Abschlussbericht zum Verbundvorhaben

Demonstrationsanlage für ein kostenneutrales, ressourceneffizientes Processing ausgedienter Li-Ionen Batterien aus der Elektromobilität

- EcoBatRec –

Förderkennzeichen: 16EM1003

Kooperationspartner: **gefördert durch das:**

ACCUREC Recycling GmbH, Mülheim

IME Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling, Institut und Lehrstuhl RWTH Aachen

Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit

Projektlaufzeit: 04/2012 – 03/2016

FuE-Programm zur Förderung von Forschung und Entwicklung im Bereich der Elektromobilität

Zwischenbericht des Verbundpartners IME Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling

nach NKBF 98 Nr. 8.1

Berichtszeitraum

01.04.2012 – 31.08.2016

Verantwortung für den Inhalt dieses Berichtes liegt bei den einzelnen, jeweils zuständigen Verbundpartnern des Vorhabens

Projektleiter des Vorhabens:
Dr. Ing. Reiner Thomas Weyhe
Accurec Recycling GmbH
Wiehagen 12-14 45472 Mülheim

Projektpartner des Vorhabens:
Dr.Ing. Dr. h.c. Bernd Friedrich
IME Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling RWTH Aachen
Intzestr. 3 52056 Aachen

Schlussbericht

Zuwendungsempfänger:	IME Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling RWTH Aachen (Intzestraße 3, 52056 Aachen)
Förderkennzeichen:	16EM1003
Vorhabensbezeichnung:	„Demonstrationsanlage für ein kostenneutrales, ressourceneffizientes Processing ausgedienter Li-Ion-Batterien der Elektromobilität - EcoBatRec
Laufzeit des Vorhabens:	05/2012 – 03/2016
Berichtszeitraum:	05/2012 – 03/2016

Aachen, den 30.09.2016

Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. Bernd Friedrich

(unter Zuarbeit von Dipl.-Ing. Thomas Träger)

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung und Aufgabenstellung ... 11
2 Charakterisierung des Einsatzmaterials für AP13 und AP14 ... 13
3 Thermochemische Betrachtung ... 18
3.1 Thermisches Verhalten ausgewählter Kathodenmaterialien ... 21
3.1.1 LCO – $LiCoO_2$ ... 24
3.1.2 NMC – $Li(Ni_xMn_yCo_z)O_2$ ... 29
4 AP13: Antrag Aufgabenstellung / Erwartetes Ergebnis ... 34
4.1 Thermochemische Berechnungen ... 34
4.2 Pelletierung ... 35
4.3 Versuchsaufbau ... 36
4.4 Versuchsdurchführung ... 40
4.5 Beobachtungen und Ergebnisse ... 41
4.5.1 Vorversuch V0 ... 41
4.5.2 Vorversuch V1 ... 43
4.5.3 Versuchsreihe 1 ... 46
4.5.4 Versuchsreihe 2 ... 50
4.5.5 Diskussion ... 55
4.6 Zusammenfassung und Fazit AP 13 Vakuumverdampfung ... 62
5 Aufgabenstellung / Erwartetes Ergebnis ... 64
6 Lösungsweg ... 64
6.1 Thermochemische Betrachtungen ... 65
6.2 Versuchsplan ... 66
6.3 Versuchsaufbau ... 69
6.3.1 Versuchsaufbau Drehrohrofen ... 70
6.3.2 Bruch des Keramikarbeitsrohres ... 74
6.4 Auswertung ... 78
6.4.1 Mathematische Grundlagen der Auswertung ... 78
6.4.2 Auswertung der Versuchsgruppen ... 80
6.4.3 Zusammenfassung der Versuchsergebnisse ... 90
7 Literatur ... 93
8 Anhang ... 101

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Flow Chart des EcoBatRec Projektes 12
Abbildung 2: Flow Chart der Arbeitspakete AP13 und AP14 12
Abbildung 3: Ausgangsmaterial der Firma ACCUREC Recycling GmbH [1] 13
Abbildung 4: Fraktioniertes Ausgangsmaterial; links Freinfraktion (<90 µm), rechts Grobfraktion (> 90 µm) [1] 14
Abbildung 5: Lichtmikroskopbilder des Ausgangsmaterials bei einem Maßstab von 250 µm [1] 14
Abbildung 6: Korngrößenverteilung des Ausgangsmaterials [1] 15
Abbildung 7: Pulverdiffraktogramm des Ausgangsmaterials [163] [1] 17
Abbildung 8:Dampfdruckkurve von Lithium; nach [121] 19
Abbildung 9:Fact-Sage Berechnung des Elements Lithium unter den Variablen Temperatur und Druck; nach [1] [12], [13], [14] 20
Abbildung 10:Fact-Sage Berechnung des Elements Lithium unter den Variablen Temperatur und Sauerstoffgehalt; nach [1] [13], [14], [125] 21
Abbildung 11:Drei möglichen Kirstallstrukturen von $LiCoO_2$; nach [14] 22
Abbildung 12:Phasendiagramm des pseudobinären O2-Systems $LiCoO_2$-CoO_2; nach [14] 23
Abbildung 13:Phasendiagramm des pseudobinären O3-Systems $LiNiO_2$-NiO_2; nach [14] 23
Abbildung 14:TGA Untersuchung von $Li_{0,4}CoO_2$ unter einer Helium-Schutzgasatmosphäre mit den Heizraten 2°C min^{-1} und 0,5°C min^{-1} [133] 24
Abbildung 15:TPD-MS Untersuchung von $LiCoO_2$ Kathodenmaterial (94 Gew.-%) in Verbindung mit Elektrolyt (4 Gew.-%) [134] 25
Abbildung 16:Massenverlust von Li_xCoO_2 bei einer Heizrate von 5°C min^{-1} unter Luftatmosphäre [139] 26
Abbildung 17:DTA-Kurven von $LiCoO_2$ bei einer Heizrate von 10°C min^{-1} in Sauerstoff-, Luft- und Stickstoffatmosphäre [146] 27
Abbildung 18:Verflüchtigtes Lithium nach 5 Stunden Haltezeit bei der angegebenen Zieltemperatur unter Luftatmosphäre [141] 28
Abbildung 19:XRD-Analysen der Phasenbestandteile von $LiCoO_2$ nach 5 Stunden Haltezeit bei der angegebenen Zieltemperatur unter Luftatmosphäre; nach [141] 29
Abbildung 20:Phasenumwandlungen von NMC in Abhängigkeit vom Nickelgehalt und der Temperatur [152] 30
Abbildung 21:Schematische Darstellung der Phasenumwandlungen von NMC bei einer thermischen Behandlung [152] 31
Abbildung 22:TGA-Analyse von $Li_{0,55}(Ni_{0,33}Mn_{0,33}Co_{0,33})O_2$ unter Luft [153] 32
Abbildung 23:TGA- und DTG-Analysen von NMC-Batteriezellen unter Argon [154] 32
Abbildung 24:TGA- und DSC-Analysen von NMC und LCO unter Helium [155] 33
Abbildung 25:Dampfdruckkurven für die im Einsatzmaterial enthaltenen Metalle [1] 35
Abbildung 26:a) feuchtes Pellets; b) trockenes Pellet [1], 36
Abbildung 27: Vakuuminduktionsofen der Firma Balzer [1] 37
Abbildung 28: Versuchsaufbau des Vorversuchs 0 [1] 37
Abbildung 29: Gesamter Aufbau der Destillationsversuche [1] 38
Abbildung 30: a) Filter; b) großer Graphitdeckel; c) Steigrohr [1] 39

Abbildung 31: Platzierung des Steigrohrs im Tiegel [1] 39
Abbildung 32: Pellets nach Behandlung im Induktionsofen unter einer Vakuumatmosphäre bei einer Temperatur von 1500 °C und einer Haltezeit von 60 Minuten [1] 41
Abbildung 33: Gebrochenes Thermoelementschutzrohr nach dem Versuch [1] 42
Abbildung 34: Temperaturverläufe des Tiegels, des Dampfstrahls und des Kondensators während des Vorversuchs [1] 43
Abbildung 35: Grauer Niederschlag am Ofendeckel [1] 44
Abbildung 36: a) zerfallene Pellets; b) Metallkugeln am Boden des Tiegels [1] 44
Abbildung 37: a) Graphitdeckel vor dem Versuch; b) verstopfter Austritt nach dem Versuch [1] 45
Abbildung 38: a) kleiner Graphitdeckel vor dem Versuch; b) kleiner Graphitdeckel nach dem Versuch [1] 45
Abbildung 39: a) Kondensatorgehäuse; b) Kondensatordeckel [1] 46
Abbildung 40: verstopfter Graphitfilter [1] 46
Abbildung 41: Temperaturverlauf während des Versuchs V6 [1] 47
Abbildung 42: Kondensatordeckel nach den Versuchen a) V2; b) V3; c) V4; d) V5; e) V6; f) V7; f) V8 [1] 48
Abbildung 43: Oxidische Zusammensetzung der Pellets nach dem Versuch im Vergleich zum Einsatzmaterial [1] 49
Abbildung 44: Temperaturverlauf gegen die Zeit bei dem Versuch V12 bei 1200 °C [1] 51
Abbildung 45: Die Kondensatordeckel nach den Versuchen a) V9; b) V10; c) V11; d) V12; e) V13; f) V14 [1] 52
Abbildung 46: Oxidische Zusammensetzung der Pellets nach dem Versuch im Vergleich zum Einsatzmaterial [1] 54
Abbildung 47: V11: a) versinterte Pellets im Steigrohr; b) Al2O3 [1] 55
Abbildung 48: Oxidation des Niederschlags nach Öffnen des Ofendeckels bei Versuch V14 (1400 °C) [1] 55
Abbildung 49: Massenverlust über die Temperatur der Versuche V6-V8 [1] 58
Abbildung 50: Änderung der Wertmetallgehalte über die Temperatur [1] 59
Abbildung 51: Prozentuale Massenverluste über die Temperatur [1] 60
Abbildung 52: Anreicherung der Wertmetalle im Kondensator während der zweiten Versuchsreihe [1] 62
Abbildung 53: Dampfdruckkurven für Li und Li_2O, berechnet mit Fact-Sage; nach [69] 65
Abbildung 54: Skizze des verwendeten Labor-Drehrohrofens [166] 70
Abbildung 55: Schematischer Aufbau des Drehrohrofens [1] 70
Abbildung 56: Abgasanalyse, Falschluftzufuhr und Filtersystem [1] 72
Abbildung 57: Freigelegtes Keramikrohr [1] 72
Abbildung 58: Dosierbehälter und Vibrationsrinne [1] 73
Abbildung 59: Systemgrenzen des Drehrohrofens [1] 74
Abbildung 60: Innerer Aufbau des Keramikarbeitsrohres. Zu sehen sind die Hitzeschutzschilde, sowie die Abstandsringe und die keramische Röhren. [1] 74
Abbildung 61: Innenansicht des Keramikrohres [1] 75
Abbildung 62: Innenansicht des Keramikrohres [1] 76
Abbildung 63: Bruchstücke des Arbeitsrohres. Dargestellt ist auf der linken Seite die poröse Schlacke und auf der rechten Seite die viskose Schlacke. [1] 76

Abbildung 64: Bruchstücke des Arbeitsrohres. Dargestellt ist auf der linken Seite die viskose Schlacke und blau gefärbte Keramikrohre und auf der rechten Seite die poröse Schlacke, ein angelöster Teil eines Hitzeschutzschildes, sowie die blaue und rosa Glasphase. [1] 77
Abbildung 65: Mikroskopaufnahmen der Bruchstücke mit einem Maßstab von 250µm. Abgebildet sind links und mittig die blaue, sowie die rosa Glasphase und rechts die viskose Schlacke. [1] 77
Abbildung 66: Analyse der im Abgas vorliegenden Kohlenstoff- und Sauerstoffverbindungen. [1] 80
Abbildung 67: Analyse der im Filterprodukt gewonnen Wertmetalle. [1] 81
Abbildung 68: Analyse der im Abgas vorliegenden Kohlenstoff- und Sauerstoffverbindungen [1] 82
Abbildung 69: Analyse der im Filterprodukt gewonnen Wertmetalle [1] 83
Abbildung 70: Analyse der im Filterprodukt gewonnen Wertmetalle. [1] 85
Abbildung 71: Verflüchtigungsraten von Lithium in Gew.-%. [1] 90
Abbildung 72: Durchschnittliche Massenverluste der Versuche [1] 91

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Zusammensetzung des Ausgangsmaterials in Gew.-%. [1] 16
Tabelle 2: Zusammensetzung der Fraktionen < 45µm, 45-90µm, 90-250µm und > 250µm des Ausgangsmaterials in Gew.-% [1] 16
Tabelle 3: Pulverdiffraktrometrische Analyse des Ausgangsmaterials [1] 17
Tabelle 4: Leistungsdaten des Vakuuminduktionsofens der Firma Balzer [1] 36
Tabelle 5: Versuchsparameter der ersten Versuchsreihe [1] 40
Tabelle 6: Versuchsparameter der zweiten Versuchsreihe [1] 41
Tabelle 7: Chemische Zusammensetzung der des Elektrodenmaterials nach dem Versuch [1] 42
Tabelle 8: Chemische Zusammensetzung des Einsatzmaterials vor und nach den Versuchen V2-V8 in % [1] 48
Tabelle 9: Vergleich der Ein- und Auswaage des Tiegels nach den Versuchen V2-V8 [1] 50
Tabelle 10: Massen der Kondensatordeckel vor und nach den Versuchen V9-V14 [1] 52
Tabelle 11: Ein- und Auswaage des Tiegels vor und nach den Versuchen V9-V14 [1] 52
Tabelle 12: Chemische Zusammensetzung des Einsatzmaterials vor und nach den Versuchen V10-V14 in % [1] 53
Tabelle 13:: Massenverluste in der ersten Versuchsreihe in % [1] 57
Tabelle 13: Prozentuale Massenverluste der einzelnen Elemente während der zweiten Versuchsreihe [1] 60
Tabelle 14: Prozentuale Anreicherung der Elemente im Kondensator in Bezug auf die Konzentration im Einsatzmaterial [1] 61
Tabelle 15:Versuchsplan der Drehrohrofenversuche [1] 68
Tabelle 16:Leistungsdaten des verwendeten Drehrohrofens der Firma XERION ADVANCED HEATING Ofentechnik GmbH [166] 69
Tabelle 17:Zusammensetzung des Ausgangsmaterials in Gew.-%. [1] 78
Tabelle 18:Zusammensetzung des Ausgangsmaterials in Gramm. [1] 78
Tabelle 19:Zusammensetzung des Sinter-Rückstandes in Gew.-%. [1] 79
Tabelle 20:Zusammensetzung des Reststoffs in Gew.-%. [1] 81
Tabelle 21:Zusammensetzung des Reststoffs in Gew.-%. [1] 84
Tabelle 22:Zusammensetzung des Reststoffs in Gew.-%. [1] 87
Tabelle 23:Zusammensetzung des Filterprodukts in Gramm. [1] 88
Tabelle 24:Zusammensetzung des Reststoffs in Gew.-%. [1] 88
Tabelle 25:Zusammensetzung des Kondensats in Gew.-%. [1] 89
Tabelle 26:Zusammensetzung des Reststoffs in Gew.-%. [1] 89
Tabelle 27:Zusammensetzung des Ausgangsmaterials in Gew.-%. 101

Abkürzungsverzeichnis

A	Ampere
AA	Mignonzelle
AAA	Microzelle
Ah	Amperestunde
Al	Aluminium
BMS	Batteriemanagementsystem
C	Kohlenstoff
C	Coulomb
Co	Kobalt
Cu	Kupfer
Fe	Eisen
Kg	Kilogramm
Km	Kilometer
L	Liter
LCO	Lithiumkobaltoxid
LFP	Lithiumeisenphosphat
Li	Lithium
LMO	Lithiummanganoxid
LTO	Lithiumtitanat
Mn	Mangan
Mn	Mangan
NCA	Lithiumnickelkobaltaluminiumoxid
Ni	Nickel
Ni	Nickel
NMC	Lithiumnickelmangankobaltoxid
O	Sauerstoff
PE	Polyethylen

PP	Polypropylen
PPM	Parts per Million
PPT	Parts per Trillion
SEI	Solid Electrolyte Interphase
Si	Silizium
Sn	Zinn
V	Volt
W	Watt
Wh	Wattstunde

1 Einleitung und Aufgabenstellung

In diesem Bericht werden die Ergebnisse des Forschungsvorhabens „Demonstrationsanlage für ein kostenneutrales, ressourceneffizientes Processing ausgedienter Li-Ion-Batterien der Elektromobilität – EcoBatRec“ (Förderkennzeichen 16EM1003) dargestellt und bewertet. Dieser Bericht inkl. aller dargestellten Ergebnisse stellt gleichzeitig die vorläufige Dissertation von Herrn Dipl.-Ing Thomas Träger dar. Eine weitere Veröffentlichung ist daher nur in Absprache mit dem Autor bzw. des Zuwendungsempfängers möglich.

Der wirtschaftlich-ökologische Zielkonflikt einer verbesserten Verfahrenstiefe, d.h, Gewinnung hochwertiger Materialien, bei geringstmöglichen und vertretbaren Behandlungskosten stellt die Kernaufgabe des Forschungsprojektes dar. Um dieses Spannungsfeld aufzulösen will EcoBatRec:

- eine signifikante Steigerung zurück gewonnener Wertstoffe mit positivem Markterlös
- eine Sicherung der gesetzlichen Mindestquote von > 50% zurückgewonnener Metalle
- eine Senkung der Behandlungskosten
- eine hohe Robustheit des Verfahrens gegenüber Störgrößen (z.B. Ladungszustand) und Störstoffen (Nicht-Batterien, Anbauteile, etc.)
- eine hohe Flexibilität/Nutzbarkeit für alle gängigenn und zukünftige Li-Ion Zelltypen/-Chemien
- bei geringste mögliche Emissionen erreichen

Um der gesetzlich vorgegebenen Verwertung und der geforderten Recyclingeffizienz entsprechen zu können entwickelt das IME Institut in Zusammenarbeit mit dem Industriepartner ACCUREC ein multifunktionales Recyclingverfahren für Li-Ionen Batterien welches. Dabei muss das Recycling auch im Hinblick auf die ökologische und ökonomische Nachhaltigkeit entsprechend erfolgen. Li-Ionen Batterien aus dem Bereich der Elektromobilität, erfordern andere Lösungen bei deren Recycling als die Li-Ionen-Gerätebatterien, da Li-Ion Automobilbatterien aufgrund ihrer Größe, mit ihren hohen Stückgewichten und ihren stark variierenden Bauformen und der damit einhergehenden Gefahrenakkumulation mit deutlich mehr elektronischen Bauteilen ausgestattet sind, sodass deren gesonderte Rückgewinnung sinnvoll erscheint. Dieser zwingende Handlungsbedarf ist Grundlage der Projektidee EcoBatRec. Dabei handelt es sich um ein Forschungsprojekt welches durch das Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit gefördert wird. Hauptziel des Verbundprojektes „EcoBatRec“ ist die Entwicklung und Erprobung von wirtschaftlich tragfähigen Recyclingtechnologien für Lithium-Ionen-Batterien von Elektrofahrzeugen. Dabei wird der gesamte Recyclingprozess betrachtet, von der Charakterisierung der Batterien, über die Demontage, mechanischen Zerkleinerung und Klassierung verschiedener Materialfraktionen, bis hin zur Entwicklung neuer Verfahren zur Lithium-Rückgewinnung. Ziel ist die Entwicklung eines Recyclingverfahrens mit kostengünstigem Processing und einer maximierten Rückgewinnung der werthaltigen Batterieinhaltsstoffe.

