Kurzbericht des KIT als Partner im BMBF Verbundprojekt LOWVOLMON

Aufgabenstellung und Zielsetzung

Gegenstand des Verbundprojektes LOWVOLMON waren die Identifikation und Quantifizierung der beim Schreddern und Demontieren von Batteriezellen in der trockenen mechanisch-thermischen Aufbereitung freigesetzten Elektrolytbestandteile entlang der Teilschritte im Recyclingprozess sowie die Evaluation der Auswirkungen von Elektrolytresten auf den Prozessaufwand und die Recyclingquote der Wertstoffe, um darauf basierend eine optimierte Prozessstrategie zur frühzeitigen und vollständigen Entfernung und Rückgewinnung dieser Substanzen aus dem Materialstrom zu entwickeln. Die Arbeitsgruppe Thin Film Technology (TFT) des Karlsruher Institut für Technologie (KIT) war in diesem Projektkontext für die detaillierte Untersuchung der Freisetzung von Elektrolytlösemittelgemischen bei der thermischen Trocknung und für die Entwicklung eines simulativen Vorhersagemodells verantwortlich. Ziel der Arbeiten war die die Optimierung des Prozessdesigns und der Prozessparameter bei der thermischen Trocknung zur Erreichung minimaler Restlösemittelmengen in einem zeit- und ressourceneffizienten Prozessschritt. Die im Rahmen von LOWVOLMON durchgeführten Arbeiten erfolgten in Kooperation mit den Projektpartnern der TU Bergakademie Freiberg (Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Aufbereitungstechnik - MVTAT), der TU Braunschweig (Institut für Partikeltechnik - IPAT), der TU Clausthal (Institut für Energieverfahrenstechnik und Brennstofftechnik – IEVB, Institut für Aufbereitung, Recycling und Kreislaufwirtschaftssysteme – IFAD) sowie dem Fraunhofer-Institut für Werkstoff- und Strahltechnik (IWS).

Ablauf des Vorhabens

Zu Projektbeginn wurde die Raman-Spektroskopie zur messtechnischen Detektion und Quantifizierung von organischen Elektrolytlösemitteln evaluiert, wobei die Zusammensetzung reiner Lösemittelgemische präzise bestimmt wurde und bei der Analyse realer Kondensatproben die darin enthaltenen Lösemittel exakt identifiziert werden konnten. Anschließend wurden im Labormaßstab Trocknungsexperimente von Lösemittelgemischen durchgeführt, bei denen unter Einsatz der Raman-Spektroskopie die langsame Verdunstungskinetik des schwersiedenden Elektrolytlösemittels Ethylencarbonat experimentell bestätigt werden konnte. Aufbauend darauf wurde die Trocknung von Elektroden und Separatoren, die mit Elektrolytlösemittel getränkt wurden, untersucht. Dabei konnte unter Variation der Prozessparameter der Einfluss des Materials und der Materialstruktur auf die Trocknungskinetik herausgearbeitet und so limitierende Stofftransportwiderstände detektiert werden. Im Anschluss wurden Sorptionsgleichgewichte und Desorptionskinetiken von Zellkomponenten nach industriellem Standard und den darin enthaltenen Materialien bestimmt, um die für die Trocknung zu geringen Restlösemittelmengen kritischen Batteriekomponenten und -

materialien zu identifizieren. Begleitend wurden Simulationsmodelle zur Elektrolytlösemittelfreisetzung während der thermischen Behandlung entwickelt, in welche die durch Experimente gewonnenen Erkenntnisse und das erarbeitete Verständnis über die relevanten Mechanismen bei der Trocknung einfließt. Das Modell zur Verdunstung von Mehrkomponentengemischen kann die Kinetik und Selektivität der Verdampfung von Elektrolytlösemittelgemischen von einer freien Oberfläche reproduzieren und erlaubt somit eine Vorhersage minimaler Trocknungszeiten. Parallel hierzu wurde ein Simulationsmodell entwickelt, das die strukturellen Eigenschaften des Trocknungsguts durch Berücksichtigung der Stofftransportwiderstände im porösen Medium einbezieht. Es bildet die Trocknung von porösen Elektroden und Separatoren physikalisch ab und sagt die Trocknungszeit präzise vorher. Im nächsten Schritt wurde eine Modifikation des validierten Modells vorgenommen, um die Simulation als Werkzeug für die Optimierung des Prozessdesigns und der Prozessparameter realer Trockner zu verwenden, wobei eine große Bandbreite an möglichen Trocknergeometrien und Betriebsweisen abgedeckt wird. Abschließend wurde eine Parameterstudie durchgeführt, aus der Handlungsempfehlungen für einen Übertrag der generierten Ergebnisse auf den Trocknungsschritt in einem industriellen Prozess abgeleitet wurden.

Wesentliche Ergebnisse

Im Rahmen der Untersuchung und Optimierung des Prozessschrittes der thermischen Trocknung im trockenen mechanisch-thermischen Recyclingprozess von Li-Ionen-Batterien konnten folgende wesentlichen Ergebnisse erzielt werden:

- Evaluierung der Raman-Spektroskopie zur messtechnischen Detektion und Quantifizierung von organischen Elektrolytlösemitteln in der Prozesskette
- Experimentelle Untersuchungen zur Verdunstungskinetik von Elektrolytlösemittelgemischen und Durchführung von Trocknungsversuchen von Elektroden und Separatoren
- Bestimmung von Sorptionsgleichgewichten und Desorptionskinetiken von Batteriekomponenten und -materialien
- Entwicklung und Validierung von Simulationsmodellen zur Abbildung der Verdunstung von Mehrkomponentengemischen und der Trocknung poröser Materialien (Elektroden, Separatoren)
- Parameterstudie mittels eines modifizierten Modells zur Optimierung des Prozessdesigns und der Prozessparameter
- Ableitung von Handlungsempfehlungen für einen Übertrag der generierten Ergebnisse auf den Trocknungsschritt in einem industriellen Prozess

Abschlussbericht im BMBF-Rahmenprogramm „Vom Material zur Innovation“

Vorhabensbezeichnung: LOWVOLMON – Monitoring schwerflüchtiger Elektrolyte in der mechanischen Recyclingprozesskette	
Zuwendungsempfänger: Karlsruher Institut für Technologie (KIT)	**Förderkennzeichen** 03XP0354C
Projektleiter: Prof. Dr.-Ing. Wilhelm Schabel Dr.-Ing. Philip Scharfer	**Berichtszeitraum** 01.03.2021 - 31.08.2024
	Bewilligungszeitraum 01.03.2021 - 31.08.2024

I. Eingehende Darstellung

I.1 Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen (Ergebnisdarstellung) mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele

Das Projekt LOWVOLMON verfolgte das Arbeitsziel, die bei der trockenen mechanisch-thermischen Aufbereitung von Batteriezellen aus dem Materialstrom freigesetzten organischen Lösemittelgemische entlang der Teilschritte im Recyclingprozess zu quantifizieren, darauf basierend optimale Betriebsbedingungen hinsichtlich deren Entfernung zu entwickeln und notwendige technische Maßnahmen für einen sicheren und umweltverträglichen Prozess zu ermitteln.
Im Projekt war die Aufgabe der Arbeitsgruppe Thin Film Technology (TFT) am Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Prozesswissen zur Freisetzung von Elektrolytlösemittel in der Recyclingprozesskette anhand von experimentellen Studien zu erarbeiten und in ein simulatives Vorhersagemodell zu transferieren. In den sechs Unterarbeitspaketen (UAP) der TFT wurde schrittweise auf das Projektziel hingearbeitet, wobei zuerst die Raman-Spektrometrie als messtechnische Methoden zur Detektion und Quantifizierung flüchtiger Substanzen im Abgasstrom evaluiert wurde. Im Anschluss wurde systematisch das Trocknungsverhalten von mit Elektrolytlösemittel benetzten Batteriematerialien untersucht. Darauf aufbauend wurde abschließend ein Simulationsmodell zur Optimierung des thermischen Trocknungsprozesses entwickelt. Basierend auf den Ergebnissen einer Parameterstudie zur thermischen Trocknung wurden Handlungsempfehlungen für die Anwendung in der Industrie definiert. Letztlich soll somit ein in energetischer und zeitlicher Hinsicht optimaler Trocknungsprozesses abgeleitet werden.

Der vorliegende Abschlussbericht beschränkt sich auf die Darstellung der wesentlichen Ergebnisse. Die vollständigen Arbeiten sind den Zwischenberichten zu entnehmen.

Arbeitspaket 1: Definition und Konzeption der Prozessmesstechnik
In AP 1 wurde eine Strategie zur messtechnischen Detektion von schwerflüchtigen Komponenten (Siedepunkt über 80°C) entlang der Aufbereitungsprozesskette von Lithium-Ion-Batterien (LIB) erarbeitet. Dazu wurde die Raman-Spektrometrie als Messverfahren für das Monitoring von repräsentativen organischen Elektrolytlösemitteln (und deren Gemischen) evaluiert. Mit dieser Messmethode werden flüssige Proben, wie bspw. das Kondensat von in die Gasphase übergegangenen Elektrolytkomponenten, analysiert.

Als Modellstoffsystem wurden die am häufigsten eingesetzten Lösemittel in nichtwässrigen Elektrolyten für Lithium-Ionen-Batterien ausgewählt: Dimethylcarbonat (DMC), Ethylmethylcarbonat (EMC), Diethylcarbonat (DEC) sowie Ethylencarbonat (EC).

In diesen Untersuchungen kamen frische Zellkomponenten (Elektroden und Separatoren) zum Einsatz. Das Leitsalz des Elektrolyten wurde in diesen Untersuchungen nicht betrachtet. Sein möglicher Einfluss auf Thermodynamik und Stofftransport sowie chemische und strukturelle Veränderungen des Materials, die in Anwesenheit des Leitsalzes resultieren können, sollten in einem darauf aufbauenden Projekt unter Verwendung realer End-of-Life Batteriezellen untersuchten werden.

UAP 1.2: Evaluation geeigneter Messtechnik im Labormaßstab

Eine qualitative Beurteilung der in einem zu untersuchenden Gemisch vorhandenen Komponenten ist über den Vergleich des Gemischspektrums mit bekannten Reinstoffspektren möglich. Raman-Spektren geben Aufschluss über die molekulare Struktur von Substanzen, wobei diskrete Peaks bestimmten funktionellen Gruppen zugeordnet werden können. Die charakteristischen Peaks (lokal hohe Intensität in einem schmalen Wellenzahlbereich) der einzelnen Substanzen müssen sich hinreichend stark unterscheiden. Die präzise Identifikation der enthaltenen Substanzen durch Zuordnung der Peaks erfordert dabei die Kenntnis der Spektren sämtlicher potentiell vorhandener Stoffe. Allerdings gehen mit der großen Ähnlichkeit der Molekülstruktur der linearen und zyklischen Carbonate erhebliche Überschneidungen der einzelnen Lösemittelspektren einher.

Abbildung 1 zeigt die Reinstoffspektren der vier repräsentativen Lösemittel. Die Peaks in den Spektren weisen zum Teil sehr starke Überlappungen auf, was durch die chemisch ähnliche Struktur begründet ist. Für jedes Lösemittel befindet sich der Peak mit maximaler normierter Intensität im Wellenzahlbereich 2900…3100/cm.

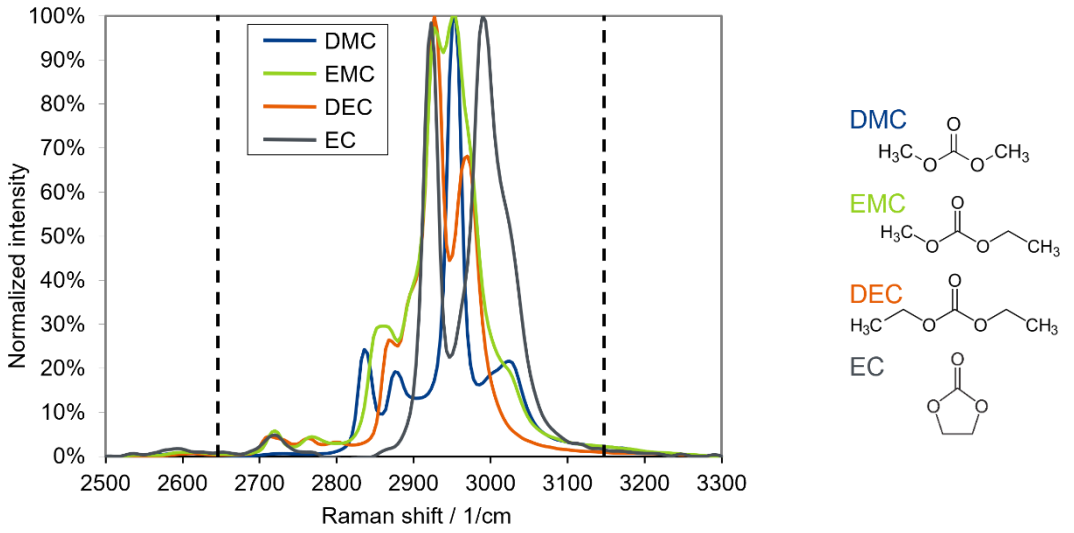


Abbildung 1: Raman-Spektren (normierte Intensität) der vier repräsentativen Elektrolytlösemittel (Strukturformeln rechts). Der für die Auswertung der Gemischspektren zugrundeliegende Wellenzahlenbereich ist durch gestrichelte Linien links und rechts visualisiert.

Quantitative Aussagen über die Kondensatzusammensetzung werden aus einer mathematischen Analyse (am Institut entwickelte Software) des Gemischspektrums erreicht. Das Vorgehen ist in Abbildung 2 visualisiert. Dazu müssen die im Gemisch vorhandenen Komponenten bekannt sein und in die Kalibrierung einfließen. Für die Kalibrierung wurden Spektren binärer und ternärer Gemische, die gravimetrisch über einen breiten Zusammensetzungsbereich hergestellt wurden, eingesetzt. Durch Linearkombination der normierten Reinstoffspektren der Substanzen wird ein Vergleichsspektrum berechnet, welches an das real gemessene Gemischspektrum angepasst wird. Aus den so gewonnenen Gewichtungsfaktoren kann mit geeigneter Kalibrierung der Stoffmengenanteil der einzelnen Komponenten im Gemisch bestimmt werden.

