktion der wertvollen, in der Batterieherstellung verwendeten bzw. in weiterer Folge wieder benötigten Wertmetalle aus den oxidischen Verbindungen, in denen sie im Kathodenmaterial vorliegen. Die oben präsentierten Ergebnisse deuteten auf eine Reduktion ab etwa 1000°C sowie das Ausbilden einer schmelzflüssigen Phase ab etwa 1400°C hin. Wie anhand der Abbildungen in den in Kapitel 3.3 bereits präsentierten Versuchsprotokollen ersichtlich ist, konnten diese Vermutungen in den ITO-Versuchen bestätigt werden. Deren Ergebnisse sollen im Folgenden diskutiert werden. Für beide Kathodenmaterialien soll jeweils zunächst eine allgemeine Massenbilanz zum Versuch erstellt werden, bevor als zweiter Schritt die Wiedergewinnungsraten der im Kathodenmaterial gebundenen Wertmetalle beleuchtet werden.

4.1.3.1 NCA_C im Induktionstiegelofen

In **Abbildung 47** ist ersichtlich, in welcher Form die 520 g der pulverförmigen Einsatzmischung von NCA und Kohlenstoff nach dem Versuch vorlagen. Demnach, wurden nur mehr 15,6 g als Pulver vorgefunden, wobei hier auch Abrieb der Graphit-Würfel inkludiert ist, der beim Zerlegen des Reaktoraufbaus anfiel. Gleichzeitig konnten mit 267,30 g Metalllegierung mehr als 85% der im Kathodenmaterial gebundenen Metalle, mit einer

berechneten Input-Masse von 312,14 g, reduziert werden. Auch der Schlackenanteil ist mit nur etwas über 20 g relativ gering ausgefallen.

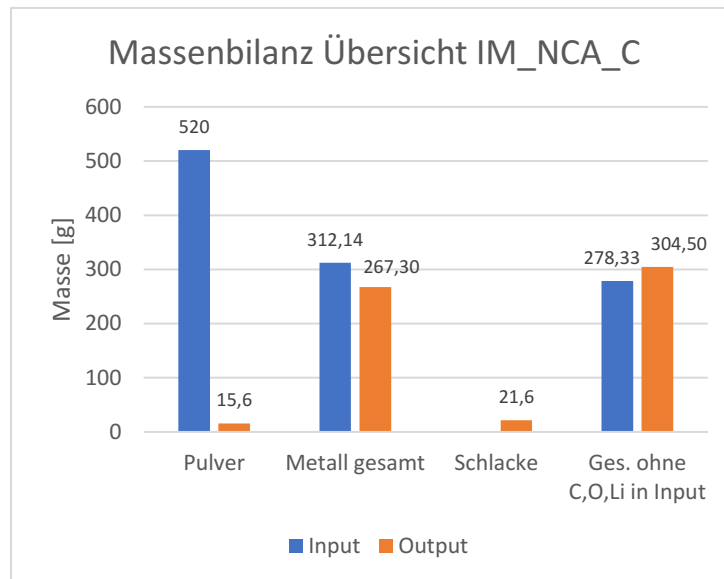


Abbildung 47: Massenbilanz Übersicht IM_NCA_C

A. Holzer führte in ihren Vorversuchen zu der Entwicklung der LIB-Recyclingmethode, zu welcher vorliegende Masterarbeit ebenfalls ein Teilgebiet abdeckt, bereits aus, dass das im Kathodenmaterial enthaltene Lithium im verwendeten Konzept schon bei geringeren Temperaturen mithilfe der CO-Atmosphäre den Reaktor verlässt, ohne vorher oxidiert zu werden. Dieser Umstand ist dem niedrigen Sauerstoff-Partialdruck im Reaktor geschuldet, da Lithium aufgrund seiner hohen Sauerstoffaffinität andernfalls erst bei Temperaturen über 1700°C reduziert werden könnte [27]. Rechnet man nun alle Anteile aus der Einsatzmasse heraus, bei denen davon ausgegangen werden kann, dass sie den Reaktorraum während des Versuchs gasförmig verlassen, so zeigt das Diagramm mit 304,50 g eine größere Masse an, als ohne Kohlenstoff, Sauerstoff, und Lithium als Probe eingebracht wurde (278,33 g). Dies ist selbstverständlich in dieser Form nicht möglich und wird in untenstehendem Absatz näher diskutiert. Es zeigt aber, dass von der untersuchten Probe beim Abbau des Versuchs mit großer Wahrscheinlichkeit alles Erwartete auch wiedergefunden wurde.

Gemäß der Zusammensetzung von NCA sind bei dem Versuch „IM_NCA_C“ die Wertmetalle Lithium, Kobalt, Nickel, und Aluminium von besonderem Interesse. Deren Massen bei Input bzw. gemäß Analyse in der vorgefundenen Metalllegierung oder Schlacke, sind **Tabelle 21** zu entnehmen. Der errechnete Transferkoeffizient gibt an, wieviel der Einsatzmasse eines jeden Metalls nach dem Versuch metallisch bzw. in der Schlacke

vorgefunden wurde oder, wie es bei Lithium mit großer Wahrscheinlichkeit der Fall war, in der Gasphase ausgetragen wurde.

Tabelle 21: Wertmetalle IM_NCA_C vor und nach dem Versuch

		Li	Co	Ni	Al
Einsatz	Masse [g]	33,81	43,06	228,70	6,57
	Anteil [m.-%]	6,50%	8,28%	43,98%	1,26%
Metall	Masse [g]	3,47	26,44	246,45	9,89
	Anteil [m.-%]	1,30%	9,89%	92,20%	3,70%
Schlacke	Masse [g]	2,20	0,00	0,28	1,32
	Anteil [m.-%]	10,20%	0,00%	1,28%	6,09%
errechnete Transferkoeffizienten	in Metall [%]	10,28%	61,39%	107,76%	150,50%
	in Schlacke [%]	6,52%	0,00%	0,12%	20,02%
	in Gas [%]	83,21%			
Reduktionsgrad		min. 80 %	61%	100%	100%

Im zweiten Teil der Diskussion zum Versuch „IM_NCA_C“ soll nun jedes der vier im Fokus stehenden Metalle für sich betrachtet werden. Dabei soll das Diagramm in **Abbildung 48** eine graphische Hilfestellung bieten.