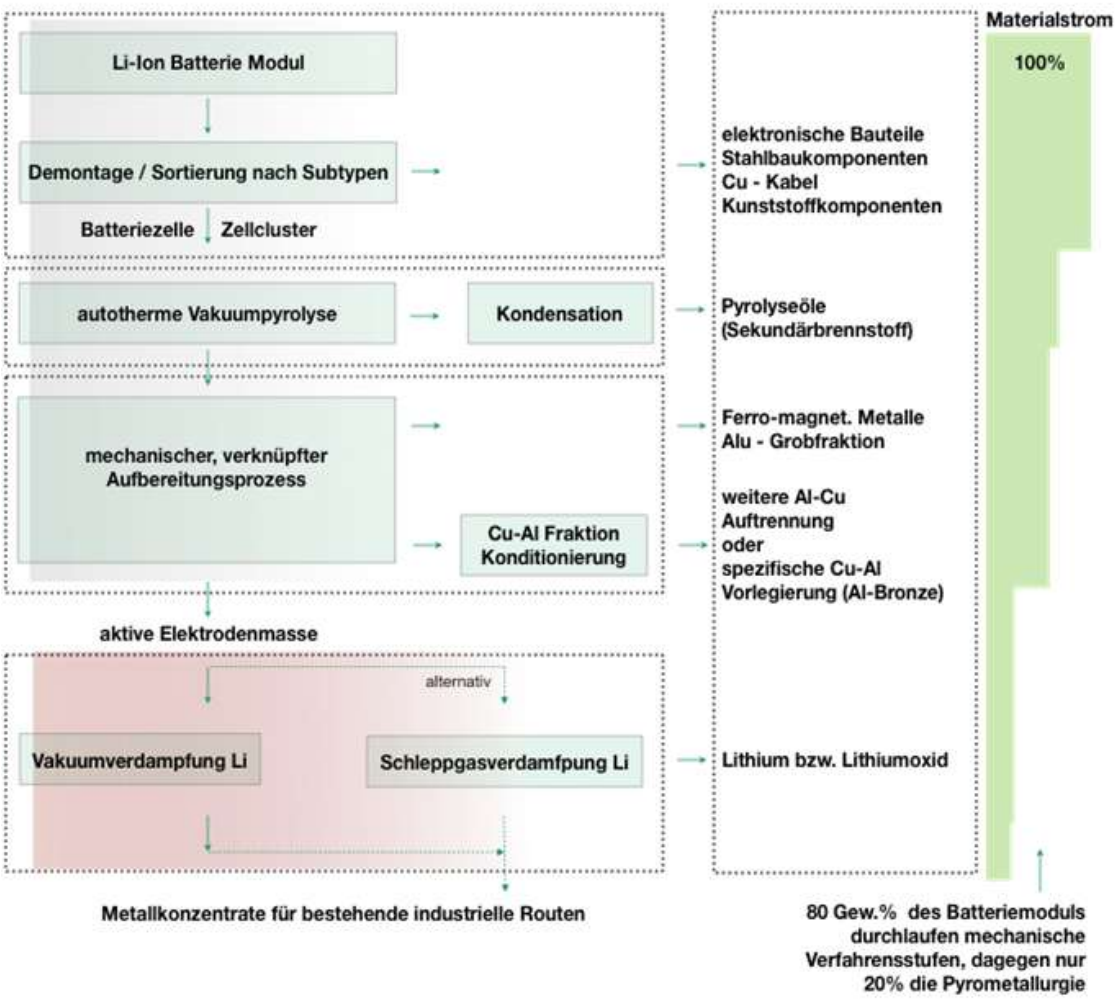

Abbildung 1: Flow Chart des EcoBatRec Projektes

Das IME beschäftigt sich im Rahmen dieses Projektes mit den Arbeitspaketen AP13 und AP14. Die selektive Wiedergewinnung von Lithium soll über zwei metallurgische Destillationsprozesse erfolgen:

- Direkte vakuum-destillative Rückgewinnung von metallischem Lithium (AP 13, Vakuumverdampfung Li)
- Selektive Lithiumoxid Wiedergewinnung über ein Schleppgas (AP 14, Schleppgasverdampfung Li)

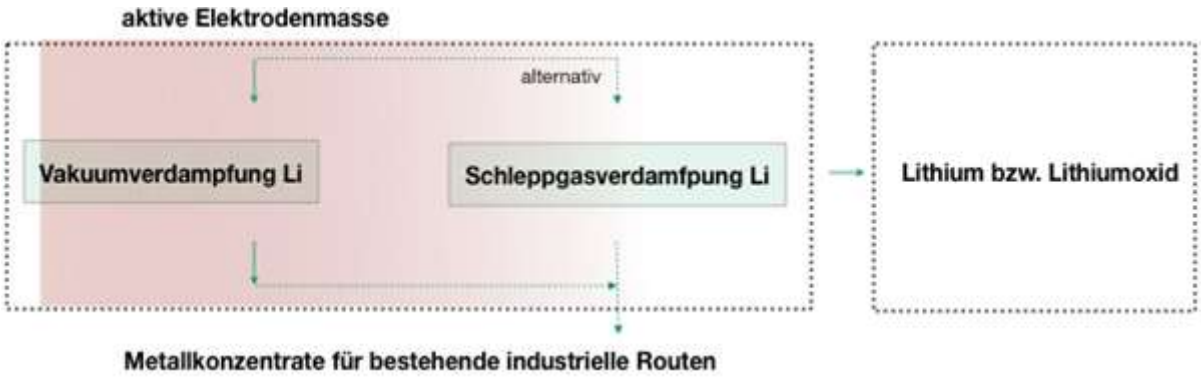

Abbildung 2: Flow Chart der Arbeitspakete AP13 und AP14

2 Charakterisierung des Einsatzmaterials für AP13 und AP14

Bei dem Einsatzmaterial für die Arbeitspakete 13 und 14 handelt es sich um die sog. aktive Masse bestehend aus dem Elektrodenpulver (Anode & Kathode) der thermisch und mechanisch aufbereiteten Lithium-Ionen Batterien mit einem Anteil von ca. 75 Gew.-% Li-Ionen Batterien vom Typ LCO (Lithiumkobaltoxid) und ca. 25 Gew.-% vom Typ NMC (Lithiumnickelmangankobaltoxid). Die aktive Masse ist eine pulverförmige homogene Mischfraktion aus LCO- und NMC-Kathodenmaterial, sowie Anodenmaterial aus Graphit. Es wurde in den vorherigen Arbeitspaketen von der ACCUREC Recycling GmbH aus aufbereiteten Lithium-Ionen-Traktionsbatterien extrahiert, wobei die Prozessschritte eine Pyrolyse bei 400-600°C, sowie eine mechanische Aufbereitung einschlossen. Es beinhaltet allerdings auch Verunreinigungen, maßgeblich Kupfer- und Aluminiumfolie der Stromableiter, die nicht vollständig abgetrennt werden konnten. Insgesamt liegt das Ausgangsmaterial in einer Korngröße < 1 mm vor. Vor der Analyse und dem Einsatz des Ausgangsmaterials wurde dieses umfassend homogenisiert und anschließend bei 100°C für 12 Stunden getrocknet, um konstante Einsatzbedingungen zu erzielen. Zu sehen ist das Ausgangsmaterial in Abbildung 3: Ausgangsmaterial der Firma ACCUREC Recycling GmbH, sowie dessen Grob (> 90µm) und Feinfraktion (< 90µm) in Abbildung 4. Es handelt sich maßgeblich um schwarzes, homogenes Pulver in dem fein verteilt Metallreste in Form von dünnen Folien und Drähten vorliegen. Aufnahmen unter dem Lichtbildmikroskop bestätigen dies und zeigen feine, versinterte Partikel, sowie metallische Verunreinigungen (siehe Abbildung 5). [1]

Abbildung 3: Ausgangsmaterial der Firma ACCUREC Recycling GmbH [1]

Abbildung 4: Fraktioniertes Ausgangsmaterial; links Freinfraktion (<90 µm), rechts Grobfraktion (> 90 µm) [1]

Abbildung 5: Lichtmikroskopbilder des Ausgangsmaterials bei einem Maßstab von 250 µm [1]

Bei einer Fraktionierung des Ausgangsmaterials per Siebturm bei einer Amplitude von 40 Hz über zwei Stunden ergibt sich ein ausgeglichenes Verhältnis zwischen Grob- (> 90µm) und Feinfraktion (< 90µm) von 52,8 Gew.-% zu 47,2 Gew.-%. Die Korngrößenverteilung mit den Korngrößen < 45µm, 45-90µm, 90-250µm und > 250µm ist in Abbildung 6 dargestellt. Unerwünscht wäre außerdem, wenn das feine Pulver beim Ziehen eines Vakuums, sowie bei der Trägergasdestillation, vermehrt in den Abgasstrom gelangt. [1]

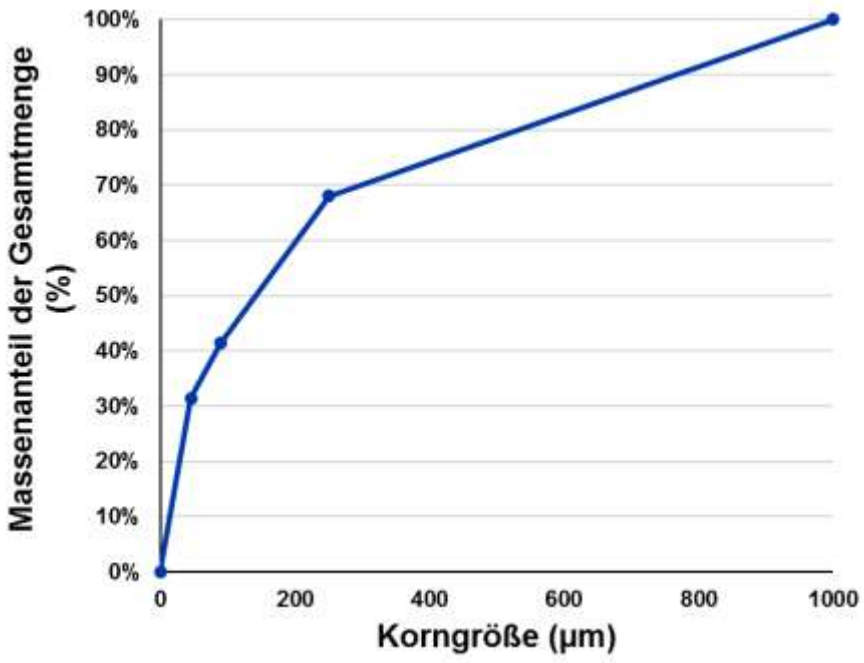

Abbildung 6: Korngrößenverteilung des Ausgangsmaterials [1]

Im Folgenden steht die quantitative und qualitative Analyse des Ausgangsmaterials im Fokus um die Zusammensetzung, wie auch die vorliegenden Lithiumverbindungen, ganzheitlich zu erfassen. Zunächst werden dafür die theoretischen Grundlagen erläutert und anschließend die erzielten Ergebnisse präsentiert und bewertet. [1]

Die Analyse des Ausgangsmaterials per Atomemissionspektroskopie (ICP-OES) wurde an insgesamt 20 Proben durchgeführt um sicherzustellen, dass das Elektrodenmaterial ausreichend homogenisiert wurde und um den Analysefehler der Methode zu ermitteln. Die Ergebnisse der Analyse sind in Tabelle 1 aufgelistet. Analysiert wurden zudem auch einzelne Fraktionen des Ausgangsmaterials (siehe Tabelle 2). Da der Sauerstoffanteil verfahrensbedingt nicht analysiert werden kann wurde dieser anhand von Gleichung 1 näherungsweise berechnet. Dies ist möglich, da keine weiteren Elemente als die hier analysierten im Elektrodenmaterial vermutet werden. Weiterhin beträgt der berechnete Analysefehler weniger als ein Prozent, wodurch analysebedingte Fehler nahezu ausgeschlossen werden können. Die Ergebnisse der Analyse zeigen, dass Kohlenstoff aus dem Anodenmaterial mit knapp 24 Gew.-% den größten Anteil des Ausgangsmaterials darstellt. Der Lithiumgehalt, resultierend aus dem Kathodenmaterial, liegt bei 3,3 Gew.-%. Außerdem lassen sich aus dem Kathodenmaterial, aus den Gehalten an Kobalt mit 22,2 Gew.-%, Nickel mit 4,5 Gew.-% und Mangan mit 5,4 Gew.-% Rückschlüsse über die verwerteten Lithium-Ionen-Traktionsbatterien ziehen. Es handelt sich aufgrund des hohen Kobaltgehaltes überwiegend um LCO-Akkumulatoren und zusätzlich NMC-Akkumulatoren. Als Störstoffe liegen zudem Aluminium und Kupfer aus den Stromableitern, sowie Eisen und Schwefel aus Gehäuse- und Elektrolytrückstand vor. Die Analyseergebnisse der einzelnen Fraktionen zeigen zudem, dass Kohlenstoff überwiegend feinkörnig im Material vorliegt, wohingegen Lithium vermehrt in den Fraktionen > 45µm vorliegt. Ebenso verhält sich auch der Anteil an Sauerstoff bzw. an Sauerstoffverbindungen. Aufgrund der Ergebnisse scheint es allerdings nicht sinnvoll eine Anreichung des Lithiumgehalts durch Fraktionierung durchzuführen. [1]

$$\text{Gew.}-\%\ \text{Sauerstoff} = 100\% - \sum Gew.-\%\ Analysierte\ Elemente \quad (1)$$

Tabelle 1: Zusammensetzung des Ausgangsmaterials in Gew.-%. [1]

Elemente	F	Li	Co	Ni	Mn	Fe	Al	Cu	Summe	O
Ø	23,94	3,34	22,22	4,4	5,40	1,66	5,62	4,83	71,53	28,47

Tabelle 2: Zusammensetzung der Fraktionen < 45µm, 45-90µm, 90-250µm und > 250µm des Ausgangsmaterials in Gew.-% [1]

Fraktion	C	Li	Co	Ni	Mn	Fe	Al	Cu	Summe	O
< 45µm	53,45	2,77	9,88	5,28	8,08	1,37	3,06	1,37	85,34	14,66
45-90µm	23,60	4,06	18,48	5,59	8,11	3,21	6,44	3,33	72,91	27,09
90-250µm	10,95	4,38	27,35	5,72	5,31	2,12	6,96	5,10	67,95	32,05
> 250µm	7,28	4,24	29,13	3,21	3,16	1,83	8,60	15,79	73,29	26,71

Die Analyse des Ausgangsmaterials per Pulverdiffraktometrie (PD) wurde an insgesamt drei Proben durchgeführt, um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse sicherzustellen. Das Ziel der Analysen waren die Bestimmung der enthaltenen Lithiumverbindungen, welche durch Auswertung der Pulverdiffraktogramme über das Programm QualX identifiziert wurden (siehe Abbildung 7). QualX erlaubt hierbei maßgeblich eine qualitative Bestimmung, wobei zusätzliche eine quantitative Schätzung vorgenommen wird. Aufgrund der Komplexität des Elektrodenmaterials und der daraus resultierenden hohen Anzahl an Peaks war es allerdings nicht möglich zuverlässige quantitative Angaben der enthaltenen Verbindungen zu ermitteln. Selbst die qualitative Bestimmung gestaltete sich problematisch und äußerst umfangreich, wodurch nicht alle vermuteten Verbindungen einwandfrei identifiziert werden konnten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 dokumentiert. [1]

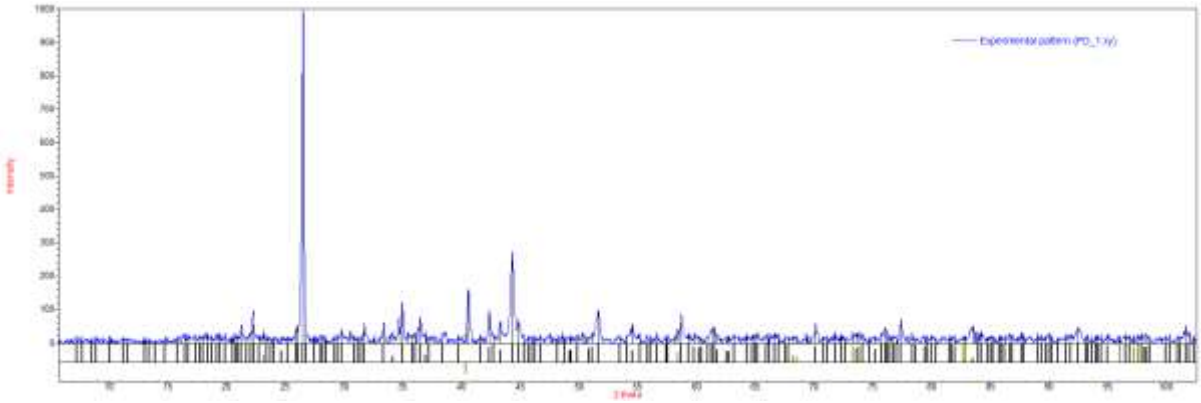

Abbildung 7: Pulverdiffraktogramm des Ausgangsmaterials [163] [1]

Tabelle 3: Pulverdiffraktrometrische Analyse des Ausgangsmaterials [1]

Lithiumverbindungen						
Li	Li_2O	Li_2O2	Li_2CO_3	$LiCoO_2$	$LiMnO_2$	$LiMn_2O_4$
Kobaltverbindungen						
Co	CoO	Co_3O_4				
Nickelverbindungen						
Ni	NiO	NiO_2				
Manganverbindungen						
Mn	MnO	MnO_2	Mn_2O_3	Mn_2O_7		
Weitere Verbindungen						
Cu	Cu_2O	CuO	AlO_3	Al_2O_3	Fe	FeO
FeO_2	Fe_2O_3	Fe_3O_4				

Auffällig ist die Vielfalt an Lithiumverbindungen, bedingt durch die Nutzung der Traktionsbatterien, sowie durch die Pyrolyse unter Sauerstoff bei der Aufbereitung. Durch Letztere haben sich auch weitere Metalloxide, wie Kobalt-, Nickel- und Manganoxid gebildet. Durch die Literaturrecherche nicht zu erklären ist das Fehlen von Lithiumnickeloxid ($LiNiO_2$), welches nicht einwandfrei identifiziert werden konnte, obwohl es definitiv als Kathodenmaterial verwendet wurde. Im Gegensatz dazu wurde die Bildung von Lithiumcarbonat (Li_2CO_3) durch die Reaktion von NMC-Kathodenmaterial mit Kohlenstoff und Sauerstoff bereits in der Literatur beschrieben. Von Interesse ist hierbei vor allem die Wasserlöslichkeit, welche keine weitere der identifizierten Verbindungen vorweisen kann. Hierdurch wäre eine alternative Extraktionsmethode für Lithium gegeben. Allerdings beträgt der als Lithiumcarbonat vorliegende Lithiumanteil schätzungsweise nur 15% und müsste daher für eine effiziente und wirtschaftliche Lithiumrückgewinnung gesteigert werden. [1]

3 Thermochemische Betrachtung

Nach wissenschaftlichem und technischem Stand, wird an die folgenden Sachverhalte an angeknüpft. Die Verdampfung eines Stoffes wird durch die kinetische Energie seiner Moleküle und Atome beschrieben. Die kinetische Energie eines jeden Moleküls ändert sich fortwährend wegen der ständigen Kollisionen mit anderen Molekülen. Statistisch haben daher zu jedem Zeitpunkt einige Moleküle ein höheres und andere ein niedrigeres Energieniveau. Moleküle deren kinetische Energie hoch genug ist, um die Anziehungskräfte der umgebenden Moleküle zu überwinden und sich nah genug an der Oberfläche befinden, können so aus der Flüssigkeit in die Gasphase entweichen. Dieser Verlust von energiereichen Molekülen senkt somit auch die mittlere kinetische Energie der verbleibenden Moleküle in der Flüssigkeit und deren Temperatur sinkt. Diese Verdampfungsrate ist abhängig von der Zusammensetzung der Flüssigkeit, der Oberfläche, der Temperatur und des Dampfdrucks. Der Dampfdruck beschreibt dabei einen Temperatur- und Druckabhängigen Gleichgewichtszustand. Moleküle die von der Flüssigkeit in die Gasphase übergegangen sind verbleiben in deren Nähe und können durch ungeordnete Bewegungen in die Flüssigkeit zurückkehren. Die Häufigkeit dieses Vorgangs wird maßgeblich durch die Konzentration der Moleküle in der Gasphase bestimmt und es kann sich ein Zustand einstellen, bei dem die Verdampfungs- und Kondensationsgeschwindigkeiten gleich groß sind. Hier bleiben die Konzentration der Moleküle in der Dampfphase und die Flüssigkeitsmenge konstant. Es stellt sich ein Gleichgewichtszustand ein. Der Druck den der Dampf zu diesem Zeitpunkt, bei gegebener Temperatur, ausübt wird Dampfdruck genannt. Er steigt mit zunehmender Temperatur und ist ein Maß für die intermolekularen Anziehungskräfte innerhalb der Flüssigkeit. Die für die Verdampfung eines Mols Flüssigkeit benötigte Verdampfungswärme Λ_m kann mittels der Clausius-Clapeyron-Gleichung 2 berechnet werden: [1] [100], [103], [117], [118]

$$\Lambda_m = T\frac{dp_D}{dT}(V_D - V_F) \tag{2}$$

wobei:

Λ_m: benötigte Verdampfungswärme

p_D: Dampfdruck

T: Temperatur

V_D: Molvolumina des Dampes

V_F: Molvolumina der Flüssigkeit

Werden die Molvolumina des Dampfes und der Flüssigkeit vernachlässigt und stattdessen die Zustandsgleichung idealer Gase verwendet, ist das Ergebnis nach Integration mit den Ausgangswerten des Dampdrucks $p_0 = p_D\ (T_0)$ die folgende Gleichung für die Dampfdruckkurve: [1] [118], [119]

$$p_D = p_0 exp\left[-\frac{\Lambda_m}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right] \tag{3}$$

wobei: R: ideale Gaskonstante

Ein weiterer Ansatz zur Bestimmung des Dampfdruckes ist die Antoine-Gleichung: [104], [105]

$$\log p = A - \frac{B}{T+C} \tag{4}$$

wobei:

A, B, C: Empirische, stoffabhängige Konstanten

Gleichung 4 ermöglicht es Dampfdruckkurven in bestimmten Temperaturintervallen korrekt zu beschreiben. Die zugehörige Gleichung für reines Lithium im Temperaturbereich von 300 bis 1600 K wird in Abbildung 8 dargestellt und lautet wie folgt: [1] [120], [121]

$$\log p = 4{,}98831 - \frac{7918{,}984}{T-9{,}52} \tag{5}$$

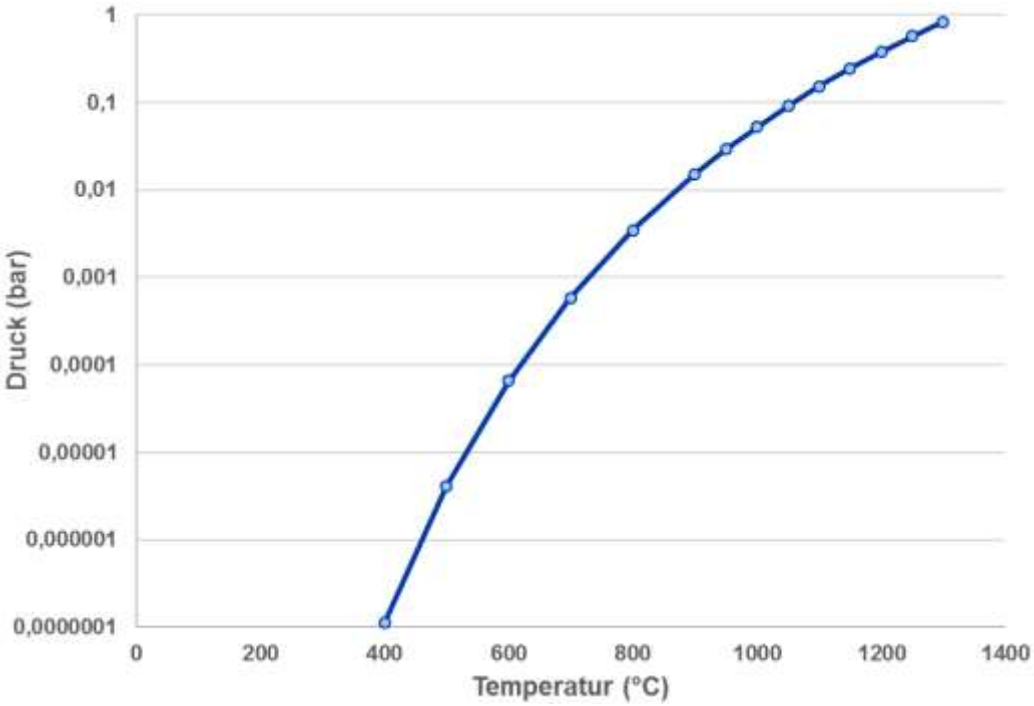

Abbildung 8: Dampfdruckkurve von Lithium; nach [121]

Dies gilt allerdings nur unter Ausschluss von Sauerstoff. Experimentelle Beobachtungen haben ergeben, dass sich selbst geringe Sauerstoffgehalte in der Atmosphäre stark negativ auf die Verdampfung von Lithium auswirken. Das aufgeschmolzene Lithium reagiert an der Oberfläche der Schmelze durch den Kontakt mit Sauerstoff zu Lithiumoxid und es bildet sich eine dünne Oxidschickt an der Oberfläche der Schmelze, welche eine weitere Verdampfung behindert. Dargestellt wird dies in Abbildung 9 und Abbildung 10. Berechnungen des Programmes Fact-Sage ermöglichten es Phasendiagramme von Lithium in Abhängigkeit der Temperatur und des Drucks, sowie in Abhängigkeit der Temperatur und des Sauerstoffgehalts zu erstellen. In Mehrkomponentensystemen ist der tatsächliche Dampfdruck eines Stoffes

als Produkt seiner Aktivität und dem Dampfdruck des gewählten Standardzustandes definiert. Hier gelten Gleichungen 22 und 23. Da für die meisten Mehrkomponentensysteme die Aktivitätskoeffizienten nur mit großen Aufwand bestimmt werden können gilt als grobe Näherung Gleichung :. [1] [14], [117], [122], [123], [124]

$$p_i = a_i p_i^0 \tag{6}$$

$$a_i = \gamma_i X_i \tag{7}$$

$$p_i = X_i p_i^0 \tag{8}$$

wobei:

p_i: Partialdruck der Komponente i

a_i: Aktivität der Komponente i

p_i^0: Dampfdruck der reinen Komponente i

γ_i: Aktivitätskoeffizient der Komponente i

X_i: Molanteil der Komponente i

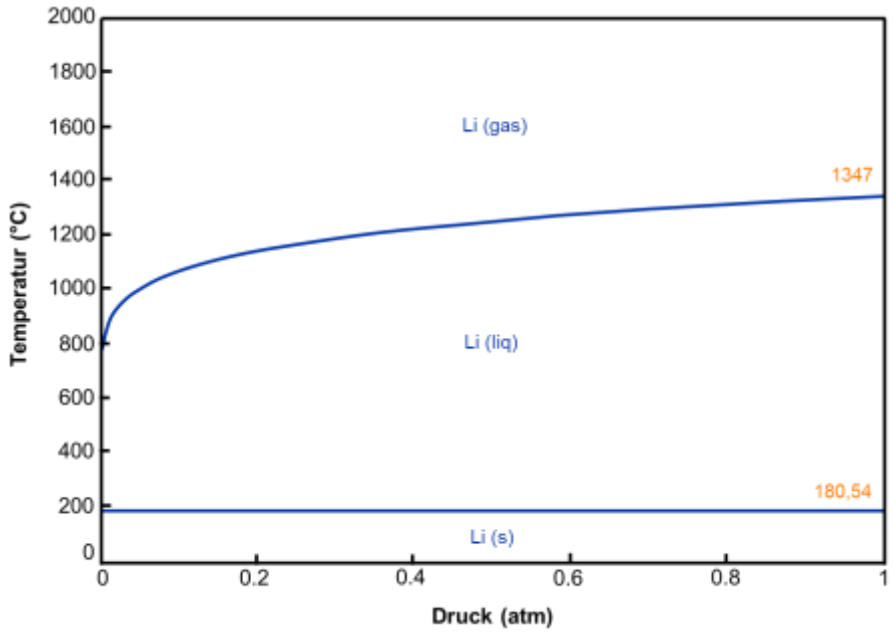

Abbildung 9: Fact-Sage Berechnung des Elements Lithium unter den Variablen Temperatur und Druck; nach [1] [12], [13], [14]

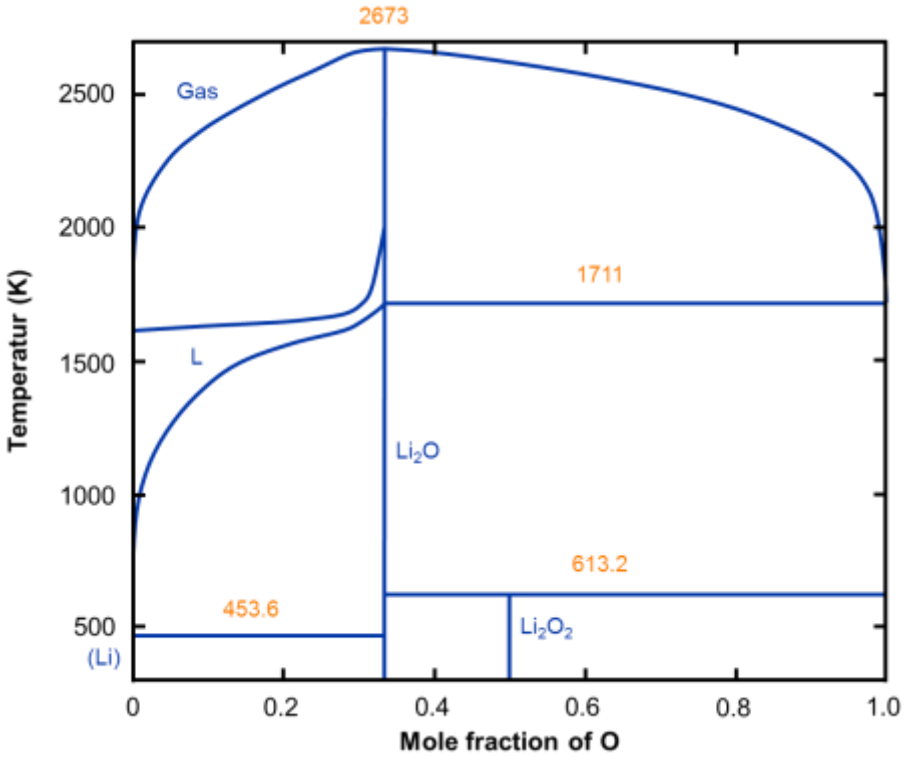

Abbildung 10: Fact-Sage Berechnung des Elements Lithium unter den Variablen Temperatur und Sauerstoffgehalt; nach [1] [13], [14], [125]

3.1 Thermisches Verhalten ausgewählter Kathodenmaterialien

Das thermische Verhalten der zu im Fokus stehenden Kathodenmaterialien ist besonders im Hinblick auf deren Hochtemperatureigenschaften bislang nur rudimentär erforscht worden. Die veröffentlichen Forschungsergebnisse konzentrieren sich auf den Anwendungsfall, das heißt die chemisch-physikalische Stabilität der Zellen unter Normal- bis Extrembedingungen. Thermische Analysedaten liegen demnach überwiegend bis zu einer Temperatur von 450°C vor, ab der ein thermal runaway der Zellen eintritt. Erschwerend kommt hinzu, dass unterschiedliche Herstellungsverfahren, Qualitätsunterschiede und Reaktionen während der Nutzung der Zellen Einfluss auf die Materialeigenschaften nehmen. Eine Simulation der thermodynamischen Eigenschaften über das Programm Fact-Sage konnte zudem nicht vorgenommen werden, da bisher keine geeigneten Datenbanken vorliegen. [1] [132]

Als Beispiel für die Auswirkung der unterschiedlichen Herstellungs- und Syntheseverfahren auf das thermische Verhalten soll hier das Kathodenaktivmaterial LCO dienen. $LiCoO_2$ kann in Form von drei unterschiedlichen Schichtstrukturen eingesetzt werden, genannt O2, O3 und O4. Der Buchstabe O steht hier für die oktaedrische Struktur und die Nummern beziehen sich auf die Anzahl der sich abwechselnden Schichten innerhalb der hexagonalen Phase (siehe Abbildung 11). Jede dieser Strukturen ist dabei auf CoO_6 Oktaedern aufgebaut. Abhängig vom Herstellungsprozess verändern sich somit die thermischen, thermodynamischen und elektrochemischen Eigenschaften des Aktivmaterials. Die stabilste Form stellt dabei die O3 Struktur da, welche vermutlich auch die größte industrielle Verbreitung aufweist. Zusätzlich wird die vorliegende Struktur vom Anteil des interkalierten Lithiums und der Temperatur beeinflusst. Dargestellt ist dies in der Fact-Sage-

Berechnung unter Abbildung 12. Auch ein Coating, oder eine Dotierung kann sich auf das pyrometallurgische Verhalten der Materialien auswirken. Obwohl LCO das meisterforschte Aktivmaterial ist sind bisher kaum Untersuchungen über die Eigenschaften der verschiedenen Strukturen erfolgt bzw. veröffentlicht worden. Dies demonstriert die Schwierigkeit allgemeingültige Aussagen über das thermische Verhalten von LCO und weiteren Aktivmaterialen treffen zu können und gibt eine Erklärung für die zum Teil erheblich voneinander abweichenden Literaturangaben. Weitere Daten sind beispielsweise für LNO (siehe Abbildung 13) veröffentlich worden. Die Relevanz des strukturellen Aufbaus gilt wegen der benötigten Interkalationsstruktur für alle bekannten Kathodenaktivmaterialien. [1] [14]

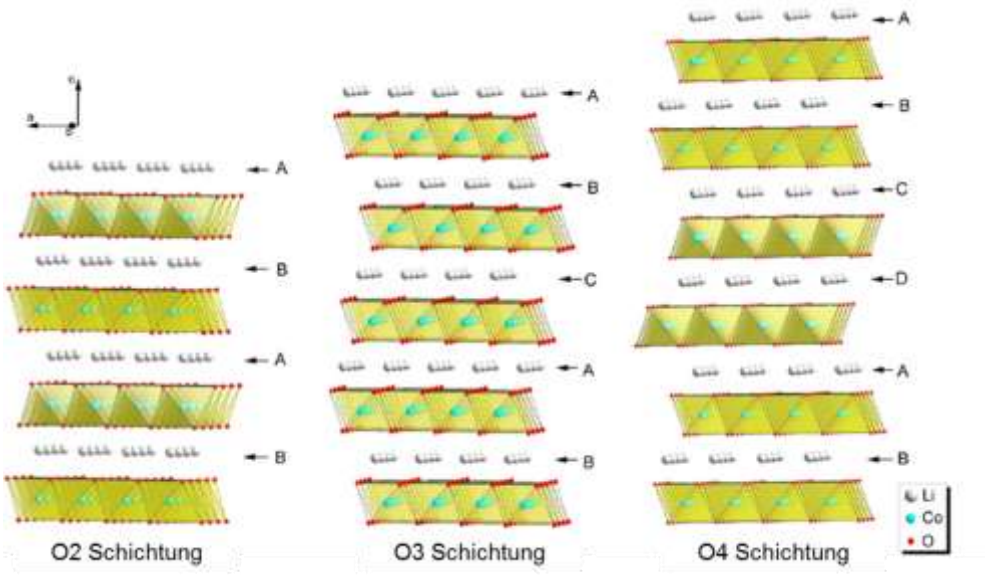

Abbildung 11: Drei möglichen Kirstallstrukturen von $LiCoO_2$; nach [14]

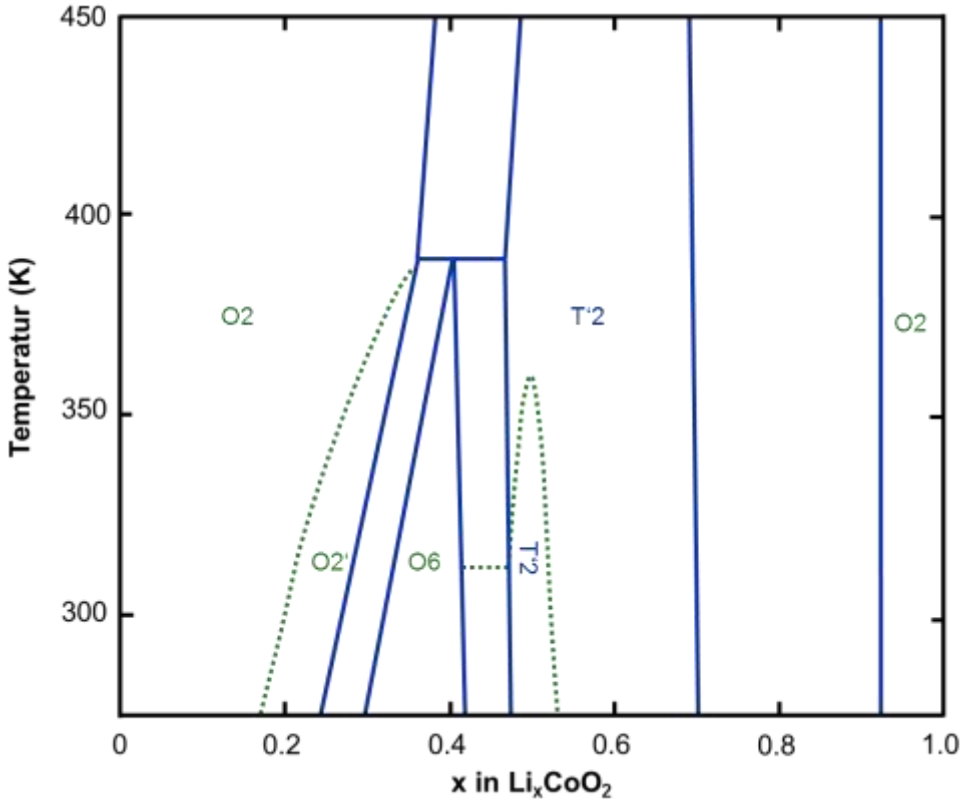

Abbildung 12: Phasendiagramm des pseudobinären O2-Systems $LiCoO_2$-CoO_2; nach [14]

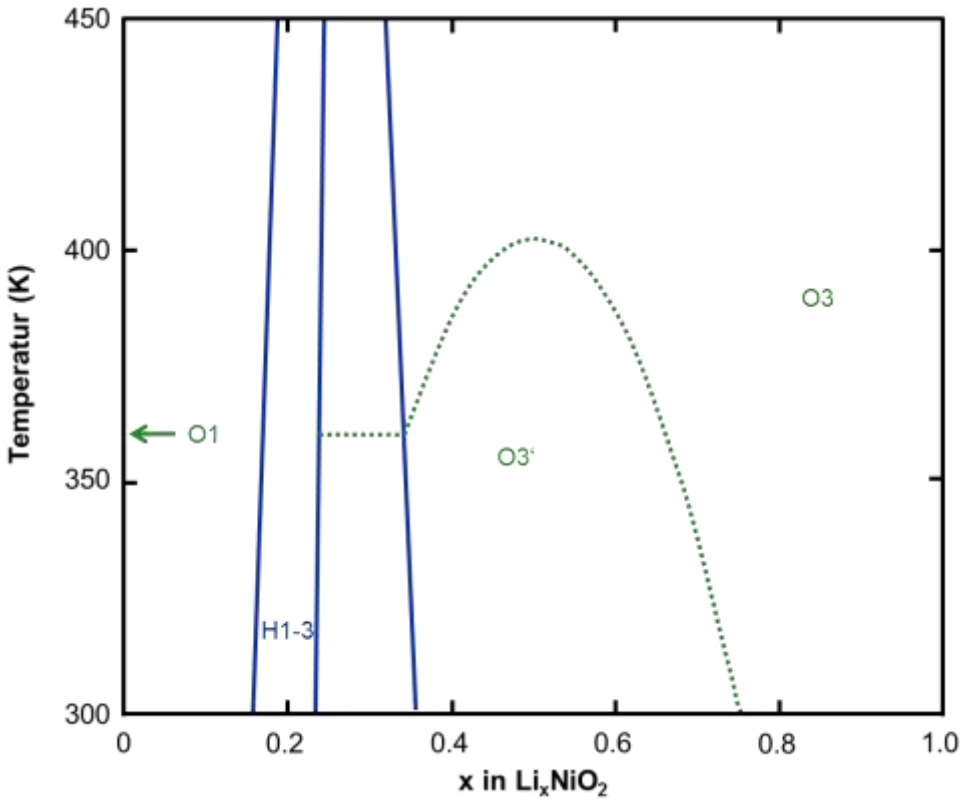

Abbildung 13: Phasendiagramm des pseudobinären O3-Systems $LiNiO_2$-NiO_2; nach [14]

3.1.1 LCO – $LiCoO_2$

Lithiumkobaltoxid ist das historisch am häufigsten eingesetzte Kathodenmaterial in Lithium-Ionen-Traktionsbatterien und wurde dementsprechend umfassend analysiert. Im Fokus dieser Analysen standen aber, wie bei den anderen Aktivmaterialien, hauptsächlich chemische, physikalische und thermische Analysen bis zu einer Temperatur von 450°C, der maximalen Anwendungstemperatur von Batterien während eines thermal runaways. [1]