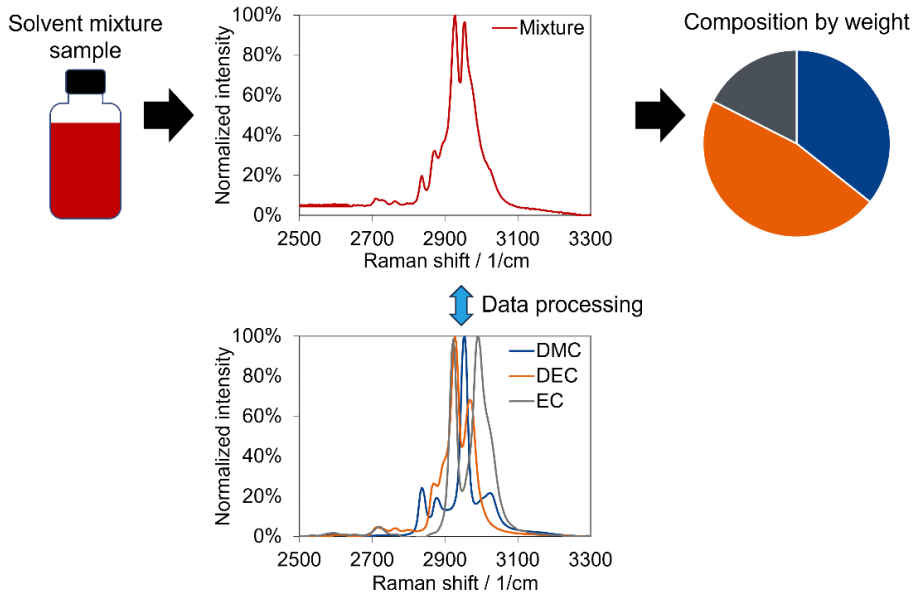


Abbildung 2: Ablaufschema zur Auswertung eines gemessenen Raman-Spektrums für ein ternäres Lösemittelgemisch durch mathematischen Vergleich mit den jeweiligen Reinstoffspektren.

Die Zusammensetzung der Gemische wurde bei Kontrollmessungen im Allgemeinen präzise bestimmt. Die Abweichung beträgt nahezu im gesamten Zusammensetzungsbereich unter 2 wt%. Gemische, in denen die Lösemittel in sehr ähnlichen Anteilen vorliegen, weisen Abweichungen von etwa 5 wt% auf (vgl. Abbildung 3). Grund dafür könnte die in diesen Fällen ausgeprägte Überlappung der Peaks zwischen den einzelnen Komponenten sein, welche zu mathematisch nicht-eindeutigen Lösungen bei der Analyse führen kann.

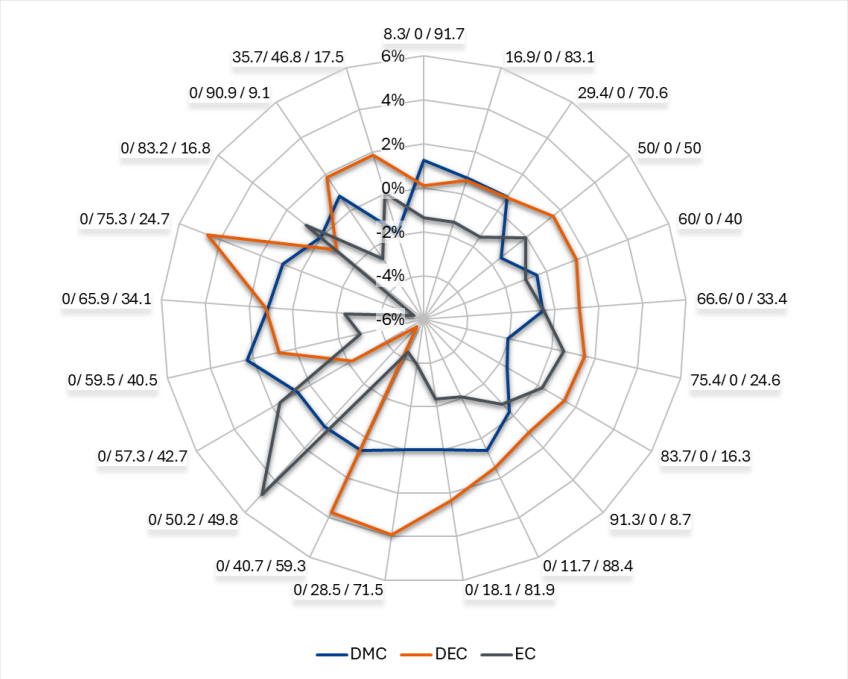


Abbildung 3: Vergleich zwischen berechnetem und tatsächlichem Massenanteil durch Abweichungen in wt%. aufgeschlüsselt nach den Komponenten. Auf dem Kreisring sind Massenanteilen (x_{DMC} / x_{DEC} / x_{EC}, in wt%) in den Validierungsproben aufgetragen.

Qualitative Analyse realer Kondensatproben

Die Detektion repräsentativer Lösemittel wurde im nächsten Schritt an realen Proben evaluiert. Dazu wurden Kondensatproben aus der Vakuumtrocknung von geschredderten, kommerziellen End-of-Life-Zellen am iPAT der TU Braunschweig analysiert.

In den aufgenommenen Spektren ist eine ausgeprägte Basislinie erkennbar: es wird über nahezu den gesamten Wellenzahlbereich eine hohe Grundintensität gemessen. In Abbildung 4 ist dies exemplarisch für die erste Probe gezeigt. Dies kann auf Substanzen/ Verunreinigungen in der Probe zurückgeführt werden, die zu Fluoreszenz führen. Durch eine Basislinienkorrektur wird die normalisierte Intensität der für die Detektion relevanten Raman-Peaks erhöht.

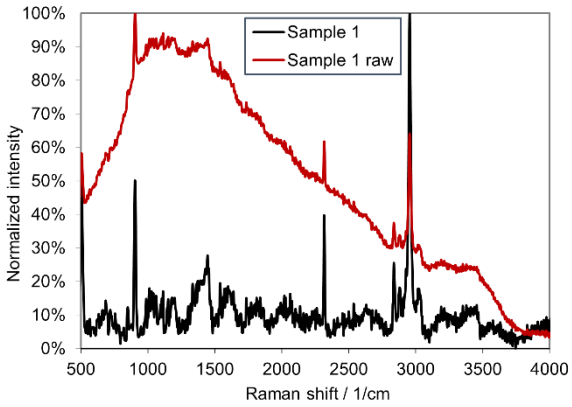
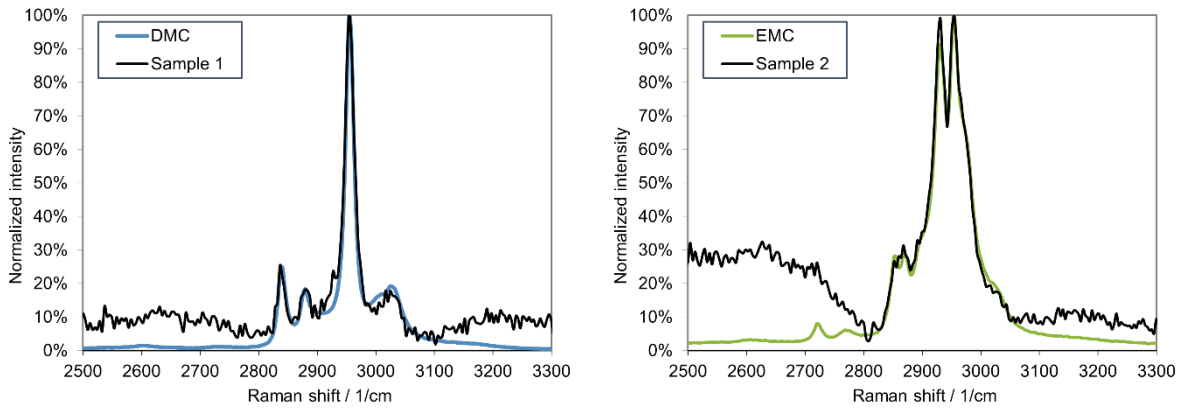


Abbildung 4: Durchführung einer Basislinienkorrektur: aus Spektrum „Sample 1 raw“ (rot) ergibt sich das Spektrum „Sample 1“ (schwarz).

Für die qualitative Analyse des Spektrums wird außerdem der Wellenzahlbereich auf 2500…4000/cm beschränkt, da dort die Hauptpeaks der Elektrolytlösemittel liegen. Abbildung 5 zeigt die Detektion von Elektrolytlösemittel in zwei realen Kondensatproben durch Vergleich der gemessenen Spektren mit den Reinstoffspektren von DMC bzw. EMC.



(a) *(b)*

Abbildung 5: Detektion von Elektrolytlösemitteln in realen Kondensatproben mittels Raman-Spektroskopie. In (a) Sample 1 wird vorwiegend DMC (blau) und in (b) Sample 2 vorwiegend EMC (grün) identifiziert.

Eine automatisierte Auswertung – qualitativ bzw. quantitativ – wird als umsetzbar eingestuft. Im Hinblick auf die Anwendung in realen Prozessen ist zu überprüfen, inwieweit die Messmethode durch potentielle Verunreinigungen hinsichtlich Genauigkeit beeinflusst oder die Auswertung gar behindert wird. Die Messtechnik könnte entlang der gesamten Recyclingprozesskette implementiert werden.

Arbeitspaket 4: Labortrocknung und Charakterisierung von Modellstoffsystemen
Im Labor wurde die thermische Trocknung zur Entfernung der Elektrolytlösemittel unter Variation von Prozessparametern nachgestellt.

Die Trocknung lässt sich in drei Abschnitte unterteilen: zu Beginn trocknet eine Flüssigkeit ausgehend von ihrer freien Oberfläche, wodurch kein strukturabhängiger Stofftransportwiderstand vorliegt (UAP 4.1). Sobald die Flüssigkeitsmenge so weit abgesunken ist, dass Porenentleerung stattfindet, wird die Trocknung von der Geometrie beeinflusst: es herrscht ein strukturabhängiger Stofftransportwiderstand (UAP 4.2). Schließlich wird die an der Oberfläche des zu trocknenden Materials sorbierte Flüssigkeit entfernt (UAP 4.5).

Temperaturen über 60 °C werden nicht betrachtet, da die Literatur Hinweise darauf gibt, dass oberhalb dieses Temperaturniveaus eine erheblich intensivierte HF-Bildung auftritt und Zersetzungsreaktionen induziert werden. Die meisten Trocknungsexperimente wurden bei der im Gesamtprojekt mit den beteiligten Partnern festgelegten „Niedertemperatur“ von 40 °C durchgeführt.

UAP 4.1: Trocknung binärer Lösemittelgemische
In UAP 4.1 wurden systematisch Experimente zur Verdunstung binärer und ternärer Lösemittelgemische ohne strukturabhängigen Stofftransportwiderstand durchgeführt, um die Abhängigkeit der Stofftransportkinetik und -selektivität von den Prozessbedingungen zu untersuchen. Das Trocknungsverhalten wird somit ausschließlich durch den Stofftransport in der Gasphase und durch das thermodynamische Phasengleichgewicht an der Dampf-Flüssigkeits-Grenze beeinflusst.

Bei den Versuchen wurde die Abnahme der Lösemittelmenge gravimetrisch aufgezeichnet und die Änderung der Zusammensetzung wurde mittels Raman-Spektroskopie gemessen. Die daraus erhaltenen komponentenaufgelösten Trocknungsverläufe (zeitliche Änderung der Menge und Zusammensetzung des Lösemittelgemisches in der Vorlage) geben die Kinetik und Selektivität der Verdunstung wieder. Mit einem konditionierten, trockenen, inerten Trägergasstrom (Massenstrom, Temperatur) wurden Lösemittelgemische (Anfangszusammensetzung bekannt) konvektiv überströmt. Die Temperatur nimmt dabei vor allem Einfluss auf das thermodynamische Phasengleichgewicht, der Trägergasdurchsatz auf die Gaskinetik. Es wurden zwei verschiedene Trocknungsrandbedingungen angewendet, die als „niedrigere Trocknungsrate“ (LDR, lower drying rate) und „höhere Trocknungsrate“ (HDR, higher drying rate) bezeichnet werden. Tabelle 1 zeigt die entsprechenden Prozessparameter. Als Maß für die Stofftransportkinetik in der Gasphase dient die Größe $\beta_{\mathrm{DEC,G}} \cdot \mathrm{A}$, die hier als „Stoffübergangszahl“ bezeichnet wird und experimentell bestimmt wurde. Im Vergleich zur LDR wird der Verdampfungsprozess bei der HDR durch gezielte Variation der gasseitigen Kinetik und des Phasengleichgewichts intensiviert: Der erhöhte Trägergasstrom (Faktor 4) und die höhere Temperatur führen zu einem verstärkten Stofftransport der Lösungsmittel und zu erhöhten Partialdrücken der Lösungsmittel. Durch die Beschreibung des Wärme- und Stofftransports in der Gasphase sind die Ergebnisse und Erkenntnisse auf andere Trockner übertragbar.

Tabelle 1: Trocknungsrandbedingungen mit Prozessparametern.