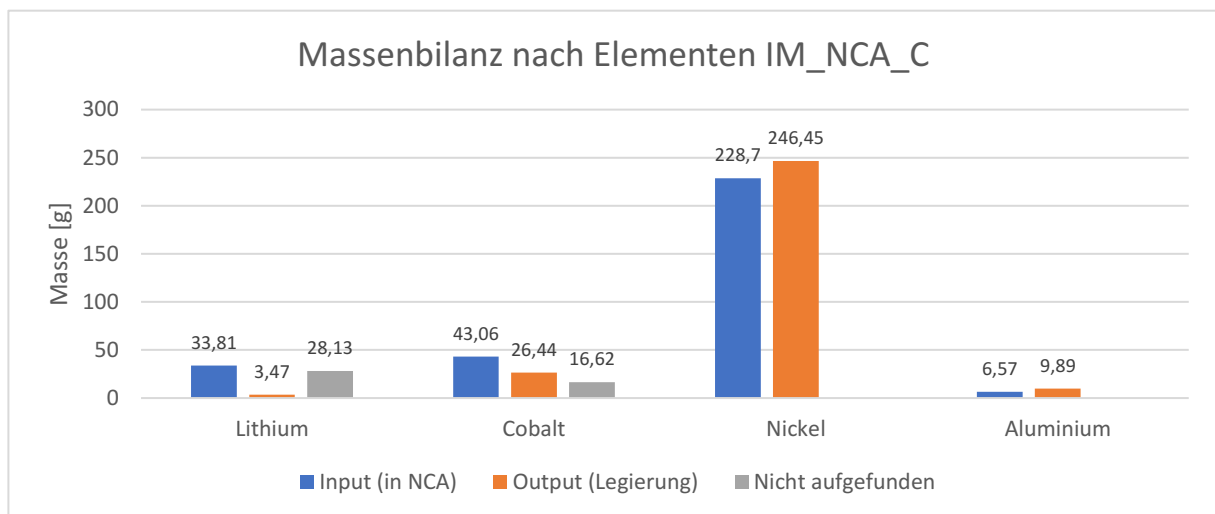


Abbildung 48: Massenbilanz nach Elementen IM_NCA_C

- Lithium: Mit 3,47 g wurden nur knapp 10% des eingebrachten Lithiums im Reaktor wiedergefunden. Dies, und die Analyseergebnisse der am Ring gefunden Rückstände, welche in Kapitel 3.3.1 dokumentiert sind und einen Lithiumgehalt von 10,5 m.-% aufweisen, deutet darauf hin, dass sich die Vermutung des gasförmigen Austrags für Lithium nach den Ergebnissen von A. Holzer auch in diesem Versuch bestätigt hat.

- Kobalt: Kobalt findet sich zu etwas mehr als 60% der eingebrachten Co-Masse in der Metalllegierung wieder. Auffallend ist der ebenfalls relativ große Anteil an nicht mehr aufgefundenem Kobalt mit 16,62 g der ursprünglichen 43,06 g. Dies ist mit großer Wahrscheinlichkeit auf die Reaktion des zunächst reduzierten Kobalts mit dem Aluminiumoxid des Keramikrings bzw. Feuerfestmörtels am Boden zurückzuführen, die man auch in der ersten Versuchsreihe der simultanen thermischen Analyse beobachten konnte.
- Nickel: Nickel wird mit hoher Wahrscheinlichkeit vollständig reduziert, da die gesamte eingebrachte Ni-Masse in der Metalllegierung nach dem Versuch wieder aufgefunden wurde. Der erhöhte Wert ist einerseits durch Analyseungenauigkeiten bei der ICP-MS und andererseits durch die unvollständige Homogenität der Metallprobe und der damit erschwerten repräsentativen Probenahme zu erklären.
- Aluminium: Aluminium liegt in der eingebrachten Probe nur mit etwas mehr als 6 g vor. Aufgrund dieser kleinen Probenmenge machen sich Analyseungenauigkeiten stärker in der Auswertung bemerkbar. Des Weiteren ist ein Eintrag über das in Feuerfestmörtel und Keramikring vorhandene Aluminiumoxid nicht auszuschließen.

Insgesamt kann davon ausgegangen werden, dass, mit Ausnahme von Kobalt, alle Metalle bei dem Versuch „IM_NCA_C“ in der gewollten Art und Masse im Induktionstiegelofen extrahiert werden konnten.

4.1.3.2 NMC_C im Induktionstiegelofen

Auch für den Versuch „IM_NMC_C“ liegt untenstehend eine Diskussion der Ergebnisse vor. Dabei ist zunächst in **Abbildung 49** zu sehen, dass von den 552,3 g, die als Probe in den Reaktor eingebracht wurden, gar nur 11,6 g nach Versuchsende noch pulverförmig vorlagen. Auf der anderen Seite ist die Masse an Schlacke mit 37,7 g im Vergleich zu dem Versuch mit NCA um einiges größer. Mit 244,20 g konnten 73,7% der Metalle im Kathodenmaterial als Metalllegierung wiedergewonnen werden. Rechnet man die Massen von C, O, und Li aus der Einsatzmasse heraus, kommt man mit 299,85 g sehr genau an die als Input berechneten 295,50 g heran. Wie untenstehend ausgeführt wird, verlässt offensichtlich auch ein Teil des Mangans den Reaktor. Wird dieser Anteil ebenfalls noch abgezogen, entspricht die Differenz zwischen Input und Output mit etwa 18 g der Größenordnung, die auch bei NCA errechnet wurde. Anzumerken ist, dass vor allem im vorliegenden Versuch mit NMC die Grenze zwischen Feuerfestmörtel und Schlacke schwerer zu erkennen war und daher Raum für Fehler in diesem Bereich bleibt.

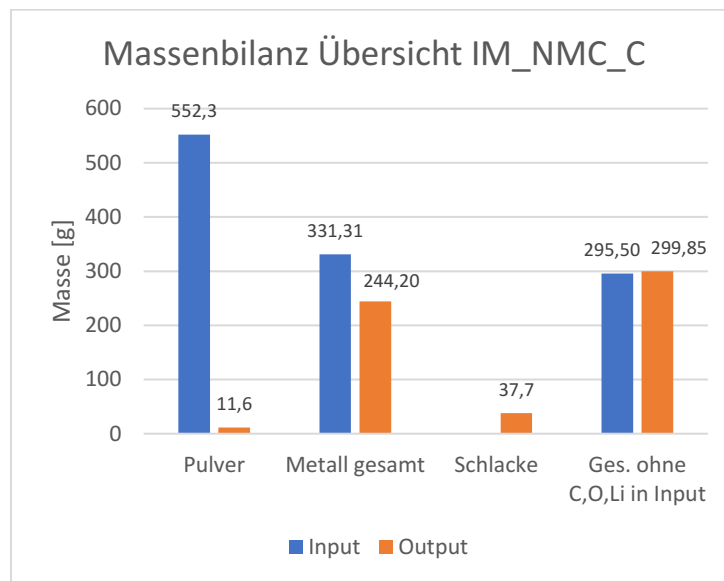


Abbildung 49: Massenbilanz Übersicht IM_NMC_C

NMC zeichnet sich in Bezug auf die verwendeten Wertmetalle im Vergleich zu NCA vor allem durch die Beinhaltung von Mangan und den Wegfall von Aluminium aus. Gemein haben die beiden Kathodenmaterialien, wie in Kapitel 2.1 besprochen, die Verwendung von Lithium und Kobalt. Die Massen der verwendeten Metalle bei Input bzw. gemäß Analyse in der vorgefundenen Metalllegierung oder der Schlacke, sind für den Versuch mit NMC aus **Tabelle 22** zu entnehmen.