Thermogravimetrische Analysen an teilweise geladenem LCO unter einer Helium-Schutzgasatmosphäre bei Temperaturen bis 450°C zeigten eine erste thermische Zersetzungsreaktion in Form eines Gewichtsverlustes bei 220°C (siehe Abbildung 14) [133]. Sauerstoff wird nach Gleichung 26 freigesetzt und reagiert zu weiteren flüchtigen Gasen, wie H_2O und CO_2. Letzteres bildet sich überwiegend durch die Verbrennung von Kohlenstoff aus der Graphit-Anode. Ein geringerer Teil des CO_2- und das H_2O-Gases entstehen durch Oxidationsreaktionen mit dem Elektrolyten. Eine Übersicht der Verflüchtigungsprodukte gibt Abbildung 15. [1] [133], [134], [135], [136], [137], [138]

$$Li_xCoO_2 \rightarrow xLiCoO_2 + \frac{1}{6}Co_3O_4 + \frac{1}{6}O_2 \tag{9}$$

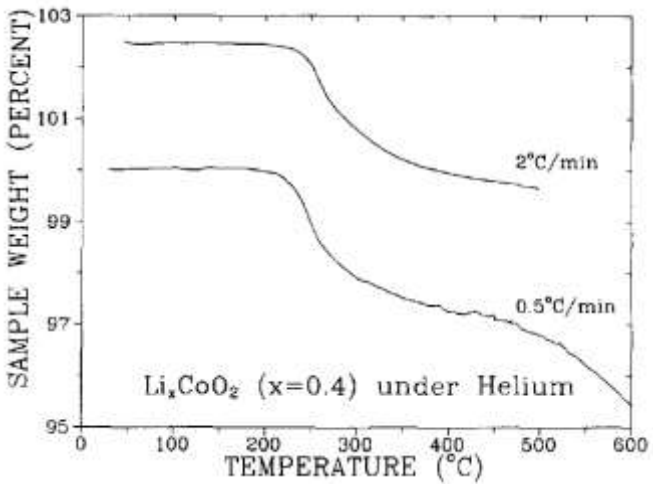

Abbildung 14: TGA Untersuchung von $Li_{0,4}CoO_2$ unter einer Helium-Schutzgasatmosphäre mit den Heizraten 2°C min^{-1} und 0,5°C min^{-1} [133]

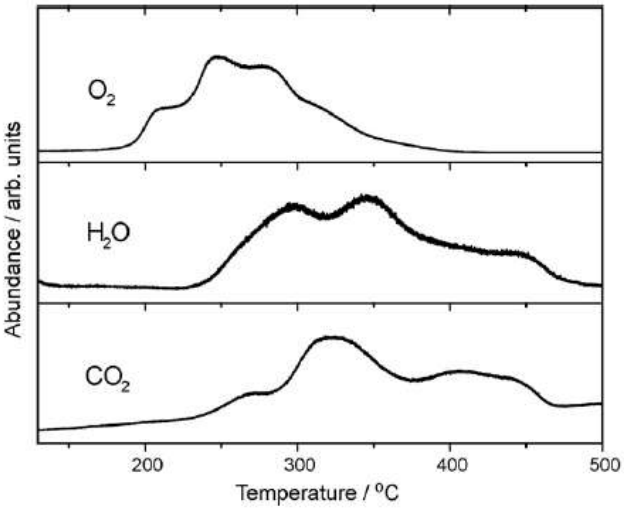

Abbildung 15: TPD-MS Untersuchung von $LiCoO_2$ Kathodenmaterial (94 Gew.-%) in Verbindung mit Elektrolyt (4 Gew.-%) [134]

Die thermische Zersetzung der LCO-Verbindung ist zudem abhängig von der verbliebenen chemischen Energie des Kathodenmaterials, das heißt vom Anteil des interkalierten Lithiums. Umso geringer der Lithiumgehalt ist, umso früher erfolgt eine Abspaltung des Sauerstoffs, wie in Abbildung 16 ersichtlich. Ab einem Lithiumgehalt des Li_xCoO_2 mit x<0,5 stagniert dieser Effekt allerdings [139]. Eine Pyrolyse des Recyclingmaterials bewirkt dagegen nach Gleichung 26, bzw. Gleichung 27 und 28 die Ausbildung von stabilen $LiCoO_2$ und Co_3O_4. [1] [133], [139], [140], [141], [142], [143], [144], [145]

$$Li_xCoO_2(layered) \xRightarrow{220°C} (1-x)LiCoO_4(spinel) + (2x-1)LiCoO_2(layered) \quad (10)$$

$$Li_xCoO_4(spinel) \xRightarrow{330°C} \frac{1-x}{3}Co_3O_4 + xLiCoO_2(layered) + \frac{1-x}{3}O_2 \quad (11)$$

wobei:

$layered$: Schichtstruktur

$spinel$: Spinellstruktur

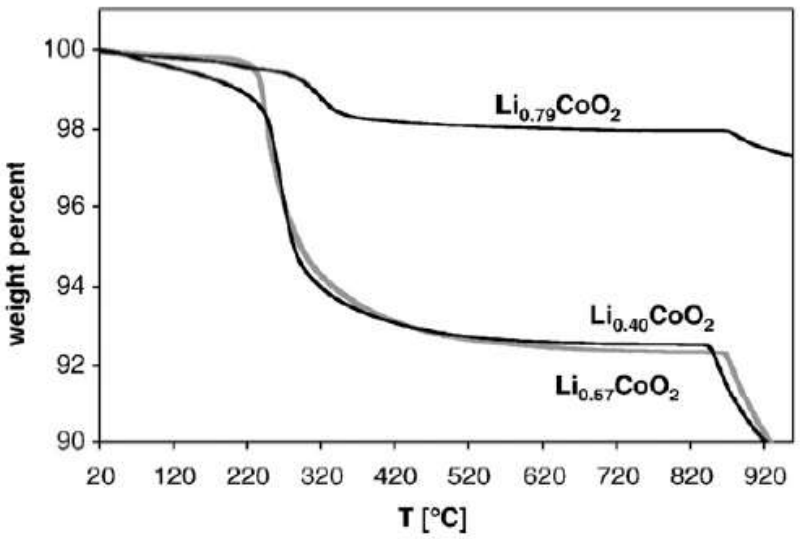

Abbildung 16: Massenverlust von Li_xCoO_2 bei einer Heizrate von 5°C min^{-1} unter Luftatmosphäre [139]

Unter höheren Sauerstoffkonzentrationen in der Atmosphäre ist $LiCoO_2$ stabiler. Dies zeigt eine DTA-Untersuchung in Sauerstoff-, Luft- und Stickstoffatmosphäre durchgeführt bei 800 bis 920°C (siehe Abbildung 17) [146]. Zudem wird ein endothermes Verhalten der vorliegenden Reaktionen aufgezeigt. Vermutet wird eine Phasenumwandlung von einer Spinellstruktur (LT-$LiCoO_2$) in eine Salzstruktur (HT-$LiCoO_2$). Diese Strukturen sind allerdings mit gängigen Analysemethoden nur schwer voneinander zu unterscheiden. Festzuhalten ist aber, dass die thermische Zersetzung, und damit die Freisetzung von Lithium, demnach unter Sauerstoffausschluss, bestenfalls unter einer Inertgasatmosphäre, begünstigt wird. [1] [146]

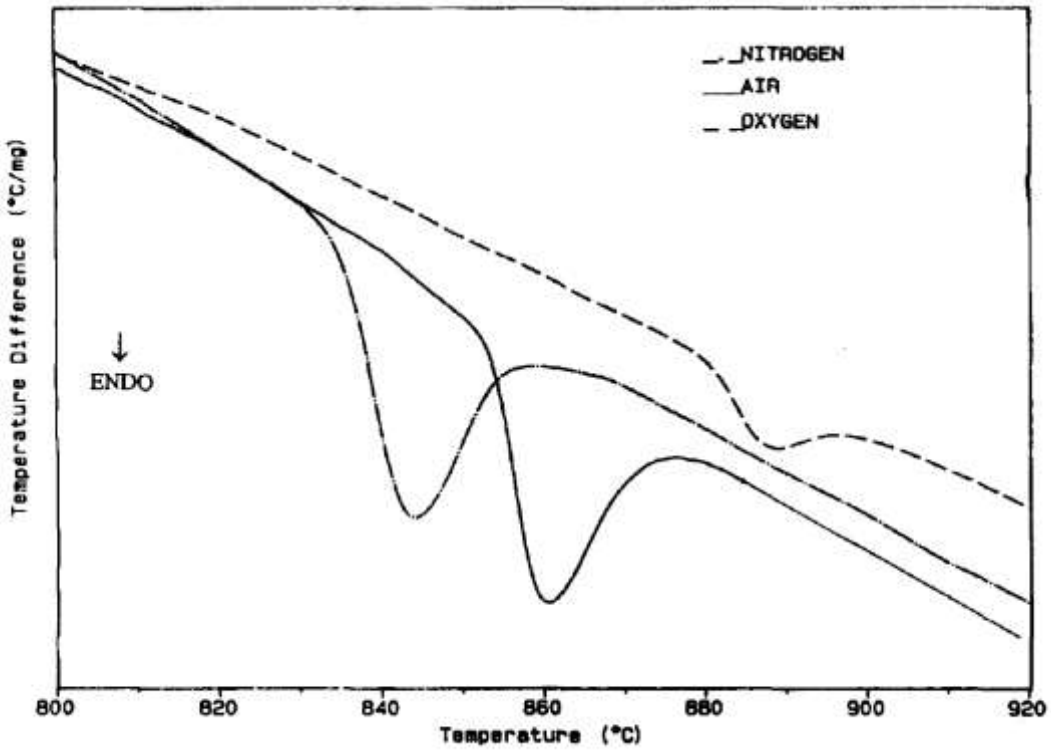

Abbildung 17: DTA-Kurven von $LiCoO_2$ bei einer Heizrate von 10°C min^{-1} in Sauerstoff-, Luft- und Stickstoffatmosphäre [146]

Veröffentlichungen von *Antolini* et al. behandeln das Hochtemperaturverhalten von HT-LCO und LT-LCO bei Temperaturen von 850 bis 1300°C [141], [147], [148], [149]. Ausgangspunkt der Untersuchungen ist reines, bei 650°C für 5 Stunden unter Luft synthetisiertes $LiCoO_2$ [141]. Für die Versuche wurden geringe, nicht näher spezifizierte Mengen an LCO zunächst von Raumtemperatur mit 3°C min^{-1} auf die Zieltemperatur aufgeheizt, dort für fünf Stunden gehalten und abschließend wiederrum bei 3°C min^{-1} abgekühlt [141]. Es erfolgten TGA-Messungen, sowie XRD-Analysen des Produktes. Diese zeigen auf, dass reines LCO bis zu einer Temperatur von 850°C nicht reagiert. Erst ab Temperaturen von T > 850°C tritt ein Gewichtsverlust durch Verflüchtigung ein, der mit steigender Temperatur zunimmt [141]. Zurückzuführen ist dies auf die Evaporation von Li_2O und O_2, welche durch die Bildung von nichtstöchiometrischem, kubischem $Li_yCo_{2-y}O_2$ (y<1) nach Gleichung 29 und 30 ermöglicht wird. [1], [141], [149]

$$LiCoO_2 \xRightarrow{T>850°C} \frac{1}{2-y} Li_y Co_{2-y} O_2 + \theta Li_2O + \frac{\theta}{2} O_2 \tag{12}$$

$$\theta = \frac{1-y}{2-y} \tag{13}$$

Der Gewichtsverlust beträgt bei 1000°C insgesamt 9,5%, sowie bei 1300°C 19,9%, wobei eine Abflachung der Verflüchtigungskurve des Lithiums ab einer Temperatur von 1050°C zu beobachten ist (siehe Abbildung 18) [141]. Die Verflüchtigungsrate des Lithiums beträgt dabei 85% bei einer Temperatur von 1300°C [141]. Ein weiterer zu beobachtender Effekt ist die Verflüchtigung von Li_2O bis zu einer Temperatur von 1050°C und einem Lithiumanteil von y > 0,63 im kubischem $Li_yCO_{2-y}O_2$ [141]. Daran schließt sich eine Verflüchtigung von Li_2O_2 unter Bildung von schichtartigem $Li_xCo_{1-x}O_2$ ab y < 0,63 an [141]. Oberhalb von 1050°C und bei einem Lithiumanteil

y > 0,63 kommt es zur Oxidation von Li_2O zu Li_2O_2 [141]. Zusätzlich bildet sich ab einer Temperatur von 950°C eine Co_3O_4-Phase aus (siehe Abbildung 19) [1], [141]. [141], [147], [148], [149]

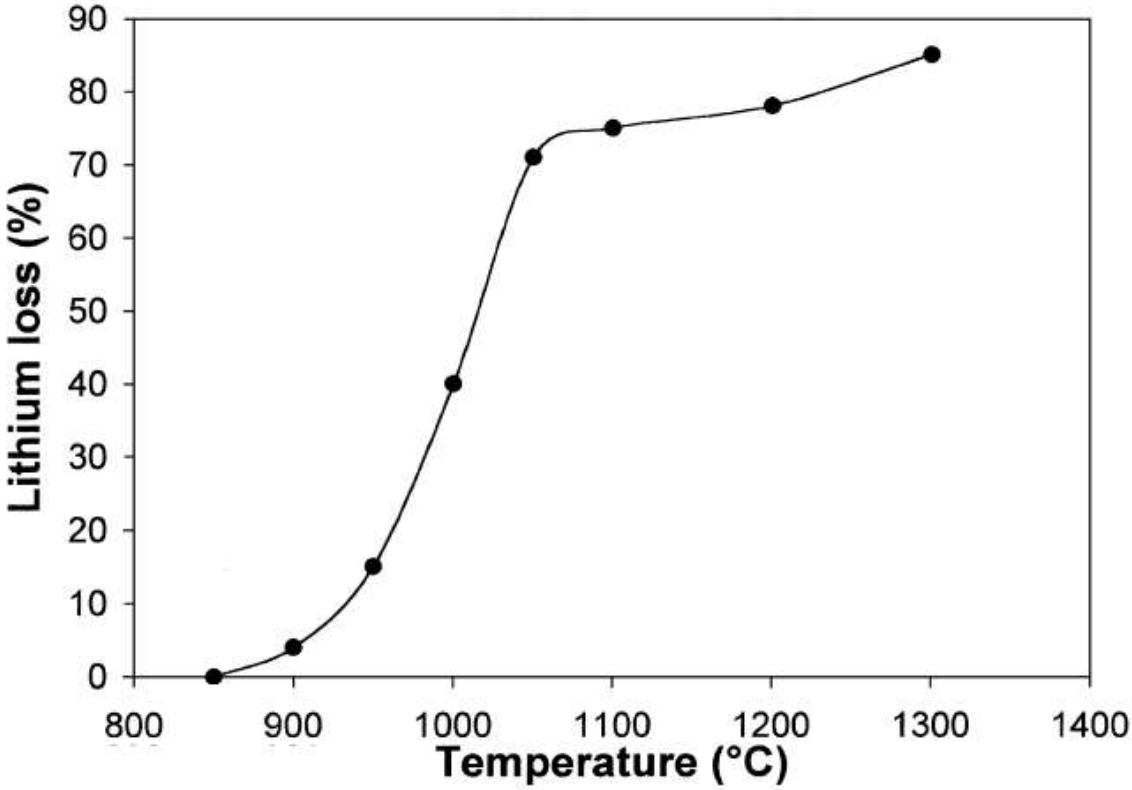

Abbildung 18: Verflüchtigtes Lithium nach 5 Stunden Haltezeit bei der angegebenen Zieltemperatur unter Luftatmosphäre [141]

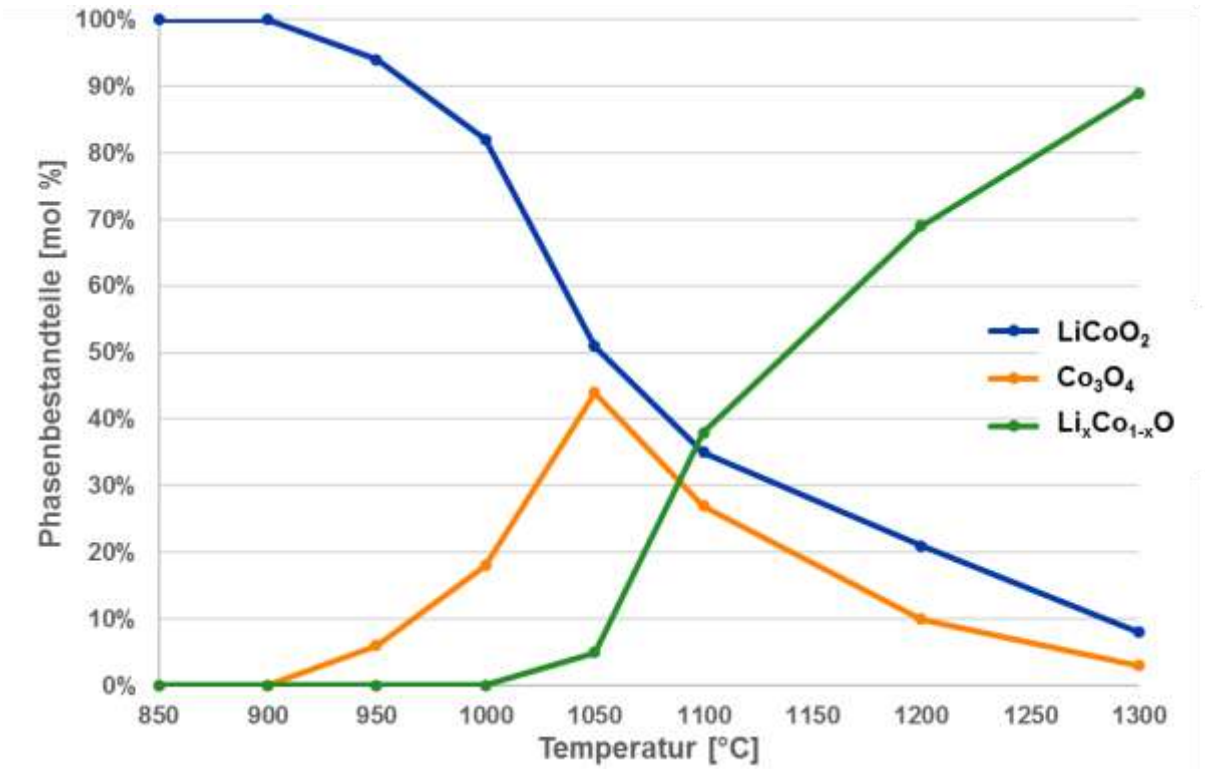

Abbildung 19: XRD-Analysen der Phasenbestandteile von $LiCoO_2$ nach 5 Stunden Haltezeit bei der angegebenen Zieltemperatur unter Luftatmosphäre; nach [141]

Die Verflüchtigung des Lithiums ist außerdem durch eine Reduktion von reinem LCO mit Kohlenstoff möglich. Versuche unter Vakuum bei 10 Pa und einer Haltezeit von drei Stunden zeigen, dass LCO bei Temperaturen ab 500°C, laut Gleichung 31, reduziert wird und sich Lithiumcarbonat und Lithiumoxid bildet [150]. Bei Temperaturen T > 800°C zersetzt sich LCO vollständig und es kommt zur Bildung von metallischem Kobalt [1], [150]. [150]

$$4LiCoO_2 + C = 4CoO + Li_2CO_3 + Li_2O \tag{14}$$

$$CoO + C = Co + CO \tag{15}$$

3.1.2 NMC – $Li(Ni_xMn_yCo_z)O_2$

Das Kathodenmaterial NMC ist eine Weiterentwicklung von LCO, wobei die thermische Stabilität der Verbindung maßgeblich durch das Verhältnis von Nickel, Mangan und Kobalt bestimmt wird. Kobalt und Mangan wirken sich hierbei stabilisierend aus, wohingegen Nickel destabilisierend wirkt. Insgesamt ist NMC thermisch stabiler als LCO, reagiert aber bereits bei Raumtemperatur an Luft unter Bildung von Lithiumcarbonat. [1], [143], [151], [152]

$$LiNi_{0,4}Mn_{0,4}Co_{0,2}O_2 + xCO_2 \rightarrow 2Li_{1-2x}Ni_{0,4}Mn_{0,4}Co_{0,2}O_{2-x} + xLi_2CO_3 \tag{16}$$

Eine thermische Behandlung führt wie bereits bei LCO zu Phasenumwandlungen in Form von Umkristallisationsreaktionen. XRD-Analysen von $Li(Ni_{0,4}Mn_{0,3}Co_{0,3})O_2$ unter Helium zeigen eine erste Phasenumwandlung der Schichtstruktur zu einer Schicht-Spinell-Form bei 245-325°C [152]. Nickel besetzt hier die tetraedischen Stellen in der

Kristallstruktur. Es folgt ab 325°C bis 425°C eine Umwandlung zu einer Spinell-Kubischen-Form, wobei die Tetraederstellen hauptsächlich von Lithium besetzt werden [152]. Ab 450°C bildet sich anschließend eine reine Metalloxid Spinell-Struktur aus und das Lithium wird aus der Gesamtstruktur verdrängt [152]. Bei Temperaturen T > 600°C wird abschließend Nickel und Sauerstoff ausgelagert, was zu der Bildung einer Salzstruktur führt, welche thermisch sehr stabil ist [152]. Dargestellt ist dies in Abbildung 20 und Abbildung 21. [1], [151], [152]