	$\beta_{\mathrm{DEC,G}} \cdot \mathrm{A}$ / $\mathrm{m^3/s}$	$\mathrm{T_L} = \mathrm{T_G}$ / °C
Höhere Trocknungsrate (HDR)	2.55 * 10^{-4}	60
Niedrigere Trocknungsrate (LDR)	0.51 * 10^{-4}	30

In Tabelle 2 sind die Stoffdaten der repräsentativen Elektrolytlösemittel aufgeführt. Durch seine geringere molare Masse und die geringere Molekülgröße ist EC in der Gasphase relativ mobil und somit im Hinblick auf die gasseitige Diffusion gegenüber den anderen Lösungsmitteln leicht bevorzugt. Aufgrund seiner thermodynamischen Eigenschaften (Dampfdruck) ist EC hingegen erheblich benachteiligt.

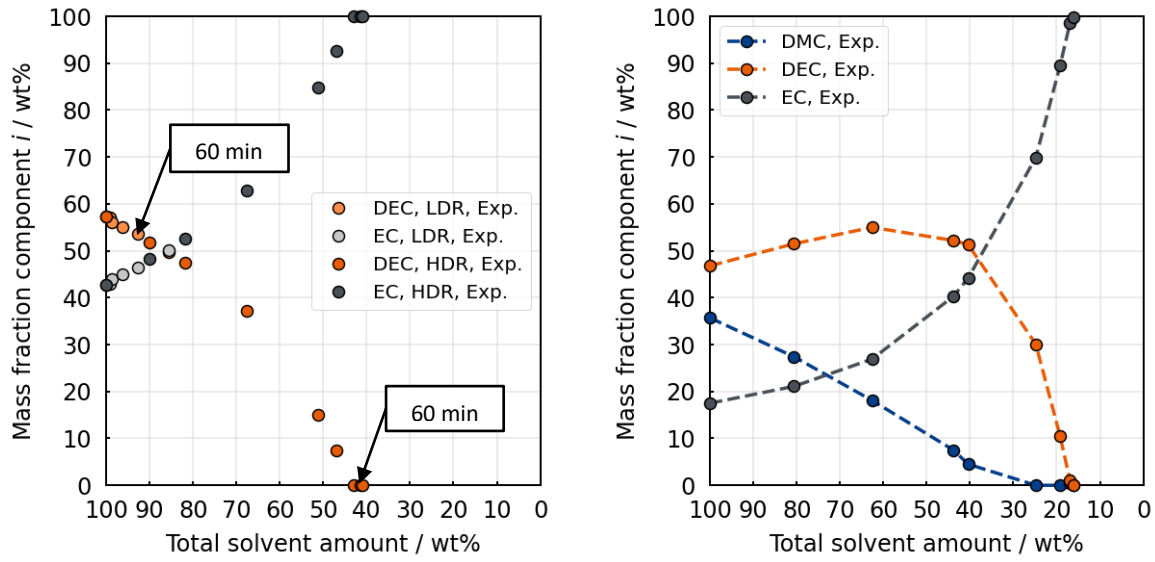
Insgesamt ist für reines EC eine deutlich langsamere Verflüchtigung erwartbar als für die übrigen reinen Elektrolytlösemittel.

Tabelle 2: Stoffdaten der repräsentativen Elektrolytlösemittel.

			$\widetilde{M}_i$ $g\ mol^{-1}$	T_b (1 bar) $°C$	$\rho_i(20\ °C)$ $kg\ m^{-3}$
Dimethylcarbonat	DMC	$C_3H_6O_3$	90	90	1069
Ethylmethylcarbonat	EMC	$C_4H_8O_3$	104	107	1010
Diethylcarbonat	DEC	$C_5H_{10}O_3$	118	126	980
Ethylencarbonat	EC	$C_3H_4O_3$	88	248	1321

Bei der Verdunstung von Gemischen ist jedoch zusätzlich das Dampf-Flüssig-Phasengleichgewicht (Vapor-Liquid-Equilibrium, VLE) zu berücksichtigen. In thermodynamisch nicht-idealen Gemischen korreliert der Partialdruck der darin enthaltenen Lösemittel nicht-linear mit deren Stoffmengenanteilen. In binären Gemischen wird somit die relative Volatilität einer Komponente gesteigert, die der anderen verringert. In enger Abstimmung wurden am IEVB der TU Clausthal binäre VLE-Daten für die binären Gemische DMC/EC und DEC/EC bestimmt. Aus diesen geht eine zusätzliche Herabsetzung des Partialdrucks von EC in Mischung mit DMC und DEC hervor. Für ternäre Gemische sind keine VLE-Daten verfügbar. Insgesamt ist die Verdampfung von EC hinsichtlich der thermodynamischen Eigenschaften so stark benachteiligt, dass die etwas günstigeren Diffusionseigenschaften unbedeutend sind.

Bei den Experimenten zeigte sich für EC eine erheblich geringe Verdunstungsrate im Vergleich zu DMC, EMC und DEC. Die Erwartung basierend auf Betrachtung der kinetischen und thermodynamischen Eigenschaften der Reinstoffe und der binären Phasengleichgewichtsdaten konnte somit bestätigt werden: EC reichert sich schnell an und bleibt schließlich als Rückstand zurück. In Abbildung 6 ist der Massenanteil der Lösemittel im Gemisch über dem Mengenanteil an Lösemittelgemisch (100 wt% zu Versuchsbeginn) aufgetragen. Die Pfeile in Abbildung 6 (a) markieren den jeweiligen Messpunkt, der einer Trocknungszeit von 60 Minuten entspricht. HDR-Bedingungen führen zu einem deutlichen Anstieg der Verdunstungsrate gegenüber LDR-Bedingungen. Die Verdunstung der Gemische erfolgt stets thermodynamisch kontrolliert unter Anreicherung von EC.



(a) *(b)*

Abbildung 6: Experimenteller Verdunstungsverlauf als Änderung der Massenanteile der Lösemittel über dem Anteil der verbliebenden zur anfänglichen Lösemittelmenge.
(a) binäres Gemisch aus DEC und EC (50:50 molar) bei LDR- und HDR-Bedingungen
(b) ternäres Gemisch aus DMC, DEC und EC (40:40:20 molar) bei HDR-Bedingungen.

In allen Versuchen stimmen die experimentellen Daten mit den Erwartungen überein, die sich aus dem Vergleich der Partialdampfdrücke der einzelnen Lösungsmittel ergeben, wonach sich DMC zuerst verflüchtigt, dicht gefolgt von DEC und schließlich EC. Dieses Verhalten wurde außerdem in vergleichbarer Form beim ternären Gemisch DMC/EMC/EC beobachtet. In allen Versuchen ist die Verdampfungsselektivität, unabhängig von den Trocknungsrandbedingungen, thermodynamisch durch die Dampfdrücke der Lösungsmittel gesteuert.
Mit dem Erreichen von nahezu 100 wt% EC in der Vorlage entspricht der verbliebene Mengenanteil an Lösemittelgemisch nahezu dem anfänglichen Massenanteil an EC, was die geringe Verdunstungskinetik von EC verdeutlicht. Somit kann EC als für die Trocknung limitierende Komponente im 1. Trocknungsabschnitt betrachtet werden. Aus diesem Grund stand dieses Elektrolytlösemittel bei den nachfolgenden Untersuchungen im Fokus.

UAP 4.2: Trocknung mit strukturabhängigem Stofftransportwiderstand
Die Untersuchungen zum Verdunstungsverhalten wurden in UAP 4.2 um Experimente zum Trocknungsverhalten mit strukturabhängigem Stofftransportwiderstand ergänzt. Anhand von gemessenen Trocknungsverlaufskurven (TVK) sind individuelle Stofftransportwiderstände bei der Trocknung von Batteriezellmaterial identifizierbar. Bei Kenntnis des dominanten Widerstandes kann dieser durch gezielte Einstellung der Trocknungsrandbedingung(en) positiv beeinflusst werden, um somit den Trocknungsprozesses in energetischer und zeitlicher Hinsicht zu optimieren.

<u>Abstraktion der Probengeometrie</u>
In Experimenten zur konvektiven Trocknung konnte unter Variation der Randbedingungen (α, T) eine starke Übereinstimmung des Trocknungsverhaltens von strukturell intakten Elektroden mit der daraus hergestellten Elektrodenschwarzmasse gezeigt werden (*siehe Zwischenbericht*). Aus Partikelgrößenverteilungen von Schwarzmassen (@MVTAT), die mit verschiedenen mechanischen Methoden zerkleinert wurden, geht übereinstimmend hervor, dass die für die Trocknung relevanten geometrischen Abmessungen der Partikel (kleinster Durchmesser) die der zugrundeliegenden Elektrode (Schichtdicke Aktivmaterial) nicht überschreiten. In vielen Fällen liegt der kleinste Durchmesser eines solchen Partikels in der Größenordnung der Schichtdicke. Demzufolge sind die – in Abhängigkeit der eingestellten Trocknungsrandbedingungen – ggf. dominanten filmseitigen Wärme- und Stofftransportwiderstände bei strukturell intakten Elektroden als vergleichbar (und ggf. geringfügig größer) zu denen bei zerkleinerten Elektroden anzunehmen.

Bei der Trocknung im Labormaßstab ist die Oberseite der intakten, lösemittelgesättigten Schicht zur umgebenden Gasphase frei zugänglich ausgerichtet, sodass geometrisch bedingte, gasseitige Wärme- und Stofftransportwiderstände außerhalb des gasgefüllten Porennetzwerks der Elektroden vernachlässigbar sind. In realen Recyclingprozessen findet im Anschluss an die Zerkleinerung der Zellen eine stetige Umwälzung des Zerkleinerungsgutes statt. Die damit erwirkte Homogenisierung der Temperatur- und Konzentrationsgradienten intensiviert Wärme- und Stoffübertragung und führt im Mittel zu reduzierten Diffusionswegen von Lösemittel in den Kern der umgebenden Gasphase. Das bedeutet, dass die Trocknung von Elektrodenschwarzmasse in experimentellen Untersuchungen im Labormaßstab durch intakte Elektroden approximiert wird. Vor allem erlaubt dies neben der einfacheren Handhabung und Probenpräparation die Durchführung von Experimenten im Versuchsstand zur Vakuum-Konvektions-Trocknung. Bei diesem ist die Massenabnahme während der Trocknung einer mit Lösemittel benetzten Probe bis in den ppm-Bereich gravimetrisch hochpräzise messbar.

<u>Untersuchungen zum Struktureinflusses bei der Trocknung</u>
Bei der Vakuum-Konvektions-Trocknung wird eine Probe, die sich in einer temperierten Messzelle befindet, unter reduziertem Druck und bei konvektiver Überströmung mit inertem, temperiertem Spülgas getrocknet. Der Anlagenaufbau ist in Abbildung 7: Schematische Darstellung des Anlagenaufbaus der Magnetschwebewaage zur experimentellen Messung von Trocknungsverlaufskurven. schematisch dargestellt.

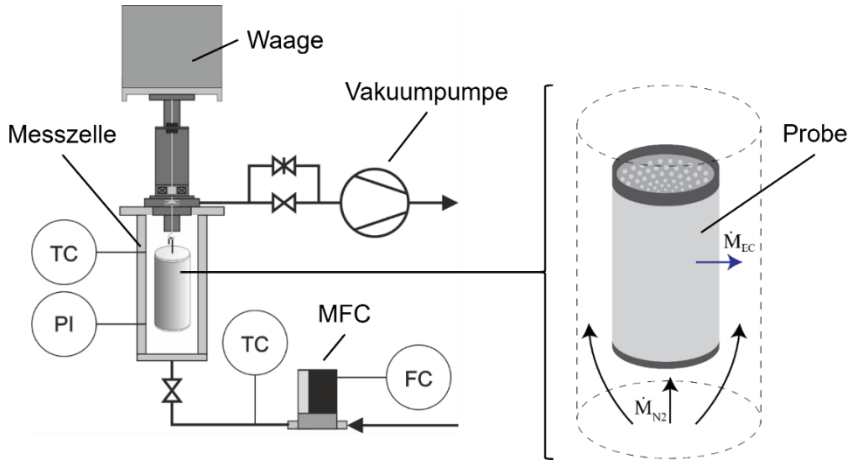


Abbildung 7: Schematische Darstellung des Anlagenaufbaus der Magnetschwebewaage zur experimentellen Messung von Trocknungsverlaufskurven.

Für die Trocknungsexperimente wurden die Proben (Elektroden, Separatoren) präpariert, indem verflüssigtes EC aufgetragen bzw. pulverförmiges auf der Schicht appliziert und geschmolzen wurde. Ein Teil des Lösemittels dringt dabei in das Porennetzwerk ein. Die Proben wurden mit Lösemittelüberschuss benetzt, sodass auch die freie Oberfläche ohne Struktureinfluss bedeckt ist. Die Reproduzierbarkeit der Methodik wurde geprüft und bestätigt. Die Porensättigung („Pore saturation“) S beschreibt den Füllgrad des porösen Netzwerks der Probe mit Elektrolytlösemittel und hat somit den Charakter der Massenbeladung. Bei $S = 100\ vol\%$ sind die Poren vollständig gefüllt, bei $S = 0\ vol\%$ komplett entleert. Befindet sich an der Probenoberfläche ein Lösemittelüberschuss, so ist $S > 100\ vol\%$.

Definierte Trocknungsrandbedingungen werden über die eingestellten Temperaturen und Gasdurchsätze sowie über die Geometrie der Probe und deren Anordnung in der Messzelle vorgegeben. Tabelle 3 führt zwei der betrachteten Trocknungsrandbedingungen auf. Die Senkung des Drucks führt dabei primär zu einer Steigerung des Diffusionskoeffizienten in der Gasphase im Porennetzwerk. Ein größerer Trägergasstrom hingegen intensiviert insbesondere den Stoffübergang von der Probe zur umgebenden Gasphase und sorgt aufgrund zusätzlicher Verdünnung für eine Zunahme des Konzentrationsgradienten zwischen Probenoberfläche und dem Kern der Gasphase. Entsprechend ist bei der konvektionslastigen Trocknung der Stofftransport in der externen Gasphase intensiviert, wohingegen bei der vakuumlastigen Trocknung der Stofftransport im porösen Netzwerk beschleunigt wird.

