



Lehrstuhl für Thermoprozesstechnik

Masterarbeit

Grenzwertbestimmung und Analyse von
Aluminium- und Kohlenstoffzuschlägen zu
Kathodenmaterialien aus Lithium-Ionen
Batterien für die Wertmetallrückgewinnung
im pyrometallurgischen Reaktorkonzept
InduRed

Mathias Baldauf, BSc

Mai 2022



EIDESSTÄTLICHE 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 24.05.2022

Unterschrift Verfasser/in
Mathias Baldauf

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich zuerst allen die ich im Laufe der Versuchsdurchführung am TPT kennenlernen durfte für die schönen Erlebnisse danken. Ein großes Danke gilt dem Lehrstuhlleiter Harald Raupenstrauch, der ein großartiges Team aufgestellt hat und mir die Möglichkeit geboten hat, meinen Abschluss durch die Arbeit mit seinen Mitarbeitern zu erlangen. Danke an Lukas Wiszniewski für die Einführung in den Lehrstuhl und auch das Erhitzungsmikroskop. Weiters möchte ich mich beim Lehrstuhl für Eisen- u. Stahlmetallurgie für die Unterstützung und Bereitstellung der FactSage-Berechnung bedanken. Aber vor allem möchte ich meiner Betreuerin Alexandra Holzer meinen Dank aussprechen. Durch sie habe ich in meiner persönlichen, aber auch technischen Entwicklung Meilensteine geschafft.

Mein Dank gilt auch außerhalb der Universität, meinen langjährigen Freunden, Christian, Markus und Kristina, die eine der größten Bereicherungen in meinem Leben darstellen. Sowie meinen eher kürzlich erweiterten aber mindestens genauso wertvollen Freundeskreis in Wien. Danke an Christoph und Kathrin, die mich zum Segeln überredet haben. Ein großer Dank gilt auch Sabine, die mir bei den Beistrichen unter die Arme gegriffen hat. Und danke an meinen Kommilitonen Stefan Wechtitsch, für die Unterstützung im Zuge meiner „Leoben-Zeit“.

Nun komme ich zu meinen Eltern. Danke, dass ihr mir die unglaubliche Zeit in Leoben ermöglicht habt und mir immer mit Rat und Tat zur Seite gestanden habt. Danke an meine Brüder, dass ihr mittlerweile mehr Freunde seid als Familie.

Letztlich möchte ich mich bei jemandem Bedanken, der mein Leben so unglaublich lebenswert macht. Der alle Höhen und Tiefen dieser Arbeit indirekt miterlebt hat sowie den Glauben und die Zuversicht, in mich selbst, gestärkt hat. Dieser Dank gilt meinem Partner Thomas Poganitsch.

Kurzfassung:

Diese Arbeit setzt sich mit der Anwendbarkeit des am Lehrstuhl für Thermoprozesstechnik entwickelten pyrometallurgischen Reaktorkonzepts InduRed auf das Recycling von Lithium-Ionen Batterien (LIB) auseinander. Bei dieser Technologie wird, im Gegensatz zu derzeit am Markt verfügbaren pyrometallurgischen Prozessen, Lithium nicht verschlackt, sondern über den Gasstrom rückgewonnen. Die Forschungsergebnisse mit Kathodenmaterialien aus der Batterieproduktion sehen bezüglich der Lithiumverwertung vielversprechend aus. Jedoch ging aus Versuchen am Lehrstuhl hervor, dass die vom InduRed-Konzept verlangte Schmelzfähigkeit vom LIB Aktivmaterial aus dem Abfallstrom nicht gegeben ist. Dieses LIB-Aktivmaterial besteht neben dem Kathodenmaterial auch aus Anodenmaterial (Grafit) und Verunreinigungen der Elektrodenableiterfolien aus Kupfer und Aluminium. Weitere aus der genannten Erkenntnis resultierende Untersuchungen mit den Kathodenmaterialien zeigten, dass das Materialverhalten vor allem durch die Aluminiumverunreinigungen und den Kohlenstoff ungünstig beeinflusst werden. Aufgrund dessen beschäftigt sich diese Arbeit mit dem Einfluss von Aluminium und Kohlenstoff auf die kommerziell genutzten Kathodenmaterialien NMC (in der Konfiguration 6:2:2), NCA, LCO und LFP. Mithilfe eines Erhitzungsmikroskops wurden eingehende Untersuchungen hinsichtlich des Materialverhaltens bei Hochtemperaturanwendung und unter Zugabe von potenziellen Störelementen wie Aluminium und Kohlenstoff durchgeführt. Die generierten Ergebnisse wurden folglich in einem Al-C-Kathodenmaterial-System im dreidimensionalen Raum bei einer bestimmten Temperatur dargestellt. Durch die Interpolation der Datenpunkte aus den Versuchen entstand eine Oberfläche im Raum. Die geschilderte Betrachtungsweise ermöglicht neue Darstellungsmöglichkeiten und darauf basierend neue Diskussions- und Interpretationsmöglichkeiten des Einflusses von Aluminium und Kohlenstoff auf das Verhalten der genannten Kathodenmaterialien. Die wesentlichste Erkenntnis daraus ist, dass die für den optimalen Schmelzpunkt benötigte Kohlenstoffkonzentration unter dem stöchiometrischen Kohlenstoffbedarf liegt. Das wiederum wird der höheren Sauerstoffaffinität von Aluminium gegenüber Kohlenstoff zugeschrieben. Zusätzlich zeigt der Zusammenhang zwischen der C- und Al- Konzentration, dass sich die zulässige Aluminiumkonzentration durch Kohlenstoffreduktion in den Mischungen erhöhen kann. Die Reduktion des Kohlenstoffs kann aber nur bis zu einer Mindestkohlenstoffkonzentration erfolgen. Somit konnten Grenzen einer schmelzfähigen Zone für jedes Kathodenmaterial definiert werden.

Abstract:

This thesis deals with the applicability of the pyrometallurgical reactor concept InduRed, developed at the Chair of Thermal Processing Technology, to the recycling of lithium-ion batteries (LIB). In this technology, unlike pyrometallurgical processes currently available on the market, lithium is not slagged but recovered via the gas stream. The research results with cathode materials from battery production look promising with regard to lithium utilization. However, experiments at the chair showed that the melting ability of the LIB active material from the waste stream, which is required by the InduRed concept, is not given. In addition to the cathode material, this LIB active material also consists of anode material (graphite) and impurities of the electrode conductor foils made of copper and aluminum. Further investigations with the cathode materials resulting from the aforementioned knowledge showed that the material behavior is unfavorably influenced mainly by the aluminum impurities and the carbon. Due to this, this work deals with the influence of aluminum and carbon on the commercially used cathode materials NMC (in the configuration 6:2:2), NCA, LCO, and LFP. With the help of a heating microscope, in-depth investigations were carried out regarding the material behavior at high-temperature application and with the addition of potential interfering elements such as aluminum and carbon. Consequently, the generated results were plotted in an Al-C cathode material system in three-dimensional space at a given temperature. Interpolation of the data points from the experiments created a surface in space. The described approach enables new possibilities of representation and, based on this, new possibilities of discussion and interpretation of the influence of aluminum and carbon on the behavior of the mentioned cathode materials. The most essential finding is that the carbon concentration required for the optimum melting point is lower than the stoichiometric carbon requirement. This, in turn, is attributed to the higher oxygen affinity of aluminum compared to carbon. In addition, the relationship between the C and Al concentrations shows that the allowable aluminum concentration can increase due to carbon reduction in the blends. However, carbon reduction can only occur up to a minimum carbon concentration. Thus, the limits of a meltable zone could be defined for each cathode material.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	III
Abbildungsverzeichnis	VI
Tabellenverzeichnis	IX
1 Einleitung	11
2 Theoretische Grundlagen, Problem- und Aufgabenstellung	15
2.1 Grundlagen der Lithium-Ionen Batterien	15
2.1.1 Aufbau und Funktionsweise	15
2.1.2 Kathodenmaterialien	17
2.1.2.1 Schichtstrukturen	17
2.1.2.2 Olivine-Struktur	18
2.2 Recyclingverfahren	18
2.2.1 Hydrometallurgische Verfahren	18
2.2.2 Pyrometallurgische Verfahren	19
2.2.2.1 Das InduRed Konzept als Konzept für pyrometallurgisches Recycling von Lithium-Ionen Batterien	19
2.3 Verhalten der Kathodenmaterialien im Hochtemperaturbereich	22
2.3.1 Versuche mit bzw. ohne Reduktionsmittel	22
2.3.2 Vorversuche mit Kohlenstoff, Kupfer oder Aluminium	26
2.4 Verhalten des Aktivmaterials als Problem- und Aufgabenstellung	27

2.4.1	Problemstellung	27
2.4.2	Aufgabenstellung	27
3	Betrachtungsgrenzen und Zielsetzung.....	28
3.1	Kohlenstoff und Aluminium als Reduktionsmittel.....	28
3.1.1	Carbothemie	29
3.1.2	Aluminothermie	30
3.2	Allgemeine Reaktionsmechanismen der Schichtstrukturen.....	30
3.3	Bestimmung des stöchiometrischen Kohlenstoffbedarfs	31
3.4	Bestimmung des stöchiometrischen Aluminiumbedarfs	33
3.5	Schmelzpunkte von Metallen und Metalloxiden	34
3.6	Zielsetzung und Abgrenzung der Arbeit	34
4	Grundlagen der praktischen Durchführung und Konzeptentwicklung	36
4.1	Verwendete Substanzen und Analysegeräte	36
4.2	Durchführung der EM-Versuche	37
4.3	Konzeptentwicklung.....	39
4.3.1	Betrachtungsweisen.....	39
4.3.2	Datenaufbereitung.....	41
4.3.2.1	Datenprüfung	41
4.3.2.2	Datenverlust	43
4.3.3	Datenzuweisung und Mittelung	44
4.3.3.1	Trendlinie	46
4.3.4	Datenverwertung.....	47
4.3.4.1	Datenexport	47
4.3.5	Inter-, bzw. Extrapolation mit MATLAB	48
4.3.6	MATLAB-Skript	50
5	Darstellung, Diskussion und Vergleich der Ergebnisse.....	54
5.1	Allgemeine Anmerkungen der Ergebnisdarstellungen.....	54
5.2	Ergebnisse der Schichtstrukturtypen NMC622, NCA und LCO	55
5.2.1	Eingabedaten	55
5.2.1.1	Eingabedaten in tabellarischer Form	55
5.2.1.2	Eingabedaten als Al-C-Diagramm	56
5.2.2	Dreidimensionale Flächendarstellung.....	56
5.2.3	Flächenwert-Schichten-Diagramme.....	59
5.2.3.1	NMC622	59

5.2.3.2	NCA	65
5.2.3.3	LCO	69
5.2.4	Vergleich und Zusammenfassung der Ergebnisse der Schichtstrukturen	73
5.3	Ergebnisse des Olivine-Struktur-Typs LFP	75
5.3.1	Eingabedaten	75
5.3.2	Dreidimensionale Darstellung	75
5.3.3	Flächenwert-Schichtendiagramme	76
5.3.3.1	Definition der Ober- und Untergrenze	76
5.3.3.2	Darstellungsbeschreibung	77
5.3.3.3	Diskussion der Ergebnisse von LFP sowie der Vergleich mit den Schichtstrukturtypen	79
6	Resümee und Ausblick	81
6.1	Resümee	81
6.2	Ausblick	83
	Literaturverzeichnis	84
7	Anhang A.....	1
7.1	Eingabedaten in tabellarischer Form.....	2
7.2	Eingabedaten als Al-C-Diagramm.....	6

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Änderung des CO₂ Ausstoßes von 1990-2017 der jeweiligen Sektoren in der EU. [5]12

Abbildung 2: Der Marktanteil der NMC Kathodenmaterialien von 2011-2030. [14].....13

Abbildung 3: Schematische Darstellung der Lithium-Ionen Wanderung zwischen den Elektroden einer Lithium-Ionen Batterie. [22].....17

Abbildung 4: Eine schematische Darstellung des InduRed Reaktors für die Behandlung von Klärschlammasche und LD-Schlacke. [28]20

Abbildung 5: Schematische Darstellung der InduMelt-Anlage. [28].....21

Abbildung 6: Darstellung der Erhitzungsmikroskop-Versuche von Kathodenmaterialien ohne (a) und mit Kohlenstoff als Reduktionsmittel. (b) [30].....23

Abbildung 7: Darstellung der Ergebnisse aus den thermogravimetrischen Analysen von Kathodenmaterialien ohne (a) und mit Kohlenstoff als Reduktionsmittel. (b) [31].....24

Abbildung 8: Darstellung der relativen Masse bei Temperaturerhöhung (a); Darstellung des Wärmestroms bei Temperaturerhöhung (b). [29]25

Abbildung 9: Vergleich des Verhaltens unterschiedlicher Zusammensetzungen von NMC-6:2:2, Kohlenstoff, sowie Aluminium- oder Kupfer im Erhitzungsmikroskop. [19]26

Abbildung 10: Darstellung der freien Gibbsenergie der Bildung der relevanten Metalloxide gegen die Temperatur in FactSage 8.0. Blau dargestellt ist die Bildung von Aluminiumoxid, grün die Bildung von CO₂ und orange die Bildung von CO.29

Abbildung 11: Aufbau des Erhitzungsmikroskops. [38]37

Abbildung 12: Darstellung des Schattenbildes der beleuchteten LCO-Probe bei 122°C aus dem Erhitzungsmikroskop. Die Oberkante des Aluminiumoxidplättchens ist grün dargestellt.	38
Abbildung 13: Darstellung der Auswirkungen unterschiedlicher Aluminiumkonzentrationen bei 6% Kohlenstoffanteil auf NCA im Erhitzungsmikroskop. (a); Auswirkungen unterschiedlicher Kohlenstoffkonzentrationen bei 4% Aluminiumgehalt auf NCA. (b)	40
Abbildung 14: Darstellung der Flächenwerte von NCA bei 1600°C als Punkte im Raum.	41
Abbildung 15: Kontrolle der Messkurve aus dem Erhitzungsmikroskop anhand von Punkt 1 und 2.	42
Abbildung 16: Aufnahmen vom Temperaturbereich des Ausschlags von Punkt 2.	42
Abbildung 17: Verrutschte Probe im linken Bild. Durch Korrektur der Fokussierung ist die Probe rechts wieder im Fokus der Kamera.	43
Abbildung 18: Die fehlerhafte Darstellung aus dem Erhitzungsmikroskop (a) und die korrigierte Version (b).	44
Abbildung 19: Darstellung einer gemittelten Kurve (magentafarben) der Messung aus dem Erhitzungsmikroskop und die berechnete Trendlinie (türkis).	47
Abbildung 20: Die untersuchten Zusammensetzungen (grüne Punkte) und zu berechnende Interpolationspunkte (schwarzpunktiertes Raster).	49
Abbildung 21: Voronoi – Polygone in der natürlichen Nachbarn Interpolation; Die Überlappung grün und die Gewichtung der Bezugspunkte sind rot dargestellt. [41]	50
Abbildung 22: Schematische Darstellung der zusammengesetzten, exportierten Matrix.	53
Abbildung 23: Die in MATLAB erzeugten dreidimensionalen Darstellungen des Flächenverhaltens des jeweiligen Al-C-Schichtstruktur-Systems bei 1600°C im Erhitzungsmikroskop.	58
Abbildung 24: Die in MATLAB erzeugte Darstellung gibt die interpolierten Flächenwerte von NMC622 bei 1400°C, in einem Flächenwert-Schichtendiagramm, wieder.	62
Abbildung 25: Die in MATLAB erzeugte Darstellung gibt die interpolierten Flächenwerte von NMC622 bei 1500°C, in einem Flächenwert-Schichten-Diagramm, wieder.	63
Abbildung 26: Die in MATLAB erzeugte Darstellung gibt die interpolierten Flächenwerte von NMC622 bei 1600°C, in einem Flächenwert-Schichtendiagramm, wieder.	64

Abbildung 27: Die Darstellung wurde in MATLAB erzeugt und gibt die Ergebnisse von NCA bei 1400°C in einem Flächenwert-Schichtendiagramm wieder.66

Abbildung 28: Die Darstellung wurde in MATLAB erzeugt und gibt die Ergebnisse von NCA bei 1400°C in einem Flächenwert-Schichtendiagramm wieder.67

Abbildung 29: Die Darstellung wurde in MATLAB erzeugt und gibt die Ergebnisse von NCA bei 1600°C in einem Flächenwert-Schichtendiagramm wieder.68

Abbildung 30: Die Darstellung wurde in MATLAB erzeugt und gibt die Ergebnisse von LCO bei 1400°C in einem Flächenwert-Schichtendiagramm wieder.70

Abbildung 31: Die Darstellung wurde in MATLAB erzeugt und gibt die Ergebnisse von LCO bei 1500°C in einem Flächenwert-Schichtendiagramm wieder.70

Abbildung 32: Die Darstellung wurde in MATLAB erzeugt und gibt die Ergebnisse von LCO bei 1600°C in einem Flächenwert-Schichtendiagramm wieder.71

Abbildung 33: Schmelztemperaturen von LCO-Versuchen unter Reduktionsbedingungen, mit fixiertem Kohlenstoffgehalt sowie mit und ohne Aluminiumadditiv.72

Abbildung 34: Ergebnisse der Flächenwerte aus MATLAB in einem Schichtdiagramm von LCO bei der optimierten Temperatur von 1515°C.....73

Abbildung 35: Darstellung des Flächenverhaltens des Al-C-LFP-Systems bei 1600°C.....76

Abbildung 36: Die Darstellung wurde in MATLAB erzeugt und gibt die Ergebnisse von LFP bei 1400°C in einem Flächenwert-Schichtendiagramm wieder.78

Abbildung 37: Die Darstellung wurde in MATLAB erzeugt und gibt die Ergebnisse von LFP bei 1500°C in einem Flächenwert-Schichtendiagramm wieder.78

Abbildung 38: Die Darstellung wurde in MATLAB erzeugt und gibt die Ergebnisse von LFP bei 1600°C in einem Flächenwert-Schichtendiagramm wieder.79

Abbildung 39: Darstellung der Probenzusammensetzungen von NMC622.Anhang A S. 6

Abbildung 40: Darstellung der Probenzusammensetzungen von NCA.Anhang A S. 6

Abbildung 41: Darstellung der Probenzusammensetzungen von LCO.....Anhang A S. 7

Abbildung 42:Darstellung der Probenzusammensetzungen von LFP.Anhang A S. 7

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Ergebnisse des stöchiometrischen Kohlenstoffbedarfs.	32
Tabelle 2: Ergebnisse des stöchiometrischen Aluminiumbedarfs.	33
Tabelle 3: Schmelzpunkte der für diese Arbeit, relevanten Metalle[35].....	34
Tabelle 4: Schmelzpunkte der für diese Arbeit, relevanten Metalloxide[35]	34
Tabelle 5: Darstellung der gemessenen Temperaturwerte aus dem Erhitzungsmikroskop ohne Mittelung und Zuweisung in verschiedenen Heizphasen. (V101).....	45
Tabelle 6: Gemittelte und zugewiesene Flächenwerte aus Tabelle 5.....	46
Tabelle 7: Vollständiges Exportdatenblatt von NCA aus Microsoft Excel.	48
Tabelle 8: Darstellung der unteren und oberen Grenze des Schmelzverhaltens von NMC622 (schmelzfähig, nicht-schmelzfähig) durch Probenaufnahmen	60
Tabelle 9: Definition der unteren und oberen Grenze des Schmelzverhaltens von NCA (schmelzfähig, nicht-schmelzfähig) durch Probenaufnahmen.	65
Tabelle 10: Definition der unteren und oberen Grenze des Schmelzverhaltens von LCO (schmelzfähig, nicht-schmelzfähig) durch Probenaufnahmen.	69
Tabelle 11: Auflistung von Probenaufnahmen von LFP.	77
Tabelle 12: Kohlenstoff- und Aluminiumkonzentrationen der NMC622-Proben und die dazugehörigen Flächenwerte bei 1400°C, 1500°C und 1600°C.	Anhang A S. 2
Tabelle 13: Kohlenstoff- und Aluminiumkonzentrationen der NCA-Proben und die dazugehörigen Flächenwerte bei 1400°C, 1500°C und 1600°C.	Anhang A S. 3

Tabelle 14: Kohlenstoff- und Aluminiumkonzentrationen der LCO-Proben und die dazugehörigen Flächenwerte bei 1400°C, 1500°C und 1600°C.Anhang A S. 4

Tabelle 15: Kohlenstoff- und Aluminiumkonzentrationen der LFP-Proben und die dazugehörigen Flächenwerte bei 1400°C, 1500°C und 1600°C.Anhang A S. 5

1 Einleitung

Das Pariser Klimaabkommen schafft Rahmenbedingungen um die Erhöhung der globalen Durchschnittstemperatur von 2°C deutlich zu unterschreiten und auf 1,5°C, im Vergleich zur vorindustriellen Zeit, mit Anstrengungen, zu begrenzen. [1, 2] Die Europäische Union war an den Verhandlungen des UN-Abkommens essenziell beteiligt. [2] Im Dezember 2020 setzte sich die EU das Ziel, bis 2050 klimaneutral zu sein. [3] Dabei sollen die Treibhausgasemissionen bis 2030 um 55%, bezogen auf die Emissionen vom Jahr 1990, gesenkt werden. [4] Der Verkehrssektor bildet ein Viertel der EU-Treibhausgasemissionen. Im Vergleich zu anderen Sektoren ist das CO₂ _{äq}, bezogen auf das Jahr 1990, in diesem Bereich gestiegen. Diese Gegebenheit ist in Abbildung 1 illustriert. Im Zuge der Dekarbonisierung sowie der Feinstaub- und Lärmentlastung in Großstädten sollen elektrisch betriebene Fahrzeuge bis 2050 konventionell betriebene Fahrzeuge ablösen. [5] Bereits 2020 wurden mehr als 10 Millionen angemeldete Elektrofahrzeuge von der Internationalen Energieagentur [6] verzeichnet. Der Trend des Fahrzeugbestandes wird aufgrund der Klimapolitik stark zunehmen und bis 2030 voraussichtlich 142 Millionen Elektrofahrzeuge ausmachen. [7] Das wiederum wirkt sich auf die Produktion von Lithium-Ion Batterien (LIB) aus. 2018 wurden 60% aller produzierten LIB mit dem Elektromobilitätssektor in Verbindung gebracht. [8]

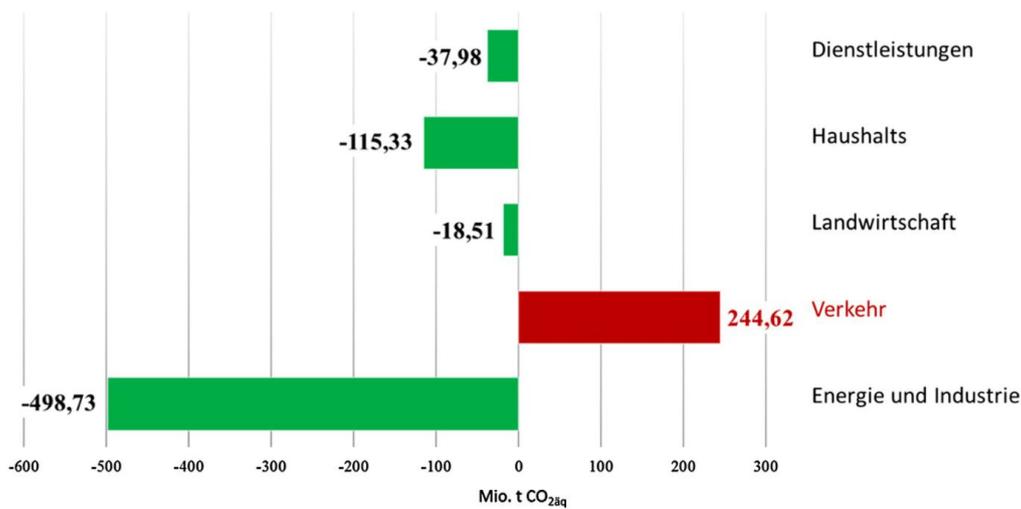


Abbildung 1: Änderung des CO₂ Ausstoßes von 1990-2017 der jeweiligen Sektoren in der EU. [5]

Nicht nur im E-Mobilitätssektor sind LIB attraktiv. Auch als Netzstabilisatoren eignen sie sich aufgrund der hohen Energiedichte, die bis zu 200 Wh/kg betragen kann, sowie einer hohen Energieeffizienz und einer hohen Lebensdauer. Sie können die nutzbar gemachte Energie aus erneuerbaren Ressourcen, wie Wind- und Sonnenenergie, zwischenspeichern und bei Bedarf an den Verbraucher abgeben. Das wiederum könnte die hohen Fluktuationen im Netz senken und einen Ausgleich zum herrschenden Ungleichgewicht der volatilen Lastflüsse schaffen. [9]

Die LIB-Zelle besteht derzeit überwiegend aus Grafitanoden [10] und einer Kathode, welche z.B. ein Lithiummetalloxid (LiMO₂, wobei M für die Übergangsmetalle Kobalt, Nickel, Mangan und Aluminium, in unterschiedlichen Zusammensetzungen, steht) sein kann. [11] Vor allem Lithium, Kobalt und Grafit werden als kritische Rohmaterialien seitens der EU-Kommission eingestuft. Die Entwicklung des beschriebenen Elektrofahrzeugmarkts lässt auf zukünftige Engpässe dieser Materialien schließen. [8] Weitere Probleme sind die Ausbeutung von Rohstoffen sowie die Umweltverschmutzung bei der Förderung der Ressourcen. [12]

Zur Behebung der genannten Probleme wird auf das LIB-Recycling gesetzt. Durch die Langlebigkeit und mögliche Wiederverwendung der Lithium-Ionen Batterie, kommt es zu einer schwer prognostizierbaren Abschätzung der Abfallströme. [11] Hinzu kommt, dass die Zellchemie je nach Produzenten und Einsatzgebiet variiert. [8] Diese Variation kann mit dem Technologieunterschied, welcher auf die Kathodenmaterialien (KM) zurückzuführen ist, in Zusammenhang gebracht werden. [13] Trotz der unterschiedlichen Kathodentechnologien, gehen Rajaeifar et al. und Greenwood et al. [7, 14] davon aus, dass das Material Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt-Oxid (NMC) in den kommenden Jahren den globalen Markt bestimmen wird. Das wird aufgrund des kontinuierlich steigenden Investments in diese

Technologie angenommen. [14] Die NMC Technologie entwickelt sich wie in Abbildung 2 (Anmerkung: NMC-xyz verweist auf die Zusammensetzung des Kathodenmaterials, nämlich $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$, wobei x,y und z durch zehn zu dividieren sind; die eins in der Konfiguration 111 steht für 0,33 periodisch) ersichtlich ist, zu höheren Nickelkonzentrationen hin. Das liegt einerseits daran, dass der Rohstoff Kobalt teuer ist und ein hoher Nickelgehalt die Leistungsdichte begünstigt. [15] Aufgrund seiner hohen Sicherheitseigenschaften und der Unabhängigkeit von Nickel und Kobalt, dominiert Lithium-Eisen-Phosphat (LFP) den Markt der Elektrofahrzeuge in China. [14] Jedoch weist LFP eine geringe Energiedichte auf und wird daher im Betrieb von Bussen und stationären Speichern angewendet. Lithium-Kobalt-Oxid (LCO) wird vor allem bei elektrischen Kleingeräten eingesetzt (z.B. Laptops und Smartphones). Jedoch klingt dessen Markt aufgrund des steigenden Interesses an NMC ab. Auch das von Tesla eingesetzte Lithium-Nickel-Kobalt-Aluminium-Oxid (NCA) wird seinen Marktanteil in den nächsten fünf Jahren nicht halten können. [15] Derzeit bestimmen jedoch alle vier Kathodenmaterialien (NMC, NCA, LCO und LFP) den Markt und somit künftige Abfallströme. [16]

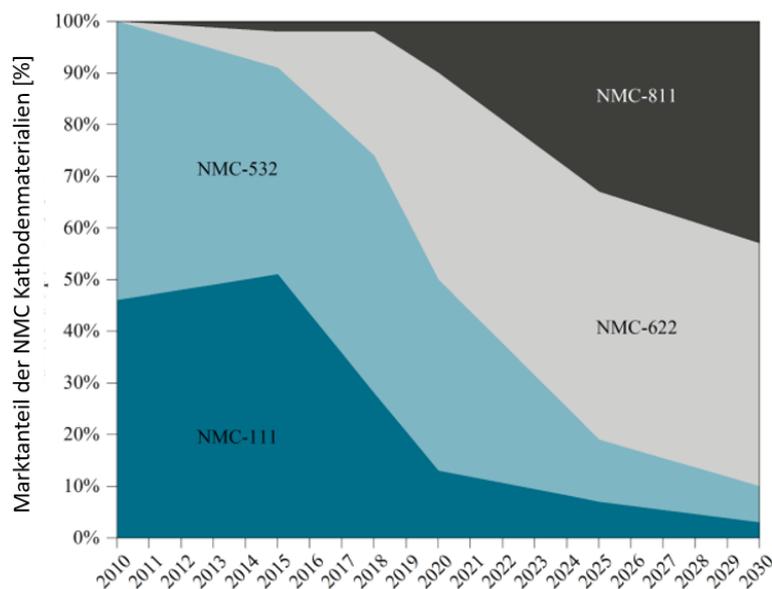


Abbildung 2: Der Marktanteil der NMC Kathodenmaterialien von 2011-2030. [14]

Durch die unterschiedlichen Kathodenmaterialien sind die Zusammensetzungen der Abfallströme eine Herausforderung für die Recyclingtechnologien. [11] Makuza et al. [17] beschreiben pyrometallurgische Prozesse im industriellen Maßstab, als Prozesse mit einfacherer Ausführung und einer hohen Wertmetall-Rückgewinnungsrate. Ein großer Nachteil von bekannten pyrometallurgischen Prozessen ist die Verschlackung von Lithium. Dieses würde aus wirtschaftlicher Perspektive nur bei hohem Vorkommen in der Schlacke durch

hydrometallurgische Verfahren aus der Schlacke extrahiert werden. [18] Daher wird am Lehrstuhl für Thermoprozesstechnik ein Verfahren entwickelt, bei dem Lithium wiedergewonnen werden kann und gleichzeitig eine Wertmetalllegierung erzeugt wird. Bei der Verfahrensentwicklung spielt die Gewährleistung einer schmelzflüssigen Phase eine zentrale Rolle. Derzeit ist aus Vorversuchen bekannt, dass diese Anforderung beim Einsatz von Aktivmaterial aus verbrauchten LIB eines Abfallstroms nicht gegeben ist. Dies wird vor allem auf Al-Rückstände der Elektrodenableiterfolien durch unvollständige Abtrennung im Vorbehandlungsprozess, wie auch auf einen zu hohen Kohlenstoffanteil aus der Anode zurückgeführt. [19] Aufgrund dieser Erkenntnis wird in Kapitel 2 zunächst auf die Grundlagen der Lithium-Ionen Batterien eingegangen. Dabei werden deren Aufbau, Funktionsweise und im Detail die Strukturen der Kathodenmaterialien dargelegt. Danach werden die wichtigsten Recyclingverfahren allgemein beschrieben. Ihnen folgt die Erläuterung des am Lehrstuhl für Thermoprozesstechnik entwickelten pyrometallurgischen Recyclingkonzepts InduRed. Die Forschungsarbeiten von Windisch-Kern et al. und Holzer et al. dienen der Beschreibung des Verhaltens der Kathodenmaterialien im Hochtemperaturbereich. Diesen Grundlagen folgt die Definition der Problem- und Aufgabenstellung. In Kapitel 3 wird der Betrachtungsrahmen durch Ermittlung des stöchiometrischen Kohlenstoff- und Aluminiumbedarfs definiert und es erfolgt eine Zielsetzung für die Arbeit. Auf die Zielsetzung baut in Kapitel 4 die Erläuterung des Konzepts, welches die wichtigsten Parameter, Aluminium und Kohlenstoff sowie deren Auswirkung auf das Kathodenmaterial durch Analysedaten aus dem Erhitzungsmikroskop bündelt, auf. Zur Konzeptbeschreibung wird zunächst die Versuchsdurchführung am Erhitzungsmikroskop dargelegt. Danach folgt die Erklärung der Datenentwicklung: Von den Rohdaten aus dem Analysegerät über die Aufbereitung der Daten in Microsoft Excel bis hin zur Datenverwertung in MATLAB. Die aus der Verwertung hervorgehenden Ergebnisdarstellungen in dreidimensionaler Form und in einer zweidimensionalen Flächenwert-Schichten-Darstellung sind in Kapitel 5 für jedes Kathodenmaterial (NMC622, NCA, LCO und LFP) beschrieben und diskutiert. Anschließend werden die Ergebnisse untereinander verglichen. Es folgt eine Zusammenfassung der Resultate der unterschiedlichen Kathodenmaterialien sowie ein Ausblick. Sie bilden in Kapitel 6 den Abschluss der Arbeit.