Tabelle 22: Wertmetalle IM_NMC_C vor und nach dem Versuch

		Li	Mn	Co	Ni
Einsatz	Masse [g]	36,02	94,07	100,92	100,30
	Anteil [m.-%]	6,52%	17,04%	18,28%	18,17%
Metall	Masse [g]	0,21	68,62	88,16	93,77
	Anteil [m.-%]	0,09%	28,10%	36,10%	38,40%
Schlacke	Masse [g]	3,41	2,57	0,28	0,05
	Anteil [m.-%]	9,05%	6,82%	0,74%	0,13%
errechnete Transferkoeffizienten	in Metall [%]	0,58%	72,95%	87,35%	93,49%
	in Schlacke [%]	9,47%	2,73%	0,28%	0,05%
	in Gas [%]	89,95%	24,32%		
Reduktionsgrad		min. 80 %	min. 70%	87%	100%

Im zweiten Teil der Diskussion zum Versuch „IM_NMC_C“ soll nun auch für dieses Kathodenmaterial jedes der vier im Fokus stehenden Metalle für sich betrachtet werden. Dabei soll das Diagramm in **Abbildung 50** eine graphische Hilfestellung bieten.

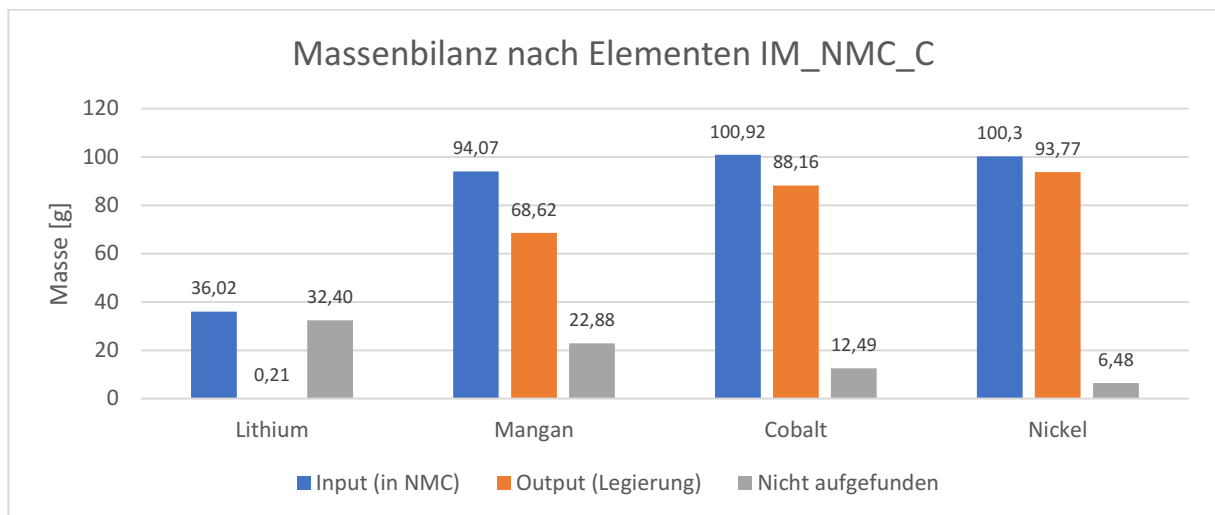


Abbildung 50: Massenbilanz nach Elementen IM_NMC_C

- Lithium: Lithium weist mit nur 0,21 g der ursprünglichen 36,02 g einen ähnlichen Transferkoeffizienten wie im Versuch mit NCA auf. Es kann daher auch hier von einer gasförmigen Verflüchtigung von Lithium ausgegangen werden. Diese Vermutung wird wiederum durch die Analyseergebnisse am Spulenring und in der Matte bestärkt. Am Ring weist Lithium mit 13,5 m.-% den zweithöchsten Anteil nach Mangan (17 m.-%) auf; in der Matte ist sein Anteil mit 22 m.-% der höchste.
- Mangan: Mangan weist mit 68,62 g von ursprünglich eingebrachten 94,07 g einen Transferkoeffizienten in Metall von knapp 73% auf. Auffällig ist bei Mangan, dass eine relativ große Menge, 22,88 g, nach Beendigung des Versuchs im Reaktor weder in metallischer noch in Schlackenform aufgefunden werden konnte. Die Tatsache, dass die Analysewerte für Mangan an zwei in Fest- und Flüssigphase unzugänglichen Orten größenordnungsmäßig jenen von Lithium entsprechen, weist darauf hin, dass ein nicht unbeträchtlicher Teil des Mangans den Reaktor gasförmig oder als feiner Partikel verlassen haben muss (vgl. dazu die Ergebnisse im Versuchsprotokoll an Ring und Matte in 3.3.2). Eine mögliche Erklärung für den gasförmigen Austrag ist, dass Mangan im Vergleich zu den anderen untersuchten Übergangsmetallen bei NMC und NCA eine größere Anzahl an Oxidationszuständen einnehmen kann. Dadurch kann es eventuell den Reaktor, schon bevor es zur vollständigen Reduktion durch den vorhandenen Kohlenstoff kommen kann, teilweise verlassen.
- Kobalt: Bei Kobalt konnten mit 88,16 g etwa 87% der berechneten Versuchsmasse im Reaktor wiedergefunden werden. Gemäß **Tabelle 22** konnten auch über 80% des durch die Probe eingebrachten Kobalts reduziert werden. Damit konnte relativ

gesehen Kobalt im Versuch mit NMC bedeutend besser rückgewonnen werden als aus NCA. Der nicht mehr aufgefundene Anteil von 12,49 g kann auch hier eventuell durch die Reaktion mit dem Aluminiumoxid aus Keramikring und Feuerfestmörtel erklärt werden.

- Nickel: Mit 93,77 g der ursprünglichen 100,3 g, die nach Versuchsende in etwa wieder vorgefunden werden konnten, kann bei Nickel erneut davon ausgegangen werden, dass es zu 100% reduziert werden konnte und damit ausschließlich in der Metallphase vorliegt. Auch hier entspricht das Ergebnis in etwa jenem des Versuchs mit NCA.

Insgesamt kann man schlussfolgern, dass, mit Ausnahme von Mangan, dessen Verhalten noch Raum für weitere Analysen lässt, alle Metalle bei dem Versuch „IM_NMC_C“ in der gewollten Art und Masse im Induktionstiegelofen extrahiert werden konnten, da im Vergleich zum Versuch mit NCA auch Kobalt zu mindestens 80% reduziert wurde. Auf aus den gewonnenen Erkenntnissen ableitbare mögliche weiterführende Untersuchungen wird im in Kapitel 5 präsentierten Ausblick nochmals näher eingegangen.