Tabelle 3: Trocknungsrandbedingungen mit Prozessparametern für vakuumlastige Trocknung (vacuum dryer) und konvektionslastige Trocknung (convection dryer)

	T / °C	p / mbar	$\dot{V}_{N2}$ / cm^3/min
Vakuumlastig	40	40	900
Konvektionslastig	40	700	20000

Da die Messmethode bauartbedingt keine konduktive Wärmezufuhr von einer beheizten Wand an die Probe erlaubt, ist der Wärmeeintrag bei Trocknungsexperimenten ohne Spülgasstrom auf die Wärmeleitung in einer ruhenden Gasphase an die Probe beschränkt. Dies stellt den Grenzfall der Vakuumgefriertrocknung dar, welcher für die vorliegende Trocknungsaufgabe nicht sinnvoll ist. Aus diesem Grund wurde auf Trocknungsexperimente im Vakuum ohne Spülgaskonvektion verzichtet.

Abbildung 8 zeigt die Trocknungsverlaufskurve (TVK) für mit EC benetzte Anoden bei verschiedenen Trocknungsrandbedingungen. Für beide Proben ist bis hin zu geringen Restlösemittelgehalten eine

(nahezu) lineare Abnahme der Porensättigung zu erkennen. Die Anode trocknet bei geringem Druck mit geringem Trägergasstrom (ca. 200 min) deutlich schneller als mit hohem Trägergasstrom bei hohem Druck (ca. 900 min).

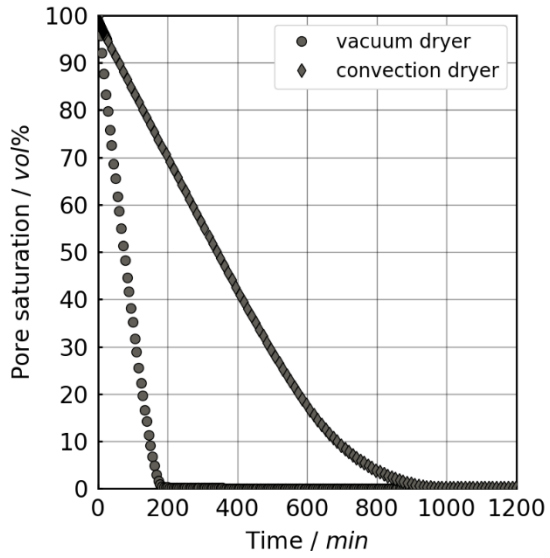
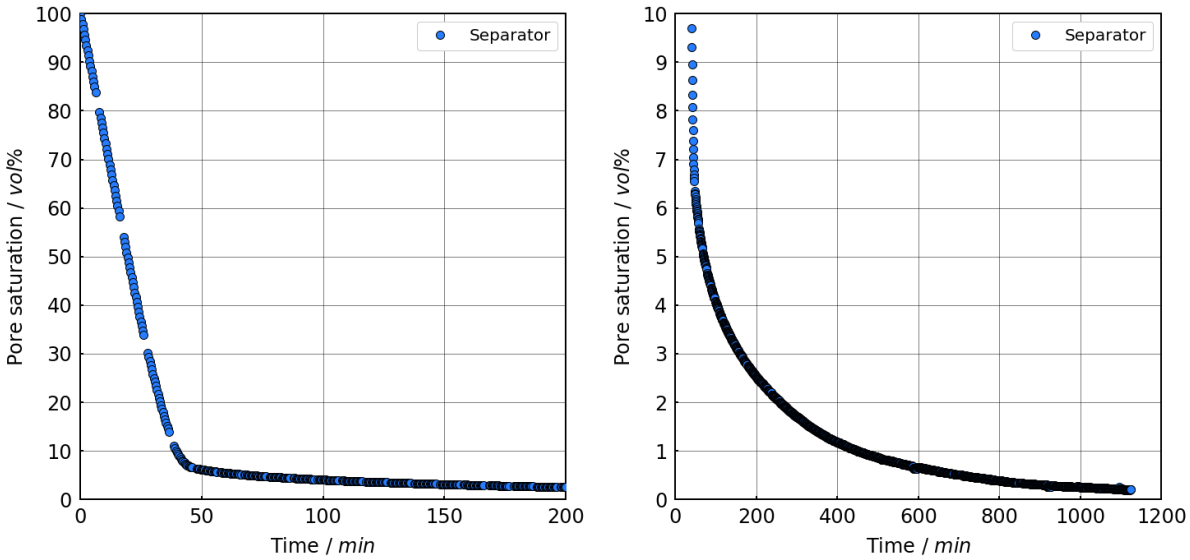


Abbildung 8: Zeitlicher Verlauf der Porensättigung einer mit EC benetzten Anode bei der Vakuum-Konvektions-Trocknung für die vakuumlastige und konvektionslastige Trocknung.

In Abbildung 9 ist die TVK eines polymeren Separators aufgetragen. Ein Vergleich der TVK von Anode und Separator bei gleichen Trocknungsparametern ist aufgrund der durch die Probenpräparation bedingten erheblich abweichenden Exposition der Probenoberfläche zur Gasphase und der damit verbundenen Unterschiede bzgl. Phasengrenzfläche und ortsabhängigen Transportkoeffizienten nicht möglich.



(a) *(b)*

Abbildung 9: Zeitlicher Verlauf der Porensättigung eines mit EC benetzten Separators bei der Vakuum-Konvektions-Trocknung (40°C, 40 mbar). (a) Die anfängliche Trocknung bis auf S=5 vol% erfolgt in lediglich 40 min, (b) wohingegen die Trocknung auf S=0,2 vol% weitere 18 Stunden dauert.

Inwiefern die Trocknung von Anode und Separator bei den gewählten Randbedingungen durch den gasseitigen bzw. den filmseitigen Stofftransport limitiert ist, lässt sich anhand der Messdaten nicht dezidiert beurteilen, da die Einflüsse nicht isoliert betrachtet werden können. Mit der dimensionslosen Biot-Zahl kann der dominierende Stofftransportwiderstand rechnerisch abgeschätzt werden. Für alle Experimente ergibt sich $Bi < 1$, was darauf hindeutet, dass der Stofftransportwiderstand im porösen Netzwerk eine untergeordnete Rolle spielt. Demnach ist die Trocknungskinetik weitestgehend

unabhängig von den strukturellen Eigenschaften und wird durch den Stofftransport in der externen Gasphase limitiert. Dies erklärt die über einen weiten Bereich annähernd konstanten Trocknungsraten, wobei deren Absolutwerte von den Randbedingungen abhängen. Die stetig sinkenden Trocknungsraten im Verlauf der Experimente kann sowohl auf Wärme- und Stofftransporthemmungen in der porösen Gasphase als auch auf lokal inhomogene Transportkoeffizienten zurückgeführt werden. Mithilfe einer ganzheitlichen Trocknungssimulation (UAP 5.1) kann der Einfluss der verschiedenen Effekte abgeschätzt und somit die Zuordnung der Beobachtungen zu den einzelnen Effekten unterstützt werden.

Bei der Trocknung des Separators konnte ab einer Porensättigung unterhalb von ca. $S \leq 5\ vol\%$ darüber hinaus eine schlagartig deutlich reduzierte Trocknungsrate festgestellt werden. Die geringe Bi-Zahl spricht weiterhin gegen einen filmseitig kontrollierten Stofftransport, sondern für eine Desorption des verbliebenen Lösemittels aus dem polymeren Material, welche ab dann als dominanter Stofftransportwiderstand die Trocknungskinetik limitiert. In UAP 4.5 galt es zu untersuchen, inwieweit die einzelnen Batteriezellkomponenten und Elektrodenbestandteile Lösemittel sorptiv binden.

UAP 4.5: Trocknung von schwerflüchtigem und sorbiertem Lösemittel
Für die effiziente Entfernung der Lösemittel im Recyclingverfahren zu geringen Restlösemittelmengen ist die Kenntnis des Sorptionsverhaltens der individuellen Batteriematerialien unerlässlich. Es ist davon auszugehen, dass die Zeit zwischen Elektrolytbefüllung bei der Zellproduktion und Recycling der Zelle ausreicht, um das Sorptionsgleichgewicht zu erreichen. Für die Trocknungszeit zu geringen Restbeladungen ist neben dieser initialen Gleichgewichtsbeladung auch die Desorptionskinetik entscheidend.

Dazu wurden für Zellkomponenten (nach industriellem Standard) und den darin enthaltenen Materialien Sorptionsisothermen in einem Aktivitätsbereich des Lösemittels in der Umgebung der Probe von 12 bis 85 % bei 40 °C aufgezeichnet. Für die Messungen wird – abweichend zu den Versuchen in AP 4.2 – das Lösemittel DEC (bei den in der Anlage vorliegenden Bedingungen stets flüssig) eingesetzt. Bei Verwendung von EC bestünde die Gefahr einer Kondensation und Erstarrung in den Rohren.

Die Sorptionseigenschaften (Gleichgewicht und Kinetik) der Elektrolytlösemittel unterscheiden sich aufgrund ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften. Dies ist bzgl. der Übertragbarkeit der Sorptionsgleichgewichte von DEC auf EC unbedingt zu berücksichtigen. EC ist ein zyklisches Carbonat mit starker Polarität. DEC ist (wie DMC und EMC) ein lineares Carbonat und nur wenig polar. Diese Eigenschaften bedeuten in der Theorie stärkere Interaktionen von EC mit polaren Materialien wie NMC, PVDF und CMC bzw. eine höhere Affinität von DEC zu unpolaren Materialien wie Graphit, Leitruß und SBR. Studien aus der Arbeitsgruppe TFT zeigen, dass auch Wasser als hochpolares Lösemittel stark in CMC gebunden wird, während es im unpolaren Graphit, Leitruß und SBR kaum sorbiert. Im PVDF findet aufgrund dessen Hydrophobie hingegeben kaum eine Aufnahme von Wasser statt. [1] Durch die vergleichbare Molekülstruktur und Polarität der drei linearen Carbonate ist für diese ein ähnliches Sorptionsverhalten zu erwarten.

Die im Folgenden dargestellten Erkenntnisse gelten speziell für die untersuchten Elektroden(materialien) und Separatoren, und lassen sich nicht uneingeschränkt auf alle Produkte einer Materialgruppe übertragen. Unterschiede können sich durch Variationen u.a. in der chemischen Struktur, bei den Ausgangsmaterialien, durch das Produktionsverfahren sowie durch Modifikationen/ Zusatzstoffe ergeben.

<u>Lösemittelaufnahme auf Zellebene</u>
Aus den in Abbildung 10 dargestellten Sorptionsisothermen wird deutlich, dass der polymere Separator bei hohen Aktivitäten – bezogen auf seine Masse – eine erheblich größere Menge DEC sorbiert als die Elektroden. Aus der Gewichtung der jeweiligen Lösemittelbeladung von Separator, Anode und Kathode mit dem jeweiligen Massenanteil dieser Komponenten in der Referenzzelle (vgl. Tabelle 8 im Anhang), ergibt sich die in Abbildung 11 gezeigte Verteilung des Lösemittels auf die Zellkomponenten. Dies bedeutet, dass 39 Massen-% des auf Zellebene (bei 85 % Lösemittelaktivität) vorhandenen DEC im Separator gebunden ist. Das Lösemittel ist in etwa zu gleichen Teilen auf Anode, Kathode und

Separator verteilt (jeweils etwa 1/3 des DEC). Dies bedeutet, dass für die durch Sorption bestimmte Restlösemittelmenge bei der Trocknung alle drei Komponenten von ähnlicher Relevanz sind. Für zwei weitere kommerzielle Separatoren ergeben die Untersuchungen vergleichbare Werte.

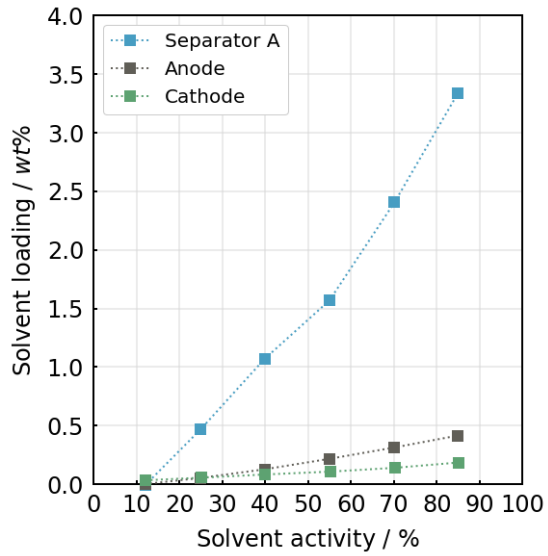


Abbildung 10: DEC-Aufnahme der Zellkomponenten in Abhängigkeit der Lösemittelaktivität bei 40 °C.

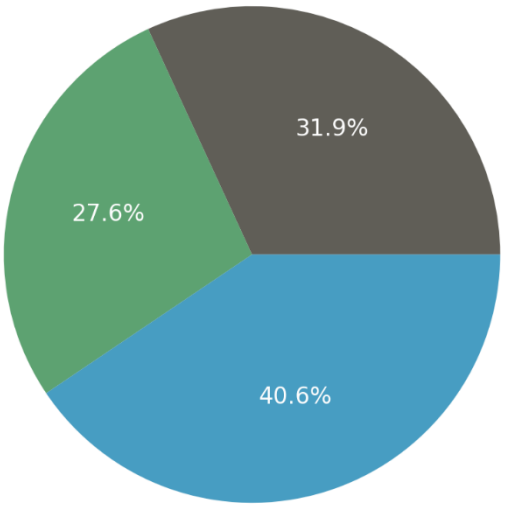


Abbildung 11: Prozentuale Verteilung des DEC auf die Zellkomponenten (in Massen-%) bei einer Lösemittelaktivität von 85 % (bei 40 °C).