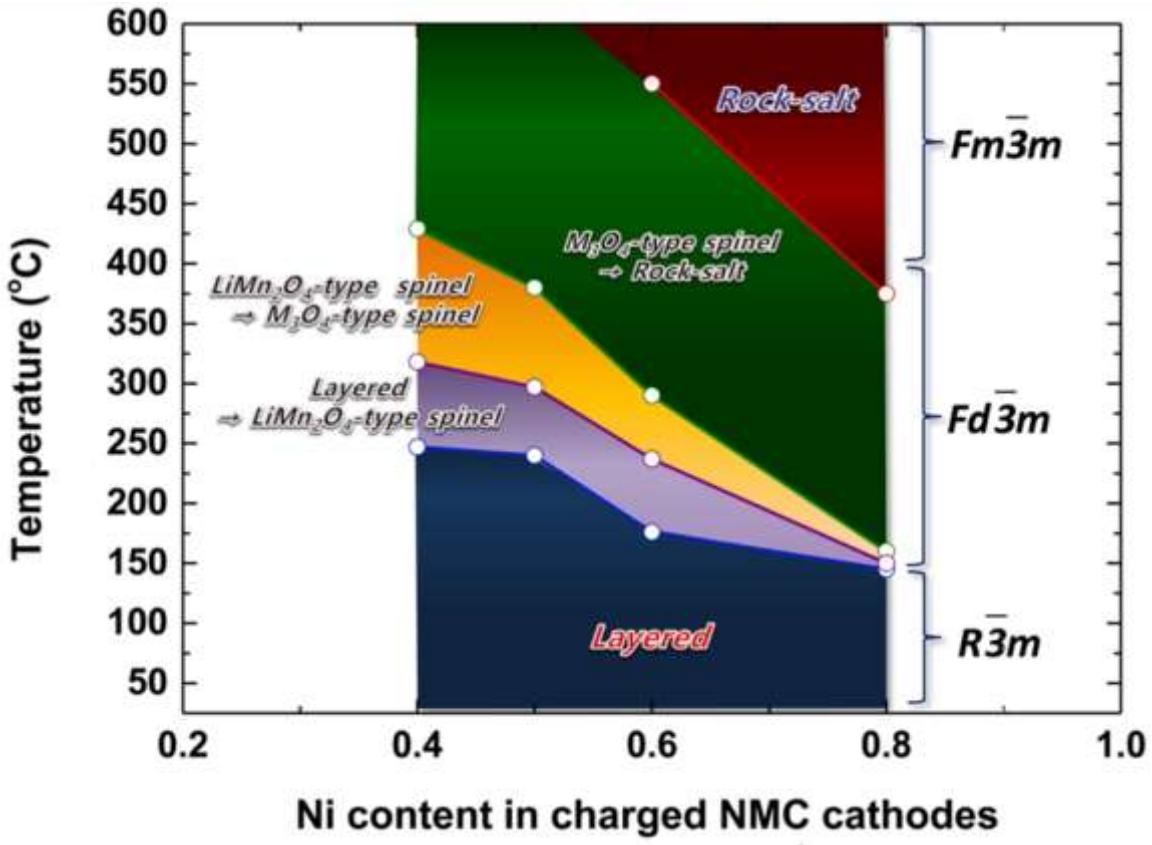

Abbildung 20: Phasenumwandlungen von NMC in Abhängigkeit vom Nickelgehalt und der Temperatur [152]

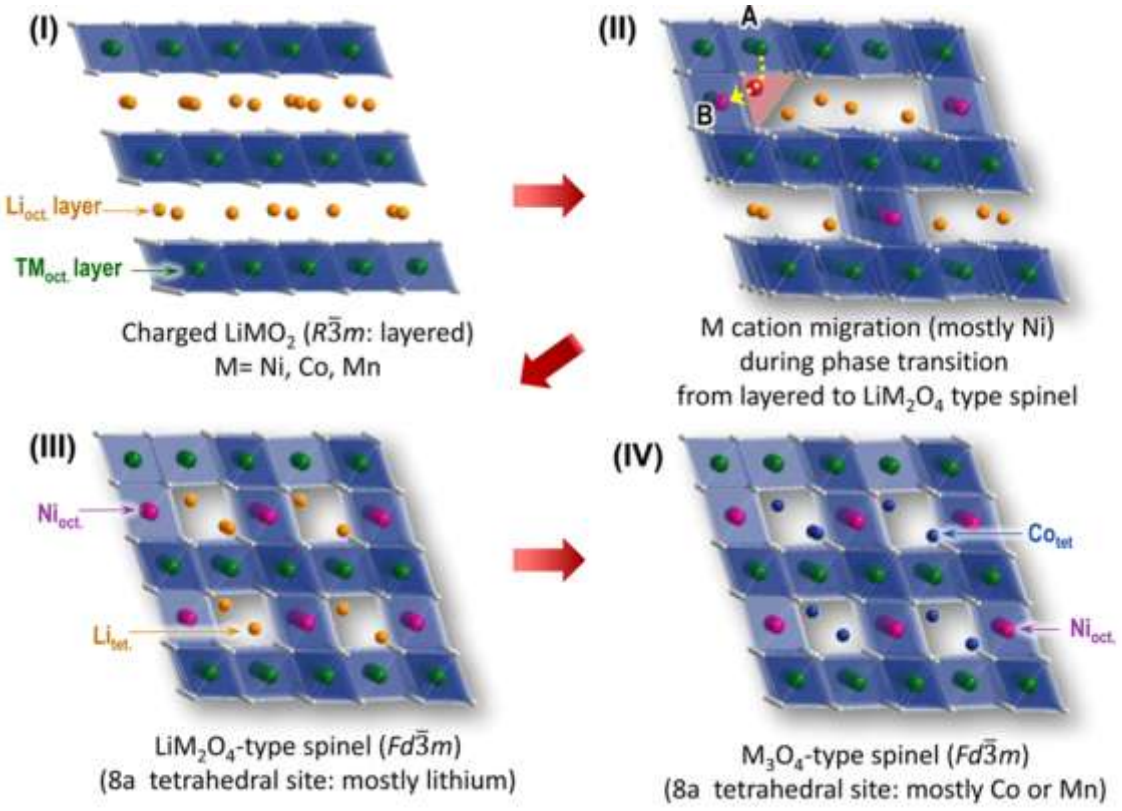

Abbildung 21: Schematische Darstellung der Phasenumwandlungen von NMC bei einer thermischen Behandlung [152]

TGA-Untersuchungen von $Li_{0,55}(Ni_{0,33}Mn_{0,33}Co_{0,33})O_2$ unter Luft bestätigen die vorliegenden Phasenumwandlungen und weisen einen dreistufigen Gewichtsverlust von insgesamt 1% bei 325°C, 6% bei 600°C und 8% bei 900°C auf, zu sehen in Abbildung 22 [153]. Dieser dreistufige Gewichtsverlust bestätigt sich auch bei TGA- und DTG-Analysen ganzer Zellen unter Argon mit NMC der Zusammensetzung $Li(Ni_{0,8}Mn_{0,1}Co_{0,1})O_2$ [154]. Der Gewichtsverlust liegt hier mit 15% bei 600°C deutlich höher und resultiert aus der Verbrennung des Elektrolyten und der Verflüchtigung von Sauerstoff (siehe Abbildung 23) [154]. In beiden Fällen kann allerdings keine Verflüchtigung von Lithium beobachtet werden. [1], [153], [154]

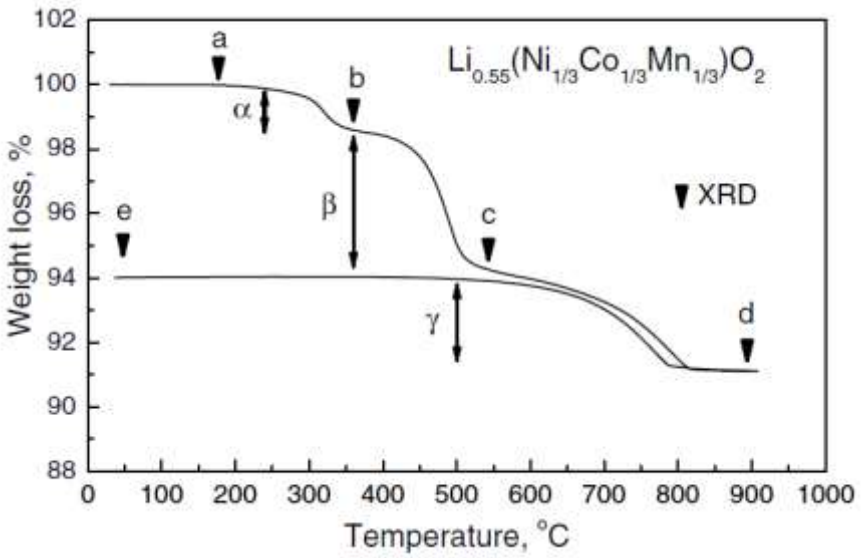

Abbildung 22: TGA-Analyse von $Li_{0,55}(Ni_{0,33}Mn_{0,33}Co_{0,33})O_2$ unter Luft [153]

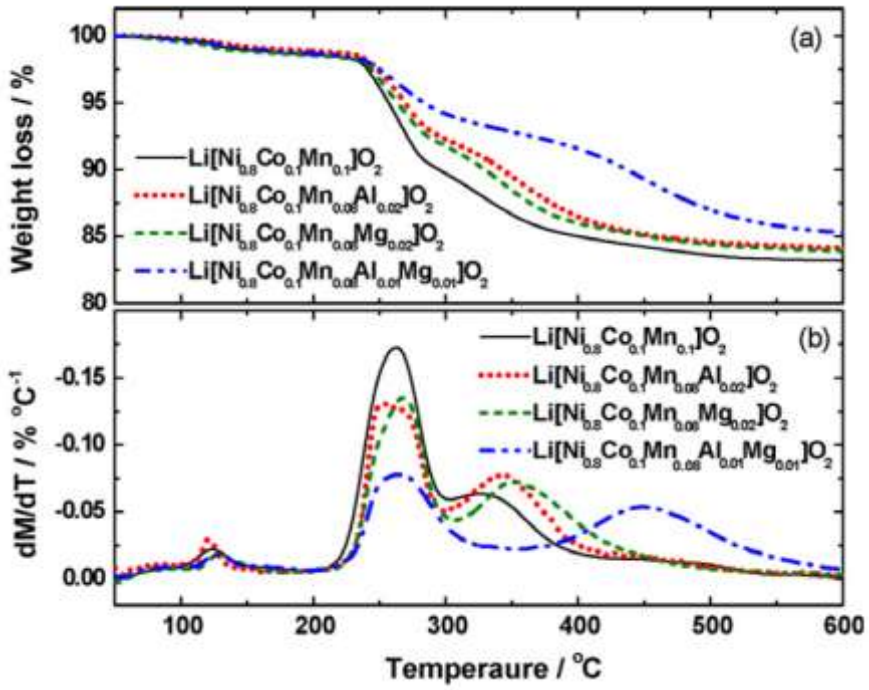

Abbildung 23: TGA- und DTG-Analysen von NMC-Batteriezellen unter Argon [154]

Einen Einfluss auf die thermische Stabilität von NMC hat neben dem Verhältnis von Nickel, Mangan und Kobalt auch der Lithiumanteil bzw. die Restladung des Kathodenmaterials. Abbildung 24 der Versuche von *Geder* et al. mit reinem LCO und NMC der Form $Li_x(Ni_{0,33}Mn_{0,33}Co_{0,33})O_2$, zeigen eine zunehmende Instabilität mit steigendem Lithiumgehalt. Außerdem zeigen die Versuche beim direkten Vergleich den Kathodenmaterialien LCO und NMC bei gleicher Ladung auf, dass LCO thermisch deutlich instabiler ist. [1], [155]

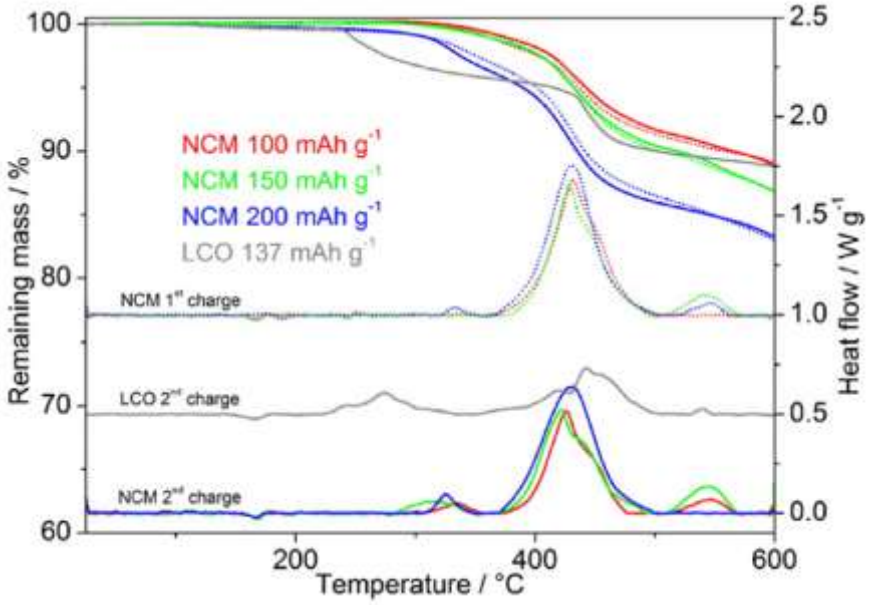

Abbildung 24: TGA- und DSC-Analysen von NMC und LCO unter Helium [155]

Arbeitspaket 13

Laborversuche: Lithium – Vakuumverdampfung

4 AP13: Antrag Aufgabenstellung / Erwartetes Ergebnis

Die aktive Masse, die ca. 5 Massen-% Li enthält, wurde in einem Vakuum-Induktionsofen bei < 10 mbar im Graphittiegel erhitzt. Lithium hat hier z.B. bei 930 °C bereits einen Dampfdruck von 21 mbar, so dass Li beschleunigt reduziert, verdampft und in einem Kondensator als metallisches Li abgeschieden werden sollte.

Die technologischen Herausforderungen liegen in der Kontrolle der chemischen Reduktion, die selbstgängig mit dem Pyrolysekohlenstoff erfolgen muss, der selektiven Verdampfung des Lithiums sowie der Kondensation von hochwertigen metallischem Lithium. Im Einzelnen wurden verschiedene Aufheizraten, Drücke, Zusatzstoffe und Endtemperaturen, sowie unterschiedliche Einstellungen des Kondensators erprobt um die Selektivität der Verdampfung und der Abscheidung für jede Elektrodenmaterial-Fraktion zu optimieren. Der Verfahrensansatz war völlig neu, die Arbeiten konnten auf keinen Vorkenntnissen aufbauen. [1],

4.1 Thermochemische Berechnungen

Zur Verflüchtigung der Metalle ist es wichtig die Dampfdrücke dieser Elemente zu kennen, da diese bei verschiedenen Temperaturen volatil sind. Die Dampfdruckkurven der im Einsatzmaterial enthaltenen Metalle wurden mit Hilfe der Software FactSage™ erstellt und sind in Abbildung 25: Dampfdruckkurven für die im Einsatzmaterial enthaltenen Metalle dargestellt. [1],

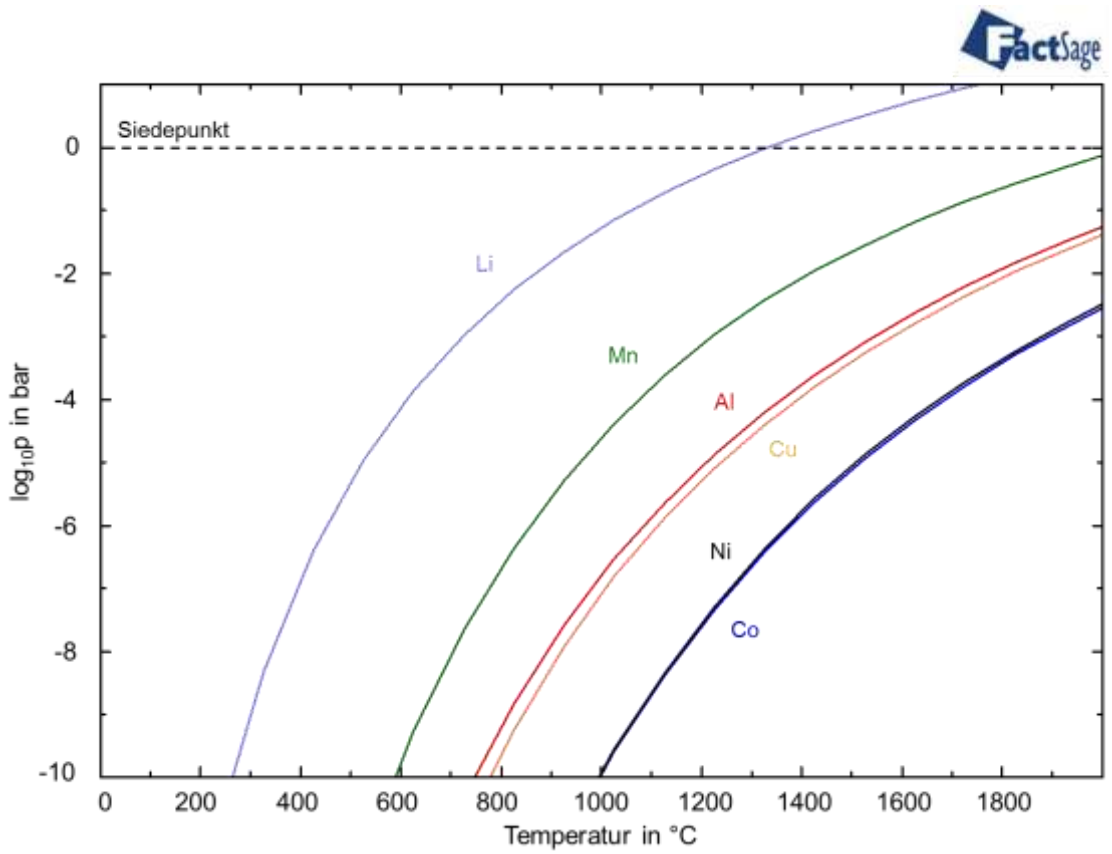

Abbildung 25: Dampfdruckkurven für die im Einsatzmaterial enthaltenen Metalle [1]

In dieser Abbildung ist der Druck logarithmisch gegen die Temperatur aufgetragen. Anhand der Dampfdruckkurven lässt sich erkennen, dass Lithium bei 1 bar Umgebungsdruck bereits bei ca. 1300 °C verflüchtigt. Die restlichen in dem Einsatzmaterial enthaltenen Metalle verflüchtigen sich bei Temperaturen größer 1800 °C. Auffällig sind die Nickel und Cobalt, die sehr ähnliche Dampfdrücke aufweisen. [1],

4.2 Pelletierung

Da das zu behandelnde Material pulverförmig mit einer Kortngröße <1mm vorliegt muss dieses agglomeriert werden damit das leicht flüchtige Material beim Vakuum ziehen nicht als Staub aus dem Ofen ausgetragen wird und in die Vakuumpumpe gezogen wird. [1],

Aufgrund der benötigten porösen Oberfläche wurde sich dazu entschieden das Material zu pelletieren. Als Binder wurde eine Mixtur von Melasse und Wasser verwendet, das einem Verhältnis von 1:10 entsprach. Die feuchten Pellets hatten eine Größe zwischen 10 mm und 12,5 mm. Diese wurden anschließend in einem Trockenofen bei 125 °C für 18 Stunden getrocknet. [1],

Abbildung 26: a) feuchtes Pellets; b) trockenes Pellet [1],

4.3 Versuchsaufbau

Für die Vakuumversuche wurde ein Vakuuminduktionsofen der Firma Balzer verwendet. Neben der Möglichkeit Schutzgas in Form von Argon einzuleiten, besitzt der Ofen folgende weitere Leistungsdaten: [1],

Tabelle 4: Leistungsdaten des Vakuuminduktionsofens der Firma Balzer [1]

Erreichbare Temperatur	1600 °C
Erreichbarer Druck	10^{-2} – 10^{-1} mbar
Schmelzvolumen	2 Liter
Erreichbare Frequenz	4 kHz
Leistung	40 kW