4.2 Auswertung der Versuche mit Reinmaterialien in verschiedenen Mischungsverhältnissen unter Kohlenstoffzusatz

Der Ausgangsplan zu Beginn der Masterarbeit sah vor, auch eine TG- bzw. DT-Analyse an den Proben mit unterschiedlichen Mischungsverhältnissen der Reinmaterialien durchzuführen. Aufgrund der im Laufe des Gesamtprojektes gewachsenen Ziele und Bedürfnisse, wurde dieser Plan jedoch zugunsten wiederholter Versuche mit den Reinmaterialien unter Kohlenstoffzusatz zum besseren Verständnis deren Reaktionskinetik wieder verworfen, weshalb untenstehend lediglich die Ergebnisse der Versuche im Erhitzungsmikroskop präsentiert werden. Die Gegenüberstellung soll einen Trend darstellen, wie sich zukünftige Kathodenmaterialien der sich verändernden LIB-Abfallströme, unter reduzierenden Bedingungen voneinander unterscheiden könnten. Um die Übersichtlichkeit gewährleisten zu können wurden Verläufe aus den Versuchen im Erhitzungsmikroskop grob auf drei Temperaturbereiche aufgeteilt. In **Abbildung 51** sind die jeweiligen Anfangs- und Endtemperaturen der Temperaturbereiche ersichtlich, die mit den römischen Ziffern I. bis III. nummeriert sind.

Ergebnisse im Erhitzungsmikroskop für die Reinmaterialien in verschiedenen Mischungsverhältnissen

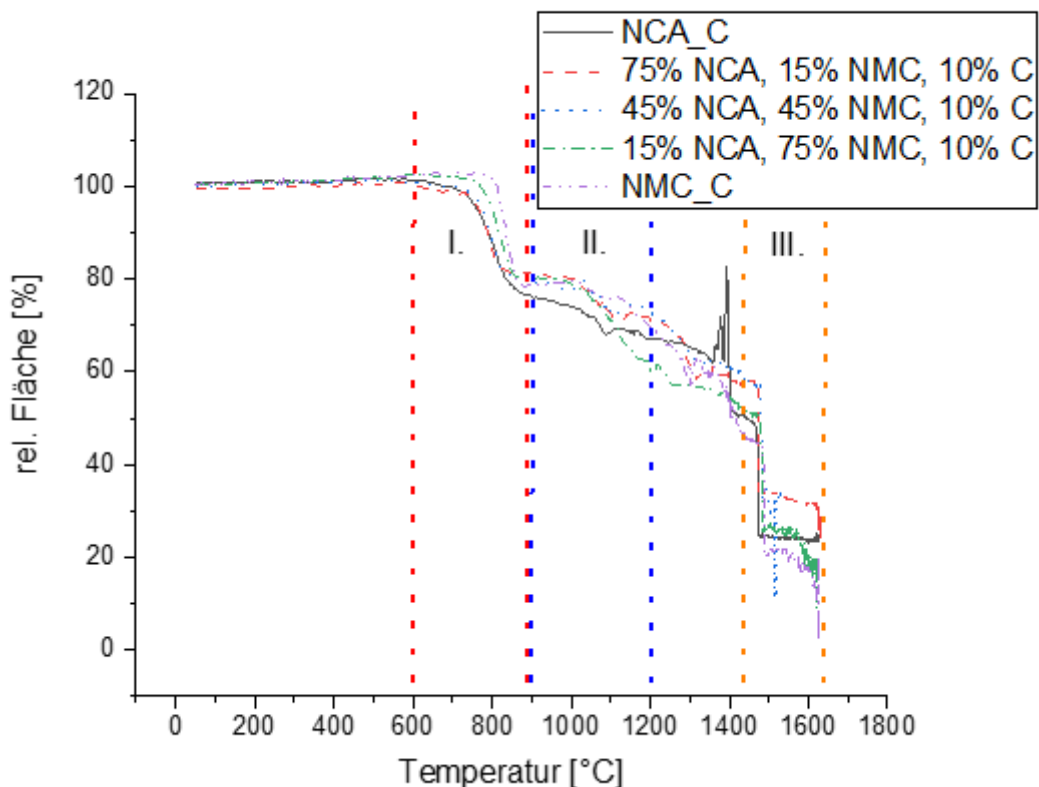


Abbildung 51: Ergebnisse im Erhitzungsmikroskop für die Reinmaterialien in verschiedenen Mischungsverhältnissen unter Kohlenstoffzusatz

Anzumerken ist an dieser Stelle nochmals, dass bei Versuchen mit verwendetem Erhitzungsmikroskop nicht von einhundertprozentiger Reproduzierbarkeit ausgegangen werden darf, da sehr viele Faktoren in die schlussendlich detektierte Fläche eingehen. Aufgrund der manuellen Probenvorbereitung ist eine vollkommen idente Durchführung der Versuche nicht möglich. Im Rahmen des Projektes zur Entwicklung eines pyrometallurgischen Recyclingverfahrens für Lithium-Ionen-Batterien dienen diese Versuche daher meist lediglich für erste Abschätzungen und der Aufnahme von Trends. Auch in diesem Fall, sollen die Kurven der verschiedenen Mischungsverhältnisse im Erhitzungsmikroskop eine Trendschau für den Einsatz des Recyclingverfahrens in der Zukunft ermöglichen.

Die in **Abbildung 52** übereinandergelegten Kurven der verschiedenen Mischungsverhältnisse zeigen auf, dass die erste signifikante Verringerung der Querschnittsfläche umso später stattfindet, je mehr NMC in der Mischung anwesend ist. Ein solcher Trend lässt sich interessanterweise für den Wert der nach der Schrumpfung erreichten

relativen Fläche nicht aus der Grafik erkennen. So weisen die beiden Reinmaterialien NCA_C und NMC_C die beiden geringsten Werte in diesem Temperaturbereich auf.

Ergebnisse im Erhitzungsmikroskop für die Reinmaterialien in verschiedenen Mischungsverhältnissen im Temperaturbereich I