Lösemittelaufnahme auf Elektrodenebene

Darauf aufbauend wurde das Sorptionsverhalten der Elektrodenmaterialien isoliert untersucht, um die für die Trocknung zu geringen Restlösemittelmengen kritischen Materialien zu identifizieren. Die Sorption an NMC622, Graphit und Leitruß (Carbon Black) wurden anhand von Pulverschüttungen gemessen. Die Binder wurden als Lösung bzw. Dispersion auf Kupferfolie beschichtet und kreisrunde Proben dünner Binderfilme gestanzt.

In Abbildung 12 sind die Sorptionsisothermen der Materialien mit Sorptions- und Desorptionsast dargestellt. Die in geringen Massenanteilen in den Elektroden vorhandenen Binder PVDF und SBR sowie der Leitruß weisen die höchsten Lösemittelbeladungen auf. Bei den Aktivmaterialien der Anode und Kathode, Graphit bzw. NMC622, werden deutlich geringere Lösemittelbeladungen gemessen.

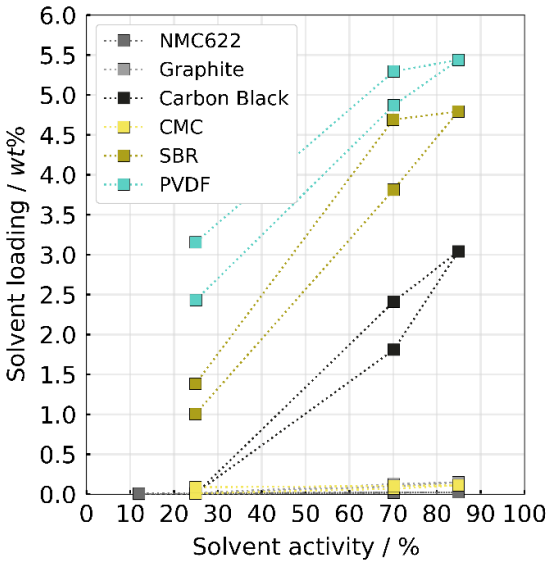


Abbildung 12: DEC-Aufnahme der Elektrodenmaterialien in Abhängigkeit der Lösemittelaktivität bei 40 °C.

Aus der Gewichtung der relativen Lösemittelaufnahme der Elektrodenmaterialien mit ihren jeweiligen Massenanteilen in der Elektrode (vgl. Tabelle 5 und Tabelle 6 im Anhang) ergibt sich die in Abbildung 13 dargestellte Gesamtmenge an Lösemittel und seine Verteilung auf die einzelnen Materialien der Elektroden.

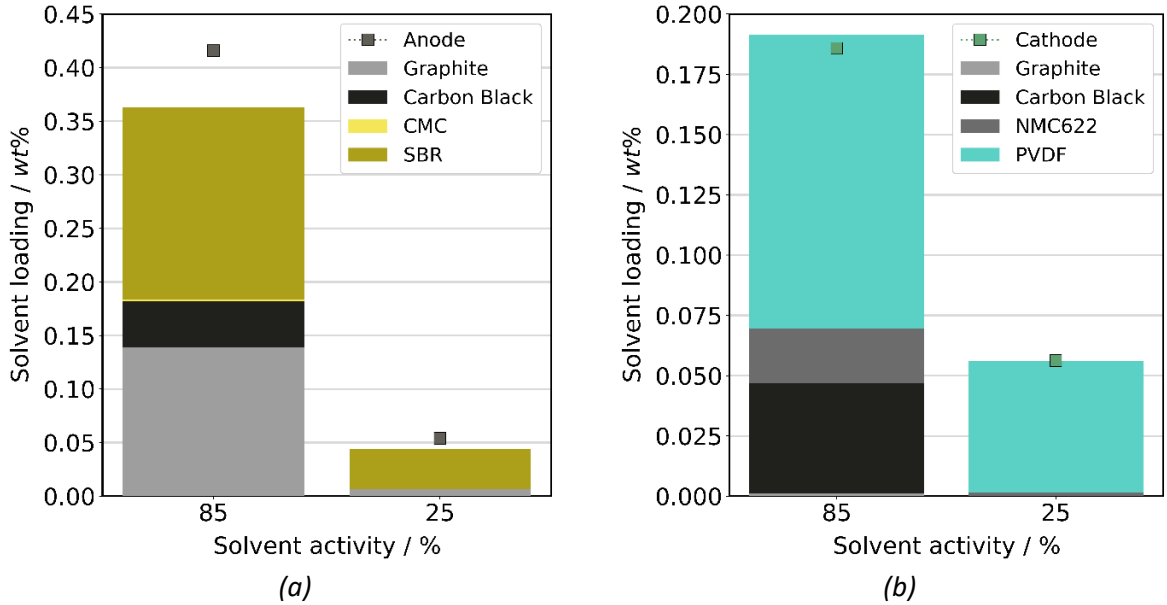


Abbildung 13*: Vergleich der gemessenen Lösemittelaufnahme der (a) Anode und der (b) Kathode mit der jeweils additiven Lösemittelaufnahme der Materialien bei Lösemittelaktivitäten von 85 % und 25 % (bei 40 °C).*

Mit dieser Darstellung kann abgeschätzt werden, ob sich das Sorptionsgleichgewicht der gesamten Anode durch die Gleichgewichte ihrer Materialien darstellen lässt. Es ist erkennbar, dass die tatsächliche Lösemittelbeladungen in Anode bzw. Kathode in guter Näherung durch ein Additionsprinzip beschreibbar sind, bei dem die Beiträge der Bestandteile summiert werden. Es wird darüber hinaus deutlich, dass trotz des geringen Massenanteils von SBR in der Anode bzw. PVDF in der Kathode, ein erheblicher Teil des Elektrolytlösemittels von diesen Materialien sorptiv gebunden ist. Leitruß sowie die Binder SBR und PVDF sorbieren die größten Mengen DEC. Etwa die Hälfte des Lösemittels in der Anode entfällt auf SBR, knapp zwei Drittel des Lösemittels in der Kathode auf das PVDF. Die Sorption von DEC im CMC-Binder ist vernachlässigbar klein. Während bei der höheren Lösemittelaktivität in der umgebenden Gasphase noch ein signifikanter Anteil des Elektrolytlösemittels im Aktivmaterial sorbiert ist,

ist dieses gegen Ende der Trocknung (bei geringer Lösemittelaktivität) fast ausschließlich in den Bindern SBR und PVDF gebunden.

Desorptionskinetiken

Um im Hinblick auf die Trocknungszeit kritische Materialien zu identifizieren, wurden abschließend Untersuchungen zur Desorptionskinetik durchgeführt. Die Lösemittelaufnahme ist für Graphit und Leitruß aufgrund ihrer großen spezifischen Oberflächen insbesondere auf physikalische Adsorption zurückzuführen. Bei der Adsorption an der Partikeloberfläche handelt es sich um einen schnell ablaufenden Vorgang. Die Desorption wird bei Sinken des Drucks begünstigt. Bei den polymeren Materialien PVDF und SBR sowie bei den polymeren Separatoren wird das Lösemittel auch in die innere Mikrostruktur aufgenommen. Betrachtet man die Sorptionskinetik, ist die Mobilität des Lösemittels im Sorbens entscheidend. Die Diffusion von Molekülen im Polymer läuft mitunter sehr langsam ab, hängt stark von der Größe des Lösemittelmoleküls ab und ist über die Viskosität des Polymers stark temperaturabhängig. Die Desorption von Lösemittel aus Polymeren stellt i.d.R. einen sehr zeitintensiven Schritt dar. Da die Diffusion der Lösemittel im Polymer eine Funktion der Temperatur ist, hängt dieser Diffusionswiderstand insbesondere von der Trocknungstemperatur ab.

Zur Beurteilung der limitierenden Materialien wird die Diffusionskinetik von DEC in der PVDF- bzw. in der SBR-Schicht verglichen, indem für einen Sprung der Lösemittelaktivität von 85 % auf 12 % über die Kurzzeitlösung des 2. Fick'schen Diffusionsgesetzes der Diffusionskoeffizient des Lösemittels im jeweiligen Polymer berechnet wird. In Abbildung 14 ist die dabei stattfindende Abnahme der Beladung über der Wurzel der Zeit aufgetragen. Ist der Verlauf linear, so ist die Kurzzeitlösung gültig.

Abbildung 14: Kurzzeitlösung für die Desorption von DEC aus den Elektrodenmaterialien PVDF und SBR bei einem Lösemittelaktivitätssprung von 85 % auf 25 % (bei 40 °C).

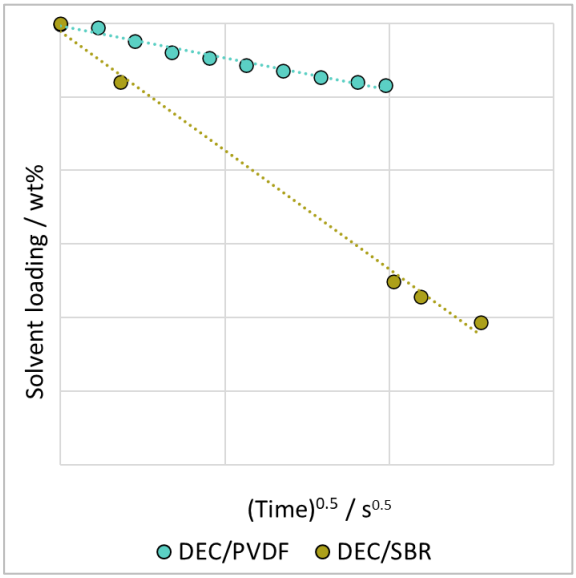


Abbildung 14: Kurzzeitlösung für die Desorption von DEC aus den Elektrodenmaterialien PVDF und SBR bei einem Lösemittelaktivitätssprung von 85 % auf 25 % (bei 40 °C).

Daraus werden Diffusionskoeffizienten für DEC von $8{,}7*10^{-15}$ m^2/s in PVDF bzw. $1{,}6*10^{-13}$ m^2/s in SBR berechnet. Beide Werte liegen in der erwarteten Größenordnung für Polymere. Die zeigt, dass die Desorption des Lösemittels DEC aus PVDF deutlich langsamer abläuft als aus dem SBR, falls die Diffusionswege identisch sind. Die Länge des Diffusionsweg hängt von der Größe und Zugänglichkeit der Binder-Cluster in den Elektroden ab.

Aufgrund der geringen molaren Masse und der geringen Molekülgröße, ist für EC eine höhere Beweglichkeit zu erwarten als für DEC. Demgegenüber steht die deutlich höhere Viskosität von EC. Seine Erstarrung noch oberhalb der Raumtemperatur stellen hingegen ein starkes Hemmnis für den Transport in mikroporösen Strukturen dar. Inwiefern die Desorptionskinetik von DEC auf EC übertragbar ist, lässt sich wegen dieser gegenläufigen Einflüsse nicht beurteilen. Von den in diesem Projekt betrachteten linearen Lösemitteln DMC, EMC und DEC weist letzteres die geringste Mobilität auf. Zuletzt ist

zwingend der Einfluss des Leitsalzes auf das Phasengleichgewicht miteinzubeziehen, welcher einen entscheidenden Effekt haben könnte. Diese Aspekte müssten in einem darauf aufbauenden Projekt untersucht werden.

Arbeitspaket 5: Modellbildung und Simulation der thermischen Prozesse und Elektrolytfreisetzung
AP 5 umfasste die Modellierung der Mikro- und Makroprozesse der Trocknung bzw. der Elektrolytfreisetzung. Um Recyclingverfahren energie- und ressourcenschonend auszulegen und im Hinblick auf den Zeit- und Energieaufwand zu optimieren, ist ein Verständnis der fundamentalen Mechanismen der Trocknung unerlässlich. Insbesondere limitierende Stofftransportwiderstände abbilden zu können, ist für diesen Aspekt äußerst bedeutsam.

UAP 5.1: Erstellen einer Trocknungsmodellierung
In UAP 5.1 wurden in der Programmiersprache Python zwei Simulationsmodelle zur Vorhersage der Elektrolytlösemittelfreisetzung während der thermischen Behandlung entwickelt. Die verfügbare Datenbasis für relevante bzw. gängige – vor allem auch temperatur- bzw. druckabhängige – Stoffdaten von Lösemitteln, insbesondere Lösemittelgemische und auch Batteriematerialien war (und ist weiterhin) äußerst begrenzt. Durch intensive Recherche und eigene Messungen bzw. Messungen bei Partnern konnte die erforderliche Datengrundlage zur simulativen Abbildung des Trocknungsprozesses dennoch erstellt werden.-

<u>Simulation der Verdunstung von Elektrolytlösemittelgemischen</u>
Es wurde ein Simulationsmodell entwickelt, welches die Verdunstung von Mehrkomponentengemischen beschreibt, indem es thermodynamische Vorgänge an der Phasengrenzfläche und kinetische Vorgänge in der Gasphase koppelt.

Abbildung 15 vergleicht die experimentellen Messpunkte zur Kinetik und Selektivität der Verdunstung eines binären und eines ternären Lösemittelgemisches (vgl. UAP 4.1) mit Simulationsdaten. Dazu ist die gemessene Lösemittelmenge pro Komponente zu bestimmten Zeitpunkten zusammen mit der Gesamtmenge der im Gemisch enthaltenen Lösemittel dargestellt.