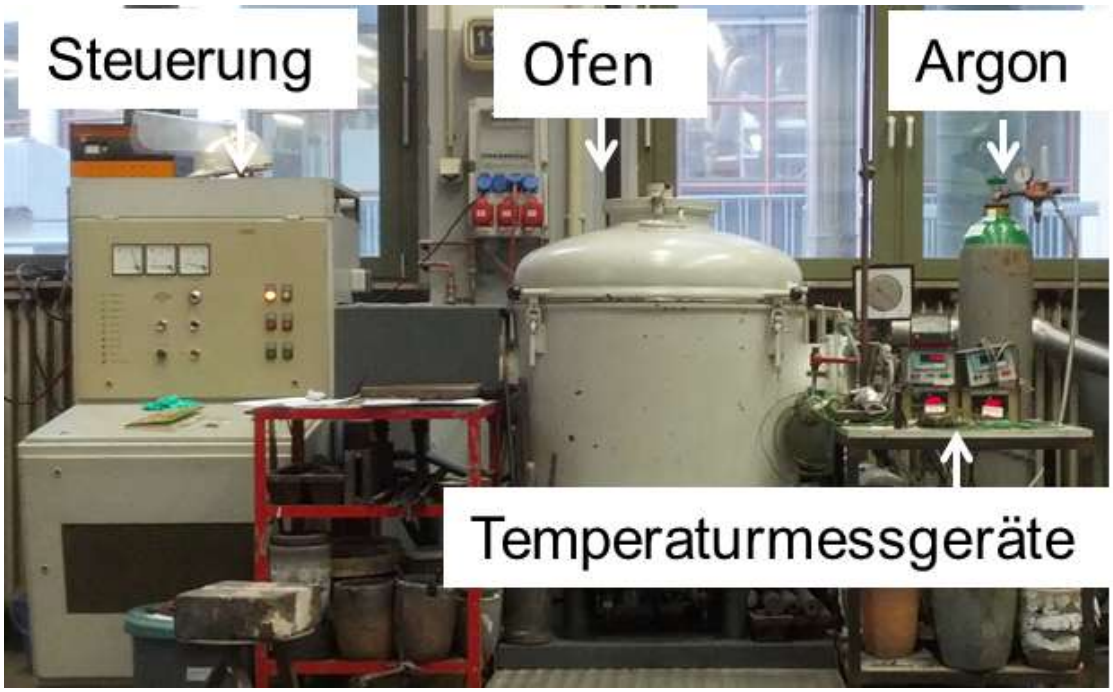

Abbildung 27: Vakuuminduktionsofen der Firma Balzer [1]

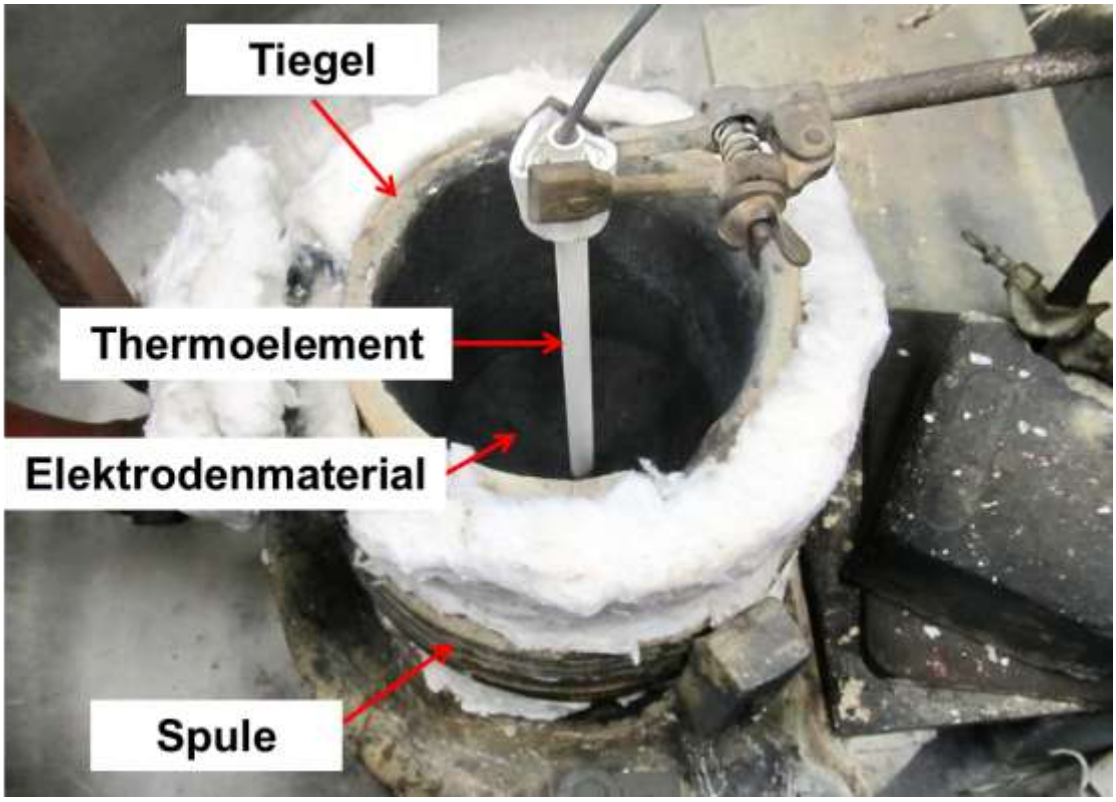

Abbildung 28: Versuchsaufbau des Vorversuchs 0 [1]

Für die Vakuumversuche wurden die Pellets in einen Graphittiegel gefüllt und dieser wurde anschließend in die mit Feuerfestmatten ausgekleidete Spule des Induktionsofens gestellt. Der Tiegel wurde mit einer sog. Prallplatte verschlossen um einen direkten staubförmigen Materialaustrag zu verhindern. Auf diesen Aufbau wurde ein mehrstufiger Kondensator gesetzt welcher unterschiedliche Temperaturzonen realisierte um ein selektives Abscheiden von metallischem Lithium zu ermöglichen. Im

Kondensatordeckel wurde ein Thermoelement installiert um die Temperatur des auftreffenden Dampfstrahls zu messen. Der gesamte Aufbau des Vorversuchs ist schrittweise in Abbildung 29: Gesamter Aufbau der Destillationsversuche a-f dargestellt. [1]

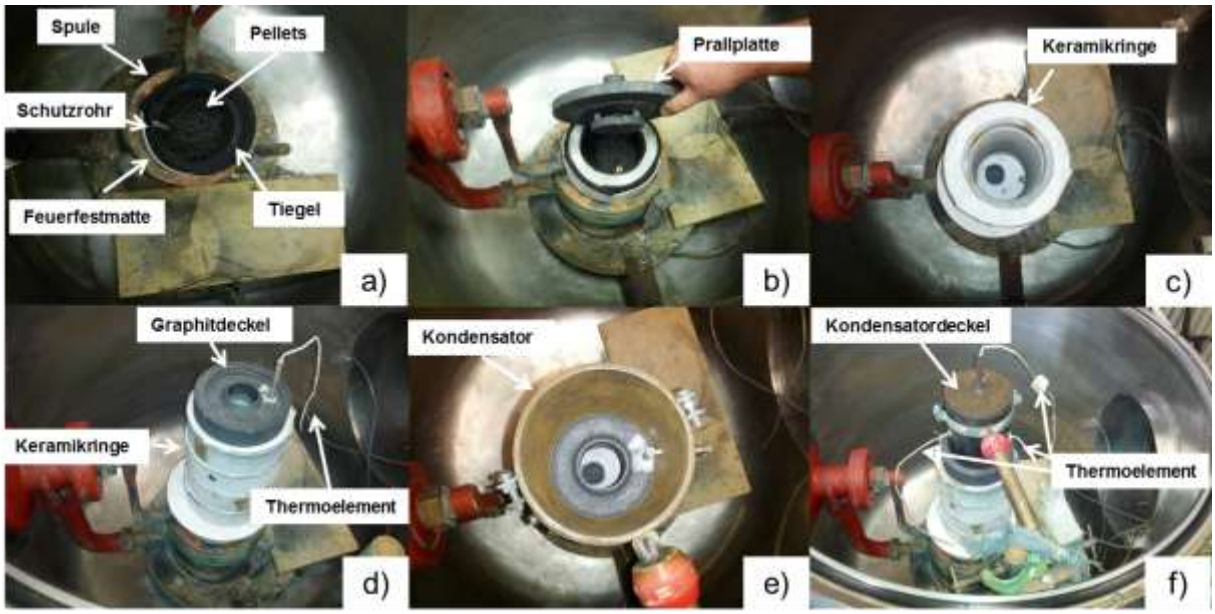

Abbildung 29: Gesamter Aufbau der Destillationsversuche [1]

Wie zu sehen ist, besteht der Versuchsaufbau aus mehreren aufeinander gestapelten Teilen mit dem Ziel verschiedene Temperaturzonen zu erhalten und den Dampfstrahl gezielt in den Kondensator zu leiten. Dafür wurden alle Teile des Aufbaus mittels Feuerfestmatten voneinander getrennt und mit Hilfe der auf dem Tiegel befindlichen Prallplatte sollten möglichst wenig feste Partikel in den Kondensator geleitet werden. Durch die einzelnen Keramikringe sollte der Temperaturunterschied zwischen dem Tiegel und dem Kondensator möglichst hoch sein, so dass im Kondensator eine maximale Temperatur von 180 °C herrscht, welches dem ungefähren Schmelzpunkt von Lithium entspricht (Schmelzpunkt Lithium 180,5 °C). Da jedes andere Element im Einsatzmaterial eine höhere Schmelztemperatur besitzt, war somit garantiert, dass sich im Kondensator keine flüssige Phase bildete. Bei geringen Zieltemperaturen war es somit möglich, einzelne Keramikringe zu entfernen, damit der Temperaturunterschied nicht zwischen Kondensator und dem Tiegel nicht zu groß wurde. Am Kondensatordeckel befand sich ein Loch, so dass sich im Aufbau kein Überdruck ausbilden konnte und ein Teil des Dampfstrahls sich am Ofendeckel niederschlagen konnte. Die Temperatur wurde im Tiegel, an der Kondensatorwand und im Dampfstrahl gemessen, so dass es zu erkennen war, wann die Siedepunkttemperatur der einzelnen Verbindungen im Einsatzmaterial erreicht war. Für Versuche mit einer Zieltemperatur über 1200 °C wurde ein Pt30Rh-Pt6Rh-Thermoelement verwendet. Für Versuche bis 1200 °C wurde ein NiCr-Ni-Thermolement benutzt. Zudem wurde bei den Versuchen von 500 °C bis 800 °C ein Graphitfilter auf den Graphitdeckel gesetzt, damit so wenig Staub wie möglich mit in den Kondensator gerissen wird. Zusätzlich wurde in den Tiegel ein Steigrohr aus Graphit eingesetzt, das mit Schlitzen versehen war, um Staub im Dampfstrahl zu vermeiden. [1]

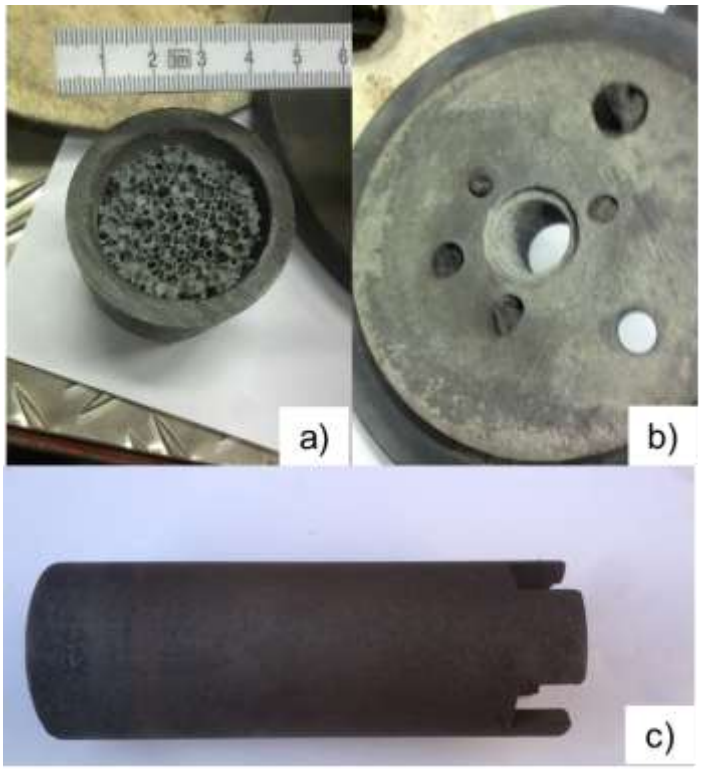

Abbildung 30: a) Filter; b) großer Graphitdeckel; c) Steigrohr [1]

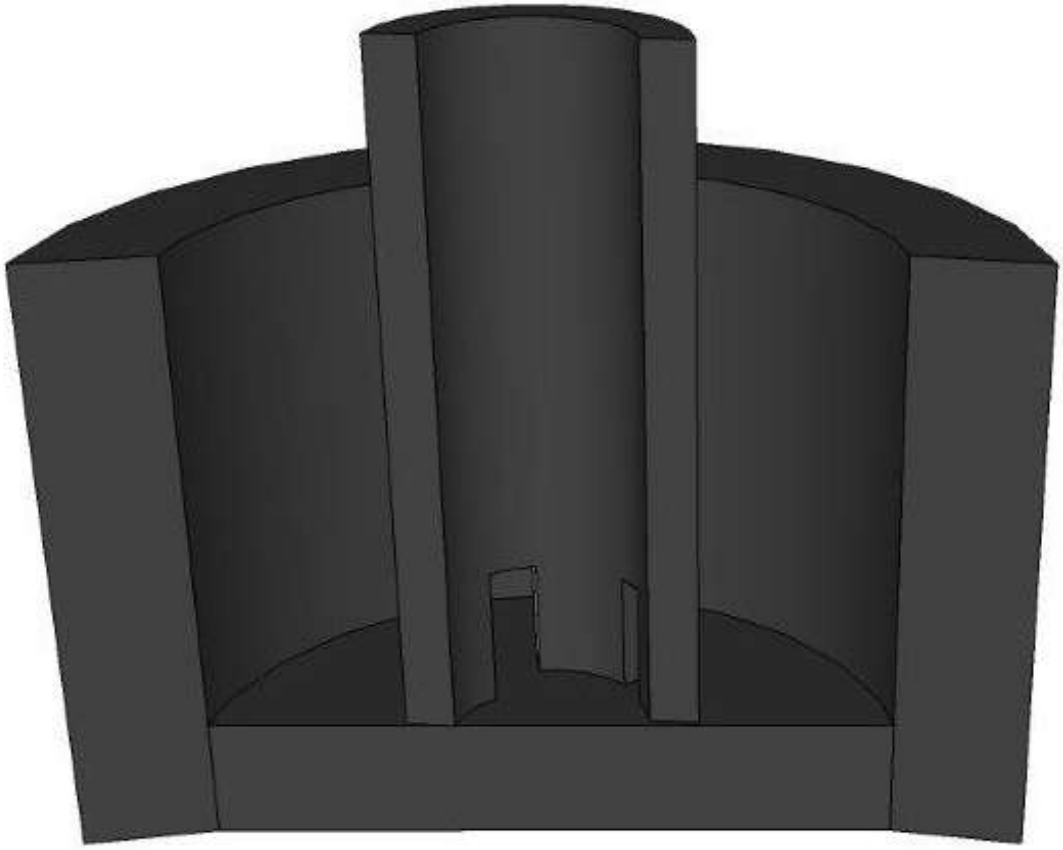

Abbildung 31: Platzierung des Steigrohrs im Tiegel [1]

4.4 Versuchsdurchführung

Zu Beginn der Versuche wurden zwei Vorversuche und anschließend zwei verschiedene Versuchsreihen durchgeführt. Mit einem ersten Vorversuch (V0) sollte die Möglichkeit einer Verflüchtigung von Lithium überprüft werden. Somit war das Ziel die Lithiumverbindungen zu reduzieren und Lithiumkondensat zu bilden. Hierbei wurden 1000 g des pelletierten Elektrodenmaterials in einen Graphittiegel gefüllt und dieser wurde in dem Induktionsofen bei einem Umgebungsdruck von ca. 1 mbar auf 1500 °C erhitzt. Der zweite Vorversuch (V1) hatte das Ziel den Versuchsaufbau zu testen. Dabei wurden 1000 g des pelletierten Einsatzmaterials unter Argon bei einem Druck von ca. 700 mbar auf eine Temperatur von ca. 1500 °C aufgeheizt und anschließend wurde die Verdampfungsreaktion gezielt aktiviert indem ein Druck von ca. 1 mbar eingestellt und für eine Stunde die Temperatur gehalten wurde. [1]

Bei der ersten Versuchsreihe wurden 1000 g der Pellets auf Temperaturen von 500 °C bis 1600 °C unter Argon bei einem Druck von ca. 700 mbar aufgeheizt, wobei das Einsatzmaterial bei jedem Versuch im Tiegel gelassen wurde. Bei Erreichen der Zieltemperatur wurde anschließend der gewünschte Druck von ca. 1 mbar eingestellt und für eine Stunde die Temperatur gehalten. Ziel der Versuche war es, den Temperaturbereich zu bestimmen in welchem prozentual der höchste Anteil an Lithium verdampft wurde. [1]

Tabelle 5: Versuchsparameter der ersten Versuchsreihe [1]

Bezeichnung	Zieltemperatur in °C	Druck in mbar	Haltezeit in min
V2	500	ca. 1	60
V3	650	ca. 1	60
V4	800	ca. 1	60
V5	1000	ca. 1	60
V6	1200	ca. 1	60
V7	1400	ca. 1	60
V8	1600	ca. 1	60

Bei der zweiten Versuchsreihe wurde ebenfalls das Einsatzmaterial auf die gewünschte Zieltemperatur unter einer Argon bei einem Unterdruck von ca. 700 mbar erhitzt, anschließend ein Druck von ca. 1 mbar eingestellt und für eine Stunde die Temperatur gehalten. Anders als bei der ersten Versuchsreihe wurden hier vor jedem Versuch frische Pellets in den Tiegel eingesetzt und auf verschiedene Temperaturen erhitzt. Nach jedem Versuch wurden an den einzelnen Teilen des Aufbaus bzw. am Ofendeckel Proben genommen. Die Versuchsparameter sollten zu Beginn denen der ersten Versuchsreihe entsprechen. Da sich aber in der ersten Versuchsreihe unterhalb einer Temperatur von 800 °C kein Material im Kondensator niedergeschlagen hat, wurde bei der zweiten Versuchsreihe auf die Versuche unter einer Temperatur von

800 °C verzichtet und zusätzlich ein weiterer Versuch bei einer Temperatur von 1400 °C durchgeführt. [1]

Tabelle 6: Versuchsparameter der zweiten Versuchsreihe [1]

Bezeichnung	Zieltemperatur in °C	Druck in mbar	Haltezeit in min
V9	800	ca. 1	60
V10	1000	ca. 1	60
V11	1600	ca. 1	60
V12	1200	ca. 1	60
V13	1400	ca. 1	60
V14	1400	ca. 1	60

4.5 Beobachtungen und Ergebnisse

4.5.1 Vorversuch V0

Beim Vorversuch V0 wurde das Elektrodenmaterial bei einem Umgebungsdruck von ca. 1 mbar auf eine Temperatur von 1500 °C aufgeheizt. Bei Erreichen der Zieltemperatur wurde diese für 60 Minuten gehalten. [1]

Abbildung 32: Pellets nach Behandlung im Induktionsofen unter einer Vakuumatmosphäre bei einer Temperatur von 1500 °C und einer Haltezeit von 60 Minuten [1]

Es ist deutlich ein Zerfall der Pelltes und eine Sinterartige Verkrustung der Oberflächen des Elektrodenmaterials zu erkennen. Der rot gekennzeichnete Bereich beschreibt das Loch in der Kruste, die sich durch das Thermoelementschutzrohr gebildet hat. Die

Kruste hat das Aluminiumoxid des Schutzrohrs stark angegriffen, so dass dieses gebrochen ist. [1]

Abbildung 33: Gebrochenes Thermoelementschutzrohr nach dem Versuch [1]

Da an dem Versuchsaufbau kein direkter Kondensator angeschlossen wurde, wurde der wassergekühlte Ofendeckel als Kondensator verwendet. Der Niederschlag am Ofendeckel wurde zur chemischen Analyse mittels des Analyseverfahrens ICP-OES gegeben. Zum besseren Vergleich befindet sich in der folgenden Tabelle ebenfalls die Zusammensetzung des Einsatzmaterials. [1]

Tabelle 7: Chemische Zusammensetzung der des Elektrodenmaterials nach dem Versuch [1]

	C	Li	Co	Ni	Mn	Al	Cu
Einsatzmaterial	23,9	3,34	22,2	4,4	5,4	5,62	4,83
Kondensat	4,3	17,8	0,7	0,3	15,7	0,7	4,5