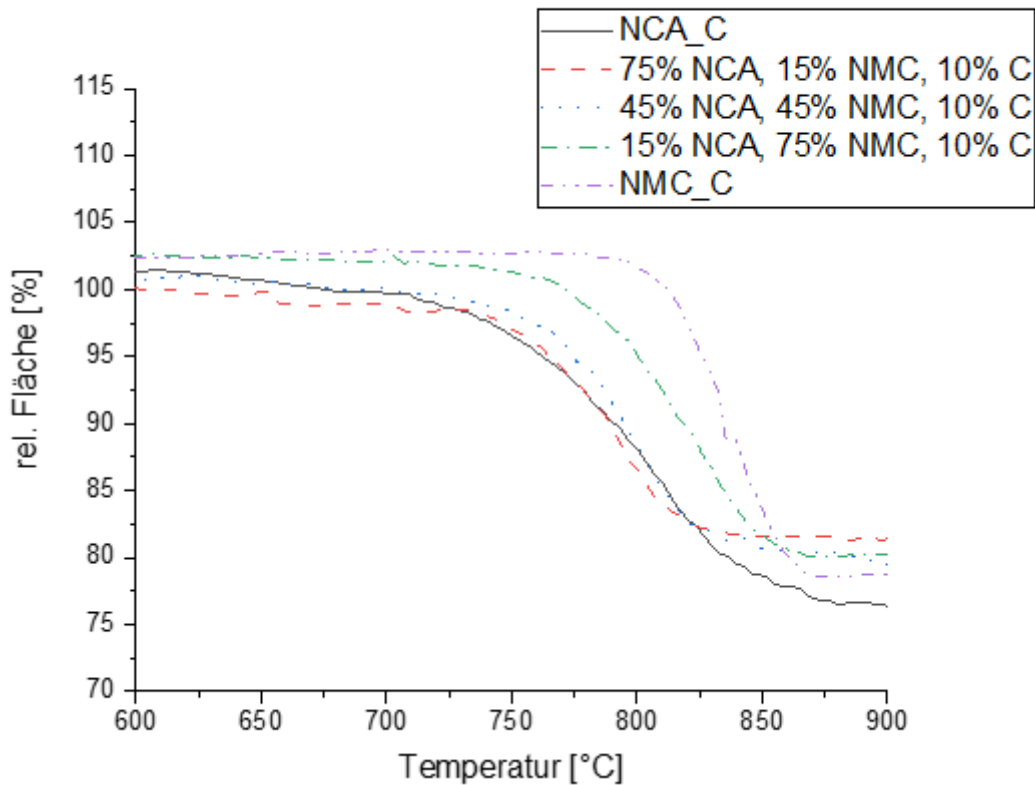


Abbildung 52: Vergleich der Ergebnisse im Erhitzungsmikroskop für die angegebenen Mischungsverhältnisse der Reinmaterialien im Temperaturbereich I

Das Ende des ersten und soeben besprochenen Temperaturbereichs lässt bereits erahnen, dass für die weitere Temperatursteigerung, welche in **Abbildung 53** dargestellt ist, die Hoffnung auf einen klar ersichtlichen Trend gering ist. NCA_C als Reinmaterial weist hier eine mit Abstand geringere Fläche als alle anderen untersuchten Probenmaterialien auf, ehe bei 1150°C die Mischung mit 15 m.-% NCA und 75 m.-% NMC einen plötzlichen Abfall zeigt.

Ergebnisse im Erhitzungsmikroskop für die Reinmaterialien in verschiedenen Mischungsverhältnissen im Temperaturbereich II

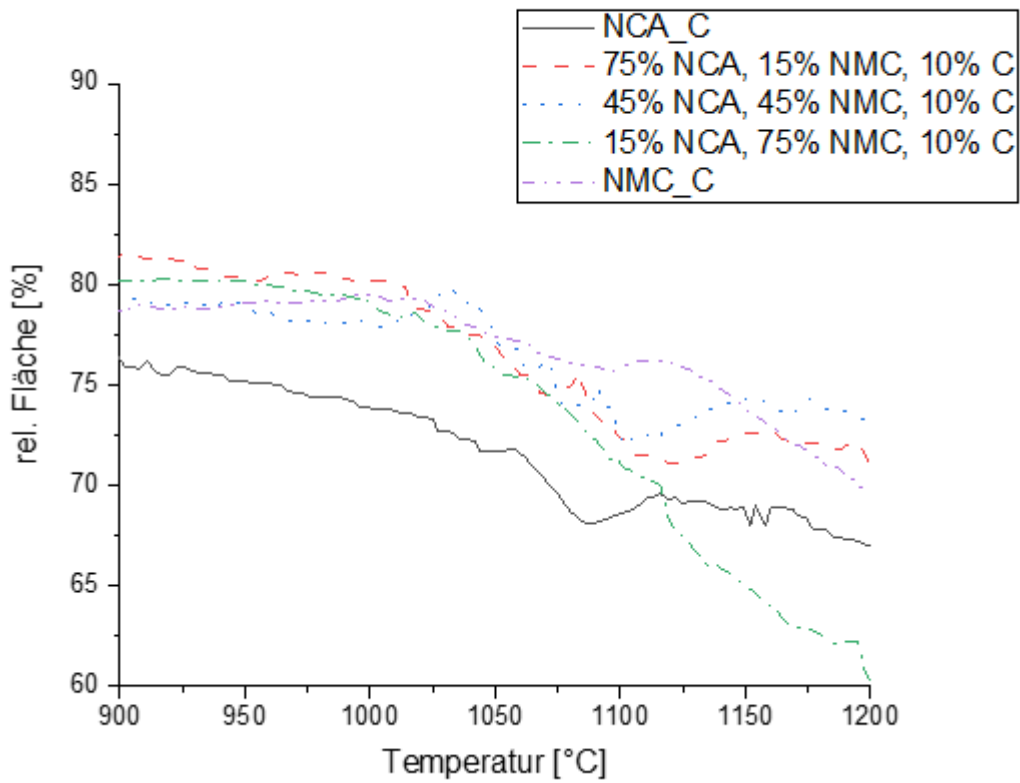


Abbildung 53: Vergleich der Ergebnisse im Erhitzungsmikroskop für die angegebenen Mischungsverhältnisse der Reinmaterialien im Temperaturbereich II

Einen klareren Überblick über das Verhalten der verschiedenen Mischungen lässt Temperaturbereich III, welcher in **Abbildung 54** ersichtlich ist, zu. In diesem Temperaturbereich werden die Fließpunkte der Mischungen miteinander verglichen, welche für die Ausbildung der im Reaktorkonzept vorgesehenen schmelzflüssigen Phase von besonderer Bedeutung sind. Dabei ist zu erkennen, dass ein erhöhter Anteil an NCA einen früheren Fließpunkt begünstigt, während NMC in der Mischung zu einem Verzögern des Fließpunkts beiträgt. In der industriellen Praxis könnte dies dazu führen, dass in jedem Fall in die Nähe von 1500°C aufgeheizt werden muss, um die Ausbildung der schmelzflüssigen Phase sicherstellen zu können.

Ergebnisse im Erhitzungsmikroskop für die Reinmaterialien in verschiedenen Mischungsverhältnissen im Temperaturbereich III