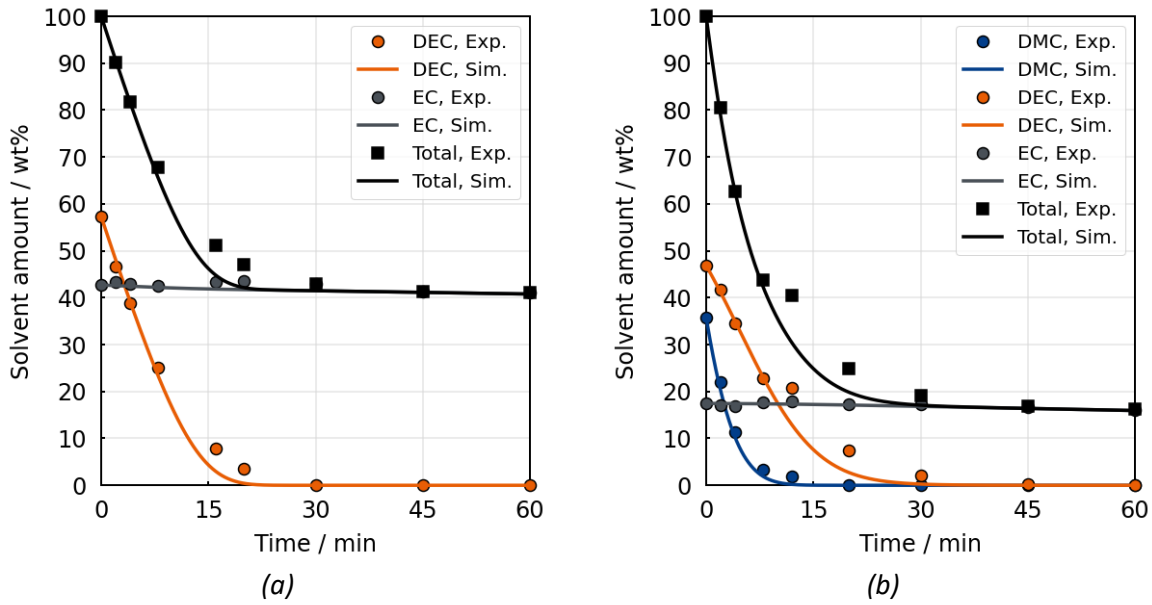


Abbildung 15: Verdunstung von Elektrolytlösemittelgemischen im zeitlichen Verlauf und komponentenaufgelöst: Vergleich zwischen Experiment und Simulation.
(a) Binäres Gemisch aus DEC und EC (1:1 molar) bei HDR-Bedingungen. Berechnung als reales Gemisch durch Einbeziehung der thermodynamischen VLE-Daten.
(b) Ternäres Gemisch aus DMC, DEC und EC (40:40:20 molar) bei HDR-Bedingungen. Berechnung als thermodynamisch ideales Gemisch.

Die Verläufe (Anstieg/Steigung) der Kurven aus der Simulation stimmen bei beiden Versuchen über ihren gesamten Verlauf mit den experimentellen Datenpunkten überein.
Bei der Simulation für das binäre Gemisch wird das thermodynamisch reale Verhalten durch konzentrationsabhängige Aktivitätskoeffizienten, die aus VLE-Messdaten des Projektpartners IEVB im Rahmen dieses Projektes abgeleitet wurden, berücksichtigt. Wie im Zwischenbericht 2024 gezeigt, konnte durch die Einbeziehung der Phasengleichgewichtsdaten eine erhebliche Reduktion bei der Abweichung zwischen Experiment und Simulation und damit einen enormen Zugewinn bei der Präzision des Simulationsmodells erreicht werden. Die Berechnung für das ternäre Gemisch zeigt trotz der Annahme thermodynamisch idealen Verhaltens nur geringe Abweichungen zum gemessenen Verlauf. Das Simulationsmodell kann die Kinetik und Selektivität der Verdampfung von Mehrkomponenten-Elektrolytlösemittelgemischen von einer freien Oberfläche reproduzieren und erlaubt somit eine Vorhersage minimaler Trocknungszeiten.

Simulation der Trocknung von porösen Medien

Parallel dazu wurde ein Simulationsmodell entwickelt, das die strukturellen Eigenschaften des Trocknungsguts einbezieht und somit zusätzlich Stofftransportwiderstände im porösen Medium berücksichtigt. Es bildet den Stofftransports eines reinen Lösemittels ab, Gemische werden nicht berücksichtigt.

Falls die Gutoberfläche poröser Materialien nicht durch kapillaren Transport feucht gehalten wird, kommt es zu einem Rückzug des Lösemittelspiegels in das Porennetzwerk. Der Phasenübergang des Lösemittels findet in diesem Fall innerhalb der porösen Struktur statt. Da die Moleküle somit durch die poröse Gasphase zur externen Gasphase transportiert werden müssen, stellt dieses Szenario hinsichtlich Trocknungszeit einen „worst case“ dar, vorausgesetzt, dass es keine sorptive Limitierungen gibt. In Verbindung mit dem zuvor vorgestellten Simulationsmodell zur Verdunstung von Lösemitteln als „best case“, soll somit die tatsächlich benötigte Trocknungszeit rechnerisch abgeschätzt werden. Der Komplexität wegen wurden die Simulationen auf ein Lösemittel beschränkt.

Für den zu simulierenden Trocknungsprozess werden Anfangs- und Randbedingungen definiert sowie die benötigten (temperaturabhängigen) Stoffdaten und Struktureigenschaften bereitgestellt. Durch numerische Lösung von Massenbilanzen und Energiebilanzen in Kombination mit konstitutiven Gleichungen sowie Zwangsbedingungen werden zeit- und ggf. ortsabhängige Größen berechnet. Schließlich werden daraus bspw. Verläufe der Porensättigung, der Filmtemperatur, der Gasphasenzusammensetzung und der Transportkoeffizienten berechnet und ausgegeben. Durch die Inertgasströmung ist der Systemdruck über die gesamte Prozessdauer konstant. Die instationäre Aufheizphase wird nicht berücksichtigt. Das Trocknungsgut sei homogen mit Lösemittel benetzt. Die Gasphase wird als ideal rückvermischt betrachtet und Änderungen der Gasphasentemperatur während der Trocknung werden vernachlässigt. Der Wärmestrom an die Probe erfolgt ausschließlich durch konvektiven Wärmeübergang von der Gasphase. Temperaturgradienten über die Schichtdicke werden stets durch ideale Wärmeleitung ausgeglichen. Es wird angenommen, dass die Diffusionslänge durch die poröse Struktur des Trocknungsguts direkt mit der Höhe des Lösemittelspiegels korreliert. Die Porengrößenverteilung der porösen Medien wird durch deren Medianporendurchmesser angenähert und strukturelle Inhomogenitäten im Trocknungsgut werden vernachlässigt. Lösemittel kann nur an die Gasphase übertragen werden und nicht innerhalb der Schicht transportiert werden. Die in UAP 4.5 beschriebenen sorptiven Limitierungen werden nicht berücksichtigt, d.h. die Porensättigung am Ende der Trocknung beträgt in diesem Modell stets $S = 0\ vol\%$.

Um die Stofftransportkinetik in der Gasphase simulativ beschreiben zu können, musste der sich aus den eingestellten Trocknungsrandbedingungen (Druck, Temperatur, Trägergasstrom, Geometrie) ergebende lokale Stoffübergangskoeffizient an der Probe $\beta_{\mathrm{i,G}}(x)$ mit Charakterisierungsexperimenten

bestimmt werden. In Abbildung 16 ist der durch die Simulation berechnete dem gemessenen Trocknungsverlauf vergleichend gegenübergestellt.

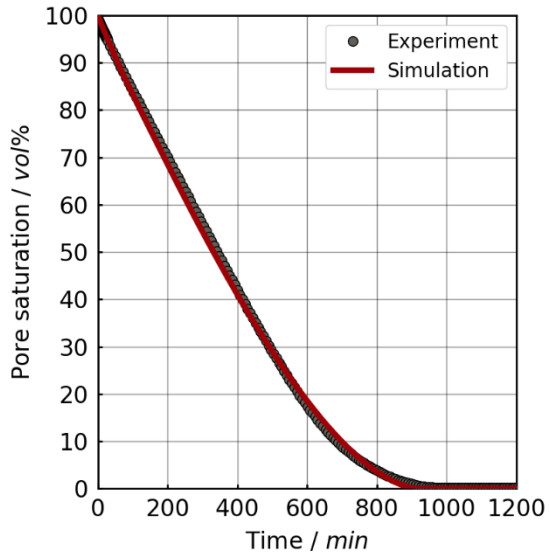


Abbildung 16: Trocknungsverlaufskurve einer Anode bei Vakuum-Konvektions-Trocknung bei 40 °C und 700 mbar. Vergleich zwischen Experiment und Simulation.

Die Simulation beschreibt den Verlauf sehr exakt und sagt die tatsächliche Trocknungszeit präzise vorher. Das Stofftransportmodell kann somit als validiert betrachtet werden. Es beinhaltet die entscheidenden Mechanismen für den Stofftransport von Elektrolytlösemitteln und bildet so die Trocknung von porösen Elektroden und Separatoren physikalisch ab.
Die Simulation des Trocknungsprozesses ist somit unter Berücksichtigung der Mikroprozesse möglich. Mit dem erfolgreichen Abschluss der Modellbildung des Trocknungsprozesses wurde Meilenstein 5 erreicht.

UAP 5.2: Variation von Prozessrandbedingungen
In UAP 5.2 wurde eine Modifikation des Modells vorgenommen, um die Simulation als Werkzeug für die Optimierung des Prozessdesigns und der Prozessparameter realer Trockner verwenden zu können. Dabei wurde v.a. auf Flexibilität des Modells geachtet, um eine Vielfalt an denkbaren Trocknervarianten widerzuspiegeln. Im Gegensatz zu UAP 5.1 wird hier lokal homogene Trocknung betrachtet. Aus der Parameterstudie werden schließlich Empfehlungen zur Durchführung des Trocknungsschrittes abgeleitet.

Eine große Bandbreite an möglichen Trocknergeometrien und Betriebsweisen ist denkbar. Für die Untersuchung wurden zwei Trocknungsvarianten definiert: „konvektionslastig“ und „vakuumlastig“ (Abbildung 17Abbildung 17: Schemata der beiden definierten Trocknungsvarianten. (a) vakuumlastige Trocknung (vacuum dryer), (b) konvektionslastige Trocknung). Im Simulationsmodell sind beide Varianten als stationäre Batchprozesse angelegt.
Im Fall „vakuumlastig“ gelangt das Trocknungsgut über eine Schleuse in den Trockner, der von einer Vakuumpumpe auf einem definierten Druckniveau gehalten wird. Neben dem Trocknungsgut kommt bei jeder Öffnung der Schleuse ein Inertgasstrom in den Trockner (hier: N_2). Schaufeln auf einer rotierenden Welle durchmischen das Trocknungsgut und über die Wände wird dem Trocknungsgut Wärme zugeführt. Durch den konvektionslastigen Trockner wird kontinuierlich ein großer Trocknungsgasstrom hindurchgeführt, der das Trocknungsgut durchmischt und Wärme zuführt. Zusätzlich wird auch hier Wärme durch die Trocknerwand geführt. Tabelle 4 zeigt die Standardprozessparameter beider Trocknervarianten. Von bedeutendem Unterschied sind hier der Druck, der Inertgasstrom und die Wärmeübergangskoeffizienten. Der Inertgasstrom wird durch den Parameter sgt („specific gas throughput“) definiert. Er gibt das Verhältnis von Massenstrom an Inertgas zur Masse des Trocknungsguts an. Aus α_g ergibt sich über die Lewis-Korrelation mit $n = 1/3$ der gasseitige Stoffübergangskoeffizient. Der Parameter wbr („wall-bulk-ratio“) approximiert die örtliche Verweildauer des Trocknungsguts. Es kann sich an einer Wand aufhalten und gleichzeitig konduktiven und konvektiven Wärmeübergang erfahren,

oder im „Bulk“ sein und ausschließlich konvektiven Wärmeübergang erfahren. Analog zu UAP 5.1 stellt diese Untersuchung – falls keine sorptiven Limitierungen vorhanden sind - hinsichtlich der Trocknungszeit einen „worst case“, aufgrund von fehlendem Kapillartransport von Lösemittel im Porennetzwerk, dar.

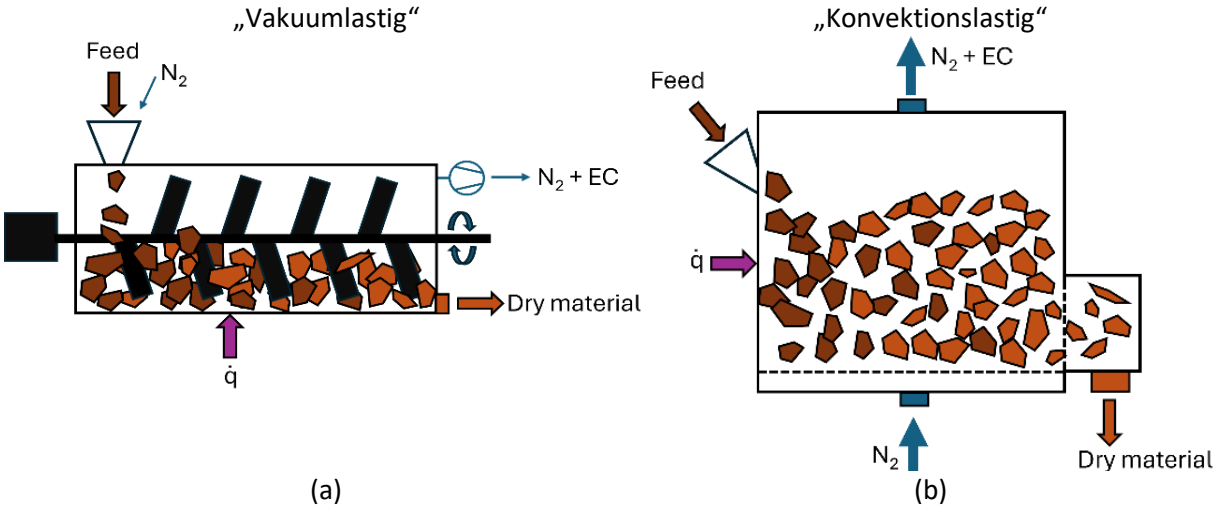


Abbildung 17: Schemata der beiden definierten Trocknungsvarianten. (a) vakuumlastige Trocknung (vacuum dryer), (b) konvektionslastige Trocknung (convection dryer)

Tabelle 4: Standardprozessparameter beider Trocknungsvarianten.

	p / mbar	T / °C	$Y_{EC,in}$ / kg / kg	sgt / kg/(kg s)	α_g / W/(m² K)	α_w / W/(m² K)	wbr / -
„Vakuumlastig“	50	40	0	0,002	20	200	0,5
„Konvektionslastig“	1000	40	0	0,1	150	20	0,1

Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse der Parameterstudie präsentiert und diskutiert. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit von Kathode und Anode wird nur letztere dargestellt. Die Trocknungsverläufe beginnen bei einer Porensättigung von 110 %, was Überschuss von Lösemittel an der freien Oberfläche bedeutet. Als Materialien wurden repräsentative Anoden und Separatoren verwendet, deren Strukturparameter in Tabelle 9: Struktureigenschaften der Zellbestandteile für die Trocknungssimulation. aufgeführt sind.