Bei Betrachtung der Tabelle ist zu erkennen, dass der Lithium- und Mangangehalt im Kondensat mit 17,8 % und 15,7 % um ein Vielfaches höher als im ursprünglichen Elektrodenmaterial. Während der Kohlenstoff im Elektrodenmaterial mit 23,9 % einen großen Teil ausmacht, ist im Kondensat nur 4,3 % Kohlenstoff enthalten. Ebenfalls auffällig sind die Gehalte von Cobalt-, Nickel- und Aluminium in der Kruste, die nur einen Bruchteil der ursprünglichen Konzentration im Elektrodenmaterial ausmachen. Auffällig ist, dass der Anteil Kupfer der in Probe des Kondensats zu finden war, ungewöhnlich hoch ist. Dies lässt darauf schließen, dass es sich um Kupfer(II)-Oxid handelt, da diese Verbindung einen Siedepunkt von 1026 °C besitzt. Der gravierende Unterschied zwischen den einzelnen Konzentrationen ist folgendermaßen anzunehmen: Ein Teil des Kohlenstoffs hat vermutlich mit dem im Material enthaltenden Sauerstoff reagiert und diente somit als Reduktionsmittel für die Lithiumverbindungen. Da metallisches Aluminium in dem Ausgangsmaterial enthalten war, diente dieses ebenfalls als Reduktionsmittel und es bildete sich Aluminiumoxid, das im Tiegel verblieben ist. Ebenso wie das Al_2O_3 ist das Cobalt- und Nickeloxid auch im Tiegel verblieben. Im Gegensatz dazu ist Lithium bei den eingestellten Parametern aus dem Elektrodenmaterial verdampft und hat sich mit Manganoxid am Ofendeckel angereichert. Ein weiterer Grund für den Verbleib von Cobaltoxid und Nickeloxid könnte sein, dass die vorliegende Verbindungen bei den gegebenen Parametern nicht reduzieren und somit nicht verdampfen. Dieser Vorversuch hat gezeigt, dass eine

Verdampfung des Wertmetalls Lithium durch eine vakuumthermische Behandlung möglich ist. [1]

4.5.2 Vorversuch V1

Nach 60 Minuten ist die Temperatur auf ca. 950 °C und der Druck auf ca. 5 mbar angestiegen. Aufgrund des angestiegenen Umgebungsdruck wurde die Vakuumpumpe wieder aktiviert. Dies ließ darauf schließen, dass bei Temperaturen unter 1000 °C Verdampfungsreaktion beginnen. Abbildung 34: Temperaturverläufe des Tiegels, des Dampfstrahls und des Kondensators während des Vorversuchs veranschaulicht die Temperaturverläufe für die gemessenen Temperaturen des Tiegels, des Dampfstrahls und des Kondensators über die Zeit. Wie an der Abbildung zu erkennen ist, beginnt die Temperaturaufzeichnung für den Tiegel erst nach 13 Minuten und bei einer Temperatur von 85 °C. Dies kann dadurch erklärt werden, dass das Platinthermolement bei höheren Temperaturen die Messung startet. Außerdem steigt die Temperatur im Dampfstrahl ab einer Tiegeltemperatur von ca. 1200 °C auf ca. 530 °C rapide an. Dieser starke Temperaturanstieg resultiert aus einer heftigen Reaktion im Tiegel. Hierbei konnten Funkenbildung und Kondensatverspritzung aus dem Kondensator ausgemacht werden. Die Reaktion war nach ungefähr 20 Minuten beendet. Nach 99 Minuten und bei einer Tiegeltemperatur von ca. 1400 °C ist das Thermoelement beschädigt worden und es konnte keine weiteren Temperaturen gemessen werden. Nach 107 Minuten ist der Versuch beendet worden. [1]

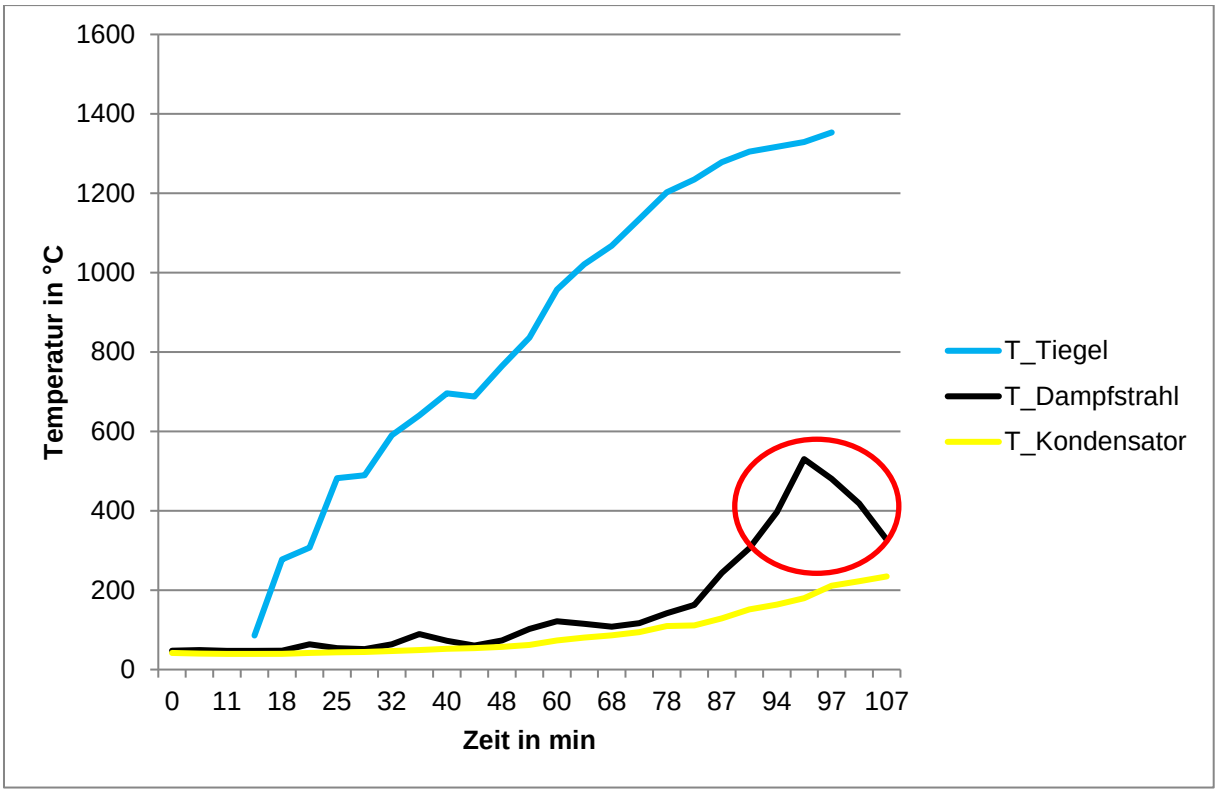

Abbildung 34: Temperaturverläufe des Tiegels, des Dampfstrahls und des Kondensators während des Vorversuchs [1]

Nach Abkühlen des Tiegels und Öffnen des Ofens war der gesamte Ofenraum mit schwarz/grauem Niederschlag beschlagen. Insbesondere am Ofendeckel kam es zu

viel Niederschlag. Es ist zu erkennen, dass sich Kondensat in Form eines Stalaktiten gebildet hat. [1]

Abbildung 35: Grauer Niederschlag am Ofendeckel [1]

Die Pellets sind bei der verwendeten Temperatur von > 1400 °C komplett zerfallen. Zudem haben sich Metallkugeln am Boden und an der Wand des Tiegels gebildet, was auf teilweise schmelzflüssige Phasen in den Pellets zurückzuführen ist.

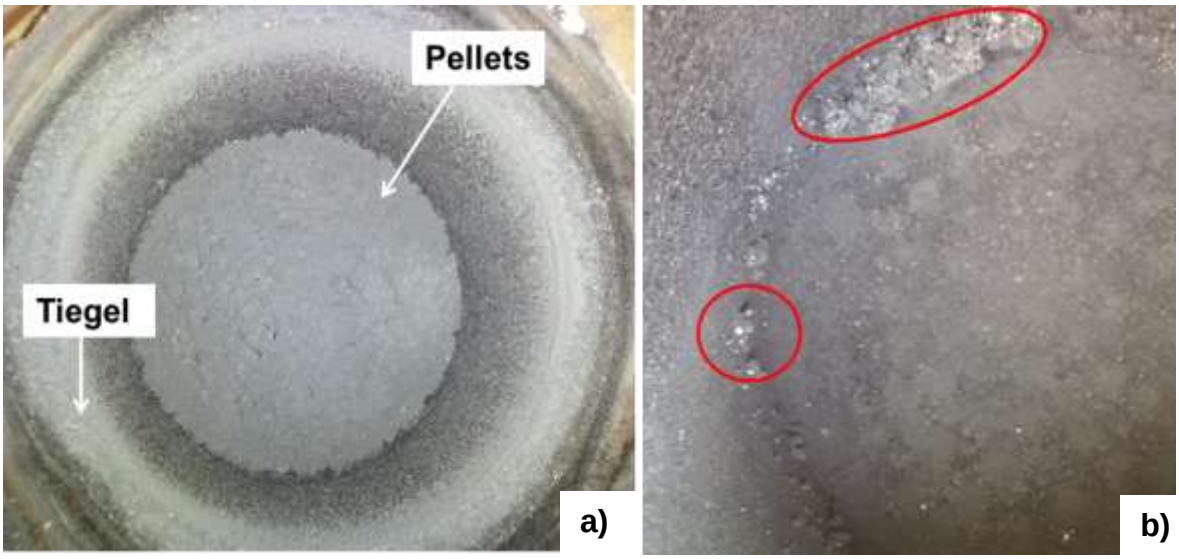

Abbildung 36: a) zerfallene Pellets; b) Metallkugeln am Boden des Tiegels [1]

Wie bereits vorher erwähnt, wurden während des Versuchs Kondensatverspritzungen und Funkenbildungen beobachtet. Dies lässt sich durch Betrachtung des großen Graphitdeckels auf den Tiegel erklären. Es ist zu erkennen, dass die Öffnung durch das Kondensat verstopft wurde. Durch die steigende Temperatur ist der Druck im Tiegel ebenfalls angestiegen, so dass der verstopfte Austritt des Graphitdeckels

aufgebrochen ist und so ein Teil des Einsatzmaterials mit in den Kondensator gerissen wurde. [1]

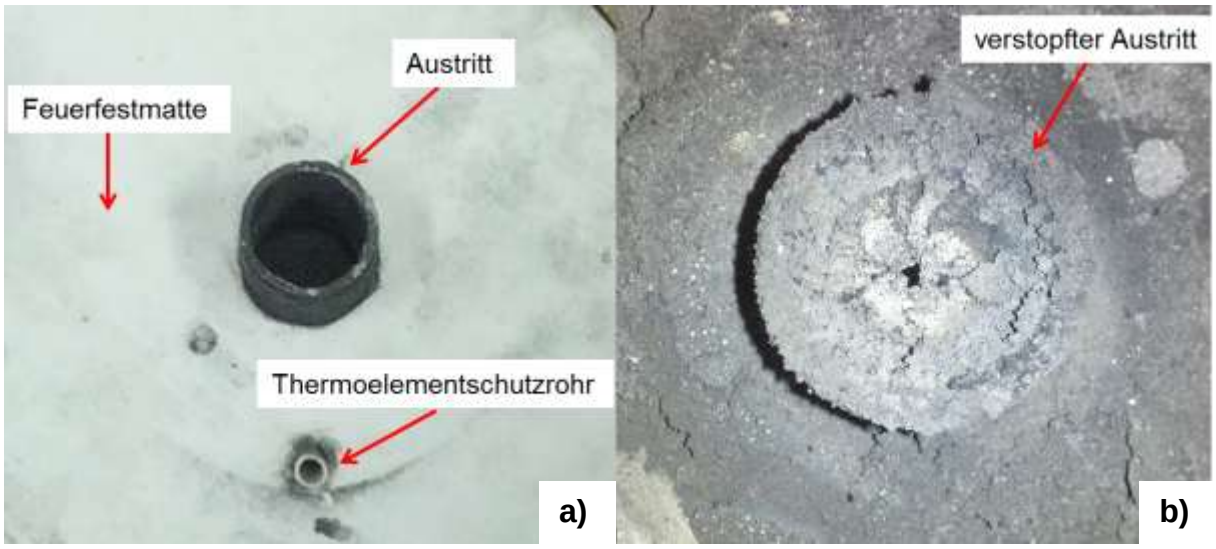

Abbildung 37: a) Graphitdeckel vor dem Versuch; b) verstopfter Austritt nach dem Versuch [1]

Wie zu erkennen ist, ist der Austritt des Graphitdeckels zugewachsen. Die während dem Versuch beobachtete Funkenbildung kann ebenfalls, ähnlich wie bei dem großen Graphitdeckel auf dem Tiegel, durch das Aufbrechen des Kondensats aufgetreten sein. [1]

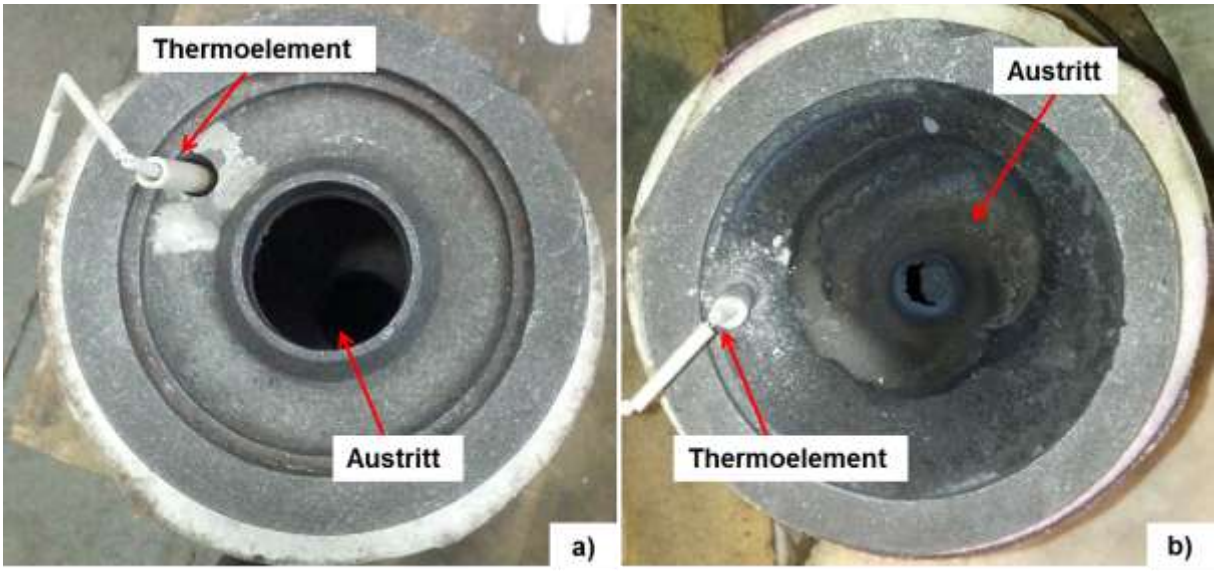

Abbildung 38: a) kleiner Graphitdeckel vor dem Versuch; b) kleiner Graphitdeckel nach dem Versuch [1]

Im Kondensator hat sich ebenfalls Kondensat niedergeschlagen. Es ist eine schwarzgraue Schicht an der Kondensatorwand zu erkennen, die wahrscheinlich ein Teil des Einsatzmaterials enthält, das mit Hilfe des Überdrucks im Tiegel mit in den Kondensator gerissen wurde. Auffällig ist, dass sich an der Spitze des am Kondensatordeckel befindliche Thermoelementschutzrohrs eine harte Schicht Kondensat niedergeschlagen. [1]

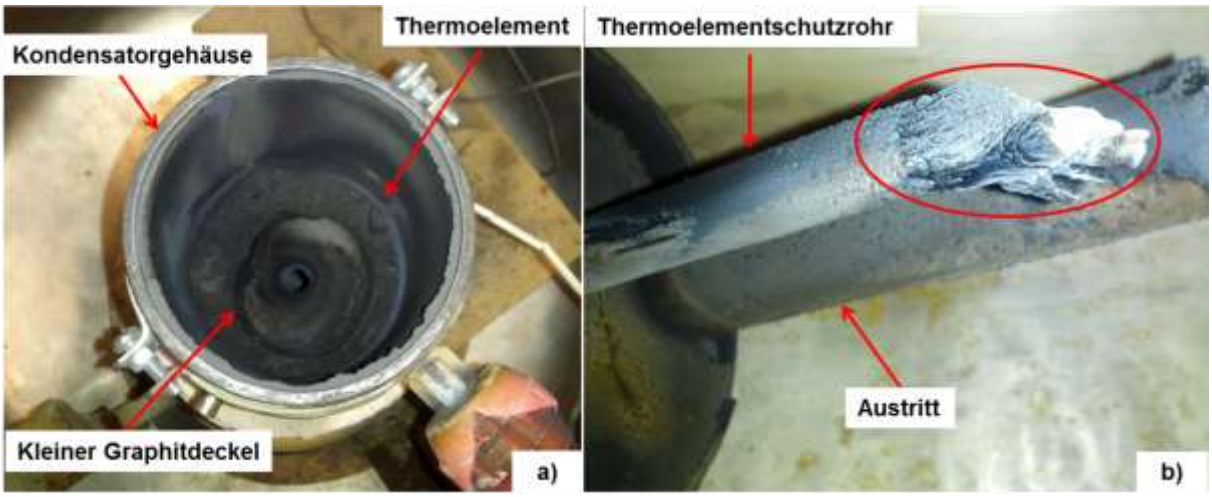

Abbildung 39: a) Kondensatorgehäuse; b) Kondensatordeckel [1]

4.5.3 Versuchsreihe 1

Aufgrund des erhöhten Staubeintrags im Kondensator während des Vorversuchs wurde für die erste Versuchsreihe beschlossen einen Graphitfilter einzusetzen, um den Flugstaubgehalt im Kondensator möglichst gering zu halten. Der Graphitfilter wurde aber lediglich nur für die ersten drei Versuche (V2, V3 und V4) dieser Versuchsreihe verwendet, da dieser während den genannten Versuchen verstopft wurde, was an folgender Abbildung zu sehen ist. [1]

Abbildung 40: verstopfter Graphitfilter [1]

Zudem wurde der Ofen erst bei Erreichen der Zieltemperatur auf ca. 1 mbar evakuiert, um die Verdampfung der Elemente im Einsatzmaterial bis zum Erreichen der Betriebstemperatur einzuschränken. Es wurden zu Beginn 1000 g der Pellets eingesetzt und diese wurden für den nächsten Versuch weiter verwendet. Es wurden lediglich einige Gramm des Einsatzmaterials nach jedem Versuch für die chemische Analyse entnommen. Folgende Abbildung 50 veranschaulicht den Temperaturverlauf

während des Versuches V6 bei 1200 °C. Dieses Diagramm wird hier beispielhaft für die gesamte Versuchsreihe gezeigt, da diese im Gegensatz zu dem Vorversuch keine besonders auffälligen Peaks aufzeigen konnten und der Temperaturverlauf der gesamten Versuche ähnlich verlief. Es ist zu erkennen, dass die Dampfstrahl- und Kondensatortemperatur konstant und nahezu identisch ansteigen. Dies lässt darauf schließen, dass keine besonders starke Reaktion zu einem bestimmten Zeitpunkt geschehen ist. Es ist lediglich eine kleine Temperatursteigerung im Verlauf der Dampfstrahltemperatur zu erkennen, die bereits vor Start der Ofenraumevakuierung beginnt und mit 110 °C den höchsten Wert erreicht hat. Der Zeitpunkt des Beginns des Vakuums ist durch eine rote Linie kenntlich gemacht. [1]