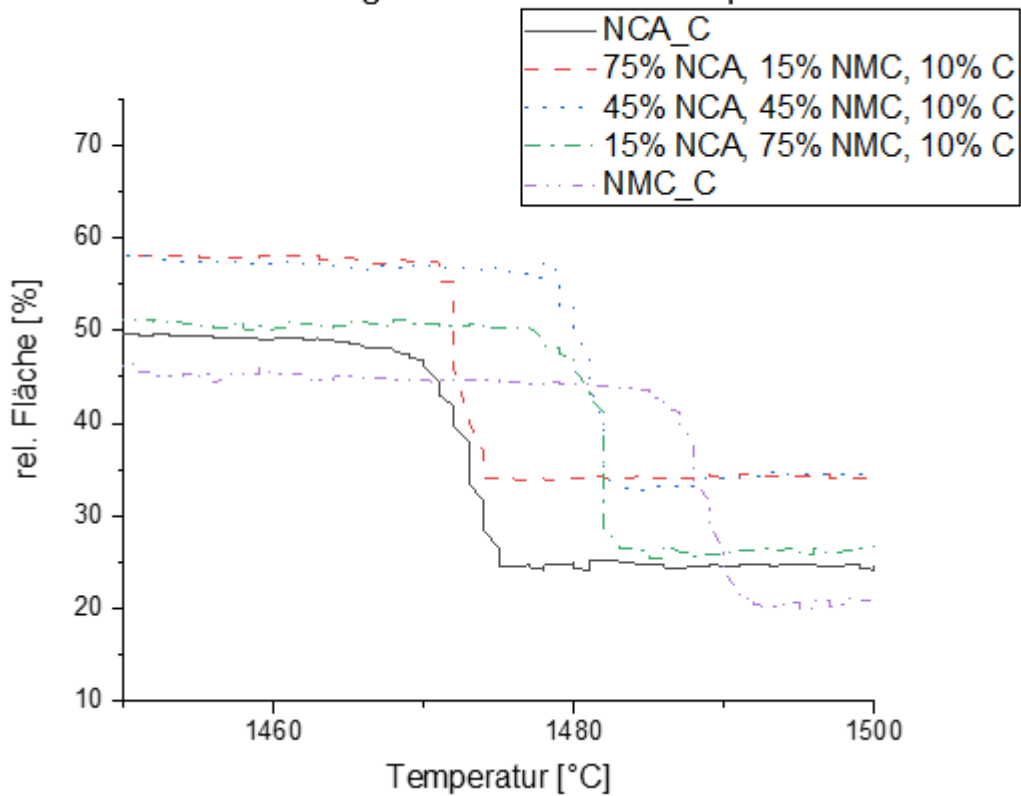


Abbildung 54: Vergleich der Ergebnisse im Erhitzungsmikroskop für die angegebenen Mischungsverhältnisse der Reinmaterialien im Temperaturbereich III

4.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

Setzt man obige Ausführungen zusammen, ergibt sich ein vielversprechendes Gesamtbild für das geplante Recyclingverfahren. Das Verhalten der Reinmaterialien NCA und NMC ohne Kohlenstoffzusatz weicht äußerst stark von jenem ab, welches die Reinmaterialien unter Kohlenstoffzusatz zeigen.

In den Grundlagenversuchen mittels Erhitzungsmikroskop, Thermogravimetrie, und Differenzthermoanalyse konnte gezeigt werden, dass Reduktionen der in den beiden Kathodenmaterialien enthaltenen Wertmetalle im Bereich von 800°C bis 1000°C, sowie im Bereich von 1300°C stattfinden. Der mittels Handmagneten geprüfte Magnetismus nach Beprobung im Erhitzungsmikroskop unterstreicht dieses Fazit. Diese Erkenntnisse heben sich stark von den Ergebnissen der Beprobung der Reinmaterialien ohne Kohlenstoffzusatz ab und entsprechen damit den Erwartungen, die an die Zugabe des Kohlenstoffs gestellt wurden.

Ebenso konnten stärkere Massen- und Flächenabnahmen, sowie das zuverlässige Ausbilden einer schmelzflüssigen Phase am Ende des Aufheizvorgangs unter Zugabe von Kohlenstoff festgestellt werden, was die Weiterentwicklung des Recyclingverfahrens erleichtern sollte.

In den ITO-Versuchen konnten Massenbilanzen erstellt und, wo eine Schließung der Bilanz nicht möglich war, die Gründe dafür formuliert werden. Es ist bereits aus Vorversuchen bekannt, dass Lithium nach seiner Reduktion den Reaktorraum gasförmig verlässt [27]. Ebenso hat sich in allen Versuchen, in denen ein Probengefäß aus Al_2O_3 verwendet wurde, gezeigt, dass das in den Kathodenmaterialien vorhandene Kobalt nach seiner Reduktion mit Aluminium reagiert und daher nicht mehr in der Legierung aufgefunden werden kann. Damit bleibt lediglich Mangan in den Versuchen mit NMC, dessen unvollständige Massenbilanz noch nicht ausreichend erklärt werden kann. Der Umstand, dass neben Lithium auch Mangan den Reaktorraum gasförmig oder als feine Partikel ausgetragen worden sein muss, kann auch für den Unterschied von 7% in der von der TGA gemessenen maximalen Massenabnahme zwischen NCA_C und NMC_C verantwortlich sein. Das neben Lithium ebenfalls in beiden Kathodenmaterialien enthaltene Nickel wurde vollständig wiedergefunden.

Im Vergleich der Reinmaterialien mit ihren Mischungen in verschiedenen Verhältnissen im Erhitzungsmikroskop fällt auf, dass die Querschnittsentwicklungen in zwei Temperaturbereichen relativ proportional zum Verhältnis von NCA und NMC stehen. Je größer der Anteil an NMC, umso später ist die Flächenabnahme zu detektieren. Da in den DTA- und TGA-Versuchen mit NMC_C und NCA_C der Flächenabnahme immer in kurzem Abstand eine Massenabnahme mit Ausbildung eines endothermen Peaks folgte, kann die Hypothese aufgestellt werden, dass ein solcher, linearer Verlauf bei unterschiedlichen Mischungsverhältnissen auch in der simultanen thermischen Analyse anzutreffen ist. Die zweite Auffälligkeit betrifft die Temperatur des Fließpunkts. Dabei ist wiederum zu beobachten, dass die Anwesenheit von NMC auch die Ausbildung des Fließpunkts in Richtung höherer Temperaturen verschiebt. Da die Kristallstruktur der beiden Materialien die gleiche ist, weisen diese Beobachtungen darauf hin, dass der Schmelzpunkt aufgrund des am Ende in der Metalllegierung vorliegenden Mangans nach hinten verschoben wird. Die An- bzw. Abwesenheit von Aluminium scheidet als Grund mit großer Wahrscheinlichkeit hingegen aus, da es mit nur etwas über 1 m.-% in NCA vorkommt, während der Anteil von Mangan in NMC 17 m.-% übersteigt.

5 Schlussfolgerungen und Ausblick

Die Reduktion der beiden in der Elektro-Automobilindustrie mittelfristig erfolgreichen Kathodenmaterialien NCA und NMC im angedachten Reaktorkonzept konnte gezeigt werden. Im Speziellen ist dabei die Fähigkeit des in Entwicklung stehenden Recyclingverfahrens hervorzuheben, Lithium über die Gasphase abzusaugen, um es in späterer Folge rezyklieren zu können. Durch diese Fähigkeit ist das Verfahren besser als andere dazu geeignet, auf die in Zukunft durch die erhöhte Nachfrage steigenden Lithiumpreise zu reagieren. Auf der anderen Seite garantieren, solange Lithium noch vergleichsweise günstig ist, die hohen Transferkoeffizienten von Nickel und Cobalt die kurz- bis mittelfristige Wirtschaftlichkeit im Wettbewerb mit anderen, bereits etablierten Recyclingmethoden. Gut beherrschbare Reduktionstemperaturen im Bereich von 1100°C bis 1500°C und der geringe Schlackenanteil in den ITO-Versuchen erleichtern zudem die weitere anlagentechnische Umsetzung des Verfahrens. Obwohl die Massenbilanz in den beschriebenen Versuchen nur teilweise geschlossen werden konnte, war es möglich, stichhaltige Hypothesen für diesen Umstand zu erarbeiten, welche in zukünftigen Projekten überprüft werden sollten. Auf diese wird im Folgenden näher eingegangen.