2 Theoretische Grundlagen, Problem- und Aufgabenstellung

Dieses Kapitel dient zur Hinleitung auf die Problem- und Aufgabenstellung. Im Zuge dessen werden die Grundlagen der Lithium-Ionen-Batterien und die gängigsten Recyclingkonzepte vorgestellt. Darauf baut die Beschreibung des InduRed-Konzepts und das Verhalten der Kathodenmaterialien im Hochtemperaturbereich auf. Schließlich wird darauf basierend die Aufgabenstellung definiert.

2.1 Grundlagen der Lithium-Ionen Batterien

Zur Erfassung der Grundlagen der Lithium-Ionen Batterien werden der allgemeine Aufbau und die Funktionsweise der LIB sowie die für diese Arbeit wichtigsten Kathodenmaterialien und deren Struktur beschrieben.

2.1.1 Aufbau und Funktionsweise

Eine Batterie ist in der Lage, elektrochemisch Energie zu speichern. Man unterscheidet zwischen Primär- und Sekundärbatterien, wobei erstere zu den nicht wiederaufladbaren Speichern und zweitere zu den wiederaufladbaren Speichern gehören. Zu den Sekundärbatterien zählt auch die Lithium-Ionen Batterie. [20]

Eine „Batterie“ besteht u.a. aus den zusammenschalteten Zellelementen, dem Betriebsmanagementsystem und einem Gehäuse. Die Zellelemente (galvanisches Element) wiederum setzen sich aus zwei unterschiedlichen Elektroden, dem Elektrolyten, dem Separator und dem Zellgehäuse, zusammen. [20]

In galvanischen Einheiten spricht man von der Kathode und Anode (positive und negative Elektrode beim Entladen). Die Kathode ist bei der Entladung jene Elektrode, zu der die positiven Ladungsträger aus dem Elektrolyten wandern und reduziert werden. Selbes gilt sinngemäß umgekehrt für die Anode. Beim Ladevorgang drehen sich die Bezeichnungen Kathode und Anode aufgrund der Reaktionen um. [10] Die Elektroden wurden daher als positiv und negativ, bezeichnet, da sich die Pole nicht umkehren. Außerdem soll diese Definition Missverständnissen vorbeugen. [20]

Die Lithium-Ionen Batterie besteht aus einer negativen Elektrode aus Grafit und einer positiven aus z.B. einem Lithiummetalloxid wie LiCoO_2 (LCO). Beim Ladevorgang wird durch Anlegen einer externen Stromversorgung ein Stromfluss von der positiven Elektrode zur negativen Elektrode generiert. Durch Ionisierung entstehen an der positiven Elektrode Lithium-Ionen. Diese wandern durch einen organischen Elektrolyten, über eine mikroporöse Polymembran, welche nur Ionen passieren lässt und den Elektronenaustausch über den externen Stromkreis sicherstellt, zur negativen Elektrode. Dort lagern sich die Ionen in die Grafitstruktur ein. Somit wird die aufgewendete Energie chemisch gespeichert. Beim Entladevorgang fließt der Strom von der negativen zur positiven Elektrode und gibt die Energie an einen Verbraucher ab. Gleichzeitig löst sich das Li^+ -Ion von der interkalierten Grafitsschicht und baut sich in der Lithiummetalloxidelektrode wieder ein. Diese Wanderung von den Li-Ionen, zwischen den Elektroden, wird auch als „Swing“-System bezeichnet und ist schematisch in Abbildung 3 dargestellt. [21]

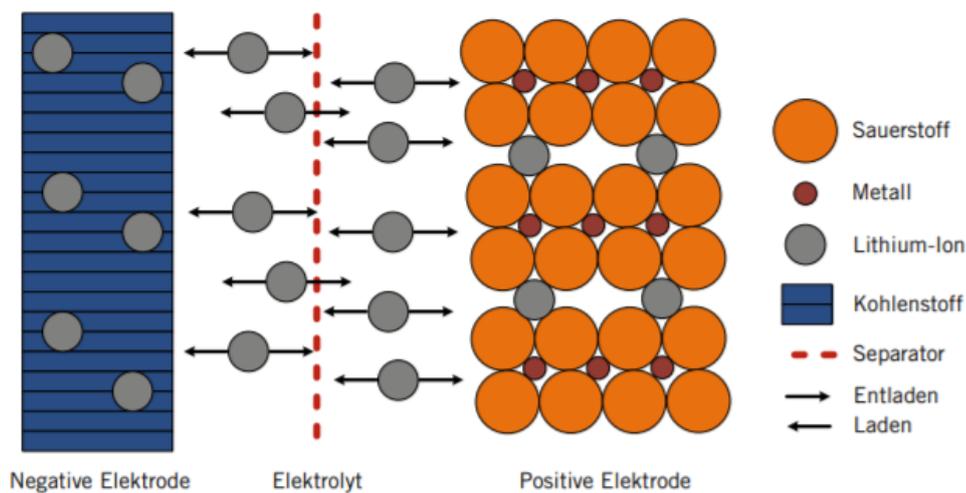


Abbildung 3: Schematische Darstellung der Lithium-Ionen Wanderung zwischen den Elektroden einer Lithium-Ionen Batterie. [22]

2.1.2 Kathodenmaterialien

Die Kathodenmaterialien tragen den Namen der Elektrode, die beim Entladevorgang die Kathode darstellt. [20] Das Material besteht je nach Zusammensetzung aus seltenen Wertmetallen. Daher liegt das Hauptaugenmerk des Recyclings auf ihnen. [11] Die Zusammensetzungen und damit verbundenen Eigenschaften der marktbestimmenden Substanzen werden nun erklärt.

2.1.2.1 Schichtstrukturen

Man unterscheidet zwischen den nickelbasierten und kobaltbasierten Schichtstrukturen. Dabei zählen $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (NMC) und $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{O}_2$ (NCA) zu den nickelbasierten und LiCoO_2 (LCO) zu den kobaltbasierten Typen. Sie bestehen aus Übergangsmetall-Oxid-Schichten und dazwischen eingebetteten Lithium-Ionen. Zunächst wurde das Material LiNiO_2 (LNO) entwickelt um das teure, giftige und auch seltene Kobalt, in LCO, abzulösen. [23] Die Anwendung von Nickel statt Kobalt führte zu höheren Energiedichten aber auch der Einlagerungen von Nickel in der Lithium-Schicht, was wiederum die Lithium-Ionen-Diffusion negativ beeinflusste. Daher wurden Mangan, aufgrund der Bildung von stabileren Spinell-Anordnungen und Kobalt, aufgrund der Reduzierung der Nickeleinlagerungen, in der Zusammensetzung von LNO berücksichtigt. Das wiederum ergibt die bekannte NMC-Zusammensetzung. [23, 24] NCA ersetzt das Mangan des NMC's durch Aluminium. Die Energiedichte und Lebensdauer des $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{O}_2$ ist im Gegensatz zu der von NMC höher. [25] Jedoch gilt NCA als thermisch instabil. Im geladenen Zustand wurde

infolge der Lithium-Deinterkalation beobachtet, dass es bei hohen Betriebstemperaturen (höher als 200°C), zur Reduktion von Ni^{4+} zu Ni^{2+} unter Sauerstoffabgabe kommt. Dann kann es durch Reaktion des Sauerstoffs mit dem leicht entflammaren Elektrolyten zum thermischen Durchgehen kommen. Dieses Problem wird vor allem den nickelreichen Strukturen zugeschrieben. Es betrifft auch NMC, jedoch wirken sich Mangan und Kobalt, wie beschrieben, stabilisierend aus und begünstigen dadurch die Sicherheitseigenschaften. [26]

2.1.2.2 Olivine-Struktur

Das Kathodenmaterial LiFePO_4 (LFP) zählt zur Olivine-Struktur. Es zeichnet sich durch exzellente elektrochemische Eigenschaften, eine höhere thermische Stabilität als die Schichtstrukturen, geringere Kosten und Umweltfreundlichkeit aus. Die Struktur setzt sich aus LiO_6 -, FeO_6 -Oktaedern und PO_4 -Tetraedern zusammen. Die Trennung des Eisenoxids durch das Phosphat führt zu einer schlechten elektrischen Leitfähigkeit. Diese wird auch von der langsamen, eindimensionalen Lithiumwanderung durch die eng gepackten Sauerstoffatome negativ beeinflusst. Als weiterer Nachteil wird die geringere Energiedichte, verglichen mit der von NMC und NCA, angeführt. [23, 24]

2.2 Recyclingverfahren

Versteht man den Aufbau und die Funktionsweise einer LIB und auch, dass die in der Nomenklatur als Kathodenmaterial bezeichnete positive Elektrode je nach Zusammensetzung seltene Wertmetalle beinhaltet, wird im Folgenden kurz auf die hydrometallurgischen Recyclingverfahren und anschließend auf pyrometallurgische Recyclingverfahren eingegangen. Als Konzept des pyrometallurgischen Recyclings soll das sogenannte InduRed Verfahren im Hinblick auf die Verwertung von Lithium-Ionen Batterien genau beschrieben werden.

2.2.1 Hydrometallurgische Verfahren

Hydrometallurgische Verfahren nutzen Laugungsagenten, um aus dem Kathodenmaterial die Reinmetalle zu gewinnen. Die hohe Metall-Wiedergewinnungsraten der Verfahren erfolgen mit hohen Reinheitsgraden. Vor dem eigentlichen Recyclingverfahren sind eine thermische Aufbereitung sowie mehrere Auflösungsprozesse notwendig, um den Auslaugungsprozess effizienter zu gestalten, Unreinheiten vorzubeugen sowie Prozessschritte und Kosten zu minimieren. [27] Nach der Vorbehandlung folgt die erwähnte Auslaugung, darauf die Trennung

der Metallionen (z.B. Mn, Co, Ni und Cu) durch Lösungsmittelextraktion und schließlich eine kontrollierte Kristallisation. Lithium wird mittels Ausfällung gewonnen. [11] Hohe Rückgewinnungsraten, Reinheitsgrade und Selektivität sowie geringer Energieeinsatz zählen zu den Vorteilen der Verfahren. Kritisch betrachtet werden die hohe Abwasserproduktion und der hohe Einsatz konzentrierter Säure aufgrund der hohen Anzahl von Prozessschritten. Außerdem sind die aufwendige Vorbehandlung und lange Prozessdauer in diesem Zusammenhang nennenswert. [27]

2.2.2 Pyrometallurgische Verfahren

Beim pyrometallurgischen Verfahren werden Temperaturen von über 1400°C eingesetzt, um die Metalloxide zu einer Legierung zu reduzieren. Vorteile dieser Vorgehensweise sind die Unempfindlichkeit gegenüber organischen Verbindungen. Des Weiteren wirkt sich die hohe Reaktionskinetik aufgrund der hohen Temperaturen günstig auf die Produktivität der Prozesse aus. Jedoch stehen der hohe Energieeintrag, die entstehenden Gasemissionen sowie der Verbleib von Lithium in der Schlacke, für Kontrapunkte dieser Verfahren. [28]

Im Folgenden soll nun auf das InduRed Konzept eingegangen werden, um in einem ersten Schritt auf die Problem- und Aufgabenstellung dieser Arbeit hinzuleiten.

2.2.2.1 Das InduRed Konzept als Konzept für pyrometallurgisches Recycling von Lithium-Ionen Batterien

Auf dem Lehrstuhl für Thermoprozesstechnik der Montanuniversität Leoben wurde 2012 im Zuge des RecoPhos-Projekts ein Reaktorkonzept entwickelt, das zunächst der Verwertung von Klärschlammasche diente und danach in der Aufbereitung von LD-Schlacke eingesetzt wurde, um diese von Phosphor zu befreien und die reinen Wertmetalle zurückzugewinnen. Das daraus entwickelte Reaktorkonzept InduRed hat man aufgegriffen, um künftig Lithium-Ionen Batterien pyrometallurgisch zu recyceln. [28]

Holzer et al. [28] beschreiben den InduRed Reaktor, der in Abbildung 4 schematisch dargestellt ist, als zylindrische Konstruktion aus feuerfestem Material, gefüllt mit Grafitstücken welche durch Induktionsspulen erhitzt werden und somit eine homogene, radiale, als auch vertikale Temperaturverteilung, gewährleisten.

Anmerkung: Der Prozess wird im Zuge der LD-Schlackenaufbereitung erklärt. Der darin enthaltene Phosphor soll vom Eisen getrennt werden.

Durch eine Förderschnecke erfolgt der Materialeintrag. Eine Inertgasspülung sorgt dafür, dass es zu keiner Oxidation der Graphitwürfel mit der Umgebungsluft kommt. Außerdem

werden feine Partikel direkt auf die Oberfläche der Grafitstücke gelenkt. In einem ersten Schritt wird das Recyclinggut, durch die Energiezufuhr der ersten Spule, auf Schmelztemperatur gebracht, ohne dabei die Reduktionstemperatur zu erreichen. Der geschmolzene Film gelangt gezielt in die Reduktionszone, wo ein Abzugsrohr installiert ist. Durch Kohlenstoff als Reduktionsmittel, der reduzierenden Atmosphäre und der vorherrschenden Temperatur werden die Oxide reduziert. Phosphor ist nun in der Gasphase vorliegend und wird mit dem Unterdruck betriebenen Abzugsrohr aus dem Reaktorraum befördert. Die letzte Spule gewährleistet, dass das von Phosphor freie Material wie z.B. Eisen, flüssig ausgetragen werden kann. [28]

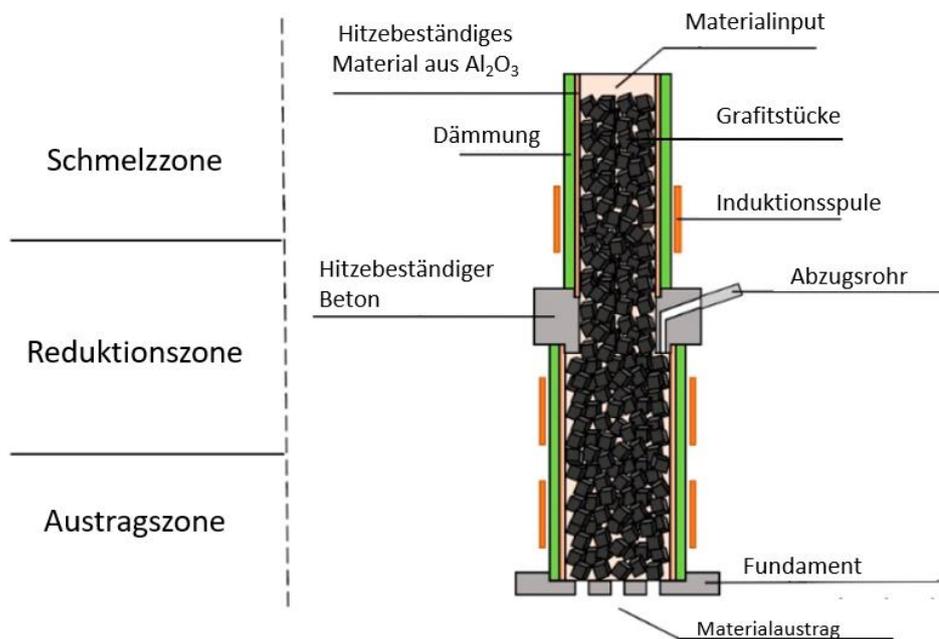


Abbildung 4: Eine schematische Darstellung des InduRed Reaktors für die Behandlung von Klärschlammasche und LD-Schlacke. [28]

Der Inputstrom, oder auch das von einer Aufbereitungsanlage kommende Aktivmaterial aus LIB (Schwarzmasse), beinhaltet das Kathoden- und Anodenmaterial sowie beispielsweise Kupfer- und Aluminiumverunreinigungen. Die genannten Verunreinigungen sind auf die nicht vollständig entfernbaren Kupfer- und Aluminiumkontaktfolien der Elektroden zurückzuführen. Damit das Reaktorkonzept auch für das LIB-Recycling herangezogen werden kann, werden laufend Analysen des genannten Aktivmaterials auf seine Schmelzfähigkeit, sowie sein Reaktionsverhalten, durchgeführt. [29] Was derzeit als großer Nachteil der Pyrometallurgie gehandelt wird, ist die Verschlackung des Lithiums. Aus dem InduRed-Konzept hat man sich versprochen, dass nicht nur Phosphor, sondern auch das Lithium über den Gasstrom abgezogen werden kann. Um dies zu überprüfen, hat der Lehrstuhl eine für

Forschungszwecke adaptierte Version des Reaktorkonzepts entwickelt. Die so bezeichnete InduMelt-Anlage ist in Abbildung 5 dargestellt. [28]

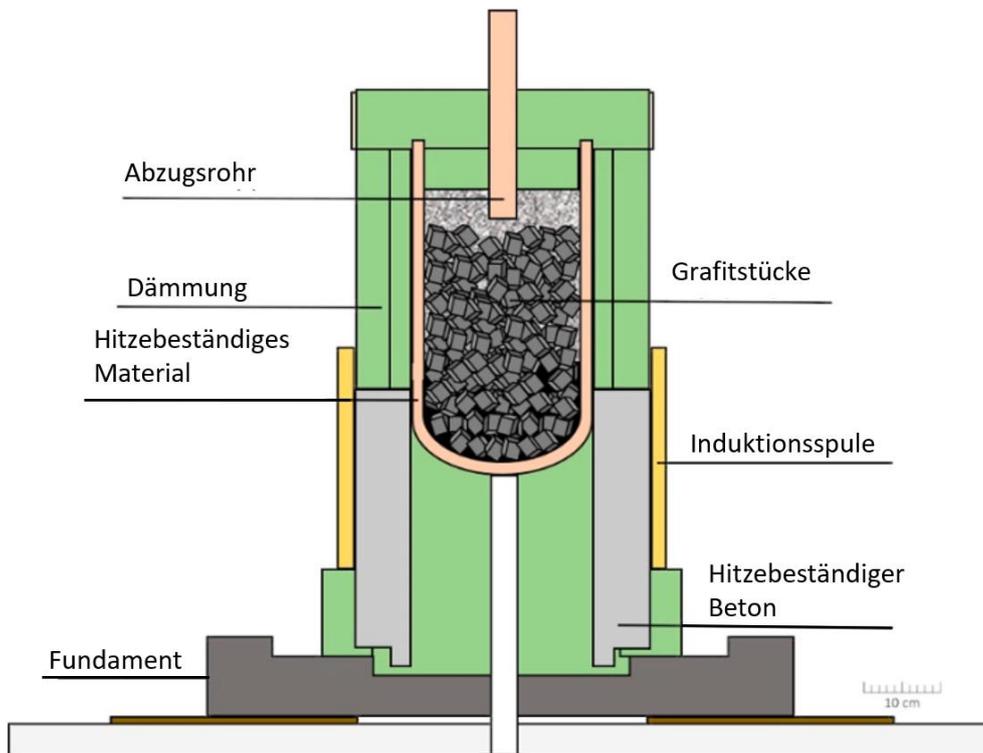


Abbildung 5: Schematische Darstellung der InduMelt-Anlage. [28]

Das Konzept des InduRed-Reaktors bleibt erhalten, außer dass die Beschickung mit Probenmaterial schon vor Versuchsbeginn und kein Austrag am Boden der Versuchsanlage erfolgt. Außerdem findet der Gasaustrag ohne Unterdruck statt. Eine Wärmedämmung soll die Energieverluste minimal halten. [28] Windisch-Kern et al. [29] beschreiben die Versuchsdurchführung von Kathodenmaterialien und Aktivmaterial unter reduzierenden Bedingungen in der InduMelt-Anlage. Es wurde gezeigt, dass bei Versuchen mit den Kathodenmaterialien durch Beigabe von Kohlenstoff, Nickel und Kobalt in reduzierter Form als Legierung fast vollständig rückgewonnen werden konnten. Lithium ist bei diesen Versuchen mit mehr als 90% aus dem Reaktorraum entfernt worden. Dies konnte durch Analysen der gebildeten Schlacken- und Metallphase festgestellt werden. Das lässt darauf schließen, dass Lithium über den Abgasstrom ausgetragen wurde, was wiederum für das InduRed-Konzept spricht. Jedoch zeigten die Versuche mit Aktivmaterial, dass keine Schmelze entstanden ist, da man nach dem Versuch ein Pulver vorfand. Aufgrund dessen, dass das Kathodenmaterial unter reduzierenden Bedingungen aufgeschmolzen und reduziert wurde, das Aktivmaterial

aber als Pulver vorlag, muss der Einfluss der Verunreinigungen durch z.B. Kupfer und Aluminium geklärt werden. [29]

2.3 Verhalten der Kathodenmaterialien im Hochtemperaturbereich

Um das Schmelzverhalten des Aktivmaterials mit den Rückständen der Kontaktfolien zu verstehen, sollen zunächst die Forschungsergebnisse des Lehrstuhls, welche das Verhalten der Kathodenmaterialien mit und ohne Reduktionsmittel (Kohlenstoff) bei Temperaturerhöhung behandeln, dargelegt werden. Die Erkenntnisse entstanden aus Erhitzungsmikroskopversuchen, aus thermogravimetrischen Analysen (TGA) und einer dynamischen Differenzkalorimetrie (DDK) durch Windisch-Kern et al. [29–31] Danach folgen Vorversuche am Erhitzungsmikroskop von Holzer et al. [19] mit Kupfer-, Aluminium- und Kohlenstoffzuschlägen zu NMC622. Darauf fußt die Problembeschreibung und Aufgabenstellung.

Folgende Substanzen wurden in dieser Konfiguration, wenn nicht näher darauf eingegangen wird, untersucht:

- LiCoO_2 (LCO)
- $\text{LiNi}_{0.89}\text{Co}_{0.08}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ (NCA)
- $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (NMC mit der Konfiguration 1-1-1)
- LiFePO_4 (LFP)

2.3.1 Versuche mit bzw. ohne Reduktionsmittel

Das Ziel der Untersuchungen von Windisch-Kern et al. [30] am Erhitzungsmikroskop (EM) war es, herauszufinden, bei welchen Temperaturen Veränderungen der Probe stattfanden. Die Proben wurden mit und ohne Reduktionsmittel untersucht. Zehn Massenprozent Kohlenstoff waren in der Probenmischung mit den Kathodenmaterialien enthalten, um Reduktionsreaktionen zu ermöglichen. Durch eine Argonspülung wurden mögliche Oxidationsreaktionen mit dem Sauerstoff der Umgebungsluft verhindert. Die Untersuchung der „reinen“ Kathodenmaterialien (z.B. NCA) der Versuchsreihe 1 werden in Abbildung 6(a) und die mit Kohlenstoff versetzten (z.B. NCA_C) Versuche der Versuchsreihe 2 in Abbildung 6(b), dargestellt. In Abbildung 6(a) wurde erkannt, dass alle vier untersuchten Materialien bis 950°C keine Veränderungen der Querschnittsfläche zeigten. Des Weiteren ging der lineare Abfall

zwischen 1000°C und 1300°C von NMC, NCA und LCO hervor. LFP wies den geringsten Flächenanteil bei 1600°C auf. Keine der Proben aus der ersten Versuchsreihe zeigten magnetisches Verhalten. Dies ließ wiederum darauf schließen, dass keine Reduktion der Metalloxide erfolgte. Das Materialverhalten änderte sich in der zweiten Versuchsreihe. Mit Zugabe des Reduktionsmittels Kohlenstoff zeigten alle Proben magnetisches Verhalten. Abbildung 6(b) zeigt die Ergebnisse der Kathodenmaterialien unter reduzierenden Bedingungen. Allgemein wurden erste Veränderungen bei niedrigeren Temperaturen verzeichnet. Des Weiteren wurde darauf hingewiesen, dass die Graphen von NMC_C und NCA_C ähnliches Verhalten vorwiesen. Von Interesse war die Beobachtung des Abfalls der Querschnittsfläche bei 1470°C. Diese Temperatur ist dem Nickelschmelzpunkt von 1455°C sehr nahe. LCO_C unterschied sich, bis auf den Anstieg bei 800°C, nur sehr wenig von dem Verhalten von NMC_C und NCA_C. Der Graph von LFP_C zeigte oszillierendes Verhalten ab 1200°C und unterschied sich im Verlauf von den andern drei genannten Kathodenmaterialien. Das unterschiedliche Verhalten wird mit der Olivine-Struktur in Zusammenhang gebracht. Diese weist einen höheren Sauerstoffgehalt als die Schichtstrukturen auf. Das wiederum soll bei der Reduktion zu CO₂-Ausgasungen geführt haben, welche Aufblähungen zu Folge hatten und folglich die Ausschläge im Graphen darstellten. [30]

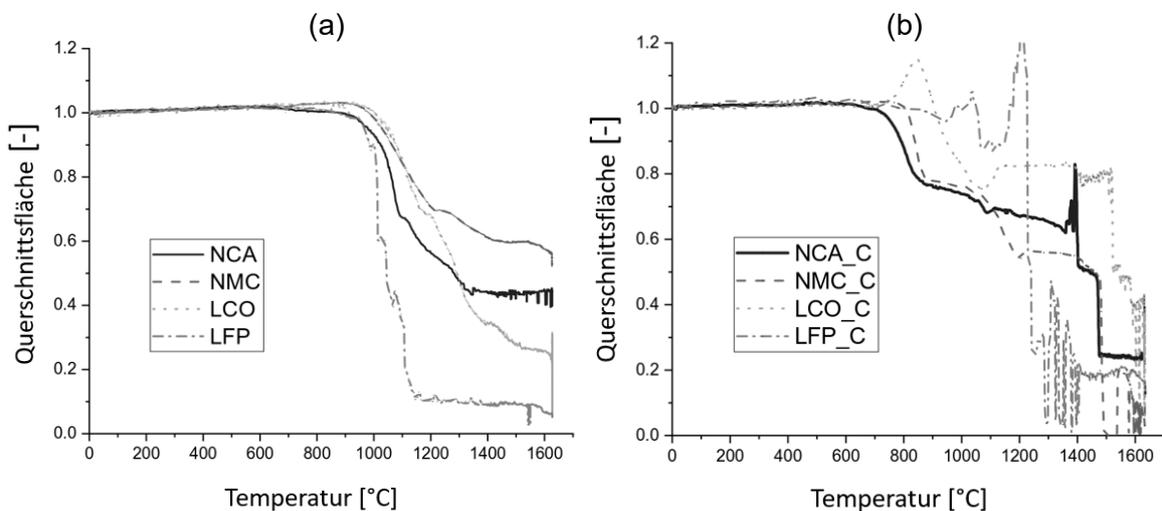


Abbildung 6: Darstellung der Erhitzungsmikroskop-Versuche von Kathodenmaterialien ohne (a) und mit Kohlenstoff als Reduktionsmittel. (b) [30]

Um die Vermutung der Reduktion zu bekräftigen wurde eine thermogravimetrische Analyse von Windisch-Kern et al. [31] durchgeführt. Die Spülung mit Argon, sowie der untersuchte Temperaturbereich, als auch der Gehalt an Kohlenstoff und die Bezeichnungen gleichen den EM-Versuchen. Wichtig festzuhalten ist, dass das LCO ohne

Kohlenstoffbeimengung aufgrund des ähnlichen Verhaltens wie NCA und NMC (Erkenntnis aus Vorversuchen) nicht weiter aufgenommen wurde. Begründet wird dies aufgrund dessen, dass das reduzierte Kobalt mit dem Keramiktiegel (Al_2O_3), welcher als Probenhalter fungiert, reagierte und durch die Keramik geschmolzen ist, worauf das darunterliegende Thermoelement zerstört wurde. Weitere Versuche mit LCO sind aus Sicherheitsgründen unterlassen worden. [31]

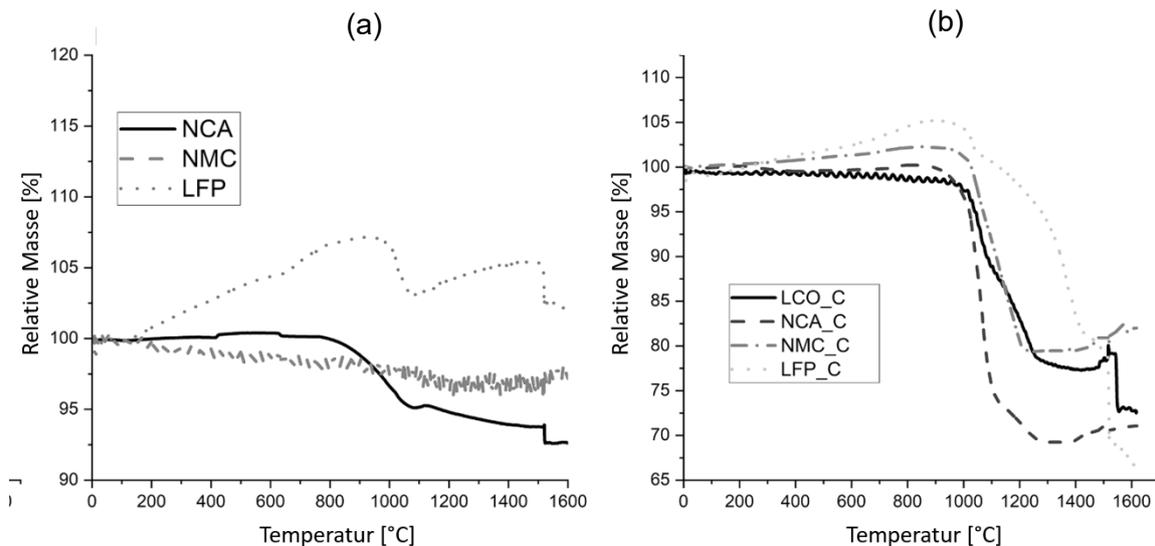


Abbildung 7: Darstellung der Ergebnisse aus den thermogravimetrischen Analysen von Kathodenmaterialien ohne (a) und mit Kohlenstoff als Reduktionsmittel. (b) [31]

In Abbildung 7 sind die relativen Massen (gemessene Masse dividiert durch die Masse vor Beginn der Messung) gegen die Temperatur aufgetragen. Aus Abbildung 7 (b) kann abgeleitet werden, dass NMC_C, NCA_C und LCO_C bei 1000°C einen relativen Masseverlust von 20-30% auftrat und danach einen nahezu konstanten Verlauf bis 1600 °C. LFP_C unterschied sich vor allem durch die Massenzunahme von 5% bis 1000°C, was dem Einfluss der Argonspülung bei der geringeren Probenmasse zugeschrieben wurde. Die Probe wurde aufgrund der Aufschäumungen des LFP_C's kleiner ausgeführt, um das Analysegerät vor einem möglichen Übertritt der Probe vom Keramikhalter zu schützen. Das Ergebnis der TGA war, dass man aufgrund der Gegenüberstellung von Abbildung 7 (a) und (b) einen eindeutigen Masseverlust in Zusammenhang mit der Kohlenstoffzugabe bringen konnte. Die Größenordnung und bei welcher Temperatur diese Massenverluste auftraten, bekräftigen die Annahme, dass es zu Reduktionsreaktionen gekommen war. [31]

Die Reaktionsmechanismen hinter dem beobachteten Materialverhalten in den jeweiligen Temperaturzonen wurden durch eine Dynamische Differenzkalorimetrie (DDK) von Windisch et al. [29] weiter bekräftigt. Um Schäden des Analysegeräts zu vermeiden,

wurde aufgrund der beschriebenen Reaktion des LCO's mit der Keramik, auf einen Grafittegel als Probenhalter umgestellt. Damit dieser nicht mit der Probe oxidierend reagierte, war ein Kohlenstoffanteil von 25 Massenprozent notwendig. Abermals kam eine Argonspülung zum Einsatz. In der Analyse wurden NMC_C, NCA_C und die Probe eines aufbereiteten Aktivmaterials (AM) untersucht. [29]

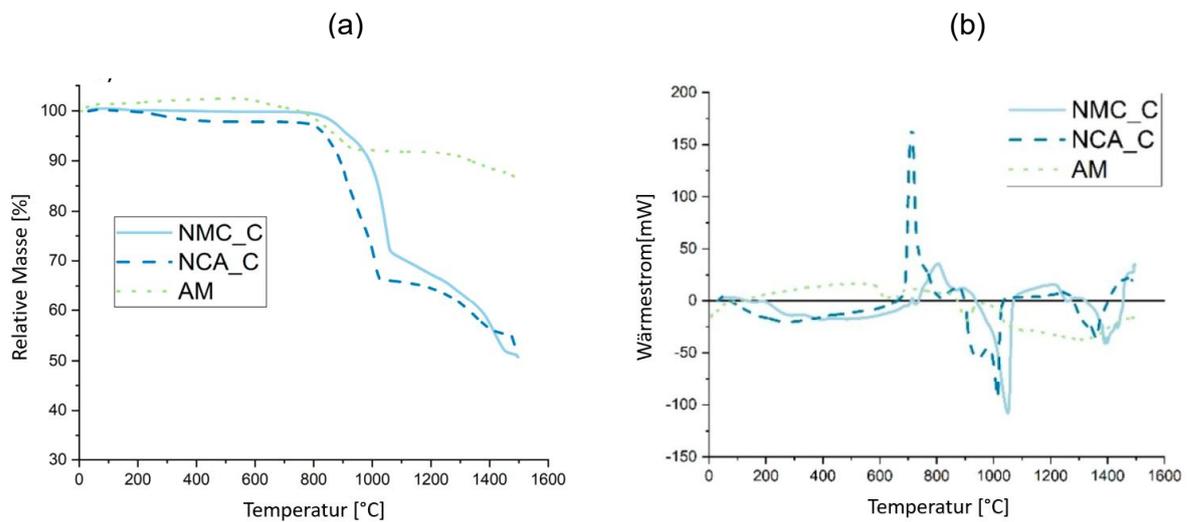


Abbildung 8: Darstellung der relativen Masse bei Temperaturerhöhung (a); Darstellung des Wärmestroms bei Temperaturerhöhung (b). [29]

In Abbildung 8(a) beginnt die relative Masse von NMC_C und NCA_C bei 800°C leicht abzunehmen, bevor sie bei 1000°C ein steiles Gefälle bildet. Zunächst endet die steile Kurve bei 70 Massenprozent (m.-%) und fällt anschließend weiter auf 55 m.-% der Eingangsmasse. Windisch-Kern et al. [29] zeigten, dass im Temperaturbereich von 800°C-1000°C signifikante, negative Wärmeströme und somit endotherme Reaktionen auftraten. Die Massenabnahme und der negative Wärmestrom sind ein weiteres Indiz für Reduktionsreaktionen im genannten Temperaturbereich. Der exotherme NCA_C Hochpunkt müsste weiter abgeklärt werden. Die Vermutung lag auf der Bildung von Al_2O_3 . Dessen Bildungsreaktion ist stark exotherm. Das Aktivmaterial verhielt sich nicht wie die Kathodenmaterialien unter reduzierenden Bedingungen. Der Massenverlust betrug maximal 10%. Durch den geringeren Massenverlust und der weniger ausgeprägten Wärmestromkurve (keine signifikanten Hoch- oder Tiefpunkte) wurde auf eine geringe Reaktivität des Aktivmaterials geschlossen. [29]

2.3.2 Vorversuche mit Kohlenstoff, Kupfer oder Aluminium

Hier werden die Ergebnisse von Holzer et.al. [19] gezeigt, um den Einfluss der Kupfer-, bzw. Aluminiumrückstände auf das Kathodenmaterial genauer zu betrachten. Daraus geht die genaue Abgrenzung der Arbeit hervor.