In Abbildung 18 sind Trocknungsverläufe unter Variation von Prozesstemperatur und -druck gezeigt. Eine Druckabsenkung, sowie eine Temperaturerhöhung beschleunigen die Trocknung erwartbar. Der „konvektionslastige“ Fall wird ausschließlich bei Umgebungsdruck simuliert.

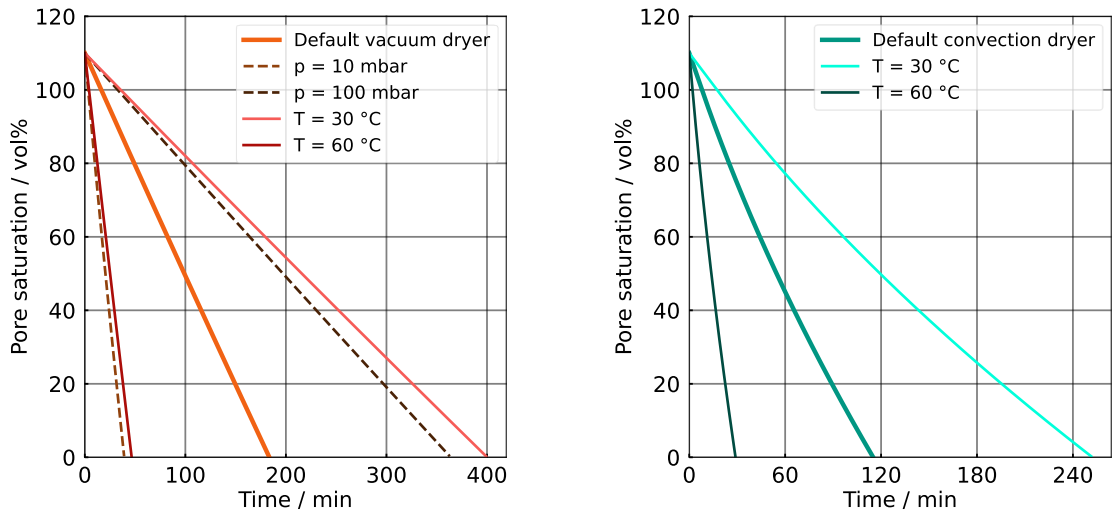
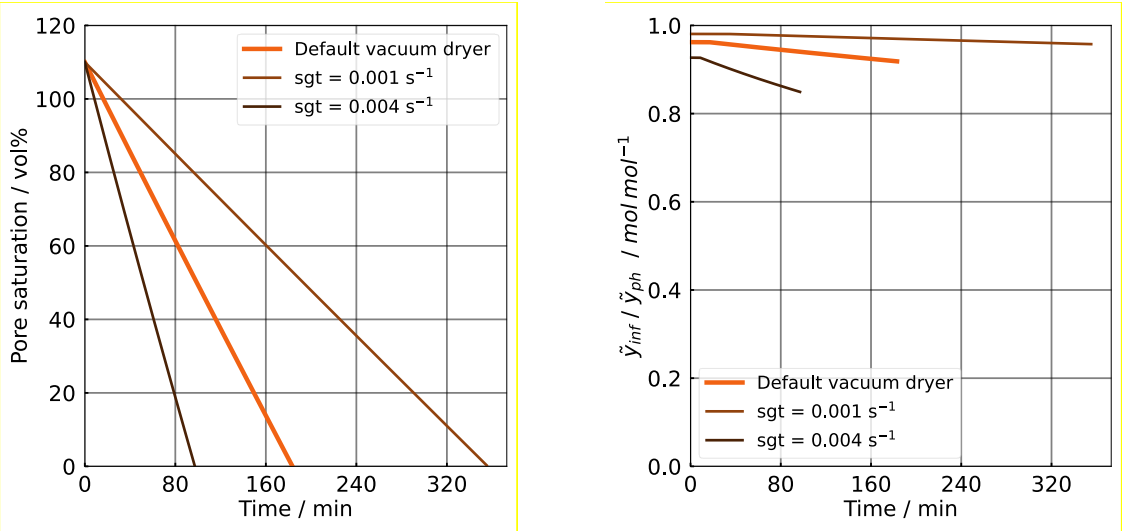


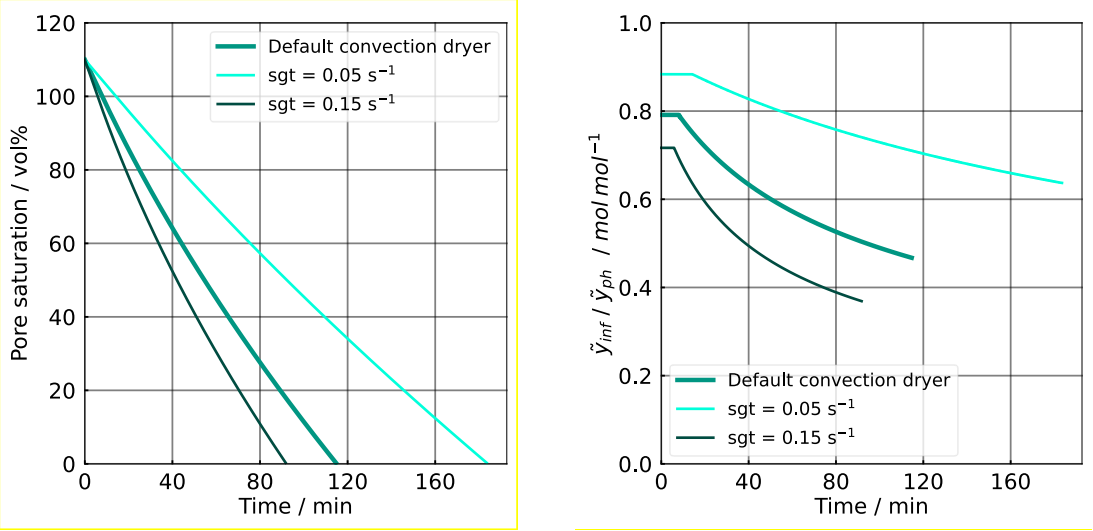
Abbildung 18: a) Porensättigung über der Zeit bei der Variation von Prozesstemperatur und -druck im „vakuumlastigen“ Fall. b) Variation der Prozesstemperatur im „konvektionslastigen“ Fall.

Im nächsten Schritt wird der Inertgasstrom mittels des Parameters sgt variiert (Abbildung 19 und Abbildung 20). Je größer sgt ist, desto kürzer ist die Trocknungsdauer. Um die Einflüsse von sgt zu verstehen, wurde zusätzlich das Molenbruchverhältnis des Lösemittels in der Gasphase zur Phasengrenze aufgetragen. Daran wird deutlich, dass sich das Verhältnis bei kleinen sgt an 1 annähert. Insbesondere im „vakuumlastigen“ Fall wird dies deutlich. Je näher dieses Verhältnis an 1 ist, desto kleiner ist der für den Stofftransport notwendige Konzentrationsgradient und die Trocknungszeit vergrößert sich. Folglich sollte in Anwesenheit eines Inertgases der Volumenstrom ausreichend sein, um den Abtransport von Lösemittel zu gewährleisten und damit den Konzentrationsgradienten groß zu halten.



(a) *(b)*

Abbildung 19: Zeitlicher Verlauf der (a) Porensättigung und (b) des Stoffmengenverhältnisses zwischen Gasphase (inf) und Phasengrenze (ph) im „vakuumlastigen“ Trockner.



(a) *(b)*

Abbildung 20: Zeitlicher Verlauf der (a) Porensättigung und (b) des Stoffmengenverhältnisses zwischen Gasphase (inf) und Phasengrenze (ph) im „konvektionslastigen“ Trockner.

Wie in Abbildung 21 ersichtlich ist, hat eine Variation des gasseitigen Wärmeübergangskoeffizienten nur einen kleinen Einfluss auf die Trocknungszeit. Aufgrund der niedrigen Verdampfungsenthalpie ist

die stationäre Beharrungstemperatur nahe der umgebenden Trocknertemperatur. Folglich ist der Temperaturgradient klein und eine Änderung von α_g hat lediglich einen minimalen Einfluss auf den Wärmeübergang ans Trocknungsgut. Der geringe Einfluss des mit α_g über die Lewis-Korrelation verknüpft gasseitigen Stoffübergangskoeffizienten β_g auf die Trocknungskinetik kann auf die niedrigen Absolutwerte des Konzentrationsgradienten zwischen Phasengrenzfläche und Kern der umgebenden Gasphase zurückgeführt werden.

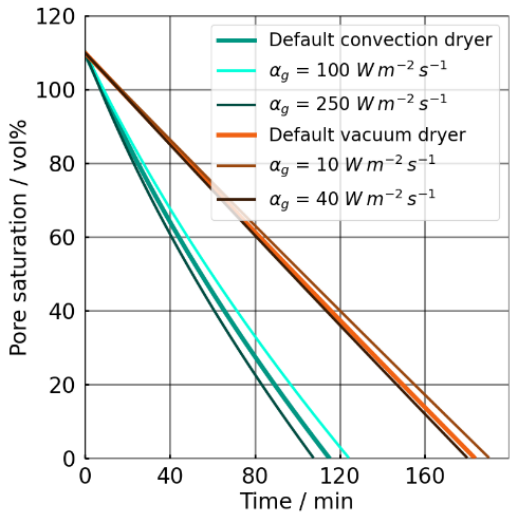


Abbildung 21: Einfluss des gasseitigen Wärmeübergangskoeffizienten auf die Trocknungszeit.

In Abbildung 22 ist der Einfluss des Porendurchmessers auf die berechnete Trocknungsdauer dargestellt. Durch Variation dieses Strukturparameters, ausgehend vom experimentell gemessenen Wert ($d_{P,def} = 1{,}23\ \mu m$), wird die Sensitivität der Simulation gegenüber dieser Größe abgeschätzt.

Bei einer Verkleinerung der Poren um den Faktor 10 nimmt die Trocknungszeit für beide Varianten um etwa 30 min zu. Eine Vergrößerung der Poren um den Faktor zehn hat fast keinen Einfluss. Aufgrund des Drucks im „konvektionslastigen" Trockner wird ausschließlich Stefan-Diffusion (Kontinuum) angenommen. Dabei beeinflusst der Porendurchmesser den Diffusionskoeffizienten in der Schicht nicht. Im „vakuumlastigen" Fall befinden sich die Poren in einer Größenordnung, bei der sich die Effekte von Knudsen-Diffusion (Diskontinuum) bemerkbar machen. D.h. der Diffusionskoeffizient in der Schicht ist vom Porendurchmesser abhängig. Der Effekt fällt jedoch gering aus, da der Stofftransport in diesem Fall eher gasseitig limitiert ist.

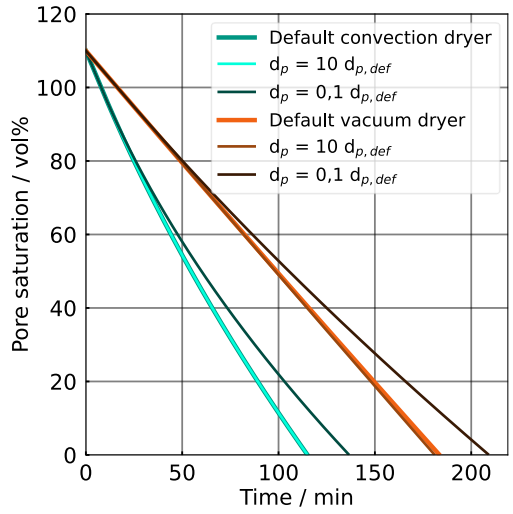


Abbildung 22: Einfluss der Porengröße auf die Trocknungszeit einer Anode mit $d_{P,def} = 1{,}23\ \mu m$.

In Abbildung 23 ist die Trocknung von Anode (und vergleichbar dazu Kathode) und Separator gegenübergestellt. Bei dem Vergleich der Trocknungszeiten fällt auf, dass der Separator deutlich schneller lösemittelfrei ist. Dies hat zwei Gründe. Der Separator ist wesentlich dünner als eine Anode und enthält bei gleicher Oberfläche weniger Masse an Lösemittel. Außerdem ist der Stofftransport im Separator bidirektional. Das Lösemittel kann auf beiden Seiten aus dem Separator hinaus diffundieren, während bei einer Anode nur eine Richtung möglich ist. Effektiv ist die Fläche für den Stoffübergang bei einem Separator der gleichen Größe doppelt so groß.