Basierend auf den ersten Erkenntnissen zu dem Verhalten der Reinmaterialien bei Erhitzung und unter Zumischung von Kohlenstoff, sollte ein weiterer intensiver Erkenntnisgewinn in diesem Bereich angestrebt werden. Liegt in dessen Folge ein ausreichend hoher Wissensstand über die Reinmaterialien vor, kann dieser schrittweise um Verunreinigungen und andere Störfaktoren, welche im aufbereiteten Aktivmaterial aus Altbatterien zu erwarten sind, erweitert werden. Zu angesprochener Erweiterung des Wissensstands über die Reinmaterialien könnten insbesondere folgende Schritte beitragen:

- Wiederholung der InduMelt-Versuche in alternativem Reaktor

Um den Verlust von Kobalt durch Reaktion mit der Wand des Keramikreaktors zu verhindern, sollte die Durchführung der ITO-Versuche in Zukunft mit alternativen Materialien angedacht und erprobt werden.

- Teilstrom-Analyse des Abgases aus den InduMelt-Versuchen

Die Analyse des Abgasstroms würde eine quantitative Erkenntnis über die Zusammensetzung und den Lithiumgehalt des Abgasstroms aus dem InduMelt-Reaktor

erbringen und damit helfen, die Effizienz und Wirtschaftlichkeit des Recyclingverfahrens zu ergründen. Ebenfalls kann auf diese Weise der Austrag von Mangan untersucht und quantifiziert werden. Je nach Ergebnis, muss in der Folge über geeignete Sammel- und Verwertungstechnologien für diese Metalle nachgedacht werden.

- Analyse der Mischungsverhältnisse von NCA und NMC mittels simultaner thermischer Analyse

Eine Analyse verschiedener Mischungsverhältnisse in TGA und DTA wäre aufgrund der zu erwartenden Erkenntnisse im Bereich der Kinetik und möglicher Wechselwirkungen der beiden Kathodenmaterialien von Interesse. Im zukünftigen Abfallstrom werden diese Mischungen durch die schrittweise Ablöse von NCA durch NMC vermehrt auftreten, weshalb der Bedarf für ein umfangreiches Verständnis dieser Mischungen von Bedeutung ist.

- Ausweitung der Untersuchungen auf andere LIB-Technologien, wie beispielsweise LFP oder LCO

Neben den in dieser Arbeit im Fokus stehenden Materialien gibt es aktuell auch andere, interessante Kathodenmaterialien, bei denen mit großen Mengen im Abfallstrom gerechnet werden darf. Diese ebenfalls zu verstehen und mittels des zu entwickelnden Recyclingverfahrens behandeln zu können, ist von essentieller wirtschaftlicher Bedeutung. Beispielsweise waren bis vor Kurzem Batterien mit Kathodenmaterial aus Lithium-Eisenphosphat die bei weitem verbreitetste Lithium-Ionen-Technologie in chinesischen Elektrofahrzeugen. Weltweit befahren 88% der elektrischen Verkehrsbusse mit diesen sogenannten LFP-Batterien die Straßen ihrer Kommunen und Städte [2]. Ebenso hätte eine Anlage, die in der Lage wäre, auch Kathodenmaterialien aus Lithium-Kobalt-Oxid (LCO) zu rezyklieren, den Vorteil, für den Großteil der Batterien aus modernen Consumer Electronics gerüstet zu sein. Unter allen Anwendungsgebieten und LIB-Technologien kann dieses Kathodenmaterial einen Anteil von derzeit 30% aufweisen. Die Tatsache, dass dieser Anteil bis 2030 auf etwa die Hälfte reduziert werden soll, zeigt einerseits welche großen Abfallströme in der nächsten Dekade aus LCO zu erwarten sind, und andererseits, wie flexibel das in Planung befindliche Recyclingverfahren in seiner Endausbaustufe zu sein hat [3].

- Erforschung möglicher metallurgischer Verfahren zur Auftrennung der Metalllegierung

Nach Reduktion der Metalle aus ihren oxidischen Verbindungen und Ausbildung der schmelzflüssigen Phase liegen die Wertmetalle in einer gemeinsamen Legierung vor. Um einen gewinnbringenden Verkauf und damit den wirtschaftlichen Betrieb der Anlage zu sichern, müssen die Metalle bei Bedarf in einem weiteren Schritt einzeln aus dieser Legierung

gewonnen werden. Ein diesbezüglich geeignetes, im Idealfall einfaches und kostengünstiges, Verfahren sollte ebenfalls in weiterführenden Arbeiten behandelt werden.

Auf dem Grundlagenwissen zu den Reinmaterialien aufbauend, können in der Folge Erklärungen für das Verhalten von EoL-Kathodenmaterialien erarbeitet und Vorgaben für ein geeignetes Aufbereitungsverfahren abgeleitet werden. Die Erkenntnisse zu Aufbereitung des Kathodenmaterials, seiner Reduktion und der darauffolgenden Aufbereitung und Reinigung der Wertmetalle für den erneuten Einsatz in der Batterieherstellung können abschließend zu einem Gesamtprozess zusammengesetzt und dieser in seiner Gänze optimiert werden.

Abschließend kann dem pyrometallurgischen Recycling von Kathodenmaterial vom Typ Lithium-Nickel-Kobalt-Aluminium-Oxid (NCA) sowie Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt-Oxid (NMC) im Induktionstiegelofen auf Basis der in obenstehender Arbeit beschriebenen Versuche aufgrund der hohen Reduktionsraten der Wertmetalle ein vielversprechendes Potential bescheinigt werden. Dessen Grenzen, sowie die für ein erfolgreiches und wirtschaftliches Rezyklieren benötigte Prozessdurchführung können anhand der obenstehenden, dieser Masterarbeit nachfolgenden, Schritte weiter erforscht werden.