Die Legende von Abbildung 9 setzt sich folgendermaßen zusammen:

Kathodenmaterial_Kohlenstoffanteil_Aluminiumanteil / _Kupferanteil

In Abbildung 9 ist NMC622 mit unterschiedlichen Gehalten von Kohlenstoff, Kupfer oder Aluminium dargestellt. Der Verlauf von NMC622 mit und ohne stöchiometrischen Kohlenstoffgehalt unterscheidet sich wesentlich. Außerdem beeinflusste ein überstöchiometrischer Kohlenstoffanteil von 20 m.-% das Verhalten des Kathodenmaterials ungünstig. Unter reduzierenden Bedingungen wies die Ausgangsprobe magnetisches Verhalten auf, ohne Kohlenstoffzuschlag zeigte sie das nicht. Weiters wurde festgehalten, dass der Kupferzuschlag keine negativen Einflüsse auf das Verhalten des NMC's hatte, sondern den Schmelzpunkt sogar um 200°C herabsetzte. Aluminiumzuschläge hingegen schienen sich eher negativ auf das Verhalten des Materials auszuwirken. Das wiederum wurde der höheren Sauerstoffaffinität von Aluminium als der von Kohlenstoff zugeschrieben. Das deutete darauf hin, dass Aluminium als Reduktionsmittel wirkte. [19]

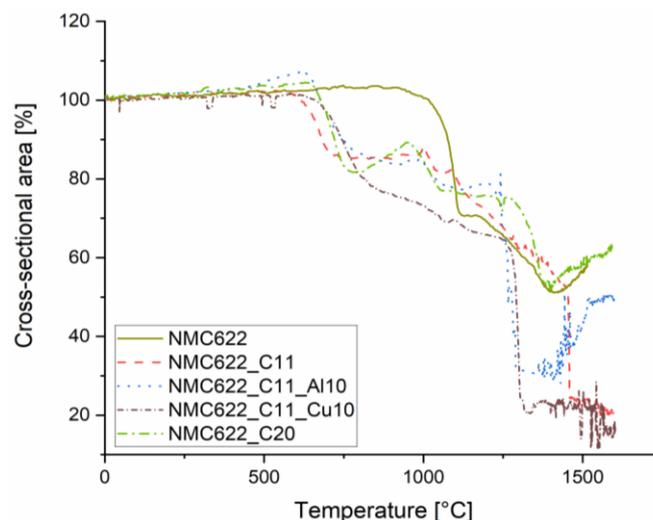


Abbildung 9: Vergleich des Verhaltens unterschiedlicher Zusammensetzungen von NMC-6:2:2, Kohlenstoff, sowie Aluminium- oder Kupfer im Erhitzungsmikroskop. [19]

2.4 Verhalten des Aktivmaterials als Problem- und Aufgabenstellung

Zur Definition der Aufgabenstellung folgt ein Aufzeigen der Probleme, die es zu lösen gilt. Danach werden die Argumente präzisiert und schließlich die konkrete Aufgabe der Arbeit genannt.

2.4.1 Problemstellung

Versuche in der InduMelt-Anlage (s. Kapitel 2.2.2.1) haben gezeigt, dass das Aktivmaterial nach der Versuchsdurchführung nicht aufgeschmolzen ist, sondern weiterhin als „Pulver“ vorlag. Hingegen wiesen die mit Kohlenstoff versetzten Kathodenmaterialien gegensätzliches Verhalten auf. Hier bildeten sich sowohl Schlacken als auch Metalle. Die Bildung einer Schmelze ist wiederum für die Anwendung des InduRed Konzepts notwendig. Aufgrund der Ergebnisse in der InduMelt-Anlage wurden weitere Versuche am Erhitzungsmikroskop, wie auch mittels TGA und DDK, durchgeführt. Die Ergebnisse der Kathodenmaterialien mit Kohlenstoffzuschlägen ließen auf eine gute Schmelzfähigkeit und Reduktionsreaktionen schließen. Gegenteiliges gilt für das Aktivmaterial. Das Aktivmaterial beinhaltet nicht nur Kathoden- und Anodenmaterialien, sondern u.a. auch die Rückstände der Elektrodenkontaktfolien aus Kupfer und Aluminium, welche nur mit großem Aufwand vom Aktivmaterial abgetrennt werden können. Das lässt auf einen Einfluss der Materialien auf das Schmelzverhalten schließen. [29] Dadurch wurde ein Kathodenmaterial mit Kohlenstoff sowie Kupfer oder Aluminium angereichert. Diese Ergebnisse zeigen, dass der Einfluss von Kupfer das Verhalten der Proben im EM begünstigt. Der Aluminiumzuschlag hingegen, wie auch Kohlenstoffanteile über dem stöchiometrisch notwendigen für Reduktionsreaktionen, wirkten sich negativ auf das Materialverhalten aus. [19] Dieser negative Einfluss von Aluminium ist nicht näher beleuchtet und bedarf einer näheren Betrachtung.

2.4.2 Aufgabenstellung

Aufgrund dieser Ausgangslage definiert sich die Aufgabenstellung dieser Arbeit wie folgt:

- Grenzwertbestimmung von Kohlenstoff- und Aluminiumkonzentrationen in der Mischung mit den Kathodenmaterialien NMC622, NCA, LCO und LFP, um die Anwendbarkeit dieser Materialien auf das InduRed-Konzept zu eruieren bzw. um weitere Versuche an der InduMelt-Anlage effizienter gestalten zu können.
- Die Untersuchungen sollen durch praktische Versuche am Erhitzungsmikroskop erfolgen.

3 Betrachtungsgrenzen und Zielsetzung

Aufgrund der Aufgabenstellung in Kapitel 2.4.2 sollen als Grundlage zunächst die Eigenschaften von Kohlenstoff und Aluminium als Reduktionsmittel beschrieben werden. Die Reaktionsmechanismen der Schichtstrukturen geben den Rahmen der Berechnung für den stöchiometrischen Kohlenstoff- und Aluminiumbedarf vor. Daraus werden die möglichen Schmelzpunkte der in den Kathodenmaterialien vorhandenen Metalle dargelegt. Schließlich ergibt sich eine definierte Zielsetzung.

3.1 Kohlenstoff und Aluminium als Reduktionsmittel

Für die pyrometallurgische Reduktion von Metalloxiden kann das Richardson-Ellingham Diagramm eine wertvolle Hilfestellung in der Identifikation des Reduktionsmittels sein. In diesem Diagramm ist der Verlauf der Gibbsenergie über die Temperatur der weniger stabilen Metalloxide im oberen Bereich und die der stabilen Metalloxide am unteren Ende des Diagramms angesiedelt. Theoretisch ist es möglich, dass jedes Element, welches einen Verlauf der Gibbsenergie unter der eines anderen zu reduzierenden Oxids aufweist, als Reduktionsmittel fungieren kann. Praktisch werden als Reduktionsmittel vor allem die Metalle Calcium, Magnesium und Aluminium sowie die Nichtmetalle Wasserstoff, Kohlenstoff und das Halbmetall Silizium eingesetzt. [32]

Im Zuge dieser Arbeit könnten Aluminium und Kohlenstoff als Reduktionsmittel wirken. Das wird durch die in FactSage 8.0 (FS) erzeugten Graphen (Abbildung 10) der freien Standardbildungsenthalpie per mol Sauerstoff für die Bildung des Metalloxids gezeigt. Abbildung 10 lehnt sich an das Richardson-Ellingham Diagramm an. Es geht hervor, dass

Aluminium im betrachteten Temperaturbereich sauerstoffaffiner als Kohlenstoff ist. Für die Schmelzbildung ist zu beachten, dass Kohlenstoff bei Reduktion in die Gasphase übergeht, Aluminium aber ein Oxid bildet, welches in fester Phase vorliegt.

Die Grundlagen der Carbo- und Aluminothermie sollen im Folgenden weiter erklärt werden.

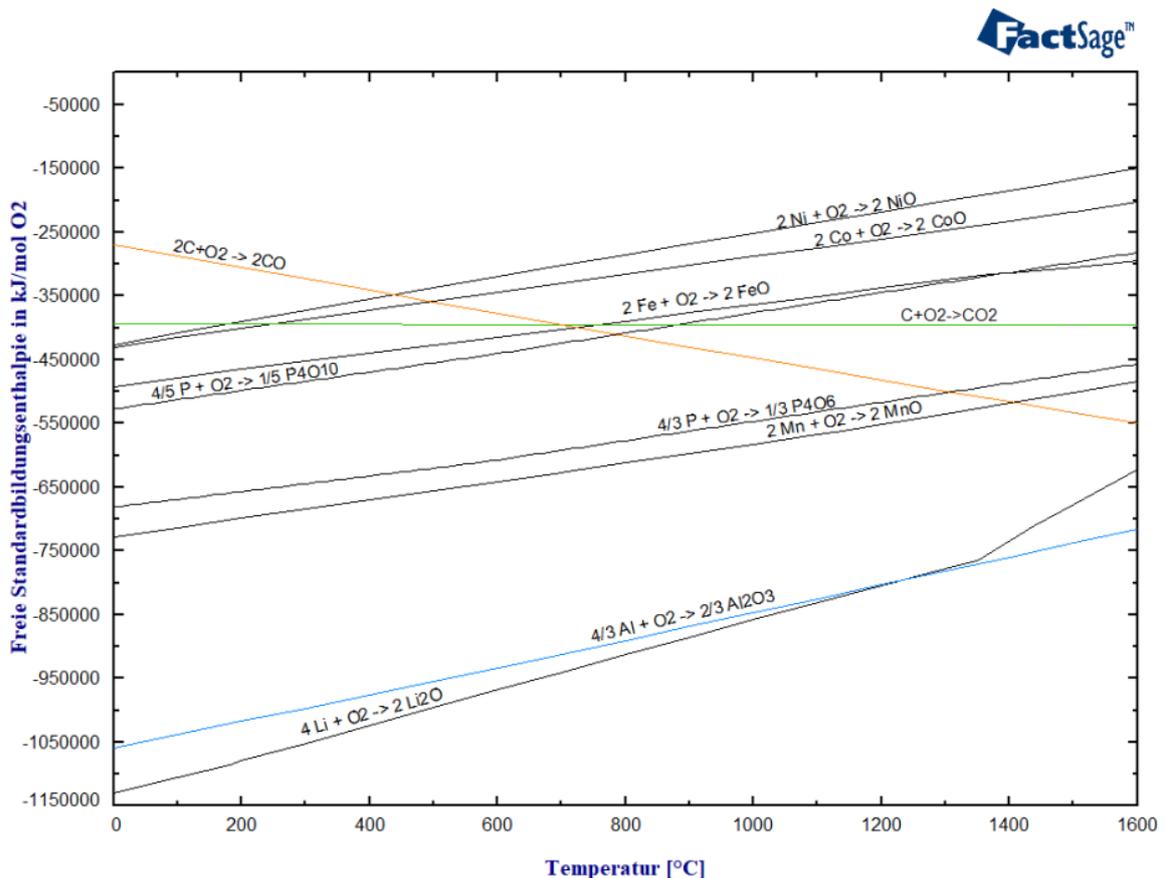


Abbildung 10: Darstellung der freien Gibbsenergie der Bildung der relevanten Metalloxide gegen die Temperatur in FactSage 8.0. Blau dargestellt ist die Bildung von Aluminiumoxid, grün die Bildung von CO₂ und orange die Bildung von CO.

3.1.1 Carbothermie

Bei der carbothermischen Reduktion werden Kohlenstoff und hohe Temperaturen eingesetzt. Kohlenstoff zeichnet sich vor allem dafür aus, dass er ein billiger Rohstoff ist. Seine Effizienz als Reduktionsmittel liegt an der Bildung des gasförmigen Kohlenstoffmonoxids und Kohlenstoffdioxids. Kohlenstoffdioxid ist bei niedrigeren und Kohlenstoffmonoxid bei höheren Temperaturen stabiler. [32] Diese Gegebenheit ist auch in Abbildung 11 dargestellt. Die grüne

Linie (CO₂) verhält sich über den Temperaturbereich nahezu konstant. Die orange CO-Linie hingegen bildet bei höheren Temperaturen ein stabileres Oxid.

3.1.2 Aluminothermie

Bei der Reduktion eines Metalloxids durch Aluminium entsteht Aluminiumoxid. Dieses schmilzt bei 2053°C. Es bildet eines der stabilsten Oxide. Nur z.B. Calcium, Magnesium und Beryllium bilden stabilere Oxide. Die Reduktionsreaktion durch Aluminium kann folgendermaßen angeschrieben werden: [32]



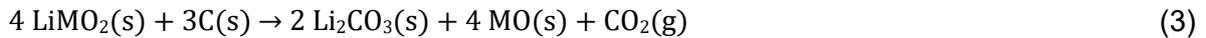
Diese aluminothermische Reaktion ist stark exotherm. Es können sich Temperaturen von 2450°C einstellen. Großtechnische findet diese Reduktion Anwendung, wo durch den billigeren Kohlenstoff eine Carbiddbildung im Metall auftreten könnte. [33] Durch Carbideinlagerungen entstehen hohe Festigkeiten und Schmelzpunkte des Werkstoffs, gleichzeitig aber auch eine schlechtere Zähigkeit. [34]

Die hohe Stabilität von Aluminiumoxid, welche durch die niedrige freie Standardbildungsenthalpie in Abbildung 10 deutlich gemacht wird, ist ersichtlich.

3.2 Allgemeine Reaktionsmechanismen der Schichtstrukturen

Um den Schmelzvorgang der Schichtstrukturen besser zu verstehen, bedient sich dieses Unterkapitel der Forschungsarbeit von Windisch Kern et al. [35] und Holzer et al. [36]

Kathodenmaterialien der Form LiMO₂ (Schichtstrukturen siehe 2.1.2.1) zersetzen sich bei hohen Temperaturen lt. Reaktionsgleichung (2). Unter reduzierenden Bedingungen mit Kohlenstoff als Reduktionsmittel bildet sich Lithiumcarbonat und das jeweilige Metalloxid wie in (3). Da in diesem Reaktionsschema primär aufgezeigt werden soll, wie sich Li im Laufe der Reaktionskette verhält, wurde die Reaktionsgleichung in vereinfachter Art angeschrieben, woraus eine Inbalance des Sauerstoffs entsteht. [35] Das Carbonat kann sich in der liquiden Phase zum Lithiumoxid und Kohlenstoffdioxid (4) zersetzen. Bei überstöchiometrischen Kohlenstoffzusatz ist jedoch die Lithiumcarbid-Bildung wie in (5) wahrscheinlicher. Das Li₂C₂ wird anschließend bei Temperaturen von bis zu 1550°C in der InduMelt zu gasförmigen Lithium (6) und Kohlenstoff zersetzt. [35, 36] Die Umsetzung der Metalloxide zum Reinmetall kann direkt über den zugegebenen Kohlenstoff oder indirekt über das gebildete Kohlenstoffmonoxid erfolgen, siehe (7) und (8). [35]



3.3 Bestimmung des stöchiometrischen Kohlenstoffbedarfs

Die folgenden Kathodenmaterialien wurden aufgrund der derzeitigen Trends aus Kapitel 1, im Zuge dieser Arbeit, untersucht:

- NMC in der Konfiguration 6-2-2 ($\text{LiNi}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$)
- NCA ($\text{LiNi}_{0,89}\text{Co}_{0,08}\text{Al}_{0,03}\text{O}_2$)
- LCO (LiCoO_2)
- LFP (LiFePO_4)

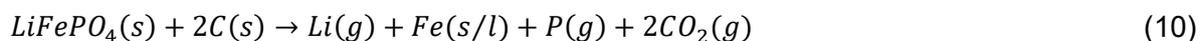
Die Betrachtung der Kohlenstoffgrenze ist je nach Strukturtyp unterschiedlich. Beschrieben werden die Berechnung des stöchiometrischen Kohlenstoffbedarf bei der Reduktion der Lithiummetalloxide sowie bei der Reduktion von Lithium-Eisen-Phosphat.

Der Reaktionsablauf der Gleichungen (9),(10),(14) und (15) basiert in der vorliegenden Arbeit auf einer Annahme, da in der Literatur keine definierte Reaktionsabfolge aufzufinden war. Um dennoch den stöchiometrischen Kohlenstoffbedarf zu ermitteln, wurde die Annahme getroffen, dass für eine vollständige Reduktion der Schichtstrukturen das Lithiummetalloxid mit Kohlenstoffbeimengung unter Temperaturerhöhung zu Lithium, einem Metall sowie Kohlenstoffdioxid überführt wird (9).



Hier reagiert 1 Mol Lithiummetalloxid mit 1 Mol Kohlenstoff, unter der Betrachtung der vollständigen Reduktion zu CO_2 .

Nun folgt die Reaktionsbetrachtung von LFP. Hier liegt die Annahme vor, dass Lithium-Eisen-Phosphat mit Kohlenstoffbeimengung unter Temperaturerhöhung Lithium, Eisen, Phosphor sowie CO₂ bildet (10). Hier reagiert 1 Mol LFP mit 2 Mol Kohlenstoff.



Nun kann man das Verhältnis lt. (11) bilden. Man multipliziert jeweils den stöchiometrischen Koeffizienten mit der Molmasse. Dividiert wird durch die Probemasse bzw. der Kohlenstoffmenge m_c . Umgeformt wird m_c mit Gleichung (12) ausgedrückt.

$$\frac{A \times M_{KM}}{m_{KM}} = \frac{B \times M_C}{m_c} \quad (11)$$

$$m_c[g] = \frac{B \times M_C \times m_{KM}}{A \times M_{KM}} \quad (12)$$

$$C_{\text{stöchiometrisch}}[m. -\%] = \frac{m_c}{m_{KM} + m_c} \quad (13)$$

Setzt man für M_C die Molmasse des Kohlenstoffs, für M_{KM} die Molmasse des Kathodenmaterials sowie für A und B den entsprechenden stöchiometrischen Koeffizienten sowie weiters für m_{KM} die Probenmasse (in unserem Fall 1g) ein, so erhält man den stöchiometrischen Kohlenstoffbedarf des jeweiligen Kathodenmaterials. Die Umrechnung zur prozentuellen Kohlenstoffkonzentration in der Mischung erfolgt durch Gleichung (13). Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt. Aufgrund der Berechnungen ergibt sich für die Schichtstrukturen ein mittlerer stöchiometrischer Kohlenstoffbedarf von 11,0 m.-%. Die Betrachtung auf eine Dezimalstelle genau lehnt sich an die mögliche Genauigkeit der Wiegung an. Praktisch ist diese auf 1mg genau möglich. Die untersuchte Kohlenstoffkonzentration von NMC622 und NCA beträgt 11 m.-%. Über den Bereich werden aus zeitlichen Gründen nur Versuche für LCO und LFP durchgeführt. Das zur Olivine-Struktur zählende LFP wird bis zu einer Kohlenstoffkonzentration von 15 m.-% untersucht. LCO nur bis 11,5 m.-% Kohlenstoff. Die Überschreitung des stöchiometrischen Kohlenstoffbedarfs beträgt für LCO 0,6 m.-% und für LFP 2 m.-%. Details dazu folgen im Kapitel 5.2.1.2.

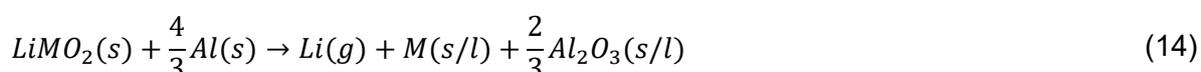
Tabelle 1: Ergebnisse des stöchiometrischen Kohlenstoffbedarfs.

KM	C _{stöchiometrisch}
	m.-%
NMC622	11,0
NCA	11,0
LCO	10,9
LFP	13,2

3.4 Bestimmung des stöchiometrischen Aluminiumbedarfs

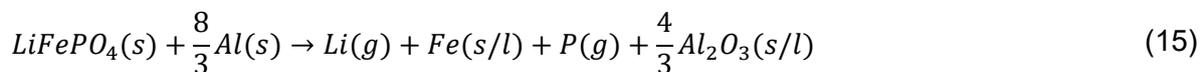
Angelehnt an die Berechnung des stöchiometrischen Kohlenstoffbedarfs wird hier der stöchiometrische Aluminiumbedarf berechnet. Die getroffene Annahme des Reaktionsablaufs der Schichtstrukturen und des Lithium-Eisen-Phosphats für die Berechnung des stöchiometrischen Kohlenstoffbedarfs gelten nun auch für die Berechnung des stöchiometrischen Aluminiumbedarfs.

Um eine vollständige Reduktion der Schichtstrukturen zu gewährleisten, wurde in dieser Arbeit angenommen, dass das Lithiummetalloxid mit Aluminium vereinfacht zu Lithium, einem Metall sowie Aluminiumoxid überführt wird (14).



Festzuhalten ist, dass hier 1 Mol Lithiummetalloxid mit $\frac{4}{3}$ Mol Aluminium, unter Betrachtung einer vollständigen Reduktion, reagiert.

Für LFP wurde die Reaktion zu Lithium, Eisen, Phosphor sowie Al_2O_3 lt. Gleichung (15) festgelegt. Es reagiert 1 Mol LFP mit $\frac{8}{3}$ Mol Aluminium.



Um den stöchiometrischen Aluminiumbedarf zu errechnen, wendet man die Gleichungen (11)-(13) an.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt. Aufgrund der Berechnungen ergibt sich für die Schichtstrukturen ein mittlerer stöchiometrischer Aluminiumbedarf von etwa 27,0 m.-%. Der untersuchte Aluminiumbereich wird jedoch iterativ bestimmt. Der Einfluss von beiden Reduktionsmitteln (Aluminium und Kohlenstoff) auf die Kathodenmaterialien ist noch nicht ergründet. Außerdem ist die Reaktion von Aluminium mit dem Sauerstoff der Metalloxide stark exotherm. Somit ist eine stufenweise Annäherung an einen Grenzwert sinnvoller.

Tabelle 2: Ergebnisse des stöchiometrischen Aluminiumbedarfs.

KM	Al _{stöchiometrisch}
	m.-%
NMC622	27,1
NCA	27,1
LCO	26,9
LFP	31,3

3.5 Schmelzpunkte von Metallen und Metalloxiden

Die Reaktionsmechanismen lassen je nach Kathodenmaterial und vorhandenem Reduktionsmittel auf die Bildung einer Vielzahl von Metallen und Oxiden schließen. Die unterschiedlichen Schmelzpunkte der Elemente und des Aluminiumoxids sind in den Tabellen Tabelle 3-Tabelle 4 angeführt. Diese sind nach der Schmelztemperatur absteigend geordnet.

Tabelle 3: Schmelzpunkte der für diese Arbeit relevanten Metalle [37]

Metall	Schmelzpunkt
	°C
Eisen	1538
Kobalt	1495
Nickel	1453
Mangan	1244
Aluminium	660
Lithium ^[38]	186
Phosphor	44

Tabelle 4: Schmelzpunkte der für diese Arbeit, relevanten Metalloxide[37]

Metalloxid	Schmelzpunkt
	°C
Aluminiumoxid[39]	2053

3.6 Zielsetzung und Abgrenzung der Arbeit

Aus den ermittelten Kohlenstoff- und Aluminiumbedarf geht hervor, dass ca. 60% weniger Masse an Kohlenstoff als Masse an Aluminium für die vollständige Metallumsetzung benötigt wird. Generell ist Aluminium sauerstoffaffiner, Kohlenstoff hingegen bindet in der theoretischen Umsetzung zu CO₂ mehr Sauerstoff pro C-Atom als Aluminiumoxid pro Al-Atom. Außerdem ist die Molmasse von C kleiner als die Hälfte der Al-Molmasse. Diese zwei Gründe führen dazu, dass der berechnete Kohlenstoffbedarf geringer als der ermittelte Aluminiumbedarf ist. Zu berücksichtigen ist, dass beide Reduktionsmittel oxidiert werden, Aluminiumoxid aber ein stabiles Oxid bilden wird welches bis 2053°C in fester Phase vorliegt. Außerdem ist in weiterer

Folge die stark exotherme Wirkung der Reduktion von Metalloxiden durch Aluminium zu beachten. Aufgrund dieser Erkenntnisse ist die Begrenzung der Arbeit wie folgt definiert:

- Die Betrachtung der Kohlenstoffgrenze wird bis zu 11 m.-% erfolgen. Darüber hinaus werden je nach verfügbarer Zeit, Versuche durchgeführt oder nicht.
- Die Aluminiumgrenze wird iterativ ermittelt.

Aus der Betrachtungsgrenze definieren sich im Zusammenhang mit der Aufgabenstellung folgende Ziele:

- Ein Konzept, welches die Parameter Aluminium-, Kohlenstoffkonzentration, die Ergebnisse aus dem Analysegerät und Temperatur bündelt, ist zu entwickeln.
- Das Ergebnis des Konzepts soll die möglichen Parameter Kohlenstoff und Aluminium sowie die Kombination dieser für die Bildung einer schmelzfähigen Phase ausgeben und als Nachschlagwerk für weitere Versuche dienen.

4 Grundlagen der praktischen Durchführung und Konzeptentwicklung

Nach der Einführung, den theoretischen Grundlagen, der genannten Problem- und Aufgabenstellung sowie der Ziel- und Betrachtungsdefinition, soll hier die Lösungsstrategie beschrieben werden. Zunächst wird auf die Anwendung des Erhitzungsmikroskops eingegangen. Danach werden alle Schritte in der Konzeptentwicklung dargelegt.

4.1 Verwendete Substanzen und Analysegeräte

Die in dieser Arbeit untersuchten Kathodenmaterialien wurden bereits in Kapitel 3.2 vorgestellt. Sie sind zur vollständigen Betrachtung hier erneut aufgelistet:

- NMC in der Konfiguration 6-2-2 ($\text{LiNi}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$)
- NCA ($\text{LiNi}_{0,89}\text{Co}_{0,08}\text{Al}_{0,03}\text{O}_2$)
- LCO (LiCoO_2)
- LFP (LiFePO_4)

Die Substanzen wurden vom chinesischen Unternehmen Gelon Energy Cooperation, bereitgestellt. Außerdem wird mit Kohlenstoff- und Aluminiumpulver, als Zuschlagstoffen,

gearbeitet. Für die Untersuchung des Materialverhaltens bei Temperaturerhöhung wird ein Erhitzungsmikroskop (EM) verwendet. Dieses ist in Abbildung 11 dargestellt.

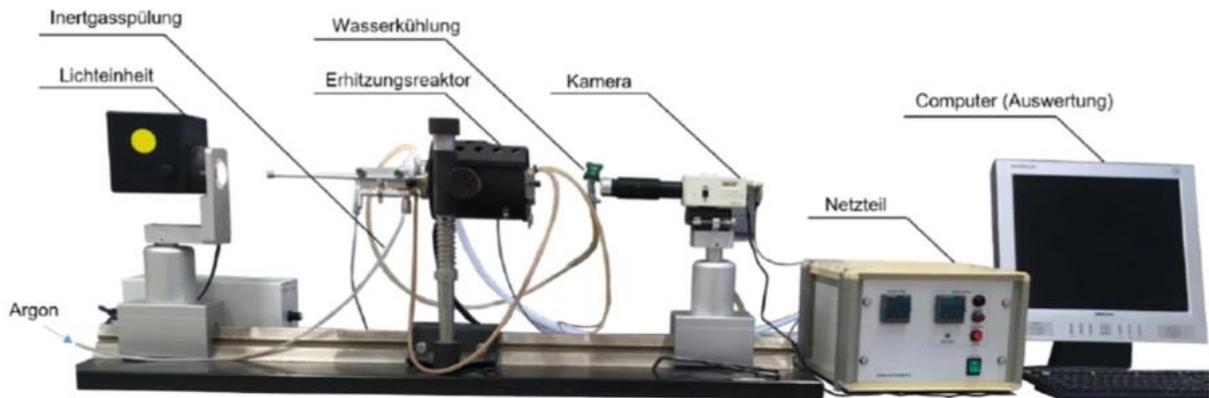


Abbildung 11: Aufbau des Erhitzungsmikroskops. [40]

4.2 Durchführung der EM-Versuche

Der erste Schritt des Experiments war das Einwiegen der gewünschten Massenanteile der unterschiedlichen Komponenten der Mischung. Die Komponenten bestanden aus dem Kathodenmaterial, dem Reduktionsmittel Kohlenstoff sowie Aluminium. Das Einwiegen erfolgte durch das Trieren des Probenbehälters und anschließender Messung der Masse der Substanz mit der METTLER AT261 Delta Range®. Es wurden zuerst die Zuschläge zugegeben und anschließend mit dem Kathodenmaterial auf 1 g aufgefüllt. Die Probe wurde durch Rühren mit dem Spatel und Schütteln des Kunststoffbehälters homogenisiert, in eine Form mit dem gewünschten Durchmesser gefüllt und mit Aceton versetzt, um eine bessere Verdichtung und Formstabilität zu gewährleisten. Anschließend wurde die überführte Mischung händisch zu einem Probenzylinder verpresst. Die Probe wurde auf einem Aluminiumoxidplättchen platziert. Das Aluminiumoxid kam aufgrund seiner hohen Temperaturbeständigkeit zum Einsatz. Nun wurde das Substrat auf ein S-Thermoelement gesetzt, welches die genaue Temperatur der Probe ermittelt. Im Reaktorraum befindet sich ein Thermoelement, das die Temperatur der Reaktorwand wiedergibt. Die Probe wurde in den Erhitzungsreaktor geschoben. Nachdem das Kühlwasser, das Licht, die Heizlast und die Inertgasspülung eingerichtet waren, konnte die Messung starten. Bei allen Versuchen wurde der Reaktorraum mit 2,5 l/min Argon gespült, um Oxidationsreaktionen der Probe mit der im Reaktorraum befindlichen Umgebungsluft zu vermeiden. [29] Außerdem wurde der Ofen von Raumtemperatur startend in drei Phasen auf 1700°C erhitzt. Zuerst wurde die Temperatur von 1350°C im Erhitzungsreaktor mit einer Rampe von 80°C/min erreicht, danach wurde mit

50°C/min auf 1450°C erhitzt. Mit 10°C/min erfolgte die weitere Erwärmung auf Zieltemperatur, wonach diese fünf Minuten gehalten wurde. Die beschriebene Heizrate entspricht der maximal möglichen des verwendeten Erhitzungsmikroskops. Dies wurde gewählt, um die Bedingungen des InduRed-Konzepts durch Beschickung der Probe auf die heißen Würfel zu simulieren. Die Aufzeichnung speichert die Werte der Schattenbildfläche der Probe bei der vorliegenden Temperatur. Eine Aufnahme des Schattenbildes und der gekennzeichneten Oberfläche des Keramiksubstrats ist in Abbildung 12 ersichtlich. Anzumerken ist, dass die schwarze Fläche über der grünen Gerade die aufgezeichnete Fläche darstellt. Durch die Auftragung der gemessenen Flächen über die Temperatur sind qualitative Aussagen über das Verhalten des Materials möglich. Das Verhalten der Querschnittsfläche allein reicht nicht aus, um eine fundierte Aussage über das Materialverhalten machen zu können. Daher wurden Bilder der Proben nach Abkühlung des Reaktors gemacht. Außerdem wurde jede Probe auf Magnetismus geprüft. Somit kann man tendenziell über eine Reduktion bzw. eine gute Schmelzfähigkeit sprechen, wenn das Erscheinungsbild eine metallisch-glänzende Oberfläche darstellt, welche magnetisches Verhalten zeigt. Sind diese zwei Anforderungen erfüllt, wird in Folge von *Schmelzfähigkeit* gesprochen.