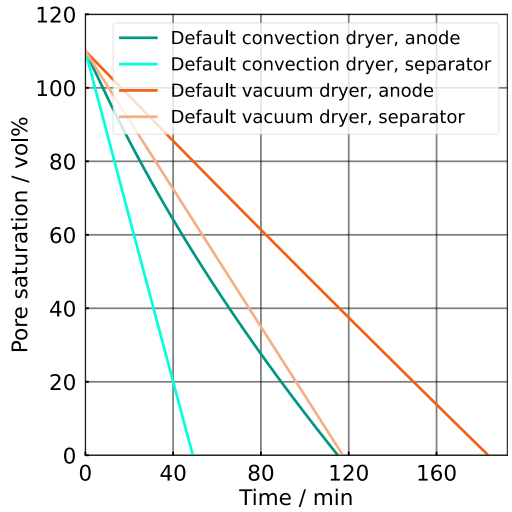


Abbildung 23: Vergleich der Trocknungszeit von Anode und Separator.

Das durch die Materialstruktur bedingte unterschiedliche Trocknungsverhalten von Elektroden und Separator legt nahe, Elektrodenschwarzmasse und Separatorschnipsel vor dem Trocknungsschritt voneinander zu trennen und in zwei spezifisch abgestimmten Prozessen zu trocknen. Bei der Trocknung zu sehr geringen Restlösemittelbeladungen wird die Desorptionskinetik von Lösemittel bedeutsam, wodurch sich insbesondere für stark sorbierende Materialien wie polymere Separatoren erheblich verlängerte Trocknungszeiten ergeben.

Anhang

Tabelle 5: Zusammensetzung des Referenzstoffsystems für die Anode.

	Massenanteil in der Elektrode
Graphite (Hitachi SMG-A)	93,00 %
Carbon Black (Timcal Super C65)	1,40 %
CMC (Nippon MAC500LC)	1,87 %
SBR (Zeon bm-451B)	3,73 %

Tabelle 6: Zusammensetzung des Referenzstoffsystems für die Kathode.

	Massenanteil in der Elektrode
NMC 622 (BASF)	95,50 %
Graphite (Hitachi SMG-A)	0,76 %
Carbon Black (Timcal Super C65)	1,50 %
PVDF (Solvay)	2,24 %

Tabelle 7: Struktureigenschaften der betrachteten Separatoren.

	Aufbau und Material
Separator A	Monolayer PP, dotiert
Separator B	Trilayer PE/PP/PE
Separator C	Monolayer Polyester, mit Keramik dotiert
Separator D	Monolayer PET-Vlies, mit Keramik dotiert

p

Tabelle 8: Konfiguration der Zelle für die Berechnung der Lösemittelverteilung auf Zellebene.

	Flächengewicht der Beschichtung g m^{-2}	Theoretische Flächenkapazität mAh cm^{-2}
Anode	127	2,75
Separator A	15	-
Kathode	246	2,50

Tabelle 9: Struktureigenschaften der Zellbestandteile für die Trocknungssimulation.

	Flächengewicht / mg cm^{-2}	Porosität / -	Porendurchmesser / µm	Schichtdicke / µm
Anode	121,2	0,35	1,23	91,7
Separator	39,2	0,35	0,20	20,0

I.2 Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Der Fokus des Projekts LOWVOLMON am KIT lag auf der Untersuchung und Optimierung des thermischen Trocknungsprozesses in der mechanisch-hydrometallurgischen Recyclingprozesskette und der Erarbeitung von Simulationsmodellen zur simulativen Abbildung der Elektrolytlösemittelfreisetzung in Abhängigkeit von Prozessparametern und Materialeigenschaften. Der größte Mittelbedarf fiel aus diesen Gründen auf das Personal zurück. Es wurden Experimente zum Trocknungsverhalten und speziell zur Sorption durchgeführt, Simulationsmodelle entwickelt und Parameterstudien durchgeführt. Zur Durchführung experimenteller Arbeiten, zur Konzeptionierung und zum Aufbau technischer Anlagen sowie der Erstellung von Modellen wurden Hilfswissenschaftler eingesetzt. Die vorgesehenen Investitionskosten und Mittel zur Vergabe von Aufträgen an Dritte wurden eingehalten und für die Beschaffung einer flexiblen Raman-Messsonde verwendet. Innerhalb des Projektes wurde das Verbrauchsmaterial planmäßig für die Durchführung der experimentellen Arbeiten eingesetzt. Die geplanten Reisemittel wurden für die Treffen des greenBatt-Clusters und der Querschnittsinitiative greenBattNutzung sowie für die Verbreitung und Diskussion der generierten wissenschaftlichen Erkenntnisse im Rahmen nationaler und internationaler Fachkonferenzen verwendet.

I.3 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Recyclingprozesse für End-of-Life-Lithium-Ionen-Batterien bestehen aus zahlreichen Prozessschritten, die sich gegenseitig beeinflussen und die Eigenschaften der zurückgewonnenen Materialien bestimmen. Die gezielte und kanalisierte Entfernung der gefährlichen Elektrolytbestandteile durch eine thermische Behandlung in einer frühen Phase ist entscheidend für eine sichere und effiziente Prozesskette. Ein effektiver Trocknungsprozess mit kurzen Verweilzeiten und geringen Restlösemittelmengen verhindert Sicherheitsprobleme, vereinfacht die Materialhandhabung und erhöht die Effizienz nachgelagerter Prozessschritte. Der Aufbau eines umfassenden Verständnisses der maßgeblichen Einflüsse auf die Lösemittelfreisetzung und darauf aufbauend die Entwicklung eines Simulationsmodells für den Trocknungsprozess waren Ziele, welche in LOWVOLMON erreicht wurden. Aus experimentellen Untersuchungen und simulativen Parameterstudien konnten Optimierungspotentiale für die thermische Trocknung innerhalb der Recyclingprozesskette abgeleitet werden. Auf die erarbeiteten experimentellen, theoretischen und simulativen Ansätze kann in Folgeprojekten, insbesondere in Zusammenarbeit mit Industriepartnern, aufgebaut werden. Die Förderung dieses Forschungsvorhabens leistete aus diesen Gründen einen großen Beitrag zum Verständnisaufbau und der Optimierung des Prozessschrittes thermische Trocknung, auf die in Zukunft zurückgegriffen und weiter aufgebaut werden kann.

Voraussichtliche Nutzung, insbesondere der Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplan

Die Nutzung der im Rahmen des Projektes LOWVOLMON erarbeiteten Ergebnisse wird nach den Gesichtspunkten der wirtschaftlichen und wissenschaftlichen Verwertbarkeit gegliedert.

Wirtschaftliche Verwertbarkeit

Die generierten Ergebnisse zur Beschleunigung und Optimierung der Trocknung durch Anpassung der Prozessrandbedingungen, ggf. auch mit deren Variation über die Prozessdauer in Abhängigkeit der momentanen Porensättigung (d.h. des Lösemittelgehalts), bieten ein hohes Potential für eine wirtschaftliche Verwertung. Die erarbeiteten prozessseitigen Konzepte und Handlungsempfehlungen zur thermischen Behandlung zeigen dabei für die Industrie anwendbare und individuell einsetzbare Möglichkeiten auf. Für die industrielle Umsetzung sind diese mit den betriebswirtschaftlichen Kostenbetrachtungen der Anlagenbauer und Anlagenbetreiber abzustimmen. Die entwickelten Simulationsmodelle können ohne Materialeinsatz zur Berechnung der Lösemittelfreisetzung in verschiedenen Anlagenkonfigurationen genutzt und zur weiteren Optimierung des Prozessschritts verwendet werden, wodurch weitere Kosten- und Energieeinsparpotentiale entstehen. Durch die Durchführung experimenteller Versuche und die Entwicklung von Prozessmodellen leistete das KIT zum Erfolg des Projektes einen entscheidenden Beitrag. Die Ergebnisse im Rahmen des Projektes LOWVOLMON werden der Wirtschaft fortlaufend über verschiedene Formate zugängig gemacht. Neben den von greenBatt durchgeführten Industrietagen wurden die Ergebnisse zusätzlich bei Fachkonferenzen vorgestellt, wobei in vielen Fällen an den Postern mit Industrievertretern diskutiert wurde.

Wissenschaftliche und technische Verwertbarkeit

Die wissenschaftlichen Ergebnisse des Projektes werden in drei Publikationen veröffentlicht. In einer in Vorbereitung befindlichen Publikation von Lödige et al. wird die Anwendbarkeit der Raman-Spektroskopie für die komponentenspezifische Analyse bei der Trocknung von Elektrolytlösemittelgemischen aus Batteriezellen evaluiert. Darauf aufbauend wird in einer zweiten Veröffentlichung von Lödige et al. die Kinetik und Selektivität der Verdunstung von repräsentativen Elektrolytlösemittelgemischen unter definierten Randbedingungen untersucht und ein Simulationsmodell zur Beschreibung des Trocknungsverhaltens vorgestellt, das die Vorhersage von minimalen Trocknungszeiten erlaubt. Eine dritte Publikation von Lödige et al. wird das Sorptionsverhalten der Batteriezellkomponenten und Elektrodenmaterialien thematisieren und sorptive Limitationen für die Trocknung aufzeigen.

I.4 Während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordenen Fortschritts auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Keine.

I.5 Erfolgte und geplante Veröffentlichung der Ergebnisse

Zeitschriftenartikel

- L. Lödige, P. Scharfer, W. Schabel (2025): Composition Measurements of Electrolyte-Solvent Mixtures by means of Inverse Micro Raman Spectroscopy **(in Vorbereitung)**
- L. Lödige, T. Heckmann, P. Scharfer, W. Schabel (2025): Kinetics and Selectivity Aspects in the Recycling Process of Lithium-Ion Batteries during Thermal Removal of Multicomponent Electrolyte-Solvent Mixtures **(in Vorbereitung)**
- L. Lödige, T. Heckmann, P. Scharfer, W. Schabel (2025): Sorption Behavior and Desorption Kinetics of Electrolyte Solvents during Drying in the Thermal Recycling Process of Lithium-Ion Batteries **(geplant)**

Vorträge

- L. Lödige; T. Heckmann; P. Scharfer; W. Schabel: Drying of electrolyte solvents from porous, absorbing electrodes and separators in the battery recycling process (Vortrag), 22nd International Coating Science and Technology Symposium, 08.-11. September 2024, Atlanta, USA
- L. Lödige; T. Heckmann; P. Scharfer; W. Schabel: Recycling of Battery Electrodes and Electrolytes (Vortrag), 8th Thin Film Technology Forum, 06.-07. Juni 2024, Karlsruhe
- L. Lödige; T. Heckmann; P. Scharfer; W. Schabel: Mass transport and desorption of electrolyte solvents in recycling processes for lithium-ion batteries (Vortrag), Fachausschuss Wärme- und Stoffübertragung, 11. - 13. März 2024, Magdeburg
- L. Lödige; T. Heckmann; P. Scharfer; W. Schabel: Thermal treatment during battery recycling with recovery of electrolyte solvents (Vortrag), 7th Thin Film Technology Forum, 06.-07. Mai 2023, Karlsruhe
- L. Lödige; T. Heckmann; P. Scharfer; W. Schabel: Towards an improved recycling and recovery of electrolyte solvents from shredded battery cells (Vortrag), 6th Thin Film Technology Forum, 11. Mai 2022, Karlsruhe
- L. Lödige; T. Heckmann; J. Eser; P. Scharfer; W. Schabel: Towards an improved recycling of Lithium-ion batteries – recovery of electrolyte solvents from shredded battery cells (Poster mit Kurzvortrag), Batterieforum Deutschland 2022, 19. Januar - 08. Februar 2022, Online

Poster

- L. Lödige; T. Heckmann; P. Scharfer; W. Schabel: Drying of electrolyte solvents from electrodes and separators in recycling processes for lithium-ion batteries (Poster), International Battery Production Conference, 07. - 09. November 2023, Braunschweig,
- L. Lödige; T. Heckmann; P. Scharfer; W. Schabel: Multi-component Drying of Electrolyte Solvents from Porous Electrodes and Separators for Recycling Processes of Lithium-ion Batteries (Poster), European Coating Symposium, 13. - 15. September 2023, Paris, Frankreich
- L. Lödige; T. Heckmann; P. Scharfer; W. Schabel: Mass transfer of multi-component solvent mixtures in porous structures during recycling of lithium-ion batteries (Poster), Jahrestreffen der ProcessNet-Fachgruppe Wärme- und Stoffübertragung, 06. - 07. März 2023, Frankfurt
- L. Lödige; T. Heckmann; P. Scharfer; W. Schabel: About the removal and recovery of electrolyte solvents for improved recycling processes for Lithium-ion batteries (Poster), Batterieforum Deutschland 2022, 18. - 20. Januar 2023, Berlin
- L. Lödige; T. Heckmann; P. Scharfer; W. Schabel: Towards a better recycling of Lithium-ion batteries by recovery of electrolyte solvents from shredded cells (Poster), International Battery Production Conference (IBPC), 07. - 08. November 2022, Braunschweig
- L. Lödige; T. Heckmann; P. Scharfer; W. Schabel: Towards an improved recycling of Lithium-ion batteries – Removal and recovery of electrolyte solvents from shredded cells (Poster), Annual Conference of ProcessNet and DECHEMA-BioTechNet, 12. - 15. September 2022, Aachen

- L. Lödige; T. Heckmann; P. Scharfer; W. Schabel: About Mass Transfer of Multicomponent Electrolyte Solvent Mixtures during Recycling of Lithium-ion Batteries (Poster), Jahrestreffen der ProcessNet-Fachgruppe Wärme- und Stoffübertragung, 18. - 20. Juli 2022, Würzburg
- L. Lödige, T. Heckmann, J. Eser, P. Scharfer, W. Schabel: Recycling of lithium-ion battery electrolytes – desorption and drying behaviour towards a better recycling of organic liquid electrolyte from electrode films (Poster), European Coating Symposium, 07. - 09. September 2021, Brüssel, Belgien

References

[1] J. Eser; Tobias Wirsching; Peter G. Weidler; Andreas Altvater; Tobias Börnhorst; Jana Kumberg; Gerrit Schöne; Marcus Müller; Philip Scharfer; Wilhelm Schabel, Moisture adsorption behavior in anodes for Li-ion batteries. Energy Technology 2019, DOI: 10.1002/ente.201801162