6 Literaturverzeichnis

- [1] Bundesministerium für Nachhaltigkeit und Tourismus, Integrierter nationaler Energie- und Klimaplan für Österreich, Online verfügbar unter https://www.bmnt.gv.at/dam/jcr:29ba927b-d36f-4cd4-8f56-8bec97a48c76/NEKP_final%2018.12.2019.pdf, abgerufen am 04. Januar 2020.
- [2] Tsiropoulos, I., D. Tarvydas und N. Lebedeva, Li-ion batteries for mobility and stationary storage applications, Online verfügbar unter <https://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/bitstream/JRC113360/kjna29440enn.pdf>, abgerufen am 03. Februar 2020.
- [3] Zubi, G., R. Dufo-Lopez, M. Carvalho und G. Pasaoglu, The lithium-ion battery: State of the art and future perspectives, Renewable and Sustainable Energy Reviews [2018], 89, 292–308.
- [4] Bastian, D., Rohstoff-Preismonitor Dezember 2019, Online verfügbar unter https://www.deutsche-rohstoffagentur.de/DE/Themen/Min_rohstoffe/Produkte/Preisliste/pm_19_12.pdf?__blob=publicationFile&v=5, abgerufen am 06. Februar 2020.
- [5] Kraftfahrtbundesamt, Fahrzeugzulassungen im Dezember 2019 – Jahresbilanz – korrigierte Fassung, Online verfügbar unter https://www.kba.de/SharedDocs/Pressemitteilungen/DE/2020/pm_01_2020_fahrzeugzulassungen_12_2019_pdf.pdf?__blob=publicationFile&v=11, abgerufen am 06. Februar 2020.

- [6] Thielmann, A., A. Sauer und M. Wietschel, Gesamt-Roadmap Lithium-ionen-Batterien 2030, Online verfügbar unter <https://www.isi.fraunhofer.de/content/dam/isi/dokumente/cct/lib/GRM-LIB.pdf>, abgerufen am 06. Februar 2020.
- [7] Ziemann, S., D. B. Müller, L. Schebek und M. Weil, Modeling the potential impact of lithium recycling from EV batteries on lithium demand: A dynamic MFA approach, *Resources, Conservation and Recycling* 133 [2018], 76–85.
- [8] Europäische Kommission, Commission Staff Document, Online verfügbar unter https://ec.europa.eu/environment/waste/batteries/pdf/evaluation_report_batteries_directive.pdf, abgerufen am 06. Februar 2020.
- [9] Korthauer, Reiner (Ed.) 2013, Handbuch Lithium-Ionen-Batterien, Berlin, Heidelberg, Springer Berlin Heidelberg. Online verfügbar unter <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-30653-2>, zuletzt geprüft am 06.02.2020.
- [10] Costard, J., Einfluss von Mikrostruktur und Materialparametern auf die Leistungsfähigkeit poröser Elektroden für Lithium-Ionen Batterien, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe [2018].
- [11] Fröhlich, K., Next generation HE-NMC cathodes for advanced lithium-ion batteries, Dissertation, Technische Universität Wien, Wien [2018].
- [12] Mizushima, K., P.C. Jones, P.J. Wiseman und J.B. Goodenough, Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$): A new cathode material for batteries of high energy density 15, 783–789.
- [13] Europäische Kommission, MITTEILUNG DER KOMMISSION AN DAS EUROPÄISCHE PARLAMENT, DEN RAT, DEN EUROPÄISCHEN WIRTSCHAFTS- UND SOZIALAUSSCHUSS UND DEN AUSSCHUSS DER REGIONEN über die Liste kritischer Rohstoffe für die EU 2017, Online verfügbar unter <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/de/TXT/?uri=CELEX%3A52017DC0490>, abgerufen am 04. Januar 2020.
- [14] Dannehl, N., Aluminiumoxid-Beschichtungen von Li-reichen NCM-Kathodenmaterialien für Lithium-Ionen Batterien zur Erhöhung der Kapazitätsstabilität, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe [2018].
- [15] Makimura, Y., T. Sasaki, T. Nonaka, Y.F. Nishimura, T. Uyama und C. Okuda, Factors affecting cycling life of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ for lithium-ion batteries, *J. Mater. Chem. A* 4 21 [2016], 8350–8358.

- [16] Miao, Y., P. Hynan, A. von Jouanne und A. Yokochi, Current Li-Ion Battery Technologies in Electric Vehicles and Opportunities for Advancements, *Energies* [2019].
- [17] Dahn, J. R., M. Xiaowei, S. L. Glazier und R. S. Young 2019, Novel Battery Systems based on two-additive elektrolyte systems including 1,2,6-Oxodithiane-2,2,6,6,-Tetraoxide, Angemeldet von Tesla Motors Canada ULC, Patent no. 20190280334.
- [18] Aklalouch, M., J. M. Amarilla, J. M. Rojo, A. Solhy, R. M. Rojas und I. Saadoune, High-performance Li-ion Battery based on Cr-Substituted Lithium Manganite and Lithium Titanate Spinel: Influence of Mass Balance on its Electrochemistry, *Energy Technol.* 5 [2017], 5, 725–731.
- [19] Lowe, M., S. Tokuoka, T. Trigg und G. Gereffi 2010, Lithium-ion Batteries for Electric Vehicles: the U.S. Value Chain. Online verfügbar unter https://www.researchgate.net/publication/294580055_Lithium-ion_Batteries_for_Electric_Vehicles_the_US_Value_Chain, zuletzt geprüft am 08.02.2020.
- [20] Huang, B., Z. Pan, X. Su und L. An, Recycling of lithium-ion batteries: Recent advances and perspectives, *Journal of Power Sources* 399 [2018], 274–286.
- [21] Schönberg, A., Mathematische Modellierung metallurgischer Prozesse: Induktive Erwärmung einer Graphitschüttung, Dissertation, Montanuniversität Leoben, Leoben [2014].
- [22] Windisch, S., Untersuchung der Möglichkeiten einer reduzierenden Behandlung von LD-Schlacke in einem induktiv beheizten Koksbett, Masterarbeit, Montanuniversität Leoben, Leoben [2018].
- [23] Plaßmann, W. und D. Schulz, *Handbuch Elektrotechnik*, Springer, Wiesbaden [2013].
- [24] Baake, E., Grundlagen der induktiven Erwärmung, Online verfügbar unter https://www.prozesswaerme.net/fileadmin/Prozesswaerme/Dateien_Redaktion/Ausgewaehlte_Beitraege/PW_2018_02_Grundlagen_Folge_2.pdf, abgerufen am 12. Februar 2020.
- [25] WIKA Alexander Wiegand SE & Co. KG, Einsatz von Thermoelementen Einsatzgrenzen und Genauigkeiten von Thermoelementen. Online verfügbar unter https://de-de.wika.de/upload/DS_IN0023_de_de_51541.pdf, zuletzt geprüft am 10.02.2020.

- [26] Hesse Instruments, Technische Daten EM 301-M17. Online verfügbar unter <https://www.hesse-instruments.de/produkte/modernisierung-von-leitz-erhitzungsmikroskopen/technische-daten.html>, zuletzt geprüft am 10.02.2020.
- [27] Holzer, A., Pyrometallurgisches Recycling von Aktivmaterial aus der Aufbereitung von Lithium-Ionen-Batterien in einem induktiv beheizten Schüttschichtreaktor, Masterarbeit, Montanuniversität Leoben, Leoben [2019].
- [28] Krellner, C., Differenz-Thermoanalyse (DTA) Anleitung für das F-Praktikum, Laborunterlage, Goethe Universität Frankfurt, Frankfurt [2019].
- [29] Brown, M. E., Introduction to Thermal Analysis, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht [2004].