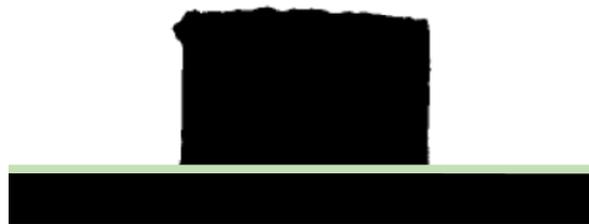


Abbildung 12: Darstellung des Schattenbildes der beleuchteten LCO-Probe bei 122°C aus dem Erhitzungsmikroskop. Die Oberkante des Aluminiumoxidplättchens ist grün dargestellt.

4.3 Konzeptentwicklung

Dieses Kapitel zeigt zunächst die möglichen Betrachtungsweisen der mit Kohlenstoff und Aluminium versetzten Kathodenmaterialien, im Temperaturbereich von 1400°C -1600°C. Holzer et al. [19] beschrieb, dass die Schmelztemperaturen der Metalle unter 1500°C liegt, jedoch eine gewisse Sicherheitsspanne (+50°C) aufgrund lokaler Temperaturdifferenzen, die im InduRed-Reaktor zu erwarten sind, berücksichtigt wurde. So ergab sich die Zieltemperatur von 1550°C. [19] Der in dieser Arbeit untersuchte Temperaturbereich (1400°C-1600°C), wird aus Gründen der vollständigen Betrachtung gewählt. Die genaue Definition der Temperaturschranken ist dem Kapitel 5.1 zu entnehmen. Auftretende Unregelmäßigkeiten in der Messkurve veranlassen eine Datenprüfung und -aufbereitung. Mit den bereinigten Werten folgt schließlich deren Verwertung in MATLAB. Als Beispiel dient die NCA-Versuchsreihe. Das liegt an der Aussagekraft der Ergebnisse, wodurch die Problemstellungen besser erfasst werden können.

4.3.1 Betrachtungsweisen

In der linearen Darstellung (2D) wurden die Ergebnisgraphen der Experimente miteinander verglichen. Dafür musste aber ein Parameter „fixiert“ werden. Mit Fixierung ist der konstante Massenanteil an Kohlenstoff oder Aluminium in der Probenmischung gemeint. Eine weitere Erklärung hierzu kann die Legende der Abbildung 13(a) und (b) liefern. Die Bezeichnung der Versuche lehnt sich an folgendes Schema an:

Kathodenmaterial_Kohlenstoffanteil_Aluminiumanteil

(Mit Anteil ist der prozentuelle Massengehalt in der Probe gemeint.)

Aus Abbildung 13(a) ist ersichtlich, dass bei einem Kohlenstoffgehalt von 6% mit steigendem Aluminiumgehalt die *Schmelzfähigkeit* abnimmt. Dies gilt nur für einen Punkt der möglichen Kohlenstoffkonzentrationen. Außerdem ist aus Abbildung 13(b) erkennbar, dass mit steigendem Kohlenstoffanteil die *Schmelzfähigkeit* begünstigt wird. Diese zweidimensionale Betrachtung soll nun erweitert werden.

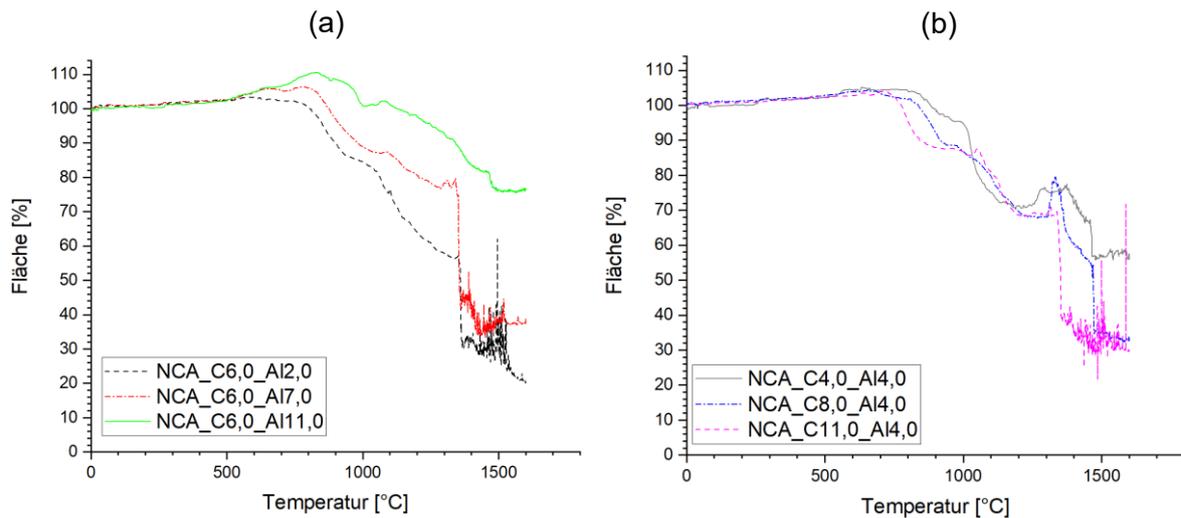


Abbildung 13: Darstellung der Auswirkungen unterschiedlicher Aluminiumkonzentrationen bei 6% Kohlenstoffanteil auf NCA im Erhitzungsmikroskop. (a); Auswirkungen unterschiedlicher Kohlenstoffkonzentrationen bei 4% Aluminiumgehalt auf NCA. (b)

Geht man von einem dreiwertigen Vektor aus, der eine Koordinate im Raum darstellt, so kann die Betrachtung wie folgt definiert werden:

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \text{Kohlenstoffgehalt [m. -\%]} \\ \text{Aluminiumgehalt [m. -\%]} \\ \text{gemessene Fläche [\%]} \end{pmatrix}_T \quad (16)$$

Das ist nun eine dreidimensionale Betrachtung. In Gleichung (16) sind die drei Raumachsen, x, y, z festgelegt worden. In weiterer Folge wurden die Werte der gemessenen Fläche einer bestimmten Temperatur zugeordnet. Das soll anhand von Abbildung 14 beispielhaft gezeigt werden. Man kann eine Ansammlung von Datenpunkten erkennen. Die Punkte entsprechen dem ermittelten Flächenwert bei 1600°C, bei unterschiedlichen Kohlenstoff- und Aluminiumkonzentration, der NCA-Probe. Man kann jedoch keine eindeutige Aussage über den Einfluss von Aluminium treffen. Durch Interpolation der Flächenwerte kann eine Oberfläche erzeugt werden, die Auskunft über den Einfluss von Aluminium und Kohlenstoff gibt. Die Schritte dahin sind den Kapiteln 4.3.2 bis 4.3.6, zu entnehmen.

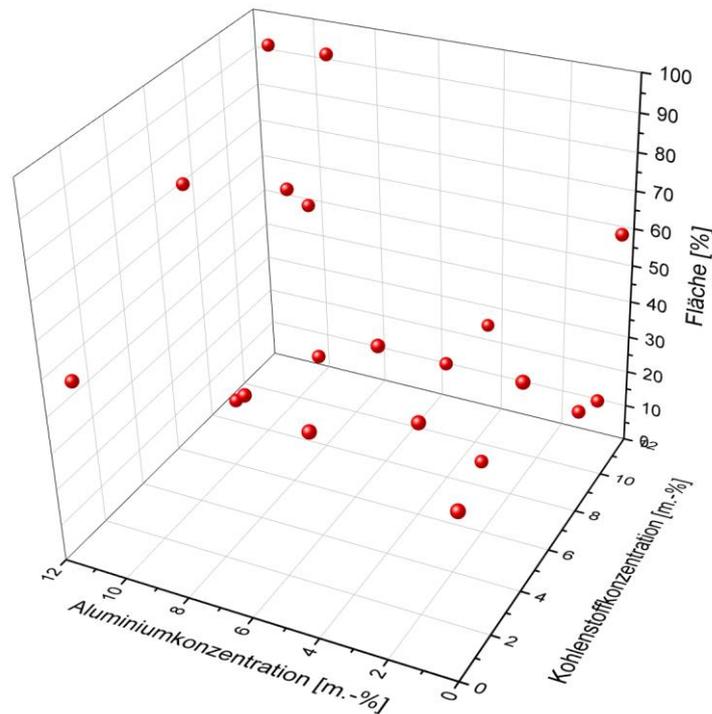


Abbildung 14: Darstellung der Flächenwerte von NCA bei 1600°C als Punkte im Raum.

4.3.2 Datenaufbereitung

Zunächst soll in Microsoft Excel (MS Excel) eine Datenbank der Versuchsergebnisse entstehen. Bei genauer Überprüfung der Datenpunkte fallen Unregelmäßigkeiten auf. Diese gilt es zu bereinigen.

4.3.2.1 Datenprüfung

Nachdem die aufgezeichneten Daten von der Auswertungseinheit des Erhitzungsmikroskops ins MS Excel überführt wurden, mussten diese geprüft werden. Während der Aufzeichnungen können Messfehler und Unstetigkeiten auftreten. Die Überprüfung wurde über die Betrachtung der Messkurve durchgeführt.

4.3.2.1.1 Unstetiges Verhalten der Messkurve

Die Ergebnisgraphen können Unstetigkeiten aufweisen. Zur Veranschaulichung dient Abbildung 15.

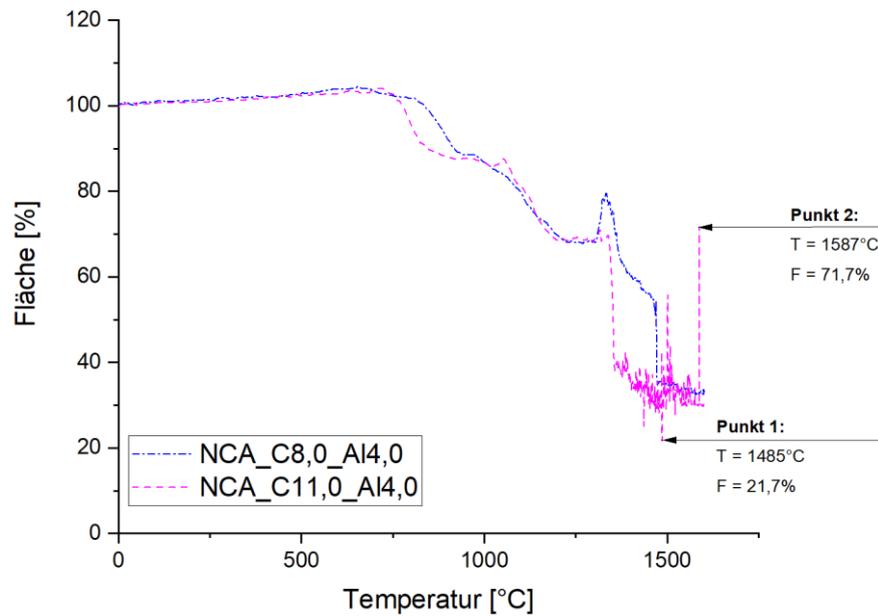


Abbildung 15: Kontrolle der Messkurve aus dem Erhitzungsmikroskop anhand von Punkt 1 und 2.

Die dunkelblaue Kurve weist keine Unstetigkeiten auf. Der magentafarbene Graph hingegen zeigt ab ca. 1300°C signifikante Ausschläge in der Fläche. Zur Demonstration dienen Punkt 1 und Punkt 2. Punkt 1 unterschreitet seinen letzten Messwert um 39,7 %. Punkt 2 weist zunächst eine Fläche von 29,8% auf und beim folgenden Messpunkt wird der Wert mehr als verdoppelt (71,7%). Aufgrund dessen wurden die Punkte anhand der aufgezeichneten Grafiken kontrolliert, um zu überprüfen ob die Aufzeichnungen richtig sind.

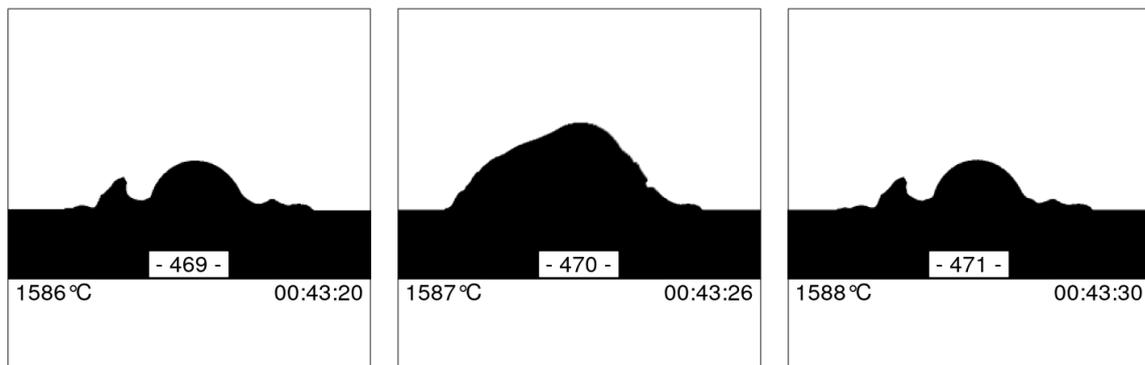


Abbildung 16: Aufnahmen vom Temperaturbereich des Ausschlags von Punkt 2.

Abbildung 16 zeigt die Aufnahmen der Kamera, welche auf eine Flächenänderung hinweisen. Diese Änderung stellt eine Aufblähung dar, deren Grund entweder ein optischer Fehler ist oder durch einen reaktionsbedingten Vorgang hervorgerufen wird. Die daraus resultierende Flächenveränderung passiert innerhalb von einem kleinen Temperaturbereich und erklärt die plötzlichen Ausschläge in der Messkurve. Diese mussten aber durch

Implementierung einer Trendlinie für die spätere Datenauswertung angepasst werden. Die genaue Beschreibung des Ausgleichpolynoms folgt im Kapitel 4.3.3.1. Die Aufblähungen sind für Punkt 1 als auch Punkt 2 zu beobachten. Die Aufnahmen von Punkt 1 sind ähnlich wie die in Abbildung 16 dargestellten Grafiken. Daher wurde für Punkt 1 keine weitere Abbildung vorgesehen.

4.3.2.2 Datenverlust

In einigen Fällen wurde der Messpunkt falsch aufgezeichnet, da es vorkommt, dass die Grundlinie, welches die Oberflächenkante des Aluminiumoxidplättchens darstellt, nicht zugeordnet werden kann. Die Probe kann außerdem aus dem Fokus der Aufnahme gleiten. Die verzeichneten Werte sind dann nicht richtig. Diese Fehler gilt es zu erkennen und anschließend zu korrigieren. In Abbildung 17 rutschte die Probe während der Messung aus dem Fokussierungsbereich der Kamera.

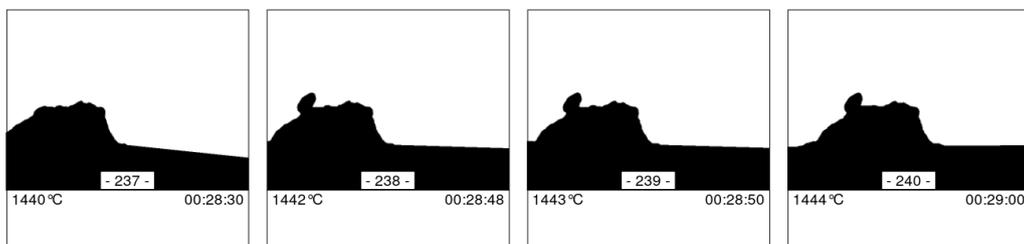


Abbildung 17: Verrutschte Probe im linken Bild. Durch Korrektur der Fokussierung ist die Probe rechts wieder im Fokus der Kamera.

Durch Justierschrauben am Erhitzungsmikroskop konnte der Aufnahmebereich korrigiert werden. In Abbildung 18(a) fällt die Fläche der Probe bei 1254°C von 75% auf 40%. Durch die Korrektur der Fokussierung bei 1444°C stieg auch die Fläche wieder auf 70% an. Um einen Wiederholungsversuch zu vermeiden, wurden die zuletzt richtig erfassten Punkte linear lt. Gleichung (17) verbunden. Das Ergebnis der linearen Verbindung ist in Abbildung 18(b) dargestellt. Das ist zulässig, da es den Trend der Kurve nicht wesentlich beeinflusst. Die Flächenänderung zwischen den richtigen Punkten beträgt 5%. Diese geringfügige Änderung ist auch in den Grafiken zu erkennen.

$$\text{Fläche [\%]} = 72,4 - 6,316 \cdot 10^{-3} \times (T - 1254) \quad (17)$$

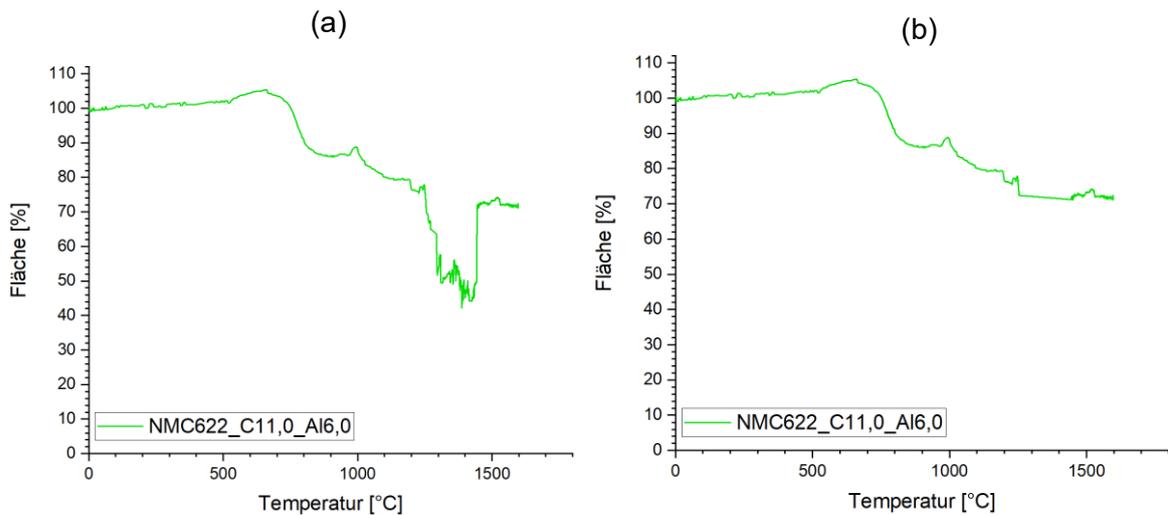


Abbildung 18: Die fehlerhafte Darstellung aus dem Erhitzungsmikroskop (a) und die korrigierte Version (b).

4.3.3 Datenzuweisung und Mittelung

Für die Datenauswertung war es notwendig, dass jedem ganzzahligen Temperaturwert im Bereich 0°C-1600°C ein Flächenwert zugewiesen wurde. Das liegt an der dreidimensionalen Betrachtung. Hierbei ist die Temperatur der fixierte Parameter. Wurde die Fläche der variierenden Zusammensetzungen von Aluminium und Kohlenstoff bei einer bestimmten Temperatur abgefragt, sollte im Zuge der Programmierung auf die jeweiligen Flächen der zu untersuchenden Temperatur verwiesen werden können. Tabelle 5 gliedert sich in die Aufwärmphase (A), die Aufheizphase (B) und die Haltephase (C). In allen drei Spalten wurden Abschnitte der verzeichneten Temperaturen und Flächen entsprechend den Phasen aufgelistet. In A sieht man einen Ausschnitt der Aufwärmphase, in der sich die Werte 1 und 2 abwechseln. Diese Heizphase geht mit einer sich einpendelnden Temperatur einher, daher steigen und fallen die Temperaturwerte. Weiters ist in A nennenswert, dass die Proben temperatur der eingestellten Temperatur im Reaktorraum naheilt. Daher besitzen in dieser Phase die gleichen Temperaturwerte unterschiedliche Flächenwerte. Zum Beispiel weist im Rahmen dieser Betrachtung die blau hinterlegte Messung bei 1°C die Flächen 99,9%; 100%; 100,1% und 100,2% auf. In C ist dasselbe Verhalten bei den grün hinterlegten 1561°C zu beobachten. Die Lösung liegt in der Mittelung dieser Werte. Durch den Befehl MITTELWERTWENNS in der Excel-Datei wurde von den Flächenwerten, die bei der gleichen Temperatur aufgezeichnet wurden, der arithmetische Mittelwert gebildet.

In B gibt es keine übereinstimmenden Temperaturwerte. Hier wird ein gegenteiliger Effekt beobachtet. Nicht alle Temperaturen haben einen zugewiesenen Flächenwert. Im Zuge der Datenaufbereitung in MS Excel besteht eine Begrenzung des Programmierungstools. Deshalb wurden die letztgültigen gemittelten Flächenwerte auf die fehlenden Temperaturwerte übertragen. Zum Beispiel wurde die gelb hinterlegte Fläche von 100,4% von der Temperatur 602°C auf die fehlenden Temperaturwerte, nämlich: 603°C, 604°C und 605°C, übertragen. Dieser Vorgang wurde von Excel automatisch durch die VERWEIS-Funktion durchgeführt.

Tabelle 5: Darstellung der gemessenen Temperaturwerte aus dem Erhitzungsmikroskop ohne Mittelung und Zuweisung in verschiedenen Heizphasen. (V101)

A		B		C	
T [°C]	Fläche [%]	T [°C]	Fläche [%]	T [°C]	Fläche [%]
0	100	602	100,4	1558	22,7
1	100	606	100,5	1559	22,7
2	100	609	100,5	1559	22,8
1	100,2	613	100,6	1559	22,8
2	100,2	618	100,6	1560	22,8
2	100	621	100,7	1560	22,8
1	100	625	100,7	1560	23
2	100,1	629	100,7	1561	23
2	100,1	633	100,8	1561	22,7
1	100,1	637	100,9	1561	22,7
1	99,9	641	100,9	1562	22,7
2	99,9	644	100,9	1562	24,1

In Tabelle 6 werden die Ergebnisse der Mittelung und der Flächenzuweisung dargestellt. In einem ersten Schritt wurden die Flächenwerte gemittelt. Danach wurde eine Spalte mit den ganzzahligen Temperaturwerten von 0°C-1600°C generiert. (0,1,2,3,4 bis 1598, 1599, 1600) Nun wurden die durchgängigen, ganzzahligen Temperaturwerte, welche sich nicht wiederholen oder teilweise fehlen, (wie in Tabelle 5) die gemittelten Flächenwerte zugewiesen. Der VERWEIS-Befehl sucht nach der Eingabetemperatur in der ungeordneten Temperaturliste wie in Tabelle 5. Kommt es zu einer Übereinstimmung gibt er den Flächenwert zurück. Ist kein gleicher Temperaturwert auffindbar, wird das Ergebnis (Fläche) der zuletzt-übereinstimmenden Temperatur zurückgegeben. Das ist durch den Vergleich der Tabelle 5(B) mit Tabelle 6(D), ersichtlich. Der Flächenwert 100,4% wird so lange auf die Temperaturen übertragen, bis wieder eine Übereinstimmung gefunden wird.

Tabelle 6: Gemittelte und zugewiesene Flächenwerte aus Tabelle 5.

D	
Temperatur	gemittelte, zugewiesene Fläche
°C	%
0	100,00
1	100,04
2	99,99
602	100,40
603	100,40
604	100,40
605	100,40
606	100,50

4.3.3.1 Trendlinie

Dieses Kapitel knüpft an 4.3.2.1.1 an. Es folgt der Mittelung und Zuweisung der Flächenwerte, da die Ausgleichsfunktionen so wenig Einfluss wie möglich auf die generierten Daten nehmen sollen. Waren nach Bildung des arithmetischen Mittelwerts weiterhin signifikante Ausschläge zu erkennen, wurde eine Ausgleichsfunktion über diesen Datenbereich gelegt. Im Folgenden wird die Erzeugung einer Ausgleichsfunktion beispielhaft beschrieben. Der Temperaturbereich ist von 1355°C-1600°C gelegt worden, da die Unstetigkeiten in diesem Bereich auftraten. Die Unstetigkeiten werden den Aufblähungen des Probenkörpers zugeschrieben. Die Trendlinie wurde in MS Excel generiert und stellt ein Polynom sechsten Grades dar. Das ist das höchste Ausgleichspolynom, das seitens des Programms möglich ist.

$$\begin{aligned}
 A(T) = & -2,0798889091 \cdot 10^{-12} T^6 + 1,8947446638 \cdot 10^{-8} T^5 - 7,1837632496 \cdot 10^{-5} T^4 \quad (18) \\
 & + 1,4509440871 \cdot 10^{-1} T^3 - 1,646520808810^2 T^2 + 9,9534728856 \cdot 10^4 T \\
 & - 2,5041430911 \cdot 10^7
 \end{aligned}$$

Gleichung (18) beschreibt die Trendlinie $A(T)$, wobei das für Ausgleichspolynom in Abhängigkeit der Temperatur steht. Versuche im Rahmen dieser Arbeit mit unterschiedlicher Anzahl an Dezimalstellen haben gezeigt, dass die Annäherung des Polynoms mit steigender Anzahl an Kommastellen besser an den gemittelten Datenpunktverlauf angepasst wurde. Mit 10 Dezimalstellen konnte eine passende Annäherung der Trendlinie an den Verlauf der Datenpunkte generiert werden und es konnte eine dem Datenpunktverlauf folgende Trendlinie gewährleistet werden. Die angeführte Potenz des Polynoms ist die höchstmögliche in MS

Excel. Jedoch zeigten sich je nach Datenpunkterverlauf unterschiedlich wirksame Polynomordnungen (z.B. dritter, vierter und fünfter Ordnung). Das Ergebnis der berechneten Trendlinie wird graphisch in Abbildung 19 dargestellt.

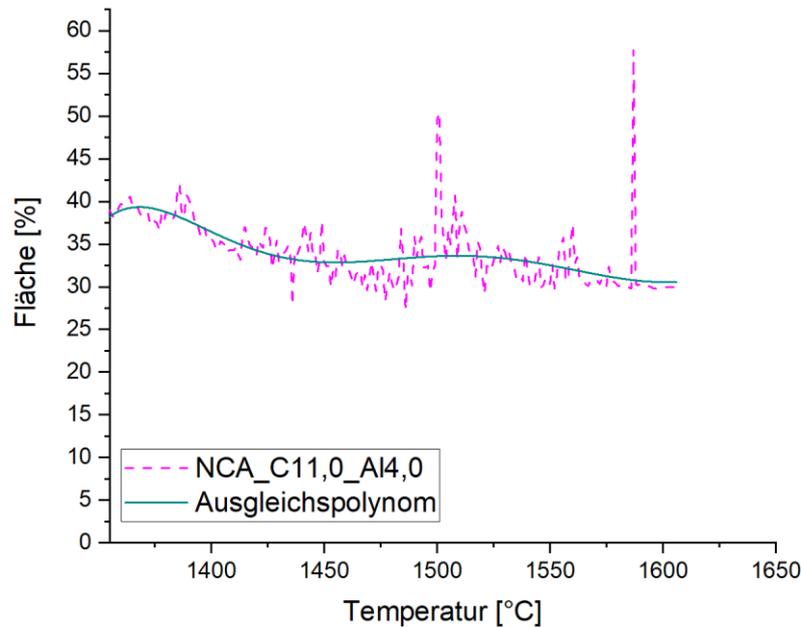


Abbildung 19: Darstellung einer gemittelten Kurve (magentafarben) der Messung aus dem Erhitzungsmikroskop und die berechnete Trendlinie (türkis).

4.3.4 Datenverwertung

Dieses Unterkapitel beschreibt, wie die gebündelten Daten aus MS Excel exportiert werden. Es folgt eine Erklärung zur Interpolationsmethodik in MATLAB R2021b (MATLAB). Anschließend wird das erzeugte MATLAB-Skript beschrieben.

4.3.4.1 Datenexport

In MS Excel liegen alle geprüften und aufbereiteten Versuchsdaten gebündelt in einem eigenen Sammeldatenblatt vor. Um die Daten in weiterer Folge in MATLAB R2021b verwerten zu können, wurde für jedes Kathodenmaterial ein Exportdatenblatt generiert. Die Inhalte des Exports sind in Tabelle 7 dargestellt und sollen im Folgenden erklärt werden. Die festgelegte Temperatur wird in Spalte 2 eingetragen. In Kapitel 4.3.1 ist die notwendige Fixierung der Temperatur erklärt worden. Daher sind in Tabelle 7 alle Temperaturwerte gleich. Durch Eingabe der Versuchsnummer werden der Kohlenstoff- und Aluminiumanteil sowie die Fläche bei der festgelegten Temperatur aus dem Sammeldatenblatt ins Exportdatenblatt überführt.

Dies wurde durch Kombinationen von VERWEIS-Funktionen ermöglicht. Dieser Vorgang kann für die Versuche, die für die weitere Auswertung notwendig sind, wiederholt werden.

Tabelle 7: Vollständiges Exportdatenblatt von NCA aus Microsoft Excel.

Versuchsnummer	Temperatur	C	Al	Fläche
-	°C	w-%	w-%	%
59	1600	8,03%	0,00%	28,29
60	1600	9,52%	0,00%	23,83
61	1600	11,00%	0,00%	62,58
62	1600	7,44%	8,55%	73,86
63	1600	8,50%	8,49%	65,47
64	1600	9,96%	8,51%	99,45
65	1600	3,96%	8,53%	32,58
66	1600	0,00%	11,00%	51,86
67	1600	0,00%	3,98%	54,93
68	1600	3,97%	4,07%	56,78
69	1600	3,96%	0,00%	56,40
70	1600	0,00%	0,00%	45,00
71	1600	2,02%	1,99%	51,45
72	1600	2,00%	7,01%	47,14
73	1600	6,01%	2,03%	20,09
74	1600	6,00%	6,99%	38,21
75	1600	6,01%	11,02%	76,62
76	1600	7,98%	3,99%	33,13
77	1600	11,03%	10,99%	94,95
78	1600	10,97%	4,01%	29,97

4.3.5 Inter-, bzw. Extrapolation mit MATLAB

Interpolation ist das mathematische Werkzeug, mit welchem die Versuchsreihe innerhalb bekannter Punkte erweitert werden kann. Abbildung 20 zeigt die aus den Versuchen ermittelten Datenwerte (grüne Punkte). Diese Abbildung bezieht sich auf NMC622, da NCA keinen Extrapolationsbereich ausweist. Hinter den grünen Datenpunkten liegt ein schwarz-punktirtes Interpolationsnetz. Jeder schwarze Punkt, stellt einen zu interpolierenden Wert dar. Aus Gründen der Sichtbarkeit wurde das Netz mit 0.1 m.-% Abstand zwischen den Interpolationspunkten generiert. Die eigentliche Berechnung wurde mit einem Interpolationsabstand von 0.05 m.-%, durchgeführt. Das ist gleichzeitig ein sinnvoller Abstand der für die Ergebnisdarstellungen ausreichend genau ist und für die Berechnung nicht viel Zeit beansprucht. Das Netz der interpolierten Werte ermöglichte es, im untersuchten Bereich jede

Zusammensetzung auf eine Dezimalstelle genau ermitteln zu können. Der rot markierte Bereich stellt die zu extrapolierenden Werte dar. Die Vervollständigung des Rasters auf einen Punkt bei 0 m.-% Kohlenstoff und 11 m.-% Aluminium war für die Schichtstrukturen NMC622 und LCO nicht möglich. Der Probenkörper fiel innerhalb einer Aufzeichnung (eine Aufzeichnung dauert 2s) durch eine nicht geklärte Kraftwirkung vom Keramiksubstrat. Diese Gegebenheit wird im 5.2.4 beschrieben und diskutiert. Um das Analysegerät vor Beschädigungen zu bewahren, wurden Versuche in diesem Bereich vermieden und die zu ermittelnden Punkte extrapoliert.

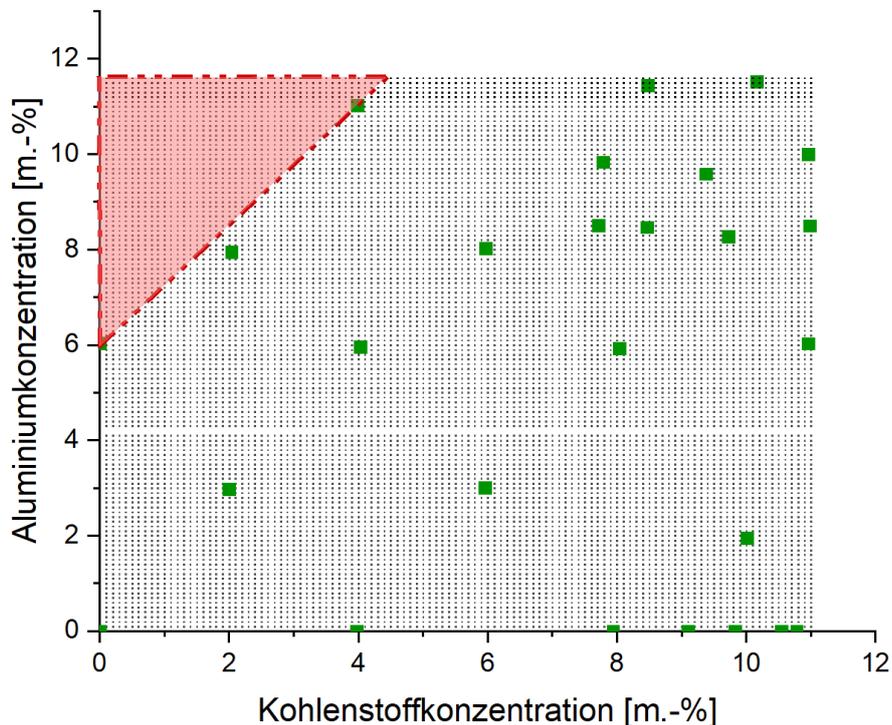


Abbildung 20: Die untersuchten Zusammensetzungen (grüne Punkte) und zu berechnende Interpolationspunkte (schwarzpunktiertes Raster) bei den Versuchen mit NMC622.

Die Interpolation erfolgte mit der Methode „natural“. Damit gemeint ist die Interpolationsmethode „natürliche Nachbarn“. Sie nutzt geometrische Abstände und erzeugt ein Voronoi-Polygon (Abbildung 21) der Bezugspunkte (in unserem Fall die gemessenen Punkte) und anschließend ein weiteres Voronoi-Polygon (Grenzlinie zwischen den grünen und weißen Flächen) der zu ermittelnden Punkte. (Interpolationspunkte) Durch die Überlappung der beiden Polygone erhält man die Gewichtung der Bezugspunkte, welche durch eine Zahl von 0 – 1 erfolgt. Betrachtet man in Abbildung 21 die Fläche Q1 (grüne Teilfläche) und dividiert diese durch die Summe der Flächen von Q1-Q7 (Summe der grünen Teilflächen), so erhält man die Gewichtung von Bezugspunkt 1. Die Summe aller Gewichtungen muss 1 sein. Der

Wert von Bezugspunkt 1 wird also mit einem bestimmten Prozentsatz dem Interpolationspunkt angerechnet. Wiederholt man das, bis Bezugspunkt 7 und addiert die Werte, erhält man den Wert des zu interpolierenden Punktes. [41, 42] Die Extrapolation erfolgte linear im Bereich in denen keine Versuche aufgezeichnet wurden.

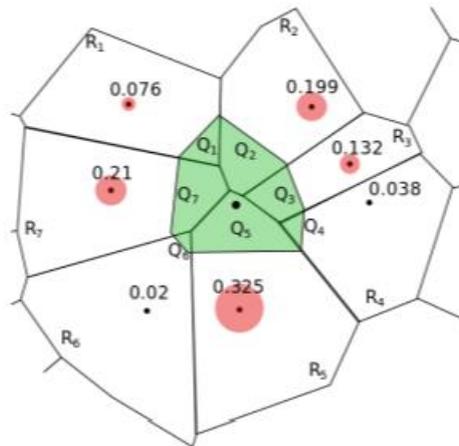


Abbildung 21: Voronoi – Polygone in der natürlichen Nachbarn Interpolation; Die Überlappung grün und die Gewichtung der Bezugspunkte sind rot dargestellt. [43]

4.3.6 MATLAB-Skript

Die aufbereiteten Daten konnten schließlich im Programm MATLAB verwertet werden. Das erstellte Skript unterteilt sich in fünf Abschnitte. Jeder Abschnitt ist im Folgenden beschrieben:

- Einlesen der Exportparameter und Definition der Achsen x, y, z:
 - 1 `x = 100*xlsread(„Versuchsdokumentation_aktuell.xlsx“, ‘NCA’, ‘C3:C22’);`
 - 2 `y = 100*xlsread(„Versuchsdokumentation_aktuell.xlsx“, ‘NCA’, ‘D3:D22’);`
 - 3 `z = xlsread(„Versuchsdokumentation_aktuell.xlsx“, ‘NCA’, ‘E3:E22’);`

Die Achsenbezeichnung wurde an die Raumkoordinaten angelehnt. Die Definition wurde in Gleichung (16) (Kapitel 4.3.1) beschrieben. Durch den Befehl `xlsread` verweist man auf das MS-Excel-Dokument, das zu exportierende Datenblatt und die zu importierenden Zeilen- oder Spaltenwerte. Importiert und gespeichert im Workspace wird ein Vektor, der die definierte Achsenbezeichnung trägt.

- Definition der Größe des Interpolationsrasters:

- 4 `xmin = round(min(x),1);`

```
5 xmax = round(max(x),1);
6 ymin = round(min(y),1);
7 ymax = round(max(y),1);
8 xipwerte = xmin:0.05:xmax;
9 yipwerte = ymin:0.05:ymax;
```

Die Zeilen 4 und 6 geben den minimalen Wert der x und y Daten auf eine Kommastelle genau zurück. 5 und 7 geben den Maximalwert zurück. Die letzten beiden Zeilen sind Vektoren mit dem erfassten Minimum von x, mit Werten im Abstand von 0.05, bis zum Maximum von x. Sinngemäß gilt gleiches für y. Die Bezeichnungen xipwerte und yipwerte stehen für x,y – Interpolationswerte.

- Inter- und Extrapolationsaufruf:

```
10 F = scatteredInterpolant(x,y,z);
11 [xr,yr] = meshgrid(xipwerte,yipwerte);
12 F.Method = ,natural';
13 F.ExtrapolationMethod = ,linear';
14 vr3 = F(xr,yr);
15 vr3min = min(min(vr3));
16 [xrmin,yrmin] = find(vr3==vr3min);
17 Xminimum = xq(xrmin,yrmin);
18 Yminimum = yq(xrmin,yrmin);
```

Zeile 10 definiert F als Interpolationsfunktion mit den importierten Bezugspunkten. Daraufhin wird die Matrix [xr, yr] (r steht für Raster) über den Befehl `meshgrid` erzeugt. Die xipwerte und yipwerte definieren die Größe der Matrix. Es entsteht ein Raster, welches die schwarzen Punkte in Abbildung 20 darstellen sollen. Dann wird der Interpolation die Methode „natürlicher Nachbar“ zugewiesen. Extrapoliert wird wie bereits erwähnt linear. In Zeile 14 kommt es schließlich zur Ausführung der Interpolation. Die Punkte des Interpolationsnetzes xr,yr, werden aufgrund der Bezugspunkte (x,y,z) errechnet. Zur Bestimmung des besten Materialverhaltens wird das Minimum der interpolierten Flächendaten errechnet und die Zusammensetzung der jeweiligen C- bzw. Al- Konzentrationen als Xminimum und Yminimum ausgegeben.

- 3D-Flächendarstellung:

```
19 figure
20 plot3(x,y,z,'mo')
21 hold on
22 plot3(Xminimum,Yminimum,vr3min,'rx')
23 hold on
24 netz = surf(xr,yr,vr3);
```

```
25 title(,Schmelzverhalten von NCA-C-Al-Systemen bei 1600°C');
26 xlabel(,C-w%');
27 ylabel(,Al-w%');
28 zlabel(,Fläche-%');
29 colormap(jet(128));
```

Der Befehl in Zeile 20 stellt die Eingabedaten als magentafarbene Kreise dar. Das Minimum soll mit einem roten X dargestellt werden (Zeile 22). Außerdem werden die interpolierten Werte zu Flächen, mittels `surf`, verbunden. Das Ergebnis ist eine Oberfläche, die sich bis zu den untersuchten Grenzen im Raum erstreckt. Darauf folgen die Achsenbeschriftung und die farbliche Darstellung der Fläche.

- „Höhenschichtendarstellung“

```
30 figure
31 [c,h] = contour(xr,yr,vr3,25,'ShowText','on',LineColor='k',Fill='on');
32 h.LevelList = round(h.LevelList,1)
33 clabel(c,h);
34 colormap(jet(128));
35 title(,Schmelzverhalten von NCA-C-Al-Systemen bei 1600°C');
36 xlabel(,C-w%');
37 ylabel(,Al-w%');
```

Der Befehl `contour` stellt die interpolierten Flächenwerte in einem Höhenschichtendiagramm dar. Die „Höhenschichten“ entsprechen einer definierten Anzahl an Stufen, der ermittelten Fläche. Diese Darstellung ist aussagekräftiger als die 3D-Abbildung. Zeile 32 beschreibt, dass die Werte der Höhenschichten nur auf eine Dezimalstelle genau angezeigt werden sollen. Anschließend erfolgen ab Zeile 34 die Ausfärbung der Darstellung und die Achsenbeschriftungen.

- Datenexport

```
38 xexp=xr(1,1:end);
39 yexp=yr(1:end,1);
40 M=[0 xexp; yexp vr3];
41 xlswrite(,NMC',M);
```

Hier werden die x-Werte oder auch die Kohlenstoffkonzentrationen und die y-Werte als Aluminiumkonzentrationen von den Zeilen und Spaltenwerten des Interpolationsnetzes übernommen. Die Matrix besteht (Abbildung 22) aus den Kohlenstoffkonzentrationen (xexp), welche die erste Zeile bis auf den ersten Spaltenwert (0) besetzen. Durch einen Strichpunkt rutscht man in die nächste Zeile, wo die erste Spalte aus den Aluminiumkonzentrationen (yexp) und der Rest mit der berechneten Matrix der errechneten Flächen (vr3) ausgefüllt wird.

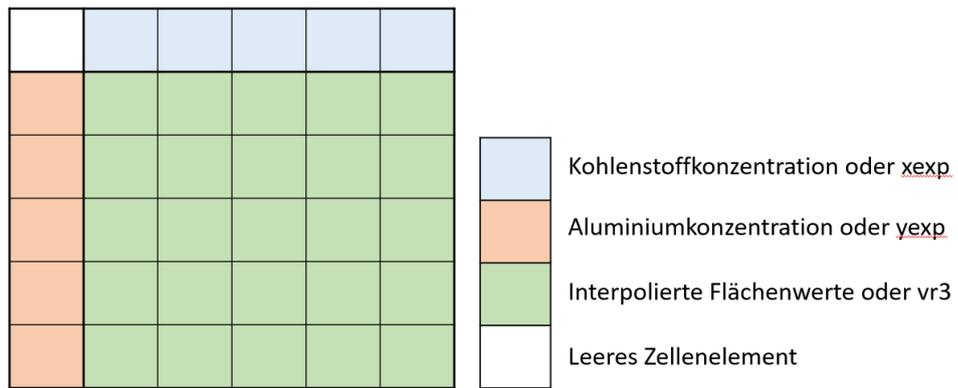


Abbildung 22: Schematische Darstellung der zusammengesetzten, exportierten Matrix.

5 Darstellung, Diskussion und Vergleich der Ergebnisse

Dieses Kapitel legt die aus dem entwickelten Konzept hervorgehenden Ergebnisse von NMC622, NCA, LCO und LFP dar. Die Betrachtung gliedert sich in die Schichtstrukturtypen und den Olivine-Typ. Allgemeine Anmerkungen werden den Ergebnissen vorgezogen. Anschließend sind je Strukturtyp die Eingabedaten und die Ergebnisdarstellungen für die Kathodenmaterialien beschrieben. Außerdem werden relevante Beobachtungen aus der Versuchsdurchführung mitgeteilt. Auf die Erkenntnisse der einzelnen Materialien folgt ein Vergleich der Schichtstrukturen untereinander und letztlich ein Vergleich zwischen den Strukturtypen.

5.1 Allgemeine Anmerkungen der Ergebnisdarstellungen

Die Oberflächendarstellung im dreidimensionalen Raum (Darstellungsvariante 1) erfolgt anhand der Betrachtung bei 1600°C, um den maximalen Flächenverlust darzustellen. Ein signifikanter Abfall der Messkurven kann ein Indiz für den Ablauf eines Schmelzprozesses sein. Diese Annahme begründet sich auf der Beobachtung, dass beim Vorkommen eines rapiden Flächenverlustes die Oberflächen der Proben metallisch glänzten und magnetisches Verhalten zeigten. Außerdem konnte beobachtet werden, dass die ermittelte Fläche von 1550°C bis 1600°C noch weiter abnehmen kann. Um den maximalen Flächenverlust darzustellen, wird die Darstellungsvariante 1 bei 1600°C untersucht.

Darstellungsvariante 2 oder auch „Flächenwert-Schichtendiagramm“, angelehnt an ein Höhenschichtendiagramm, wird aufgrund der größeren Aussagekraft bei 1400°C, 1500°C und 1600°C abgebildet. Da prozessbezogen eine höhere Temperatur mehr Energieverbrauch bedeutet, was auch einen großen Nachteil der pyrometallurgischen Variante des LIB-Recyclings darstellt, werden auch niedrigere Temperaturen (1400°C und 1500°C) evaluiert. Außerdem ist zu beachten, dass in Darstellungsvariante 2, die Skalierung der Y-Achse mit der Skalierung der X-Achse, aus Gründen der besseren Sichtbarkeit und des geringeren Platzbedarfs, nicht übereinstimmt.

Alle fortan genannten Schmelzpunkte sind den Tabelle 3 und Tabelle 4 aus Kapitel 3.5 entnommen.

5.2 Ergebnisse der Schichtstrukturtypen NMC622, NCA und LCO

Das Unterkapitel unterteilt sich für jedes Kathodenmaterial in die Beschreibung der Eingabedaten, die Diskussion der dreidimensionalen und Flächenwert-Schicht-Darstellungen sowie einen Vergleich der Schichtstrukturtypen.

5.2.1 Eingabedaten

Die Eingabedaten werden in einem ersten Schritt beschrieben. Sie bilden die Grundlage, auf der die Interpolation aufgebaut ist und gliedern sich in eine tabellarische Darstellung sowie eine Darstellung der Aluminium- und Kohlenstoffkonzentration der untersuchten Proben in einem Diagramm. Die Diagramme und Tabellen sind dem **Anhang A** zu entnehmen.

5.2.1.1 Eingabedaten in tabellarischer Form

In Tabelle 12 (NMC622), Tabelle 13 (NCA) und Tabelle 14 (LCO) in **Anhang A** werden die Bezeichnungen der Proben, deren Kohlenstoff- und Aluminiumkonzentrationen sowie die Flächenwerte bei den relevanten Temperaturen dargestellt. Außerdem werden für jede Temperatur der minimale und maximale Flächenwert durch die Farben Blau (Minimum) und Rot (Maximum) kenntlich gemacht.

Aus einem Vergleich der markierten Werte in den Tabellen geht hervor, dass das Flächenminimum sowohl für NMC622, NCA und LCO bei der Temperatur von 1600°C liegt. Das Flächenwertmaximum liegt für NMC622 und NCA bei 1500°C und für LCO bei 1400°C.

Wichtig ist, dass die Minimumwerte nicht beim stöchiometrischen Kohlenstoffbedarf, sondern bereits davor verzeichnet werden.

5.2.1.2 Eingabedaten als AI-C-Diagramm

In Abbildung 39 (NMC622), Abbildung 40 (NCA) und Abbildung 41 (LCO) in **Anhang A** sind die Zusammensetzungen der Proben mit den prozentuellen Kohlenstoff- und Aluminiummassenanteilen dargestellt. Diese Punkte bilden, mit den Flächenwerten von Tabelle 12 bis Tabelle 14, die Grundlage der Dateninterpolation. NMC622 und NCA wurden, wie beschrieben, bis zum stöchiometrischen Kohlenstoffbedarf untersucht. LCO weist noch Punkte bis 11,5 m.-% Kohlenstoff auf, um das Verhalten der Schichtstrukturen darüber hinaus an einem Beispiel zu analysieren. Generell ist aus den drei Diagrammen ersichtlich, dass bis zu 6 m.-% ein kontinuierliches, versetztes Raster angewendet wurde. Die Punkte bei 0 m.-% Kohlenstoff wurden zum Zweck der vollständigen Darstellung aufgenommen. Zur Validierung einiger Daten wurden ab 6 m.-% Kontrollpunkte durchgeführt. Diese dienen nicht nur der Validierung des Netzes, sondern stellen einen höheren Detaillierungsgrad bei der folgenden Interpolation dar. Außerdem ist bei NMC622 und LCO, zwischen 0 m.-% und 6 m.-% Kohlenstoff und ab 6 m.-% Aluminium, ein dreieckiges „Datenloch“ (fehlende Versuchspunkte und somit extrapolierte Daten) erkennbar. Aufgrund des sich wiederholenden Verhaltens der Proben bei niedriger Kohlenstoff- und hoher Aluminiumkonzentration konnten einige Punkte des Versuchsrasters nicht aufgenommen werden. Das liegt daran, dass die Probe plötzlich aus dem Fokus der Aufzeichnung des Erhitzungsmikroskops gelangte und trotz Neujustierung keine Aufnahme generiert werden konnte. Nach Versuchsende befanden sich die Probenkörper am Boden des Erhitzungsreaktors. Um weitere Schäden durch eine mögliche Aluminothermie am Gerät zu vermeiden, wurden die Versuche bei niedriger Kohlenstoff- und hoher Aluminiumkonzentration nicht weiter verfolgt. In der NCA-Versuchsreihe konnte ein Punkt bei 0 m.-% Kohlenstoff und 11 m.-% Aluminium aufgezeichnet werden. Dadurch ist keine Extrapolation der Daten notwendig.

5.2.2 Dreidimensionale Flächendarstellung

In nachstehender Abbildung 23 werden die interpolierten Werte zu Flächenelementen verbunden, welche durch deren Aneinanderreihung eine Oberfläche bilden. Die Oberfläche wiederum lässt qualitative Aussagen bezüglich des Materialverhaltens zu. Die Grafiken zeigen den Verlauf der Fläche bei unterschiedlichen Kohlenstoff- und Aluminiumkonzentrationen des jeweiligen Schichtstrukturtyps. Sie eignen sich außerdem, um Hoch und Tiefpunkte zu identifizieren. Die Koordinaten der Tiefpunkte und der zugehörige, berechnete Flächenwert

sind in blauer Schrift direkt am bezeichneten Punkt hervorgehoben. Den niedrigsten berechneten Flächenwert zeigt NMC622 mit einer Fläche von 13,9% bei 10,0 m.-% Kohlenstoff und 1,95m.-% Aluminium in der Probenmischung. Dem folgt LCO bei welchem ein minimaler Flächenwert von 14,8% bei 9 m.-% Kohlenstoff und 3,1 m.-% Aluminium aus der Berechnung hervorgeht. NCA weist mit 20,7% der verbleibenden Fläche den höchsten Wert der Schichtstrukturen auf. Der Kohlenstoffanteil beträgt bei NCA 6 m.-% und der Anteil an Aluminium in der Probe beträgt 2 m.-%.

Diese Darstellungsform (3D) eignet sich besonders für eine genaue grafische Tiefpunktidentifikation. Jedoch kann man in weiterer Folge schwer Vergleiche erzielen. Somit wird auf die Darstellung der Ergebnisse in Schichten der Flächenwerte, angelehnt an ein „Höhenschichtendiagramm“, ein Flächen-Wert-Schichtendiagramm entwickelt. Aus diesem lassen sich schließlich aussagekräftigere Vergleiche des Verhaltens der Kathodenmaterialien erzielen. Dennoch eignet sich die dreidimensionale Veranschaulichung für eine schnelle Überprüfung des Kathodenmaterials.

Aus den identifizierten Tiefpunkten der Schichtstrukturen lassen sich folgende Aussagen treffen:

- Die Tiefpunkte liegen bei keinem der Kathodenmaterialien beim berechneten stöchiometrischen Kohlenstoffbedarf, der in etwa 11 m.-% ausmacht.
- Außerdem liegt der Tiefpunkt bei den nickelbasierten Strukturen bei ca. 2 m.-% und beim kobaltbasierten LCO bei etwa 3 m.-% Aluminium.
- Trotz ihrer ähnlichen Struktur ergeben sich unterschiedliche Flächenverluste. NCA bildet dabei den geringsten Verlust an prozentueller Fläche im gesamten Betrachtungsrahmen.

Der konkrete Zusammenhang des Kohlenstoff- und Aluminiumeinflusses auf die drei Schichtstrukturen NMC622, NCA und LCO kann jedoch nicht deutlich ausgemacht werden. In weiterer Folge dienen die Flächenwert-Schichten-Diagramme als Grundlage für spezifischere Aussagen.

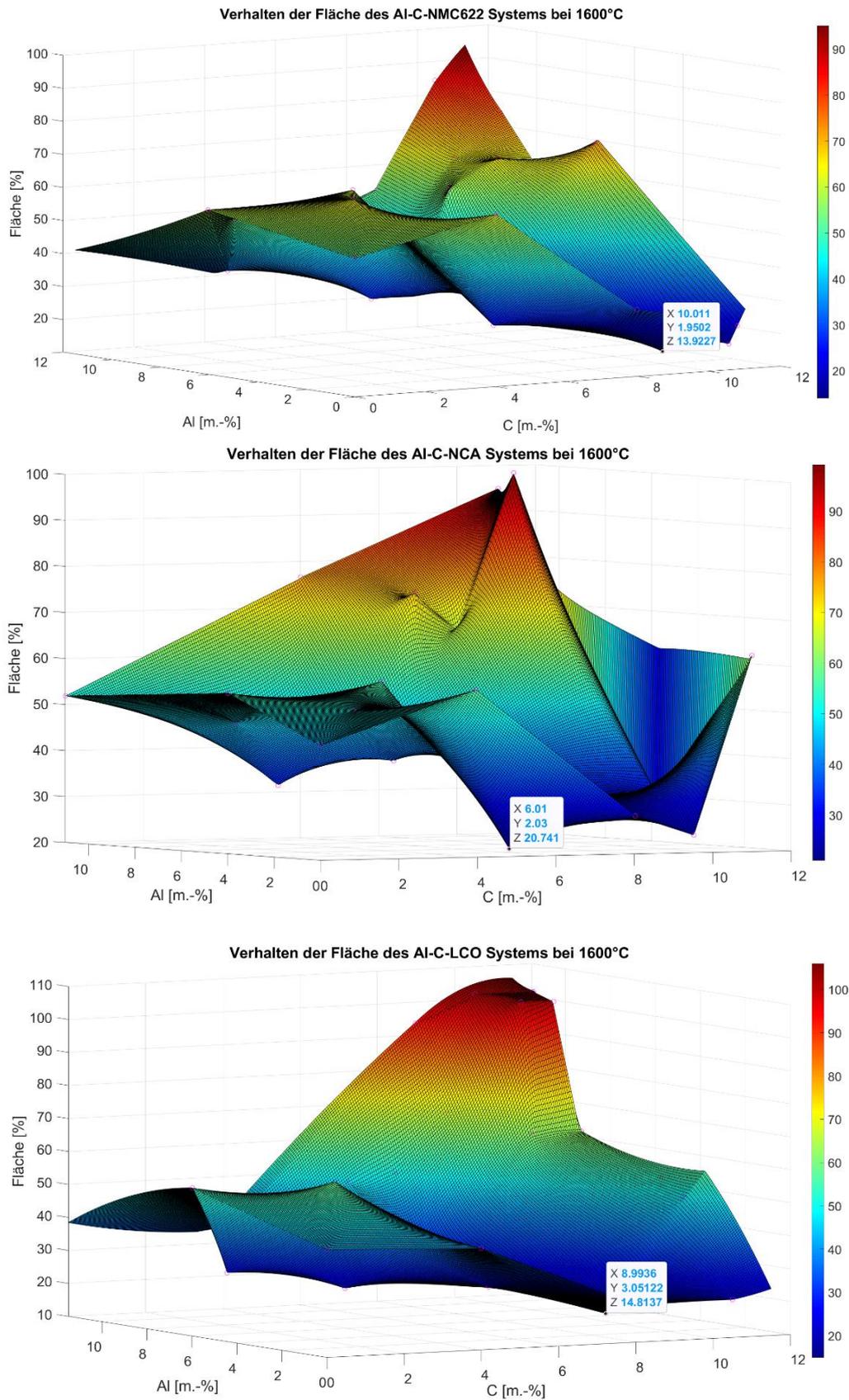


Abbildung 23: Die in MATLAB erzeugten dreidimensionalen Darstellungen des Flächenverhaltens des jeweiligen Al-C-Schichtstruktur-Systems bei 1600°C im Erhitzungsmikroskop.

5.2.3 Flächenwert-Schichten-Diagramme

Im Zuge der Beschreibung der weiteren Ergebnisse wird jede der Schichtstrukturen bei den Temperaturen 1400°C, 1500°C und 1600°C erfasst. Jedes Ergebnis wird zuerst in einem Unterpunkt beschrieben und anschließend in einem weiteren diskutiert. Anschließend folgt ein Vergleich der Schichtstrukturtypen untereinander. In den individuellen Darstellungen der Höhenschichtung wird der schmelzfähige Bereich mit einer hellroten strichlierten Linie begrenzt, Übergangsbereiche hin zu einer nicht-schmelzfähigen Mischung mit einer dunkelroten strichlierten Linie.

5.2.3.1 NMC622

Dieses Unterkapitel umfasst die Definition der Begriffe Ober und Untergrenze, im Zusammenhang mit der Schmelzfähigkeit, sowie deren Wertzuweisung. Anschließend werden die Ergebnisse beschrieben und diskutiert.

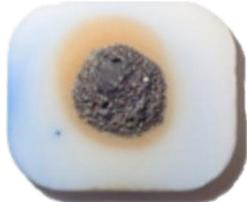
5.2.3.1.1 Definition der Ober- und Untergrenze

Die Ergebnisse in den Abbildung 24-Abbildung 26 im Unterpunkt 5.2.3.1.2 zeigen den Einfluss der Temperatur. Blaue Regionen weisen auf niedrige Flächenwerte des Probenmaterials hin, was der Farbskala rechts der Diagramme zu entnehmen ist. Allgemein kann man beobachten, dass sich die blauen Flächen mit steigender Temperatur vergrößern. In den blauen Bereichen findet man schließlich dunkelblaue Flächen, die den Tiefpunkt kennzeichnen. Um eine Grenze für den Flächenwert, ab welcher von Schmelzfähigkeit gesprochen werden kann, zu definieren, wurden graphische Darstellungen der abgekühlten Proben miteinander verglichen.

Die Photographien der Proben nach den Versuchen wurden nach aufsteigenden Flächenwerten geordnet. Dabei definiert sich eine Zone, bei der die untere Grenze Schmelzfähigkeit ausdrückt und die obere Grenze den Bereich der nicht-schmelzfähigen Mischungen darstellt. In Tabelle 8 sind die Werte der Grenzen und die Aufnahmen der Proben zu entnehmen. Diese Grenzwerte sind Richtwerte, die aus Beobachtungen hervorgehen und nicht validiert sind. Sie dienen lediglich der Beschreibung von Bereichen, in denen mit großer Wahrscheinlichkeit eine Schmelze auftritt oder nicht. Darüber hinaus gibt es einen undefinierten Bereich. Zwischen der definierten Ober- und Untergrenze können keine Aussagen über das Schmelzverhalten gemacht werden, da keine Beobachtungen vorliegen. Der Bereich wird in weiterer Folge als Übergangsbereich bezeichnet. Es wird die Annahme getroffen, dass die Grenzen auch bei 1400°C und 1500°C angewendet werden können, auch wenn die Probenbilder nach Abkühlung von 1600°C aufgenommen wurden. Wenn der

Flächenwert z.B. bei 1400°C unter 36,7% (bei LCO) liegt, so wird angenommen, dass auch hier eine geschmolzene Probe vorliegt. Das müsste durch weitere Versuche überprüft werden.

Tabelle 8: Darstellung der unteren und oberen Grenze des Schmelzverhaltens von NMC622 (schmelzfähig, nicht-schmelzfähig) durch Probenaufnahmen

	Fläche [%]	NMC622 Probenaufnahme
Untergrenze	36,7	
Obergrenze	53,3	

5.2.3.1.2 Darstellungsbeschreibung

Abbildung 24 zeigt das Flächenverhalten von NMC622 bei 1400°C in Darstellungsvariante 2. Daraus geht hervor, dass der Tiefpunkt der Flächenwerte bei 1400°C, bei etwa 10 m.-% Kohlenstoff und 2 m.-% Aluminium liegt. Die Kohlenstoffkonzentration liegt somit um 1 m.-% unter dem stöchiometrischen Kohlenstoffbedarf. Der Hochpunkt liegt bei 11 m.-% Kohlenstoff und 11 m.-% Aluminium. Außerdem ist der Extrapolationsbereich durch ein graues transparentes Dreieck dargestellt. Dieser Bereich wird aus der Beschreibung und Diskussion aufgrund möglicher Ungenauigkeiten und vor allem aus sicherheitstechnischen Aspekten ausgeschlossen. Wie bereits erwähnt wirkte eine nicht geklärte Kraft auf den Probenkörper. Bei einem der Versuche kam es zu einer Zerstörung des Keramiksubstrats. Diese Gegebenheit wird in 5.2.4 diskutiert.

Die in Unterpunkt 5.2.3.1.1 definierte Untergrenze (Flächenwert von 36,7 %) wird in der Grafik mit der hellroten strichlierten Linie begrenzt, der Übergangsbereich zusätzlich mit der dunkelroten strichlierten Linie (Obergrenze mit einem Flächenwert von 53,3 %). Betrachtet man die Untergrenze, welche suggeriert, dass darunterliegende Schichten bereits schmelzfähig sind, und vergleicht diese mit der Fläche der Schichten, die über der Obergrenze liegen, ist der schmelzfähige Bereich kleiner als der nicht-schmelzfähige. Der Übergangsbereich (Bereich zwischen den Grenzen) ist größer als der Bereich, den die Untergrenze einnimmt.

Zur Gewährleistung einer schmelzfähigen Phase sind mindestens 7 m.-% Kohlenstoff notwendig. Der Aluminiumgehalt darf im zulässigen Kohlenstoffbereich, der sich lt. Untergrenze zwischen etwa $7 \text{ m.-%} \leq C \leq 11 \text{ m.-%}$ bewegt, nie größer als 5 m.-% werden.

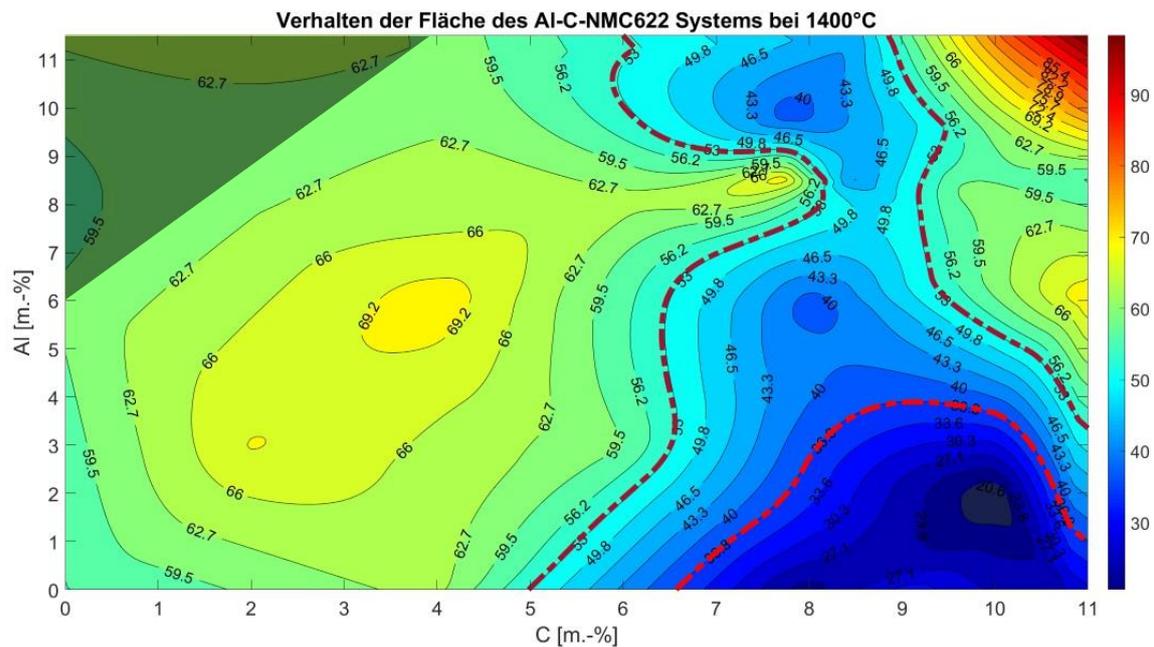


Abbildung 24: Die in MATLAB erzeugte Darstellung gibt die interpolierten Flächenwerte von NMC622 bei 1400°C, in einem Flächenwert-Schichtendiagramm, wieder.

In Abbildung 25 sind die interpolierten Flächenwerte aus MATLAB von NMC622 bei 1500°C in einem Flächenwert-Schichten-Diagramm dargestellt. Es ergibt sich hier der Tiefpunkt erneut mit 10 m.-% Kohlenstoff und 2 m.-% Aluminium. Der Hochpunkt ist ebenfalls wieder bei 11 m.-% Kohlenstoff und 11 m.-% Aluminium zu verzeichnen. Die lineare Extrapolation kann man im Bereich des transparenten grauen Dreiecks erkennen.

Weiters gehen eine Vergrößerung des schmelzfähigen Bereichs und des Übergangsbereichs hervor. Der nicht-schmelzfähige Bereich wird aufgrund deren Zunahme zurückgedrängt. Ein neuer ellipsenartige Untergrenzenbereich bildet sich bei 6 m.-% Kohlenstoff und 8 m.-% Aluminium aus. Der Kohlenstoffanteil darf nicht kleiner als 6 m.-% werden und der Aluminiumanteil nie größer als 5 m.-% um eine schmelzfähige Phase auszubilden. Hierbei ist zu beachten, dass der minimale Kohlenstoffanteil eine gewisse Aluminiumkonzentration und der maximale Aluminiumanteil eine gewisse Kohlenstoffkonzentration erfordert. Der neue ellipsenförmige Schmelzbereich wird hier nicht hinzugezählt, da er im Vergleich zum restlichen Schmelzbereich eine vernachlässigbare Größe aufweist.

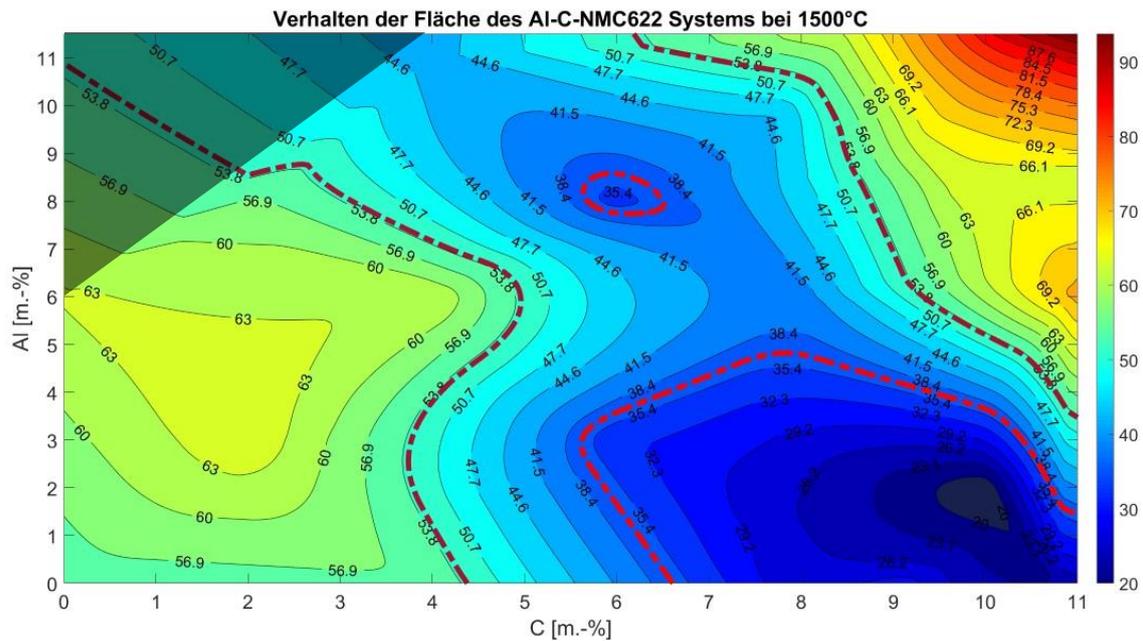


Abbildung 25: Die in MATLAB erzeugte Darstellung gibt die interpolierten Flächenwerte von NMC622 bei 1500°C, in einem Flächenwert-Schichten-Diagramm, wieder.

Die interpolierten Flächenwerte von NMC622 bei 1600°C sind in Abbildung 26 abgebildet. Der Schmelzbereich erweitert sich hier zusehends. Der Übergangsbereich verliert tendenziell am meisten Größe. Aber auch der nicht-schmelzfähige Bereich wird weiter zurückgedrängt. Der Tiefpunkt befindet sich bei allen drei untersuchten Temperaturen konstant bei etwa 10 m.-% Kohlenstoff und 2 m.-% Aluminium. Der Hochpunkt liegt abermals bei 11 m.-% Kohlenstoff und 11 m.-% Aluminium. Der minimale Kohlenstoffgehalt kann mit etwa 4 m.-% und der maximale Aluminiumgehalt mit ca. 11 m.-% angenommen werden.

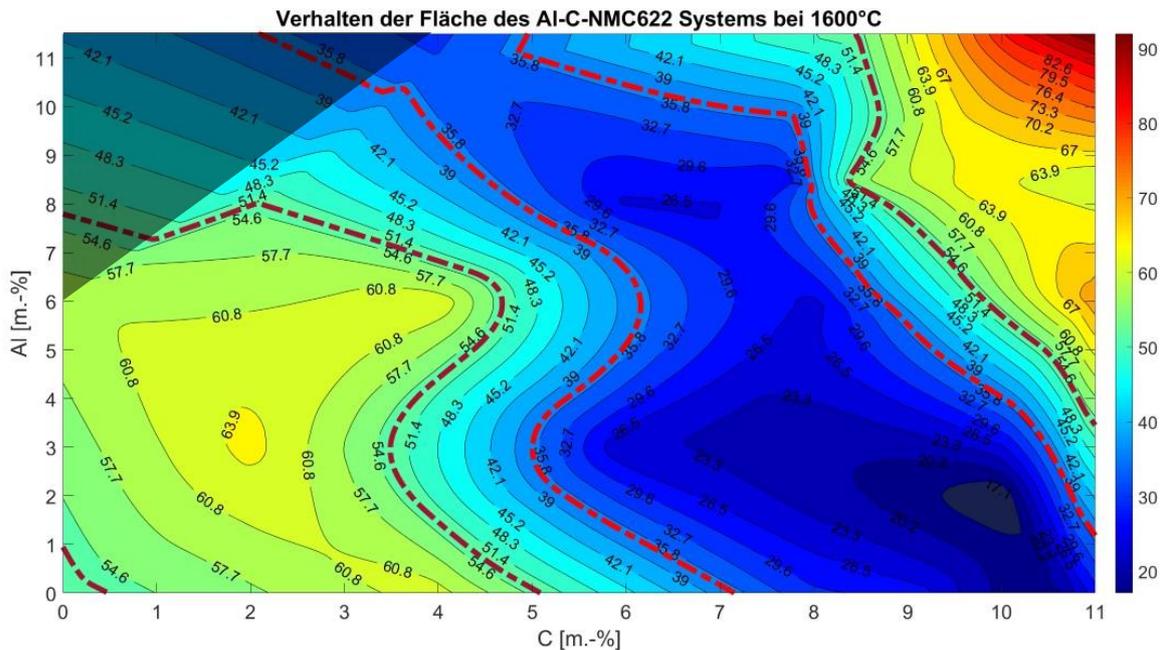


Abbildung 26: Die in MATLAB erzeugte Darstellung gibt die interpolierten Flächenwerte von NMC622 bei 1600°C, in einem Flächenwert-Schichtendiagramm, wieder.

5.2.3.1.3 Diskussion der Ergebnisse von NMC622

Aus den Abbildung 24 Abbildung 26 geht hervor, dass NMC622 über alle drei Temperaturen einen konstanten Tiefpunkt von ca. 10 m.-% Kohlenstoff und 2 m.-% Aluminium aufweist. Die Kohlenstoffmassenkonzentration ist an dieser Stelle um 1 m.-% niedriger als der stöchiometrische Kohlenstoffbedarf. Der schmelzfähige Bereich (Fläche innerhalb der hellroten Linie) um den Tiefpunkt erweitert sich mit höheren Temperaturen. Der nicht-schmelzfähige Bereich (Fläche über der dunkelroten Linie) wird mit Temperaturzunahme zugunsten der Aluminiumkonzentrationen zurückgedrängt. Daraus folgt, dass höhere Temperaturen höhere Aluminiumkonzentrationen zulassen. Gleichzeitig nimmt auch die benötigte Kohlenstoffkonzentration mit steigendem Aluminiumgehalt ab. Das könnte an der Reduktionsfähigkeit von Aluminium, wie in Kapitel 3 beschrieben, liegen. Interessant ist auch, dass die Flächenwerte, die über dem Wert der Obergrenze liegen, welche schlechte Schmelzeigenschaften signalisiert, größtenteils den unteren Bereich der Kohlenstoffkonzentrationen abdeckt. Das sagt wiederum aus, dass eine gewisse Kohlenstoffmenge (min. ≈ 7 m.-%) für die Gewährleistung einer Schmelze erforderlich ist. Der Hochpunkt liegt mit großer Wahrscheinlichkeit bei 11 m.-% Kohlenstoff und 11 m.-% Aluminium, weil hier ein Reduktionsmittelüberschuss vorliegt.

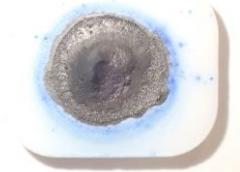
5.2.3.2 NCA

Zunächst erfolgt die Definition der Ober- bzw. Untergrenze, weiters die Beschreibung und Diskussion der NCA-Ergebnisse.

5.2.3.2.1 Definition der Ober- und Untergrenze

Die in Tabelle 9 definierte Untergrenze zur Ausbildung einer durchgehenden Schmelzen von kleiner 38,2% bzw. Obergrenze ab welcher keine schmelzflüssige Phase mehr zu erwarten ist von größer 47,1% werden in den Diagrammen der Abbildung 27 Abbildung 29 im Unterpunkt 5.2.3.2.2 angewendet.

Tabelle 9: Definition der unteren und oberen Grenze des Schmelzverhaltens von NCA (schmelzfähig, nicht-schmelzfähig) durch Probenaufnahmen.

	Fläche [%]	NCA Probenaufnahme
Untergrenze	38,2	
Obergrenze	47,1	

5.2.3.2.2 Darstellungsbeschreibung

In der Darstellung von NCA bei 1400°C (Abbildung 27) liegt der Tiefpunkt der Flächenwerte bei ca. 6 m.-% Kohlenstoff und 2 m.-% Aluminium. Der Hochpunkt liegt bei 11 m.-% Kohlenstoff und 11 m.-% Aluminium.

Der Schmelzbereich und auch der Übergangsbereich nehmen verglichen mit dem nicht-schmelzfähigen Bereich einen kleinen Prozentsatz der Gesamtfläche ein. Man kann außerdem zwei weitere Bereiche identifizieren, welche niedrigere Flächenwerte aufweisen. Nämlich einen kleinen Schmelzbereich und Übergangsbereich bei 11 m.-% Kohlenstoff und 4 m.-% Aluminium. Sowie einen Übergangsbereich bei 6 m.-% Kohlenstoff und 7 m.-% Aluminium.

Für die Gewährleistung einer schmelzfähigen Phase kann hier kein Minimum an Kohlenstoff oder Maximum an Aluminium verzeichnet werden, da der Schmelzbereich nicht durchgängig

ist. Es kann hier eher ein punktueller Schmelzbereich erfasst werden, welcher gleichzeitig den Tiefpunkt bei den bereits erwähnten 6 m.-% Kohlenstoff und 2 m.-% Aluminium darstellt.

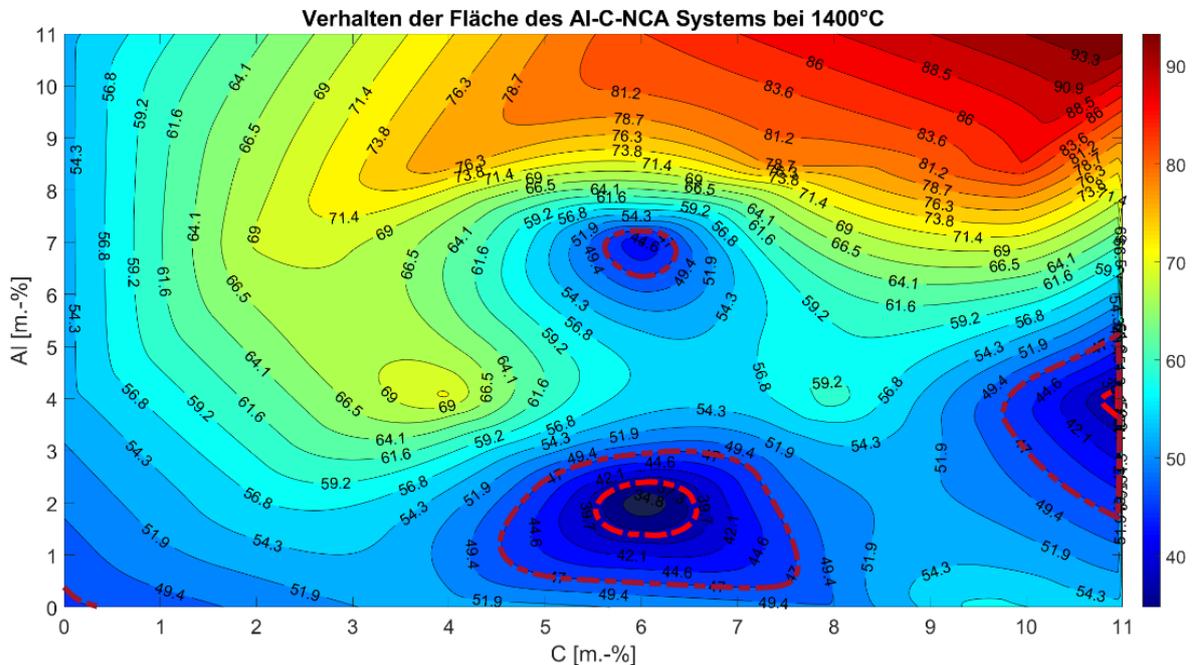


Abbildung 27: Die Darstellung wurde in MATLAB erzeugt und gibt die Ergebnisse von NCA bei 1400°C in einem Flächenwert-Schichtendiagramm wieder.

In Abbildung 28 werden die interpolierten Flächenwerte von NCA bei 1500°C in einem Flächenwert-Schichten-Diagramm dargestellt. Man kann feststellen, dass sich die drei erwähnten Übergangsbereiche aus Abbildung 27 zu einem weiter ausgedehnten Übergangsbereich bei 1500°C entwickelt haben. Außerdem entsteht eine Verbindung der kleineren Schmelzbereiche zu einem durchgängig erweiterten Schmelzbereich. Ein punktueller Schmelzbereich ist auch bei 4 m.-% Kohlenstoff und 8,5 m.-% Aluminium zu verzeichnen. Allgemein kann man von einer Erweiterung des Schmelz- und Übergangsbereichs sprechen, wobei der nicht-schmelzfähige Bereich zurückgedrängt wird.

Der Tiefpunkt liegt bei 9 m.-% Kohlenstoff und 0 m.-% Aluminium, was sich zum Tiefpunkt bei 1400°C unterscheidet. Auch der Hochpunkt stellt sich gegenüber der Abbildung 27 anders ein. Er liegt bei 10 m.-% Kohlenstoff und 8,5 m.-% Aluminium.

Der Schmelzbereich reicht von 5,5-11 m.-% Kohlenstoff und maximal bis 5 m.-% Aluminium.

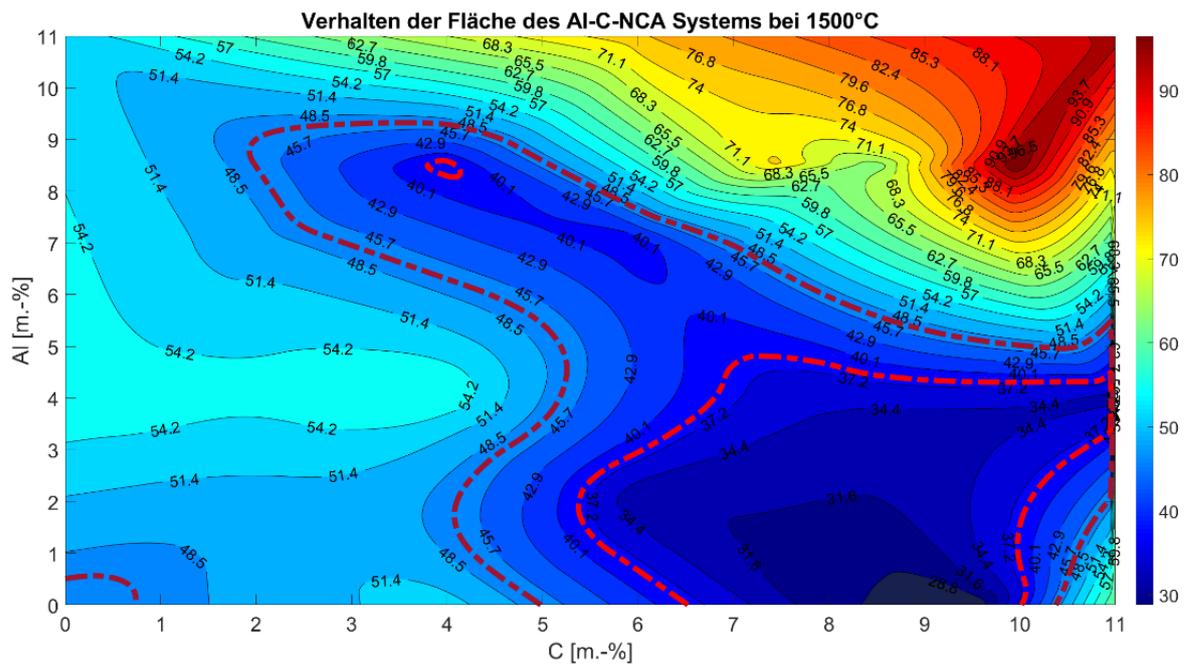


Abbildung 28: Die Darstellung wurde in MATLAB erzeugt und gibt die Ergebnisse von NCA bei 1400°C in einem Flächenwert-Schichtendiagramm wieder.

Die interpolierten Flächenwerte von NCA bei 1600°C sind in Abbildung 29 in einem Flächenwert-Schichten-Diagramm dargestellt. Das Diagramm zeigt eine weitere geringfügige Ausdehnung des Schmelz- und Übergangsbereichs. Der nicht-schmelzfähige Bereich wird daraus folgend minimal zurückgedrängt.

Der sich darin befindliche Flächenhochpunkt bleibt bei 1500°C als auch 1600°C konstant bei 10 m.-% Kohlenstoff und 8,5 m.-% Aluminium. Der Tiefpunkt liegt wie bei 1400°C wieder bei 6 m.-% Kohlenstoff und 2 m.-% Aluminium.

Die schmelzfähige Zone ergibt sich mit einem Mindestkohlenstoffbedarf von 5 m.-% und einer maximalen Menge von 5 m.-% Aluminium.

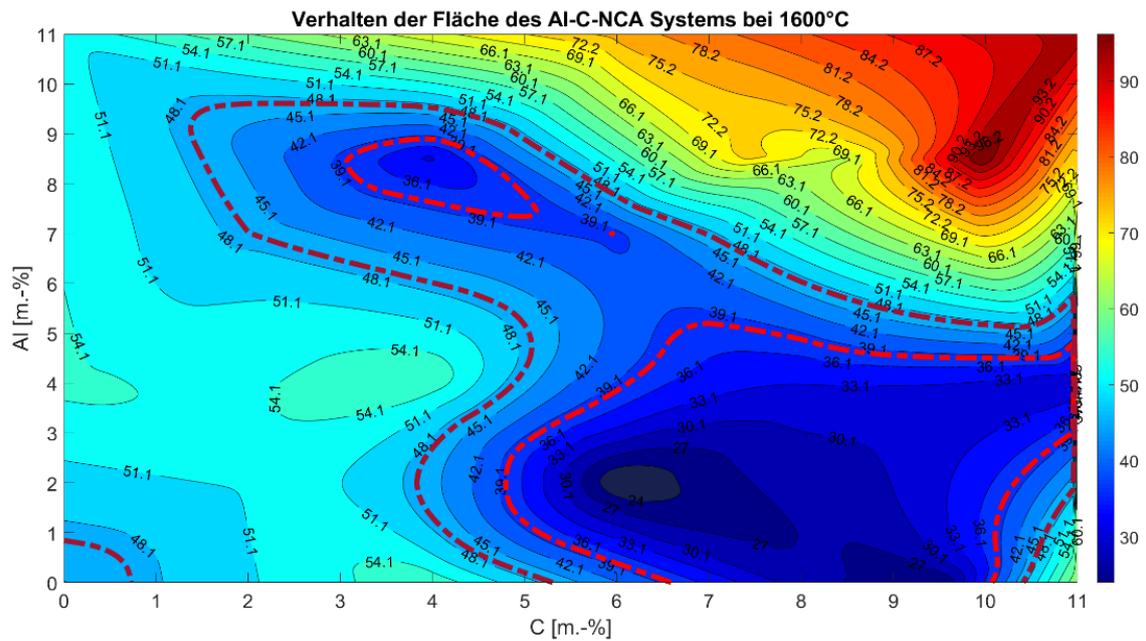


Abbildung 29: Die Darstellung wurde in MATLAB erzeugt und gibt die Ergebnisse von NCA bei 1600°C in einem Flächenwert-Schichtendiagramm wieder.

5.2.3.2.3 Diskussion der Ergebnisse von NCA

Aus den Abbildung 27 Abbildung 29 geht hervor, dass die Tiefpunkte der Abbildung 27 (1400°C) und Abbildung 29 (1600°C) bezüglich ihrer Lage übereinstimmen. Es ist zu beobachten, dass sich dieser bei 1500°C (Abbildung 28) verschoben hat. Die Verschiebung könnte darauf zurückzuführen sein, dass der Kobaltanteil in der Legierung mit Nickel den Schmelzpunkt des liquiden Phasengemisches erhöht und der Schmelzvorgang bei 1500°C noch nicht vollständig abgeschlossen ist. Dass der Tiefpunkt den stöchiometrischen Kohlenstoffbedarf um 5 m.-% unterschreitet könnte daran liegen, dass ein gewisser Anteil nach der Zersetzung als Aluminiumoxid vorliegt und nicht reduziert werden kann. Somit weniger Reduktionsmittel erforderlich, aber ein höherer Anteil an schmelzbehindernder Substanz vorhanden ist. Das würde auch die Gegebenheit, dass sich bei 1600°C kein mit NMC622 vergleichbarer Schmelzbereich einstellte, bekräftigen. Nennenswert ist, dass hier kein „Datenloch“ auftritt. Das liegt daran, dass NCA in der Versuchsreihe als erste Substanz untersucht wurde und von dem Verhalten der Schichtstrukturen bei Aluminiumüberschuss keine Vorkenntnisse existierten. Bei den Versuchen im Datenlochbereich bei 0 m.-% Kohlenstoff und 11 m.-% Aluminium konnte durch Neujustierung eine Aufzeichnung der Daten generiert werden. Weitere Versuche haben gezeigt, dass die wirkende Kraft den Probenhalter aus Aluminiumoxid zerstören kann. Diese Gegebenheit könnte der exothermen Wirkung einer aluminothermen Reaktion zugeschrieben werden und müsste durch weitere Forschungsarbeit abgeklärt werden um sicherheitstechnische Aspekte zu gewährleisten.

5.2.3.3 LCO

Zuerst werden abermals die Grenzen der Zonen unterschiedlichen Materialverhaltens (schmelzfähig und nicht-schmelzfähig) definiert. Auf die Beschreibung der Darstellungen folgt die Diskussion der Ergebnisse von LCO.

5.2.3.3.1 Definition der Ober- und Untergrenze

Die Ober- und Untergrenze der Schmelzfähigkeit von LCO definieren sich lt. Tabelle 10. Diese werden in den Ergebnissen der Abbildung 30-Abbildung 32 in 5.2.3.3.2 berücksichtigt.

Tabelle 10: Definition der unteren und oberen Grenze des Schmelzverhaltens von LCO (schmelzfähig, nicht-schmelzfähig) durch Probenaufnahmen.

	Fläche [%]	LCO Probenaufnahme
Untergrenze	40,8	
Obergrenze	47,0	

5.2.3.3.2 Darstellungsbeschreibung

In Abbildung 30 ist das Flächenwert-Schichten-Diagramm von LCO bei 1400°C dargestellt. Das auftretende Datenloch wird wie bei den Ergebnisdarstellungen von NMC622 mit einem grauen transparenten Dreieck gekennzeichnet. Aus der Abbildung gehen zwei Hochpunkte hervor. Einer ergibt sich bei 6 m.-% Kohlenstoff und 8 m.-% Aluminium und weiterer bei 11 m. % Kohlenstoff und 11 m.-% Aluminium. Ein definierter Schmelzbereich ist nicht ersichtlich.

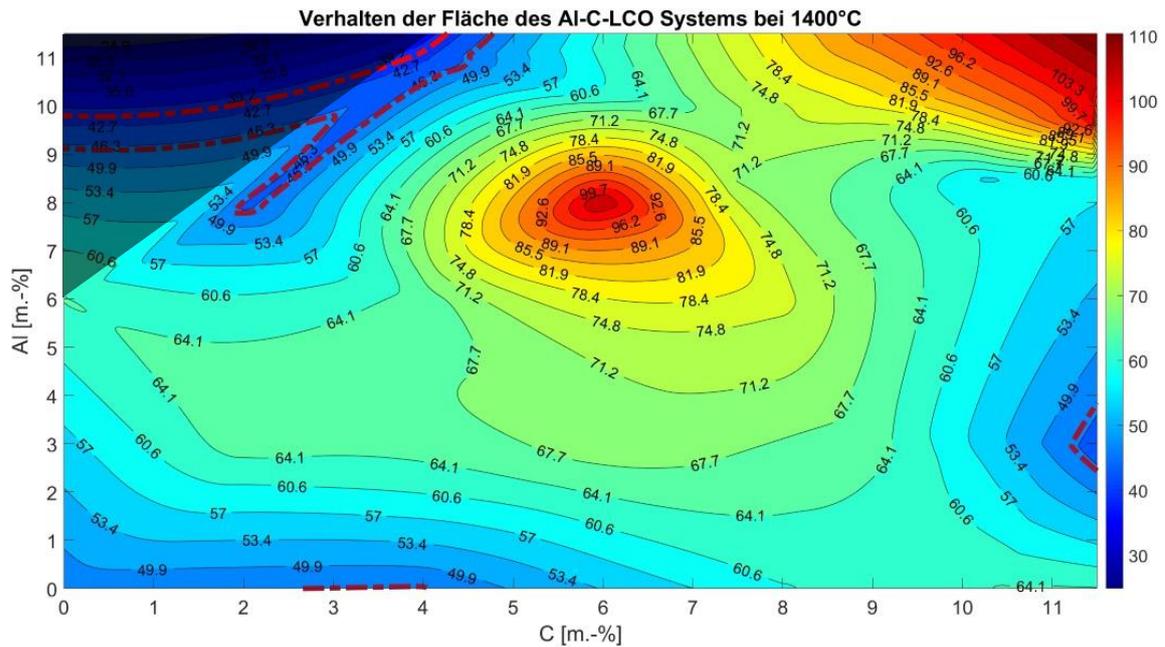


Abbildung 30: Die Darstellung wurde in MATLAB erzeugt und gibt die Ergebnisse von LCO bei 1400°C in einem Flächenwert-Schichtendiagramm wieder.

Betrachtet man Abbildung 31 sind die Flächenwerte im Vergleich zu Abbildung 30 gefallen. Außerdem hat sich der Übergangsbereich ausgeweitet und es ist auch ein punktueller Schmelzbereich erkennbar. Die Bereiche befinden sich in der Nähe der Extrapolationszone und sind aufgrund der linearen Extrapolation mit einer gewissen Ungenauigkeit behaftet.

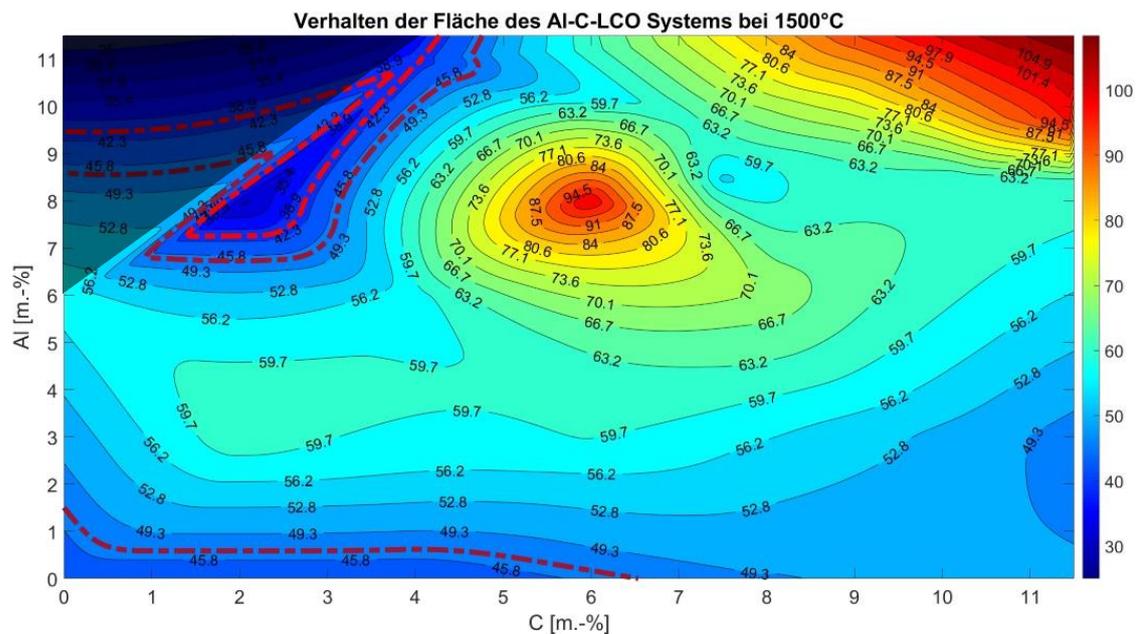


Abbildung 31: Die Darstellung wurde in MATLAB erzeugt und gibt die Ergebnisse von LCO bei 1500°C in einem Flächenwert-Schichtendiagramm wieder.

Abbildung 32 unterscheidet sich nun deutlich von Abbildung 30 und Abbildung 31. Es tritt erstmals ein nennenswerter Schmelzbereich auf. Dieser ist im Vergleich zum Übergangsbereich deutlich größer. Auch der nicht-schmelzfähige Bereich ist folglich zurückgedrängt.

Der Tiefpunkt liegt ungefähr bei 8,5 m.-% Kohlenstoff und 3 m.-% Aluminium. Der Hochpunkt liegt bei 11 m.-% Kohlenstoff und 11 m.-% Aluminium.

Der minimale Kohlenstoffanteil sollte 1 m.-% und der Aluminiumanteil maximal 11 m.-% betragen.

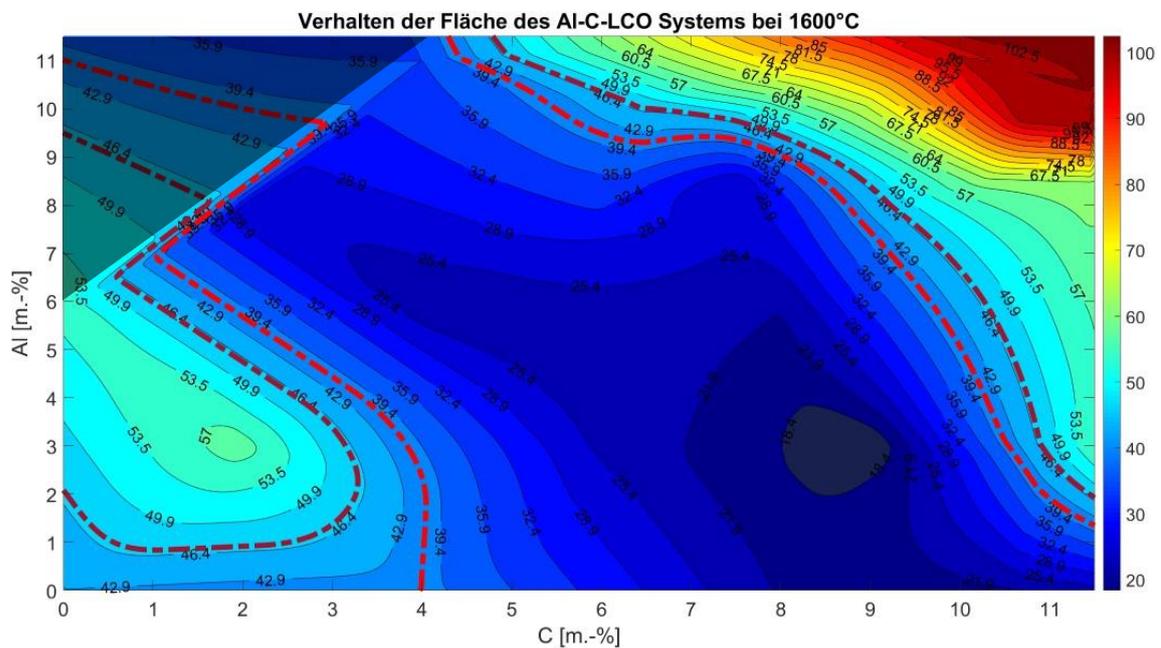


Abbildung 32: Die Darstellung wurde in MATLAB erzeugt und gibt die Ergebnisse von LCO bei 1600°C in einem Flächenwert-Schichtendiagramm wieder.

5.2.3.3 Diskussion der Ergebnisse von LCO

Die Ergebnisse von LCO unterscheiden sich deutlich von den nickelbasierten NMC622 und NCA Strukturen. Erst in Abbildung 32 (1600°C) ist ein nennenswerter Schmelzbereich zu erkennen. Das liegt daran, dass Kobalt einen höheren Schmelzpunkt (1495°C) als Nickel (1455°C) aufweist. Die höhere Schmelztemperatur von LCO, im Gegensatz zu NMC622 und NCA, könnte für die Reaktortemperatur und in weiterer Folge für die Prozessentwicklung von wesentlicher Bedeutung sein. Daher wird das Beispiel für den Einfluss von Aluminium auf den Schmelzpunkt anhand Abbildung 33 noch detaillierter betrachtet.

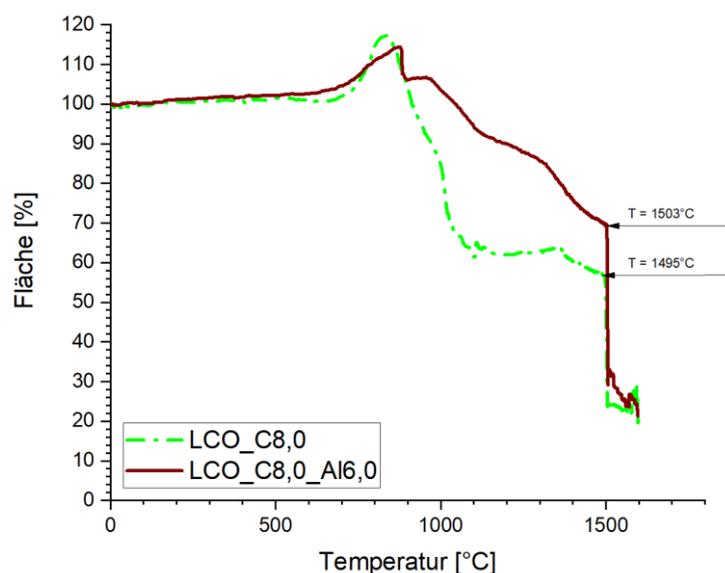


Abbildung 33: Schmelztemperaturen von LCO-Versuchen unter Reduktionsbedingungen, mit fixiertem Kohlenstoffgehalt sowie mit und ohne Aluminiumadditiv.

Ohne Addition von Aluminium in die Probenmischung liegt der Schmelzpunkt wie beschrieben bei 1495°C. Mit einem Aluminiumanteil von 6 m.-% erhöht sich dieser um 8°C. Somit wirkt sich der Aluminiumgehalt geringfügig negativ auf den Schmelzpunkt aus. Was für die Darstellung bei 1500°C in Abbildung 32 wesentlich ist, da der Schmelzvorgang erst später einsetzt. Als Versuch wird die Temperatur nun auf 1515°C gelegt, da das steile Gefälle der LCO_C8_Al6-Kurve bei 1511°C endet und der Schmelzvorgang abgeschlossen sein sollte. Demnach kann man davon ausgehen, dass sich ein größerer Schmelzbereich als bei 1500°C einstellt. In Abbildung 34 ist erkenntlich, dass sich der Schmelzbereich bei 1515°C an den bei 1600°C in Abbildung 32 aus Kapitel 5.2.3.3.2 anlehnt. Die blauen Flächenwerte sind bei 1515°C im Vergleich zu Abbildung 32 aus Kapitel 5.2.3.3.2 geringfügig höher. Die Temperatur ist aber um 85°C niedriger. In den Darstellungen von LCO bei 1515°C in Abbildung 34 und bei 1600°C in Abbildung 32 aus Kapitel 5.2.3.3.2 kann man gegenüber den nickelbasierten Schichtstrukturtypen von einer größeren Schmelzfähigkeit über einen größeren Al- und C-Konzentrationsbereich sprechen. Die Darstellung bei 1515°C weist bei einer um 85°C geringeren Temperaturbetrachtung ein ähnlich gutes Schmelzverhalten wie bei 1600°C auf. Da die Reaktortemperatur des InduRed Prozesses 1550°C betragen soll wird LCO je nach Kohlenstoff- und Aluminiumgehalt mit großer Wahrscheinlichkeit aufgeschmolzen sein. Die Gegebenheit der größeren Aluminiumtoleranz des LCO-C-Al Gemisches könnte an der geringeren Anzahl an Reaktionspartnern, als NMC622 und NCA aufweisen, liegen.

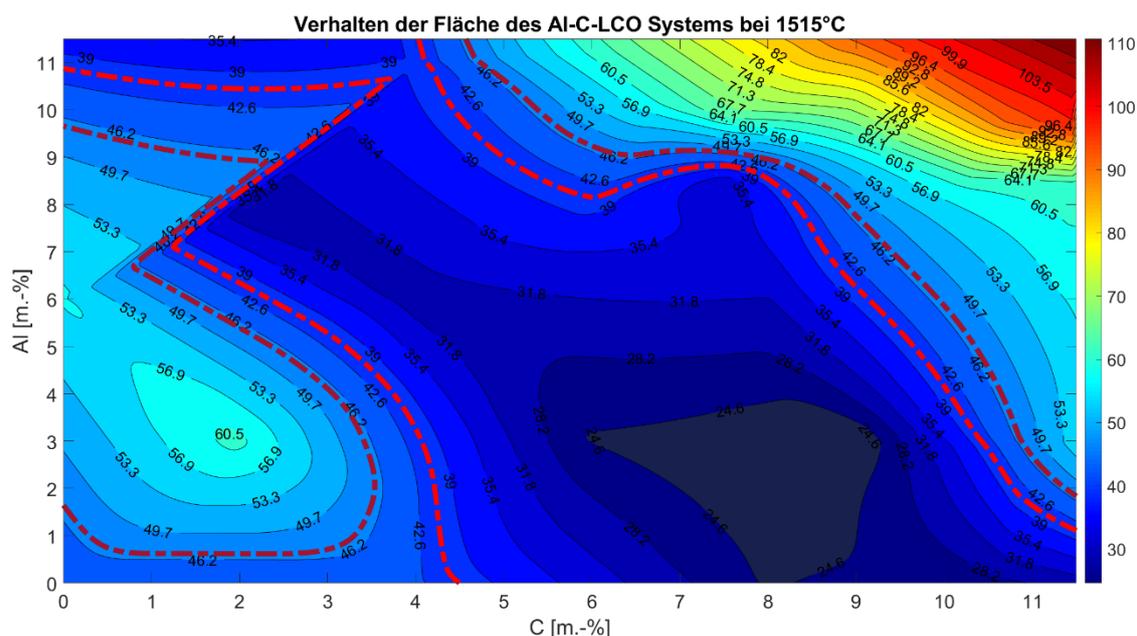


Abbildung 34: Ergebnisse der Flächenwerte aus MATLAB in einem Schichtdiagramm von LCO bei der optimierten Temperatur von 1515°C.

5.2.4 Vergleich und Zusammenfassung der Ergebnisse der Schichtstrukturen

Die Flächenwert-Schichtendiagramme von NMC622, NCA und LCO weisen gewisse Ähnlichkeiten, aber auch deutliche Unterschiede, auf. Bei NMC622 ist der Schmelzbereich bei 1400°C verglichen mit den anderen Schichtstrukturen am größten. NCA weist bei der Temperatur einen geringen und LCO keinen Schmelzbereich auf. NMC622 und NCA zeigen ab 1500°C einen deutlichen, LCO hingegen nur einen kleinen Schmelzbereich. Dass NMC622 schon bei 1400°C und NCA bei 1500°C, LCO aber erst bei 1600°C einen nennenswerten Schmelzbereich aufweist, könnte auf den Schmelzpunkt der gebildeten Metalllegierung zurückgeführt werden.

Der Schmelzbereich bei 1600°C ist beim kobaltbasierten LCO am größten, gefolgt vom nickelbasierten NMC622 und NCA. Der geringere Flächenverlust am Tiefpunkt und der am geringsten ausgeprägte Schmelzbereich von NCA könnte auf das in der Struktur gebundene Aluminium welches nach der Zersetzung als Oxid vorliegt zurückgeführt werden. Wie bereits erwähnt weist Aluminiumoxid einen hohen Schmelzpunkt auf und könnte daher eine zusätzliche Störgröße darstellen.

Die Gegebenheit, dass bei den Versuchen mit geringen Kohlenstoffanteil und einem Überschuss an Aluminium in der Probenmischung, diese durch eine Kraftwirkung aus dem Fokus der Aufzeichnung befördert wurde und somit das gekennzeichnete Datenloch entstand, könnte an der stark exothermen Wirkung der Reduktion durch Aluminium liegen.

Eine weitere Erkenntnis ist, dass ein gewisser Kohlenstoffanteil notwendig ist, um einen nennenswerten Flächenverlust zu erzielen und einen schmelzfähigen Bereich auszubilden. Das wiederum könnte daran liegen, dass bei der Reduktion mit Kohlenstoff das entstehende CO_2 in der Gasphase vorliegt und durch die Spülung der Umgebungsluft abtransportiert wird. Bei der Reduktion mit Aluminium entsteht Aluminiumoxid welches erst bei 2053°C schmilzt bzw. bei ca. 2980°C siedet [44] und somit im untersuchten Temperaturbereich fest oder maximal durch die stark exotherme Reaktion flüssig vorliegt, aber jedoch nicht gasförmig. Das wiederum würde die höheren Flächenwerten bei zu niedrigem Kohlenstoffanteil erklären. Beim stöchiometrischen Kohlenstoffbedarf, welcher bei allen drei Schichtstrukturen etwa 11 m.-% beträgt, sind mit steigendem Aluminiumgehalt ebenfalls hohe Flächenwerte zu verzeichnen. Das wiederum liegt mit großer Wahrscheinlichkeit an einem Überschuss an Reduktionsmittel. Es könnten hier sowohl Restkohlenstoff als auch gebildetes Aluminiumoxid zu den geringen Flächenverlusten führen.

Der optimale Schmelzbereich liegt sowohl bei NMC622, als auch NCA und LCO bei einem niedrigeren Kohlenstoffgehalt als stöchiometrisch notwendig wäre. Man kann erkennen, dass die Tiefpunkte bei 2-3 m.-% Aluminium liegen. Generell kann man sagen, dass Aluminium durch seine Reduktionseigenschaften einen geringeren Kohlenstoffbedarf ermöglicht. Dies aber nur bis zu einem Mindestkohlenstoffbedarf.

5.3 Ergebnisse des Olivine-Struktur-Typs LFP

Wie bei den Schichtstruktur-Typen erfolgt die Einteilung in die Beschreibung der Eingabedaten, die Diskussion der dreidimensionalen Darstellung und der Flächenwert-Schicht-Diagrammen sowie ein Vergleich, welcher über die Schichtstruktur-Typen geführt wird.

5.3.1 Eingabedaten

Die Eingabeparameter sind in Tabelle 15 (**Anhang A**) aufgezeigt. Die Minima (blau) und Maxima (rot) der Flächenwerte sind auch hier farblich hinterlegt. Die roten Maxima sind auf den Versuch LFP_C11_Al11 und die Minima auf den Versuch LFP_C4 und LFP_C11, zurückzuführen. Die Probenzusammensetzung der unterschiedlichen Kohlenstoff- und Aluminiumkonzentrationen zu LFP sind auch in Abbildung 42 im Kapitel 7.2 im **Anhang A** dargestellt. Außerdem ist aus dieser Abbildung der stöchiometrische Kohlenstoffbedarf, mit 13,2 m.-%, kenntlich gemacht. Die Punkte der Versuchszusammensetzungen gehen darüber hinaus, bis 15 m.-%. Die Systemgrenzen-Erweiterung erfolgte aufgrund der Erkenntnis, dass der Maximum-Wert wieder bei 11 m.-% Kohlenstoff liegt, beim stöchiometrischen Kohlenstoffbedarf, der um 2,2 m.-% höher liegt, die Flächenwerte aber wieder abnehmen.

5.3.2 Dreidimensionale Darstellung

Bei 1600°C weist LFP einen Flächenwert von 0,102% auf. Das geht aus dem markierten Punkt der Abbildung 35 hervor. Interessant ist, dass das Minimum mit 0 m.-% Al und das Maximum mit 11 m.-% Al, den gleichen Kohlenstoffgehalt von 11 m.-% aufweisen.

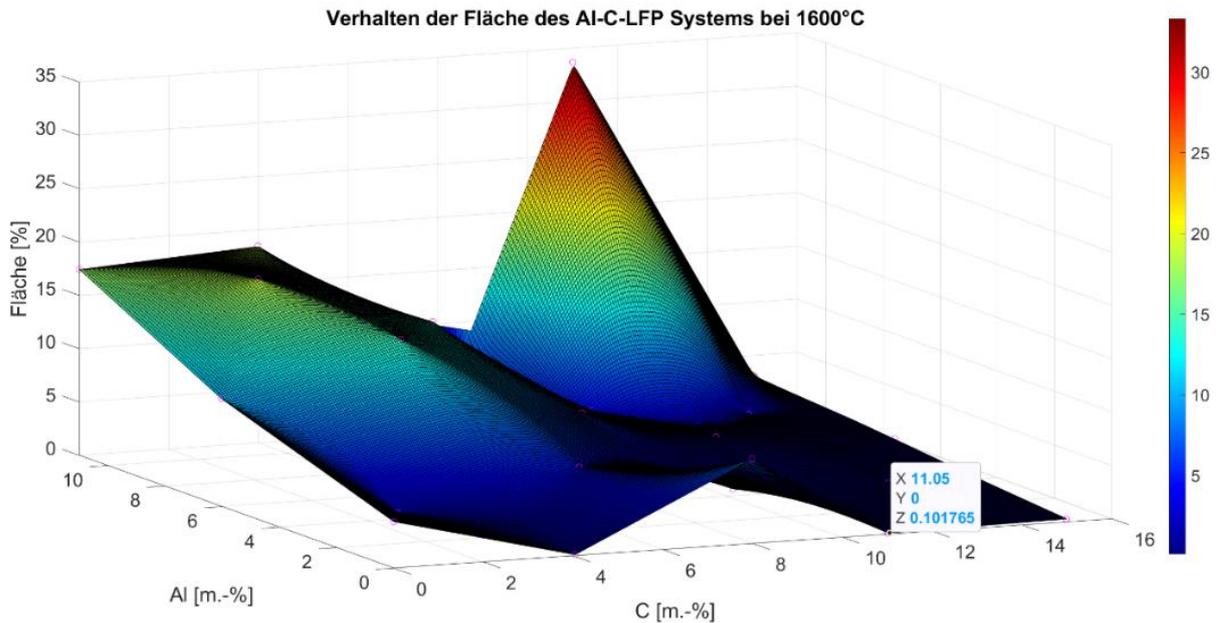


Abbildung 35: Darstellung des Flächenverhaltens des Al-C-LFP-Systems bei 1600°C.

Weiters kann angemerkt werden, dass die Temperaturskala aufgrund der Ergebnisse nur bis 30-Flächenprozent angeschrieben ist. Dies ist ein wesentlicher Unterschied zu den Schichtstrukturen, deren Skala auf bis zu 100% gesetzt werden musste.

5.3.3 Flächenwert-Schichtendiagramme

In diesem Kapitel werden zuerst die Grenzbestimmungen bezüglich des Schmelzverhaltens definiert und anschließend die Ergebnisse dargestellt, diskutiert und verglichen. Der Vergleich beruht auf den Unterschieden zu den Schichtstrukturen.

5.3.3.1 Definition der Ober- und Untergrenze

In Tabelle 11 sind drei Probenaufnahmen dargestellt. Von oben nach unten sind die erste Probe dem Versuch LFP_C4, die zweite dem Versuch LFP_C11 und die letzte dem Versuch LFP_C11_Al11, zuzuschreiben. Man kann erkennen, dass alle drei Proben geschmolzen sind. Darüber hinaus kennzeichnen die Versuche die in 5.3.1 beschriebenen Hoch- und Tiefpunkte der Ergebnisse bei 1600°C. Da nur das Flächenwertmaxima geringfügig schlechteres Schmelzverhalten zeigt und bei niedrigeren Flächenwerten keine Aufnahme etwas Schlechteres wiedergibt, wird bei LFP im Darstellungsbereich von Grenzen der Schmelzfähigkeit abgesehen und von einer fast vollständigen Schmelze für den gesamten betrachteten Bereich, gesprochen.

Tabelle 11: Auflistung von Probenaufnahmen von LFP.

Fläche [%]	LFP Probenaufnahme
0,1	
0,1	
33,67	

5.3.3.2 Darstellungsbeschreibung

Bei der Betrachtung von Abbildung 36, welches das Flächenwert-Schichten-Diagramm von LFP bei 1400°C darstellt, erklärt sich der in 5.3.3.1 beschriebene „fast vollständige Schmelzbereich“. Außer im Bereich von 11 m.-% Kohlenstoff und 11 m.-% Aluminium, finden sich durchgängig Flächenwerte unter 21,3%. Außerdem sind 2 Tiefpunkte zu verzeichnen. Interessant ist, dass diese Minima einerseits im unteren und andererseits im oberen Kohlenstoffbereich verzeichnet werden und der Aluminiumgehalt etwa 3,5 m.-% ausmacht.

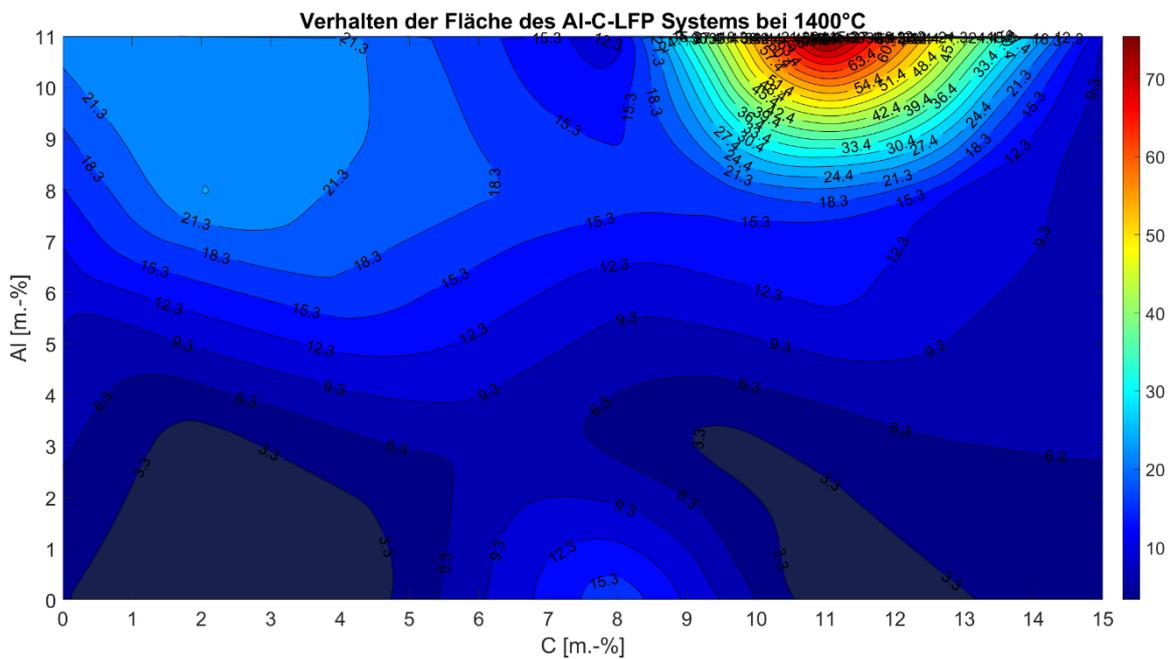


Abbildung 36: Die Darstellung wurde in MATLAB erzeugt und gibt die Ergebnisse von LFP bei 1400°C in einem Flächenwert-Schichtendiagramm wieder.

Abbildung 37 stellt das Flächenwert-Schicht-Diagramm von LFP bei 1500°C dar. Es fällt auf, dass kaum eine Änderung der erzeugten Schichten zu verzeichnen ist. Die Flächenwerte sind geringfügig kleiner und die Tiefpunkte erweitern sich im Kohlenstoffbereich. Deren Aluminiumgehalt mit etwa 3,5 m.-% bleibt aber konstant.

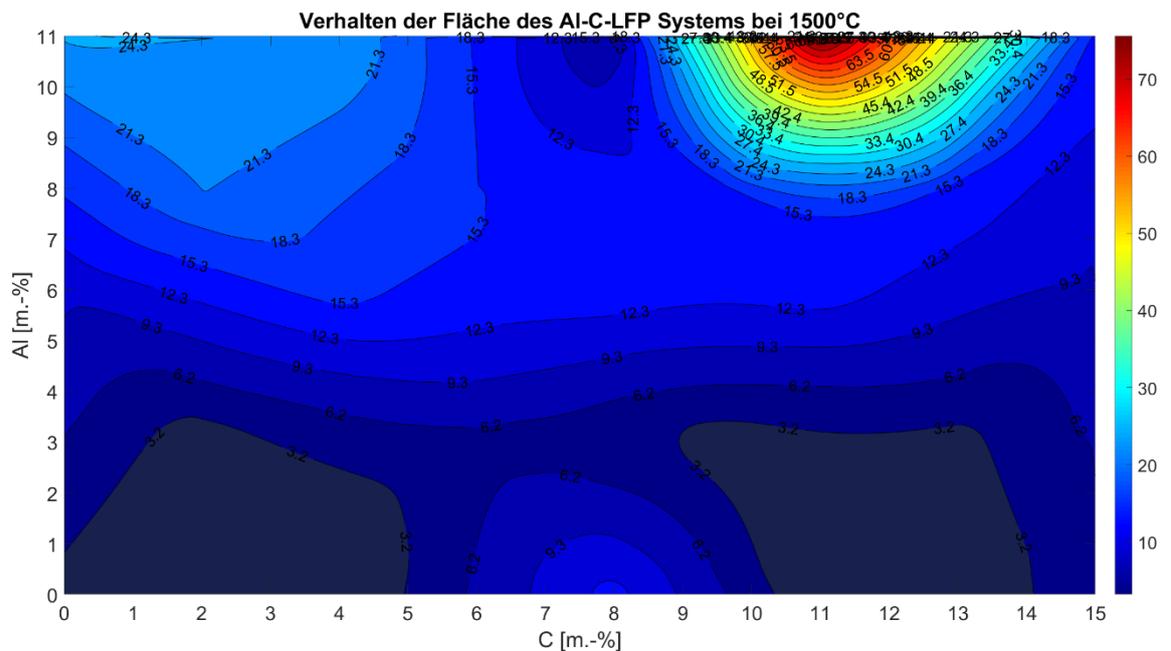


Abbildung 37: Die Darstellung wurde in MATLAB erzeugt und gibt die Ergebnisse von LFP bei 1500°C in einem Flächenwert-Schichtendiagramm wieder.

In Abbildung 38 sind die Flächenwert-Schichten von LFP bei 1600°C abgebildet. Der Flächenverlust ist noch weiter fortgeschritten. Der Wert der Tiefpunkte liegt bei 1,4 %. Der Tiefpunkt zu den geringeren Kohlenstoffgehalten hin hat sich verkleinert, der bei höheren Kohlenstoffgehalten auf 15 m.-% Kohlenstoff ausgeweitet. Auch die Aluminiumtoleranz ist in diesem Bereich auf 4 m.-% gestiegen. Der Flächenwert des nicht-schmelzbaren Punktes um 11 m.-% Kohlenstoff und 11 m.-% Aluminium bleibt über Abbildung 36 Abbildung 37 konstant bei ca. 70%. In Abbildung 38 sinkt er nun auf etwa 30 Flächenprozent.

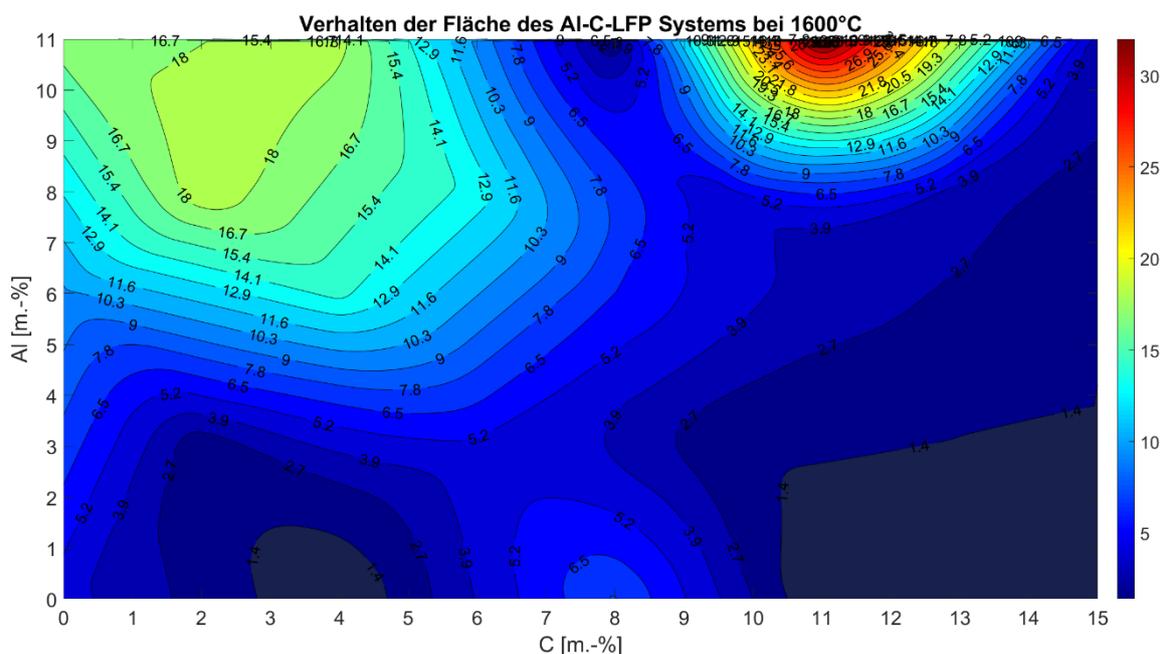


Abbildung 38: Die Darstellung wurde in MATLAB erzeugt und gibt die Ergebnisse von LFP bei 1600°C in einem Flächenwert-Schichtendiagramm wieder.

5.3.3 Diskussion der Ergebnisse von LFP sowie der Vergleich mit den Schichtstrukturtypen

Die Darstellungen in den Abbildung 36 Abbildung 38 zeigen, dass nahezu der gesamte Temperaturbereich unter 25-Flächenprozent liegt. Die Bilder zu den Proben veranschaulichen alle ein durchgehend geschmolzenes Material. Ausgenommen davon weist der Probenkörper mit der Zusammensetzung 11 m.-% Kohlenstoff und 11 m.-% Aluminium, über alle Temperaturbereiche, höhere Flächenwerte (≥ 25 m.-%) auf. Das wird durch Wiederholungsversuche bestätigt. Man kann festhalten, dass sowohl bei den Schichtstrukturen als auch beim Olivine Typ, die Flächenmaxima bei einer Kohlenstoff- und Aluminiumkonzentration von 11 m.-% auftreten. Bei NMC622, NCA und LCO liegt das Maximum ziemlich genau bei der stöchiometrischen Kohlenstoffmenge. Beim Olivine-Typ-LFP hingegen nicht. Dieser Punkt muss weiter abgeklärt werden. Des Weiteren fallen

2 Tiefpunkt Bereiche an. Davon befindet sich einer unter 5 m.-% Kohlenstoff und ein weiterer über 10 m.-% Kohlenstoff. Der Aluminiumgehalt dieser Bereiche übersteigt nie 4 m.-%.

Die Olivine Struktur LFP beinhaltet mehr Sauerstoff als die beschriebenen Schichtstrukturen. Das könnte erklären, warum die Toleranz gegenüber Aluminium und Kohlenstoff weitaus höher ist als bei den Schichtstruktur-Typen. In den Diagrammen ist kein Mindestkohlenstoffbedarf zu verzeichnen, denn der schmelzfähige Bereich erstreckt sich über die gesamten untersuchten Al-C-Zusammensetzungen. Auch bei keiner Reduktionsmittelgabe sinkt der Flächenwert von LFP auf etwa 5% bei 1600°C. Das könnte auf einen niedrigen Schmelzpunkt der nach der Zersetzung gebildeten Oxide schließen lassen. Der Schmelzpunkt von Eisen(II)oxid liegt bei 1377°C. Das würde den Tiefpunkt (bereits bei 1400°C) rund um 0 m.-% Kohlenstoff und Aluminium bekräftigen. Um eine Reduktion von Eisenoxid zu gewährleisten, sollten weitere Versuche rund um den stöchiometrischen Kohlenstoffbedarf durchgeführt werden. Außerdem kann man sagen, dass mit zunehmenden Aluminiumgehalt auch der Flächenverlust abnimmt und sich somit höhere Flächenwerte ergeben.

6 Resümee und Ausblick

Das Kapitel soll das Fazit der Arbeit beschreiben und einen Ausblick geben.

6.1 Resümee

Diese Arbeit behandelt die Qualitätsanforderung hinsichtlich der Al und C Anteile von LIB Aktivmaterial eines Aufbereitungsprozesses zur Anwendung des am Lehrstuhl für Thermoprozesstechnik entwickelten Reaktorkonzept InduRed. Zusammengefasst können einige wichtige Erkenntnisse für die Prozessentwicklung des InduRed Prozesses aus den Ergebnissen gewonnen werden. Es geht hervor, dass Aluminium und Kohlenstoff die Schmelzfähigkeit je nach Kathodenmaterial und Kombination der Elemente mehr oder weniger beeinflussen. Das wird in den Flächenwert-Schichten-Diagrammen deutlich gemacht. Durch das entwickelte Betrachtungskonzept kann für Al-C-(NMC622, NCA, LCO oder LFP)-Zusammensetzungen das Schmelzverhalten der vorliegenden Gemische bei einer bestimmten Temperatur prognostiziert werden.

Die Schichtstrukturen NMC622, NCA und LCO weisen gegenüber dem Olivine-Strukturtyp LFP im selben Temperaturbereich eine geringere Toleranz der Aluminiumkonzentrationen in den gewählten Systemgrenzen auf. Dabei zeigt LCO bei 1600°C den größtmöglichen Bereich der Al- und C- Konzentrationen, in dem von Schmelzfähigkeit gesprochen werden kann. Jedoch muss eine Mindesttemperatur von 1515°C aufgewendet werden, um diesen Bereich zu generieren. Die nickelbasierten Strukturen NMC622 und NCA weisen hingegen bei 1500°C einen größeren Bereich der Schmelzfähigkeiten auf als LCO. Das wird dem geringeren

Schmelzpunkt von Nickel zugeschrieben. LFP zeigt bei Anwesenheit von Aluminium und Kohlenstoff, bis auf eine punktuelle Erhöhung des Schmelzbereiches, über den Temperaturbereich durchgängig ein Schmelzverhalten. Das könnte an dem höheren Sauerstoffanteil in der Zusammensetzung liegen.

Die Toleranz für die vorhandene Aluminiumkonzentration variiert je nach Kathodenmaterial. NMC622 und NCA weisen eine höhere Anzahl an Reaktionspartnern bzw. Elementen in der Oxidstruktur als LCO auf. Durch die individuellen Schmelztemperaturen der Metalle könnten die kleineren Schmelzbereiche bei 1600°C unter Aluminiumeinfluss erklärt werden. LFP zeigt im betrachteten Rahmen eine nahezu vollständige Aufschmelzung. Für die Schichtstrukturen konnte eine reine Aluminiumreduktion nicht beobachtet werden, da der Probenkörper vom Probenplättchen befördert wurde. Die starke exotherme Bildungsreaktion von Aluminiumoxid könnte der Grund für Beförderung des Probenkörpers vom Probenhalter in den Reaktorraum sein. Dieses Verhalten ist hingegen nicht bei LFP zu beobachten.

Die Versuche ohne Kohlenstoffzusatz führten bei allen vier Kathodenmaterialien zu keiner Reduktion des Metalloxids, was auf Basis dessen zurückgeführt wurde, dass die Proben nach den Versuchen kein magnetisches Verhalten zeigten.

Ein vom Kathodenmaterial abhängiger Mindestkohlenstoffanteil für die Überführung in eine Schmelze wird nur bei den Schichtstrukturen verzeichnet, nicht aber bei LFP. Auch ohne jegliche Reduktionsmittelzufuhr sinkt der Flächenwert von LFP auf etwa 5% bei 1600°C. Das wiederum deutet auf einen niedrigen Schmelzpunkt des Eisenoxids hin. Um mit Sicherheit ein reduziertes Metall zu erzeugen, sollten weitere Versuche rund um 13,2 m.-% Kohlenstoff (stöchiometrischer Bedarf) durchgeführt werden.

Bei niedrigen Kohlenstoffkonzentrationen in den Mischungen der Schichtstrukturen ist nur durch Addition von Aluminium eine Schmelze möglich. Bei höheren C-Gehalten hingegen besteht bei zu hoher Al-Konzentration ein Reduktionsmittelüberschuss, was zu einer schlechteren Schmelzeigenschaft der Gesamtprobe führt. LFP zeigt über den gesamten Kohlenstoffbereich, dass Aluminium das Flächenverhalten nur geringfügig negativ beeinflusst.

Eine der wichtigsten Erkenntnisse, die aus dieser Arbeit hervorgeht, ist, dass Aluminium bei den Schichtstrukturtypen den stöchiometrischen Kohlenstoffbedarf, aufgrund seiner zusätzlich reduzierenden Eigenschaften, herabsetzt und das Schmelzverhalten begünstigen kann. Bei einem Aluminiumüberschuss in der vorhandenen Mischung bildet das oxidierte Aluminium jedoch eine Störgröße für die Schmelze bei den Schichtstrukturen. Zusätzlich ist hier der Effekt der Aluminothermie hervorzuheben, was einen erheblichen sicherheitstechnischen Aspekt bei

der weiteren Prozessentwicklung darstellt und einen zentralen Faktor für das Ziel eines möglichst niedrigen Aluminiumanteils in der Mischung bildet.

6.2 Ausblick

Um die in der LIB enthaltene Aktivmasse dem InduRed Konzept zuführen zu können muss zunächst geklärt werden, ob diese die Bedingung der Schmelzfähigkeit erfüllt. Diese Aktivmasse beinhaltet neben dem Kathoden- und Anodenaktivmaterial auch Aluminium- und Kupferverunreinigungen der Elektrodenableiter. Basierend auf den Erkenntnissen der vorliegenden Arbeit können weitere Temperaturwerte aber auch Mischungsvarianten von Kathodenmaterialien und Störstoffen bzw. Verunreinigungen untersucht werden. Als Kernelement zukünftiger Forschungstätigkeiten soll durch praktische Ermittlung der Einfluss von Cu aus den Elektrodenableiterfolien auf das Schmelzverhalten genauer untersucht werden und durch Erweiterung des MATLAB-Skripts grafisch dargestellt werden. Ziel soll eine Oberfläche in einem ternären Al-C-Cu System sein. Der dadurch detailliert definierte Schmelzbereich wiederum kann als Vorlage für die Vorbehandlung in einer Aufbereitungsanlage dienen. Grenzwertüberschreitungen aber auch -unterschreitungen könnten durch Abtrennung bzw. Zugabe der Stoffe Cu, Al und C behoben werden.

In Anbetracht der in der Einleitung erörterten globalen Notwendigkeit der nachhaltigen Nutzung von Rohstoffen muss so schnell wie möglich eine Lösung für das Ressourcenproblem gefunden werden. Hierbei kann das Reaktorkonzept InduRed einen entscheidenden Beitrag zur Rückgewinnung der Wertmetalle aus LIB liefern. Tiefergehende Forschungstätigkeiten zur Weiterentwicklung des angeführten InduRed Prozesses kann folglich zur langfristigen Entwicklung einer effizienten ganzheitlichen Recyclingprozesskette führen und somit ein Durchbruch in der Ressourcenproblematik von Lithium-Ionen Batterien erzielt werden. Die Rückgewinnung der seltenen Wertmetalle würde zusätzlich die Abhängigkeit der EU von Ländern mit höheren Wertmetallressourcen, wie z.B. China, reduzieren. Ein effizientes LIB-Recycling wäre im Sinne der Energiewende ein Eckpfeiler und würde einen immensen Beitrag für eine nachhaltige Zukunft darstellen.

Literaturverzeichnis

- [1] Neubäumer, R., Ist das Pariser Abkommen der Durchbruch zu einem weltweiten Klimaabkommen?, *Wirtschaftsdienst* 101 (2021), 10, 781–788. DOI: 10.1007/s10273-021-3024-0.
- [2] European Commission, 2022, Paris Agreement, https://ec.europa.eu/clima/eu-action/international-action-climate-change/climate-negotiations/paris-agreement_en.
- [3] Leonard, M., Pisani-Ferry, J., Shapiro, J., Tagliapietra, S. and Wolff, G. B., The geopolitics of the European Green Deal.
- [4] Ina Meyer, M. S., Recycling von Lithium-Ionen-Batterien.
- [5] Ajanovic, A. and Glatt, A., Wirtschaftliche und ökologische Aspekte der Elektromobilität, *Elektrotech. Inftech.* 137 (2020), 4-5, 136–146. DOI: 10.1007/s00502-020-00812-x.
- [6] Internationale Energieagentur, Electric Vehicles, <https://www.iea.org/reports/electric-vehicles>.
- [7] Rajaeifar, M. A., Ghadimi, P., Raugei, M., Wu, Y. and Heidrich, O., Challenges and recent developments in supply and value chains of electric vehicle batteries: A sustainability perspective, *Resources, Conservation and Recycling* 180 (2022), 1, 106144. DOI: 10.1016/j.resconrec.2021.106144.
- [8] Abdelbaky, M., Peeters, J. R. and Dewulf, W., On the influence of second use, future battery technologies, and battery lifetime on the maximum recycled content of future electric vehicle batteries in Europe, *Waste management (New York, N.Y.)* 125 (2021), 1–9. DOI: 10.1016/j.wasman.2021.02.032.

- [9] Chen, T., Jin, Y., Lv, H., Yang, A., Liu, M., Chen, B. et al., Applications of Lithium-Ion Batteries in Grid-Scale Energy Storage Systems, *Trans. Tianjin Univ.* 26 (2020), 3, 208–217. DOI: 10.1007/s12209-020-00236-w.
- [10] Kompetenznetzwerk Lithium-Ionen-Batterien e. V., 2022, Elektrode, <https://www.batterieforum-deutschland.de/infoportal/lexikon/elektrode/>.
- [11] Neumann, J., Petranikova, M., Meeus, M., Gamarra, J. D., Younesi, R., Winter, M. and Nowak, S., Recycling of Lithium-Ion Batteries—Current State of the Art, Circular Economy, and Next Generation Recycling, *Adv. Energy Mater.* 761 (2022), 2102917. DOI: 10.1002/aenm.202102917.
- [12] Murdock, B. E., Toghiani, K. E. and Tapia-Ruiz, N., A Perspective on the Sustainability of Cathode Materials used in Lithium-Ion Batteries, *Adv. Energy Mater.* 11 (2021), 39, 2102028. DOI: 10.1002/aenm.202102028.
- [13] Windisch-Kern, S., Holzer, A., Ponak, C., Nagovnak, P. and Raupenstrauch, H., Recycling von Lithium-Ionen-Batterien: Herausforderungen und aktuelle Forschungsergebnisse, *Berg Huettenmaenn Monatsh* 166 (2021), 3, 150–156. DOI: 10.1007/s00501-021-01091-5.
- [14] Greenwood, M., Wentker, M. and Leker, J., A region-specific raw material and lithium-ion battery criticality methodology with an assessment of NMC cathode technology, *Applied Energy* 302 (2021), 117512. DOI: 10.1016/j.apenergy.2021.117512.
- [15] Celine Buechel, Lukasz Bednarski and Samantha Wietlisbach, B.Sc, M.Sc, As lithium-ion battery materials evolve, suppliers face new challenges, <https://ihsmarkit.com/research-analysis/lithiumion-battery-materials-evolve-suppliers-face-new-challenges.html>.
- [16] NIKOLA VEKIĆ, LITHIUM-IONEN-BATTERIEN FÜR DIE ELEKTROMOBILITÄT: STATUS, ZUKUNFTSPERSPEKTIVEN, RECYCLING, <https://egg.agw.kit.edu/img/Lithium-Ionen-Batterien%20f%C3%BCr%20die%20Elektrom.pdf>.
- [17] Makuza, B., Tian, Q., Guo, X., Chattopadhyay, K. and Yu, D., Pyrometallurgical options for recycling spent lithium-ion batteries: A comprehensive review, *Journal of Power Sources* 491 (2021), 229622. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2021.229622.
- [18] Tobias Elwert and Julia Frank, Towards a Closed Loop for Lithium-Ion Batteries, https://www.vivis.de/wp-content/uploads/RuR13/2020_RuR_524-531_Elwert.pdf.

- [19] Alexandra Holzer, Mathias Baldauf, Stefan Windisch-Kern and Lukas Wiszniewski and Harald Raupenstrauch, New Insights into the Influence of Impurities on the High-Temperature Behavior of the Lithium-Ion Battery Cathode Material NMC (LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O₂) under Reducing Conditions for Use in the InduRed Process.
- [20] Lydia Dormmann, Dr. Kerstin Sann-Ferro, Patrick Heining and Dr. Jochen Mähliß, Kompendium: Li-Ionen-Batterien.
- [21] Fraunhofer Institut für Chemische Technologie, Lithium-Ion-System, <http://www1.ict.fraunhofer.de/deutsch/scope/ae/ion.html>.
- [22] Dipl.-Phys. Madeleine Ecker und Prof. Dr. rer. nat. Dirk Uwe Sauer, Batterietechnik.
- [23] Xu, B., Qian, D., Wang, Z. and Meng, Y. S., Recent progress in cathode materials research for advanced lithium ion batteries, *Materials Science and Engineering: R: Reports* 73 (2012), 5-6, 51–65. DOI: 10.1016/j.mser.2012.05.003.
- [24] Daniel, C., Mohanty, D., Li, J. and Wood, D. L., Cathode materials review, REVIEW ON ELECTROCHEMICAL STORAGE MATERIALS AND TECHNOLOGY: Proceedings of the 1st International Freiberg Conference on Electrochemical Storage Materials, Freiberg, Germany, 2014, 26–43. DOI: 10.1063/1.4878478.
- [25] Tran, M.-K., DaCosta, A., Mevawalla, A., Panchal, S. and Fowler, M., Comparative Study of Equivalent Circuit Models Performance in Four Common Lithium-Ion Batteries: LFP, NMC, LMO, NCA, *Batteries* 7 (2021), 3, 51. DOI: 10.3390/batteries7030051.
- [26] Bak, S.-M., Hu, E., Zhou, Y., Yu, X., Senanayake, S. D., Cho, S.-J. et al., Structural changes and thermal stability of charged LiNixMnyCozO₂ cathode materials studied by combined in situ time-resolved XRD and mass spectroscopy, *ACS applied materials & interfaces* 6 (2014), 24, 22594–22601. DOI: 10.1021/am506712c.
- [27] Asadi Dalini, E., Karimi, G., Zandevakili, S. and Goodarzi, M., A Review on Environmental, Economic and Hydrometallurgical Processes of Recycling Spent Lithium-ion Batteries, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* 42 (2021), 7, 451–472. DOI: 10.1080/08827508.2020.1781628.
- [28] Holzer, A., Windisch-Kern, S., Ponak, C. and Raupenstrauch, H., A Novel Pyrometallurgical Recycling Process for Lithium-Ion Batteries and Its Application to the Recycling of LCO and LFP, *Metals* 11 (2021), 1, 149. DOI: 10.3390/met11010149.

- [29] Windisch-Kern, S., Holzer, A., Ponak, C. and Raupenstrauch, H., Pyrometallurgical Lithium-Ion-Battery Recycling: Approach to Limiting Lithium Slagging with the InduRed Reactor Concept, *Processes* 9 (2021), 1, 84. DOI: 10.3390/pr9010084.
- [30] Windisch-Kern, S., Holzer, A., Nagovnak, P., Ponak, C. and Raupenstrauch, H., Pyrometallurgical recycling of lithium ion batteries: Preliminary experiments to investigate the behaviour of cathode materials under reducing conditions.
- [31] Windisch-Kern, S., Holzer, A., Ponak, C., Hochsteiner, T. and Raupenstrauch, H., Thermal analysis of lithium ion battery cathode materials for the development of a novel pyrometallurgical recycling approach, *Carbon Resources Conversion* 4 (2021), 1, 184–189. DOI: 10.1016/j.crcon.2021.04.005.
- [32] Gupta, *Chemical metallurgy*, Wiley-VCH, Weinheim, 2010.
- [33] chemie-schule.de2022, Aluminothermie, https://www.chemie-schule.de/KnowHow/Aluminothermie#google_vignette.
- [34] Giessereilexikon.com, Karbid, <https://www.giessereilexikon.com/giessereilexikon/Encyclopedia/show/karbid-81/?cHash=3c2764983cf973eb43529df834069ec0>.
- [35] Windisch-Kern, S., Holzer, A., Wiszniewski, L. and Raupenstrauch, H., Investigation of Potential Recovery Rates of Nickel, Manganese, Cobalt, and Particularly Lithium from NMC-Type Cathode Materials (LiNixMnyCozO2) by Carbo-Thermal Reduction in an Inductively Heated Carbon Bed Reactor, *Metals* 11 (2021), 11, 1844. DOI: 10.3390/met11111844.
- [36] Holzer A., Wiszniewski L., Windisch-Kern S. und Raupenstrauch, H., Efficient recovery of valuable metals from commercially used lithium-ion-battery cathode materials LCO, NCA, NMC622 and LFP in a pyrometallurgical process.
- [37] OnlineMetals, 2022, Melting Points of Metals, <https://www.onlinemetals.com/en/melting-points>.
- [38] Thomas Seilnacht, Lithium, <https://www.seilnacht.com/Lexikon/03Lithi.htm>.
- [39] Thomas Seilnacht, Aluminiumoxid, https://www.seilnacht.com/Chemie/ch_al2o3.html.
- [40] Alexandra Holzer, *Pyrometallurgisches Recycling von Aktivmaterial aus der Aufbereitung von Lithium-Ionen-Batterien in einem induktiv beheizten Schüttstichtreaktor*, Montanuniversität Leoben, 2019.
- [41] Watson, D., The natural neighbor series manuals and source codes, *Computers & Geosciences* 25 (1999), 4, 463–466. DOI: 10.1016/S0098-3004(98)00150-2.

- [42] Environmental Systems Research Institute, Inc. | Datenschutz | Rechtliches, Funktionsweise des Werkzeugs "Natürlicher Nachbar", <https://desktop.arcgis.com/de/arcmap/10.3/tools/spatial-analyst-toolbox/how-natural-neighbor-works.htm>.
- [43] Alexander Tsidaev, Parallel Algorithm for Natural Neighbor Interpolation. Available online at <http://ceur-ws.org/Vol-1729/paper-10.pdf>.
- [44] Thomas Seilnacht, Aluminiumoxid Al₂O₃, https://www.seilnacht.com/Chemie/ch_al2o3.html.

7 Anhang A

7.1 Eingabedaten in tabellarischer Form

Tabelle 12: Kohlenstoff- und Aluminiumkonzentrationen der NMC622-Proben und die dazugehörigen Flächenwerte bei 1400°C, 1500°C und 1600°C.

Bezeichnung	C	Al	Fläche bei 1400°C	Fläche bei 1500°C	Fläche bei 1600°C
	m.-%	m.-%	%	%	%
NMC622	0,0	0,0	56,07	54,93	52,07
NMC622_Al6,0	0,0	6,0	60,30	63,40	59,94
NMC622_C2,0_Al3,0	2,0	3,0	69,43	65,40	64,98
NMC622_C2,0_Al8,0	2,0	8,0	62,33	57,60	53,79
NMC622_C4,0	4,0	0,0	63,87	56,33	62,27
NMC622_C4,0_Al6,0	4,0	6,0	71,13	62,87	62,93
NMC622_C4,0_Al11,0	4,0	11,0	61,87	43,27	32,76
NMC622_C6,0_Al3,0	6,0	3,0	59,90	33,23	23,74
NMC622_C6,0_Al8,0	6,0	8,0	64,13	34,07	26,06
NMC622_C7,7_Al8,5	7,7	8,5	71,20	44,30	27,09
NMC622_C7,8_Al9,8	7,8	9,8	37,67	44,80	36,68
NMC622_C7,9	7,9	0,0	22,38	26,79	30,39
NMC622_C8,0_Al5,9	8,0	5,9	37,83	39,96	25,67
NMC622_C8,5_Al8,5	8,5	8,5	42,76	51,53	56,67
NMC622_C8,5_Al11,4	8,5	11,4	43,95	62,87	53,34
NMC622_C9,1	9,1	0,0	31,92	30,68	28,06
NMC622_C9,4_Al9,6	9,4	9,6	51,77	67,37	64,19
NMC622_C9,7_Al8,3	9,7	8,3	61,35	64,50	65,37
NMC622_C9,8	9,8	0,0	27,37	24,61	20,54
NMC622_C10,0_Al2,0	10,0	2,0	17,27	16,86	13,92
NMC622_C10,2_Al11,5	10,2	11,5	85,17	88,97	85,10
NMC622_C10,5	10,5	0,0	25,10	22,50	17,95
NMC622_C10,8	10,8	0,0	27,43	23,68	23,30
NMC622_C11,0_Al6,0	11,0	6,0	71,48	73,20	71,88
NMC622_C11,0_Al8,5	11,0	8,5	56,05	64,00	61,13
NMC622_C11,0_Al10,0	11,0	10,0	80,23	77,97	76,52

Tabelle 13: Kohlenstoff- und Aluminiumkonzentrationen der NCA-Proben und die dazugehörigen Flächenwerte bei 1400°C, 1500°C und 1600°C.

Bezeichnung	C	Al	Fläche bei 1400°C	Fläche bei 1500°C	Fläche bei 1600°C
	m.-%	m.-%	%	%	%
NCA	0,0	0,0	46,43	45,73	45,00
NCA_AI4,0	0,0	4,0	53,35	56,47	54,93
NCA_AI11,0	0,0	11,0	53,43	52,47	51,86
NCA_C2,0_AI2,0	2,0	2,0	56,60	49,60	51,45
NCA_C2,0_AI7,0	2,0	7,0	69,47	49,73	47,14
NCA_C4,0	4,0	0,0	53,50	53,00	56,40
NCA_C4,0_AI4,1	4,0	4,1	71,83	57,10	56,78
NCA_C4,0_AI8,5	4,0	8,5	78,45	37,27	32,58
NCA_C6,0_AI2,0	6,0	2,0	32,05	31,94	20,74
NCA_C6,0_AI7,0	6,0	7,0	41,47	38,32	38,11
NCA_C6,0_AI11,0	6,0	11,0	83,60	76,50	76,62
NCA_C7,4_AI8,6	7,4	8,6	80,93	74,80	73,86
NCA_C8,0	8,0	0,0	49,70	29,53	28,29
NCA_C8,0_AI4,0	8,0	4,0	60,40	34,90	33,13
NCA_C8,5_AI8,5	8,5	8,5	79,13	63,47	65,47
NCA_C9,5	9,5	0,0	57,80	25,90	23,83
NCA_C10,0_AI8,5	10,0	8,5	86,00	99,60	99,45
NCA_C11,0	11,0	0,0	54,87	62,57	62,58
NCA_C11,0_AI4,0	11,0	4,0	36,46	33,58	30,53
NCA_C11,0_AI11,0	11,0	11,0	95,83	94,90	94,95

Tabelle 14: Kohlenstoff- und Aluminiumkonzentrationen der LCO-Proben und die dazugehörigen Flächenwerte bei 1400°C, 1500°C und 1600°C.

Bezeichnung	C	Al	Fläche bei 1400°C	Fläche bei 1500°C	Fläche bei 1600°C
	m.-%	m.-%	%	%	%
LCO	0,0	0,0	47,60	43,30	42,78
LCO_Al6,0	0,0	6,0	64,30	58,03	54,94
LCO_C2,0_Al3,0	2,0	3,0	65,93	62,27	58,95
LCO_C2,0_Al7,9	2,0	7,9	45,33	31,27	25,88
LCO_C4,0	4,0	0,0	46,70	43,33	40,81
LCO_C4,0_Al6,0	4,0	6,0	65,47	58,18	22,11
LCO_C4,0_Al11,0	4,0	11,0	41,80	40,00	35,83
LCO_C6,0_Al3,1	6,0	3,1	70,60	60,17	24,66
LCO_C6,0_Al8,0	6,0	8,0	107,40	101,90	32,94
LCO_C6,5_Al10,1	6,5	10,1	63,56	58,71	48,01
LCO_C7,5_Al8,5	7,5	8,5	70,80	55,20	25,55
LCO_C7,5_Al9,9	7,5	9,9	71,27	67,64	50,51
LCO_C8,0	8,0	0,0	60,30	49,07	21,66
LCO_C8,0_Al6,0	8,0	6,0	75,90	69,43	22,15
LCO_C8,9_Al10,1	8,9	10,1	79,45	76,18	67,77
LCO_C9,0_Al3,1	9,0	3,1	65,97	54,33	14,81
LCO_C9,0_Al11,5	9,0	11,5	91,47	94,03	93,63
LCO_C10,2_Al11,0	10,2	11,0	97,97	98,07	102,31
LCO_C10,3_Al8,5	10,3	8,5	56,37	61,35	62,48
LCO_C10,5	10,5	0,0	64,37	50,33	21,50
LCO_C10,7_Al9,8	10,7	9,8	90,77	91,13	100,96
LCO_C11,0_Al3,0	11,0	3,0	48,83	49,20	48,55
LCO_C11,5_Al8,4	11,5	8,4	57,84	62,49	62,79
LCO_C11,5_Al9,6	11,5	9,6	101,30	98,10	100,81
LCO_C11,5_Al10,5	11,5	10,5	105,93	103,53	102,85

Tabelle 15: Kohlenstoff- und Aluminiumkonzentrationen der LFP-Proben und die dazugehörigen Flächenwerte bei 1400°C, 1500°C und 1600°C.

Bezeichnung	C	Al	Fläche bei 1400°C	Fläche bei 1500°C	Fläche bei 1600°C
	m.-%	m.-%	%	%	%
LFP	0,0	0,0	3,40	2,13	4,36
LFP_Al6,0	0,0	6,0	10,13	10,03	10,10
LFP_Al11,0	0,0	11,0	22,83	24,60	17,46
LFP_C2,0_Al3,0	2,0	3,0	1,40	1,40	1,73
LFP_C2,0_Al7,9	2,0	7,0	24,52	21,34	18,88
LFP_C4,0	4,0	0,0	0,30	0,20	0,10
LFP_C4,0_Al6,0	4,0	6,0	17,55	16,60	14,51
LFP_C4,0_Al11,0	4,0	11,0	22,25	24,12	18,47
LFP_C6,0_Al3,0	6,0	3,0	7,11	5,23	4,87
LFP_C6,0_Al8,0	6,0	8,0	19,10	15,40	13,67
LFP_C8,0	8,0	0,0	17,53	13,32	7,92
LFP_C8,0_Al6,0	8,0	6,0	10,21	14,07	6,46
LFP_C8,0_Al11,0	8,0	11,0	10,30	5,94	1,53
LFP_C9,5_Al3,0	9,5	3,0	2,09	1,65	1,74
LFP_C9,5_Al8,0	9,5	8,0	16,68	13,71	4,33
LFP_C11,0_Al6,0	11,0	6,0	13,31	13,94	3,31
LFP_C11,0_Al11,0	11,0	11,0	79,20	79,40	33,67
LFP_C11,0	11,0	0,0	0,80	0,30	0,10
LFP_C13,0_Al3,0	13,0	3,0	6,30	2,36	1,34
LFP_C13,0_Al8,0	13,0	8,0	11,65	13,77	2,96
LFP_C15,0	15,0	0,0	5,40	4,03	0,27
LFP_C15,0_Al6,0	15,0	6,0	7,40	8,72	2,05
LFP_C15,0_Al11,0	15,0	11,0	9,01	14,29	3,12

7.2 Eingabedaten als Al-C-Diagramm

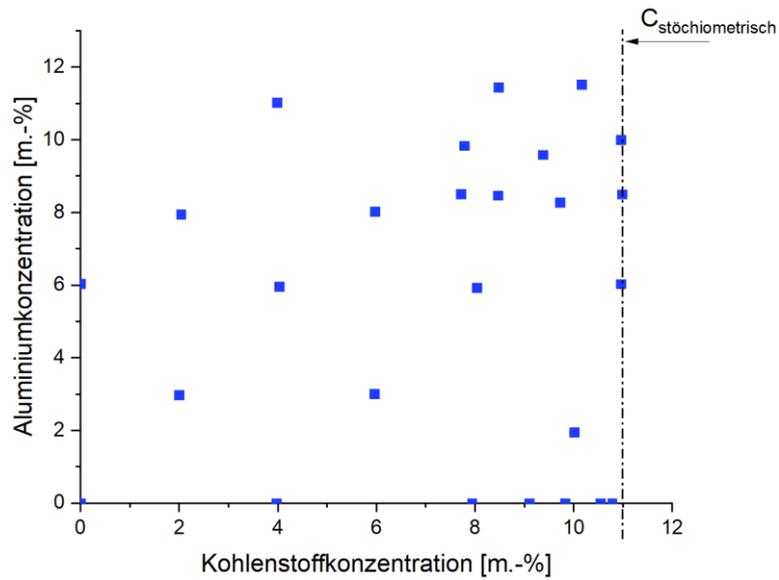


Abbildung 39: Darstellung der Probenzusammensetzungen von NMC622.

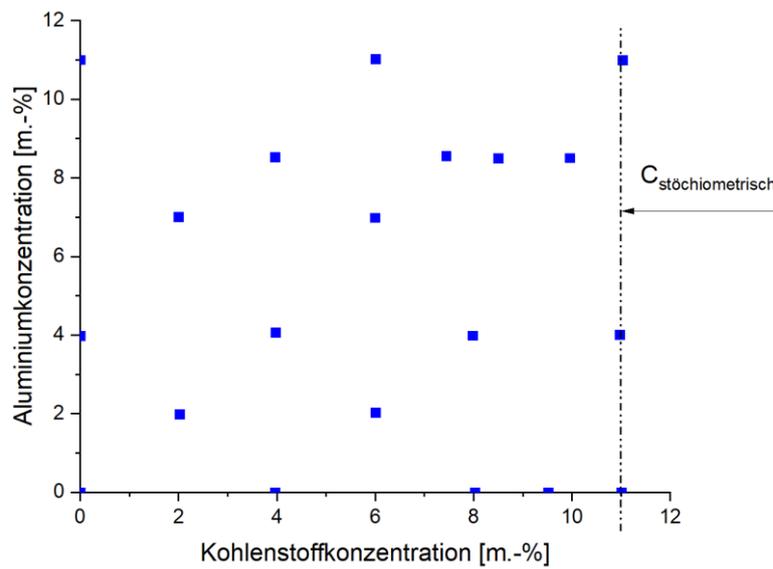


Abbildung 40: Darstellung der Probenzusammensetzungen von NCA.

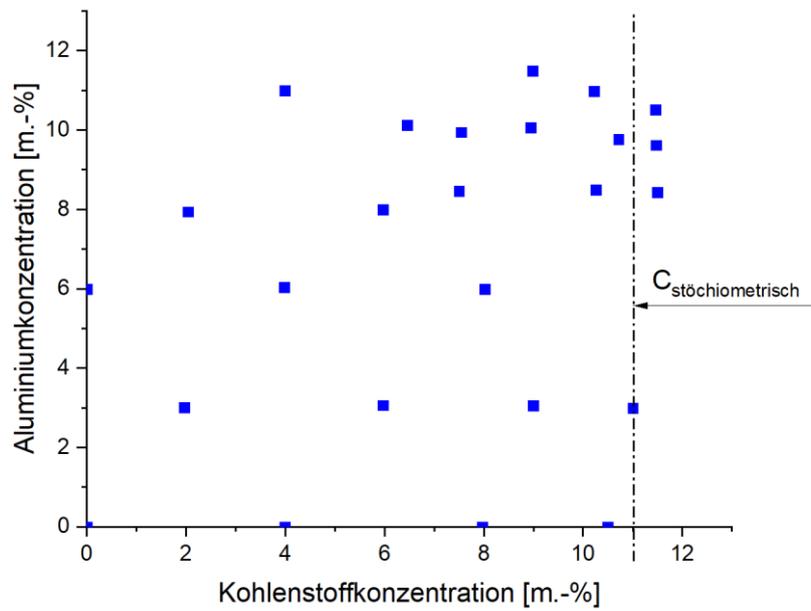


Abbildung 41: Darstellung der Probenzusammensetzungen von LCO.

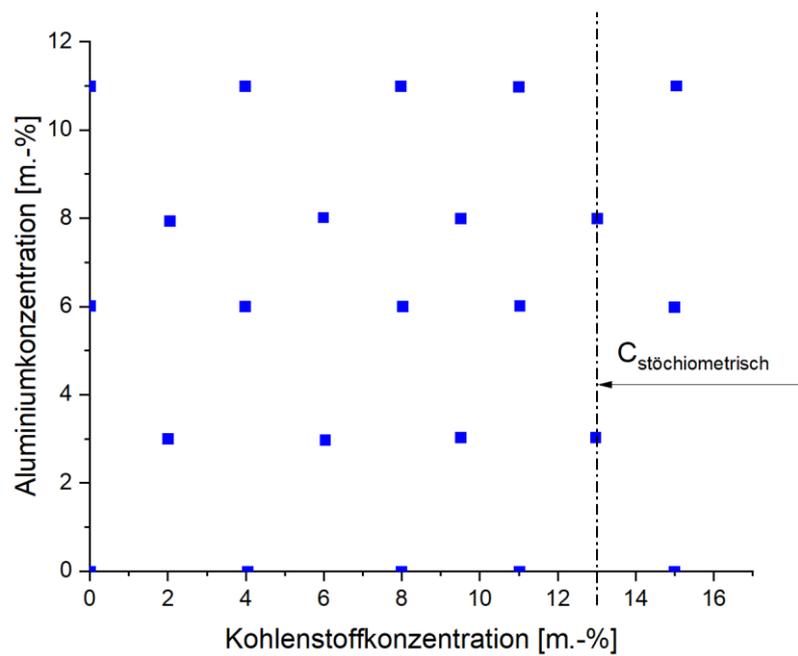


Abbildung 42: Darstellung der Probenzusammensetzungen von LFP.