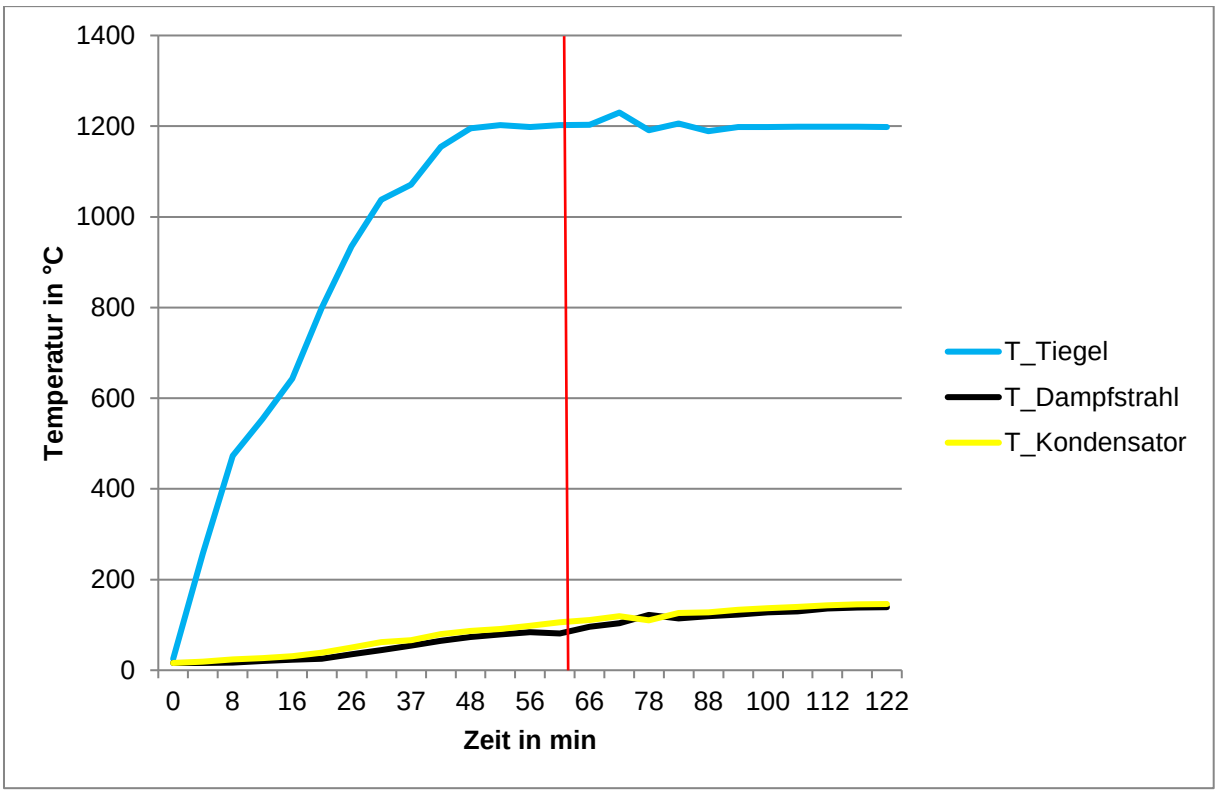

Abbildung 41: Temperaturverlauf während des Versuchs V6 [1]

Anzumerken ist, dass bei den Versuchen V2, V3 und V4 der Kondensatordeckel mit Bornitrid geschlichtet wurde, damit das Kondensat besser zu erkennen ist. Bei den weiteren Versuchen wurde der Kondensatordeckel nicht geschlichtet, da eine stärkere Verdampfung und damit mehr Kondensat erwartet wurden. Wie an der Abbildung zu sehen ist, hat sich bei den ersten vier Versuchen (500 °C, 650 °C, 800 °C und 1000 °C) kaum Kondensat niedergeschlagen. Es ist lediglich ein grauer Schleier zuerkennen. a)-d)). Auffällig ist in e), das den Kondensatordeckel des Versuchs V6 (1200 °C) darstellt. Dort hat sich am Austrittsrohr des Deckels weißer Niederschlag gebildet. Bei den Versuchen bei einer Betriebstemperatur ab 1200 °C e), f) und g)) war der Niederschlag eher schwarz verfärbt. Dies wird dadurch begründet, dass das Einsatzmaterial bei den höheren Temperaturen stärker reagiert hat und dadurch mehr Material verdampft wurde oder dass mehr Einsatzmaterial mit in den Kondensator gerissen wurde. [1]

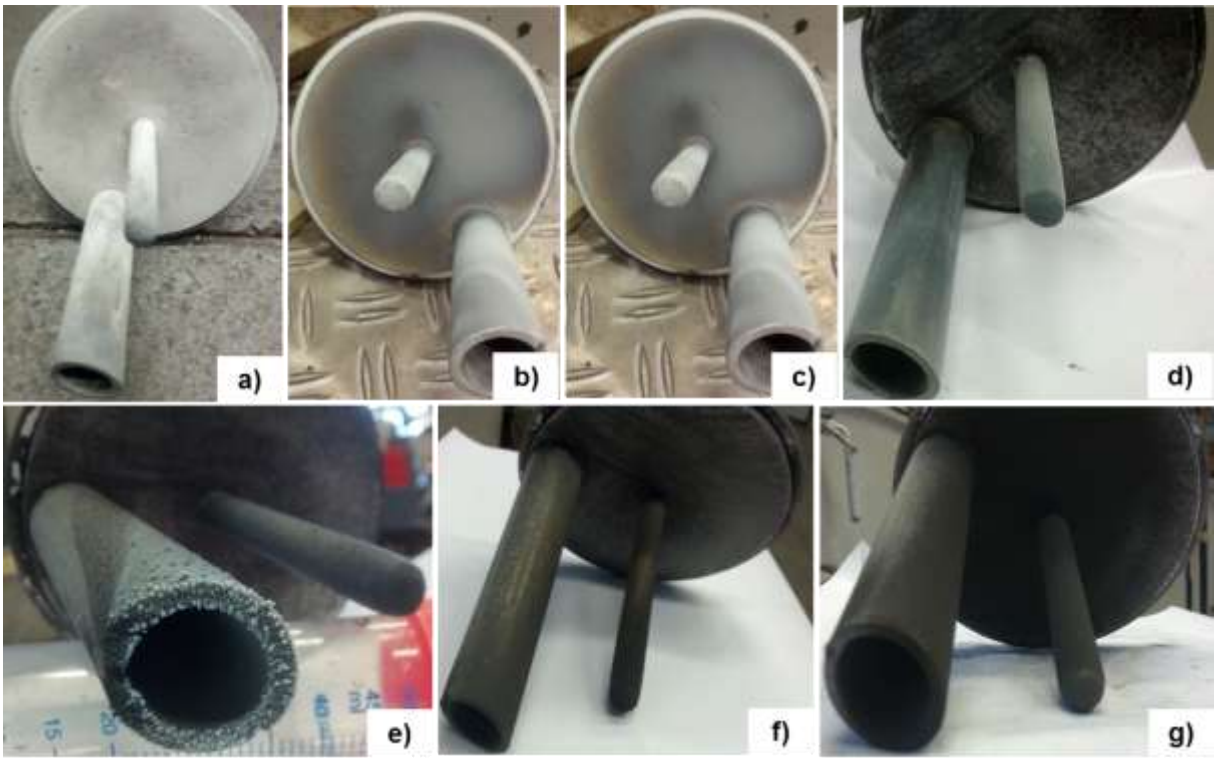

Abbildung 42: Kondensatordeckel nach den Versuchen a) V2; b) V3; c) V4; d) V5; e) V6; f) V7; f) V8 [1]

Zum Vergleich der Konzentrationen ist in der Tabelle ebenfalls die Zusammensetzung des Ausgangsmaterials aufgelistet. Zur besseren Darstellung der Zusammensetzung ist ebenfalls ein vergleichendes Diagramm dargestellt. Da bei jedem der Versuche das Einsatzmaterial im Tiegel gelassen und weiter verwendet wurde, wurde eine Erniedrigung der Gehalte in den Pellets erwartet. Wie anhand der Tabelle zu erkennen ist, verringert sich grundsätzlich der Gehalt von Lithium und den verschiedenen Oxiden (Co_3O_4, NiO, MnO, CuO) im Laufe der Versuche. Im Gegensatz dazu erhöhen sich die Konzentrationen von Kohlenstoff und Aluminiumoxid. Der gestiegene Gehalt von Aluminiumoxid lässt sich dadurch erklären, dass sich im Einsatzmaterial unter anderem metallisches Aluminium befand und dieses als Reduktionsmittel für die edleren Metalle diente. Der Konzentrationsanstieg von Kohlenstoff kann dadurch resultieren, dass es sich vermutlich bei ca. 900 °C über die Boudouard Gleichung aus den unteren Schichten des Tiegels in den oberen Bereich des Tiegels angereichert hat. Eine weitere mögliche Ursache ist eine Karbildbildung. Auffällig sind die Konzentrationen der einzelnen Elemente bzw. Oxide im Einsatzmaterial nach den Versuchen, die teilweise höher sind als im Ausgangsmaterial. Beispielsweise ist hier Lithium bei dem Versuch V5 zu nennen. Bei dem Versuch liegt die Konzentration des Lithiums bei 4,29 % und im Ausgangsmaterial bei 3,34 %, was einer Konzentrationserhöhung entspricht. Dies resultiert wahrscheinlich daraus, dass die Lithiumverbindung im Tiegel reduziert, aus dem Material verdampft wurde und sich in der oberen Schicht des Tiegelinhaltes abgeschieden hat. Somit ist der Lithiumgehalt in der oberen Schicht der Pellets durch das Lithium aus dem unteren Bereich des Tiegels erhöht worden. Diese Vermutung wird dadurch begründet, dass Proben aus dem oberen Drittel des Tiegels genommen wurden. [1]

Tabelle 8: Chemische Zusammensetzung des Einsatzmaterials vor und nach den Versuchen V2-V8 in % [1]

	Element in %						
Bez.	**C**	**Li**	**Co**	**Ni**	**Mn**	**Al**	**Cu**
Einsatz-material	23,9	3,34	22,2	4,4	5,4	5,62	4,83
V2	21,5	3,89	26,3	5,81	6,27	15,8	5,36
V3	21,2	-	26,7	6,17	6,50	16,5	6,5
V4	18,8	4,29	21,3	4,73	5,90	23,6	6,53
V5	20	4,41	19,2	4,1	5,22	25,7	5,99
V6	22,7	3,68	19,0	4,47	5,33	27,6	5,1
V7	24,8	3,11	14,2	4,23	4,4	32,7	3,82
V8	27,7	2,46	14,6	4,5	3,71	26,9	4,48

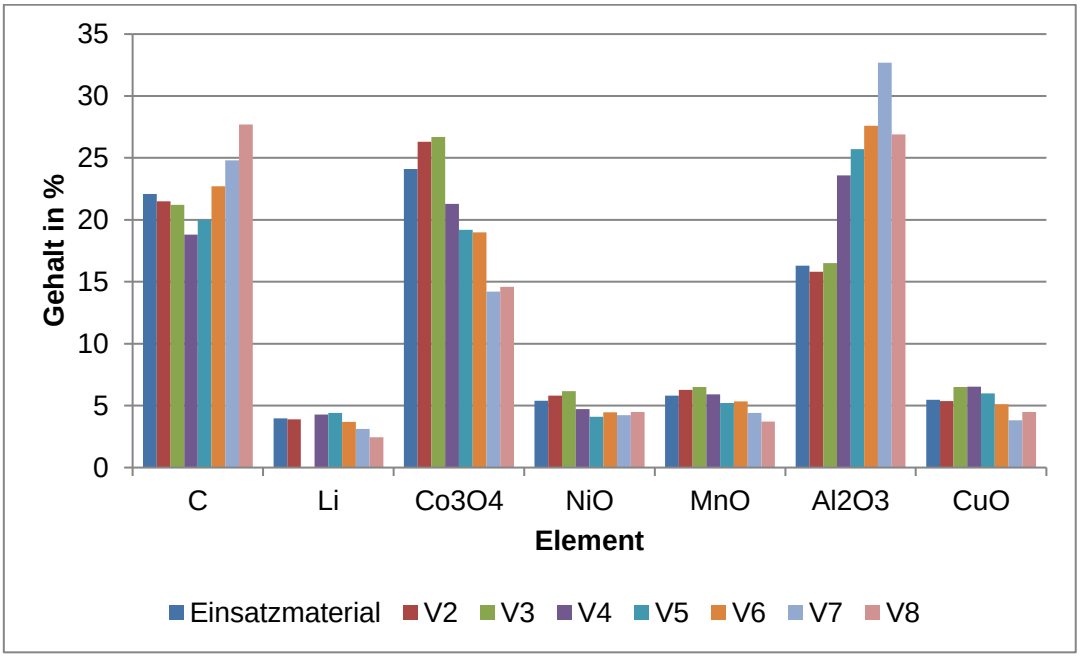

Abbildung 43: Oxidische Zusammensetzung der Pellets nach dem Versuch im Vergleich zum Einsatzmaterial [1]

Da der gesamte Tiegel inklusive Einsatzmaterial und Thermoelementschutzrohr vor und nach jedem Versuch gewogen wurden, kann die Masse an verbrauchtem Elektrodenmaterial folgendermaßen berechnet werden. Dies wird mit Hilfe des folgenden Beispiels von Versuch V6 veranschaulicht. [1]

$$m = m_0 - \sum m_i = 2840\ g - 2747\ g = 92\ g \tag{17}$$

m = Masse an verbrauchtem Elektrodenmaterial in g; m_0 = Masse des gesamten Tiegels vor dem Versuch in g; m_i = Masse des gesamten Tiegels nach dem Versuch in g

Anhand der folgenden Tabelle kann die Masse an verflüchtigtem Elektrodenmaterial im Tiegel abgelesen werden. Wie zu erkennen ist, ist es schwierig eine Aussage über die Flüchtigkeit der Elemente im eingesetzten Material bei den verwendeten Temperaturen zu treffen. Auffällig ist die Massendifferenz bei dem Versuch V5, welcher mit 17 g sehr niedrig ist. Dieser niedrige Wert kann aus einer Verstopfung des Steigrohrs im Tiegel durch Pellets resultieren. Die hohe Massendifferenz im Versuch V4 mit 116 g kann durch einen erhöhten Staubeintrag in den Kondensator geschehen sein. [1]

Tabelle 9: Vergleich der Ein- und Auswaage des Tiegels nach den Versuchen V2-V8 [1]

Bezeichnung	Temperatur in °C	Masse vor dem Versuch in g	Masse nach dem Versuch in g	Differenz in g
V2	500	3107	3034	73
V3	650	3030	2984	46
V4	800	2980	2864	116
V5	1000	2861	2844	17
V6	1200	2840	2747	92
V7	1400	2745	2618	126
V8	1600	2651	2575	76

4.5.4 Versuchsreihe 2

In Abbildung 44: Temperaturverlauf gegen die Zeit bei dem Versuch V12 bei 1200 °C ist der Temperaturverlauf von Versuch V12 bei 1200 °C dargestellt. Diese Abbildung wird stellvertretend für die zweite Versuchsreihe gezeigt, da diese ähnlich verlaufen sind. Es ist zu erkennen, dass die Dampfstrahltemperatur bei einer Tiegeltemperatur von ca. 1200 °C rapide auf etwa 200 °C ansteigt und nach ca. sechs Minuten wieder abfällt. Dies lässt auf eine starke Verdampfungsreaktion innerhalb des Tiegels schließen. Bei Versuch V10 (1000 °C) war keine besondere Reaktion durch eine erhöhte Dampfstrahltemperatur zu erkennen, woraus die Vermutung entsteht, dass das Einsatzmaterial erst ab einer Temperatur von ca. 1200 °C reagiert. In dem Diagramm ist mit Hilfe einer roten Linie der Zeitpunkt der Evakuierung des Ofenraums gekennzeichnet. Bei Betrachtung des Temperaturverlaufs ist ein Anstieg der Dampfstrahltemperatur vor Einstellen eines Vakuums zu sehen. Aufgrund des Verlaufs der Dampfstrahltemperatur ist zu vermuten, dass durch die Evakuierung des Ofenraums die Verdampfung nicht begünstigt wurde, da die Kurve vor dem Vakuum nicht stagniert, sondern nahezu linear ansteigt bis die Dampfstrahltemperatur bei einem Umgebungsdruck von<5 mbar ihr Maximum erreicht hat. [1]

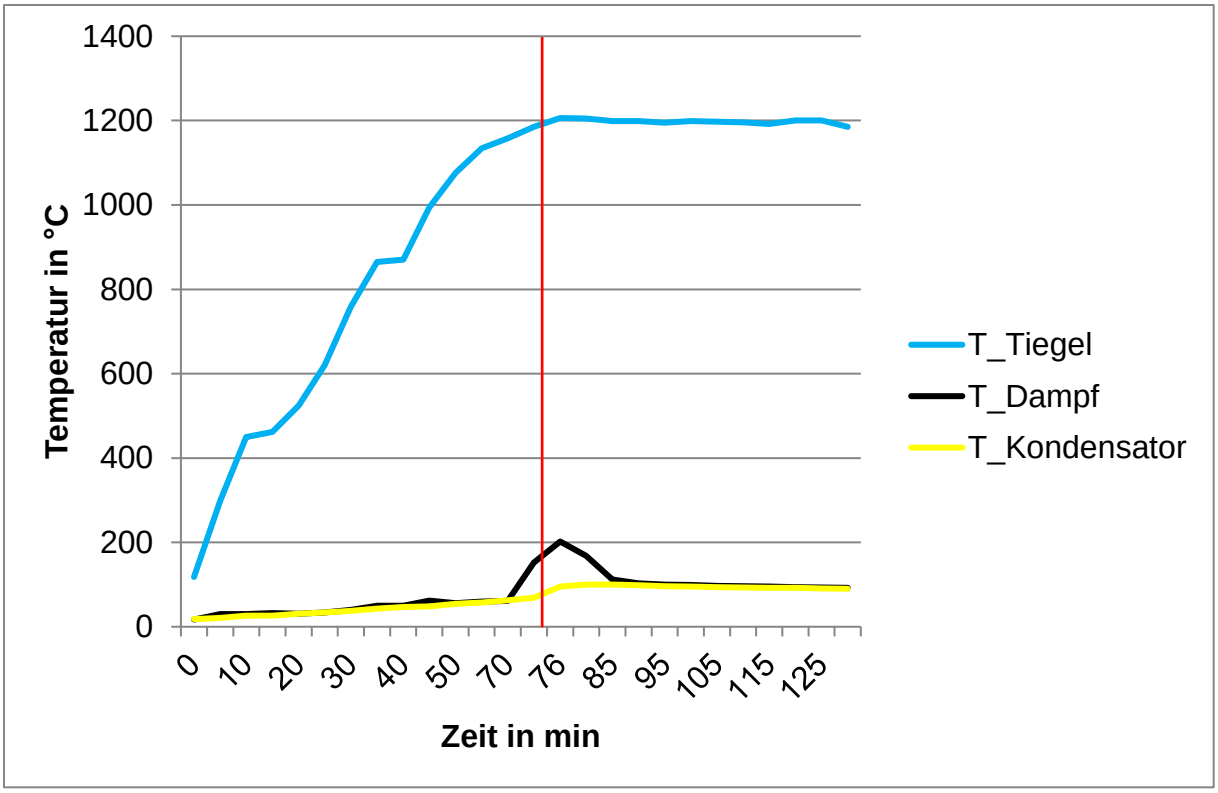

Abbildung 44: Temperaturverlauf gegen die Zeit bei dem Versuch V12 bei 1200 °C [1]

In Abbildung 45: Die Kondensatordeckel nach den Versuchen a) V9; b) V10; c) V11; d) V12; e) V13; f) V14 sind die Kondensatordeckel der Versuche V9-V14 dargestellt. Wie zu erkennen ist, hat sich in dieser Versuchsreihe wesentlich mehr Feststoff an den Deckel niedergeschlagen als in der Versuchsreihe 1. Dies lässt sich dadurch erklären, dass für jeden Versuch frisches Einsatzmaterial verwendet wurde und dadurch ein höherer Staubeintrag in den Kondensator geschehen ist. Besonders auffällig sind die Massenunterschiede bei den Versuchen V13 und V14 e) und f)), die bei den gleichen Parametern durchgeführt worden sind. Beim Vergleich der Massen ist ein Unterschied von 58,1 g zu erkennen. Dieser Unterschied resultierte aus der Tatsache, dass während des Versuches V14 der große Graphitdeckel auf dem Tiegel zu Bruch ging und sich ein Teil des Einsatzmaterials im Ofenraum verteilt hat. Da das innere Keramikrohr während des Versuches V9 gebrochen ist und den Tiegel verstopft hat, kam es zu einem Überdruck im Tiegel wodurch ein Teil des Tiegelinhalts in den Kondensator befördert wurde. Beim Vergleich der Massendifferenzen in den einzelnen Versuchen wird diese Vermutung bekräftigt, da es eine im Vergleich mit den anderen Versuchen beträchtlich höheren Masse im Kondensator befand. Daher werden Versuch V9 und V14 in der Auswertung nicht weiter betrachtet. [1]

Des Weiteren ist ebenfalls auffällig, dass sich bei den Versuchen V10 und V11 ähnlich viel Masse am Kondensatordeckel niedergeschlagen hat, obwohl der Temperaturunterschied 600 °C betrug. Da sich aber insgesamt das Gewicht des Einsatzmaterials nach dem Versuch deutlich unterscheidet (siehe Tabelle 17), ist davon auszugehen, dass es sich um mitgerissenen Flugstaub handelt, das sich in anderen Bereichen des Versuchsaufbaus befindet. [1]

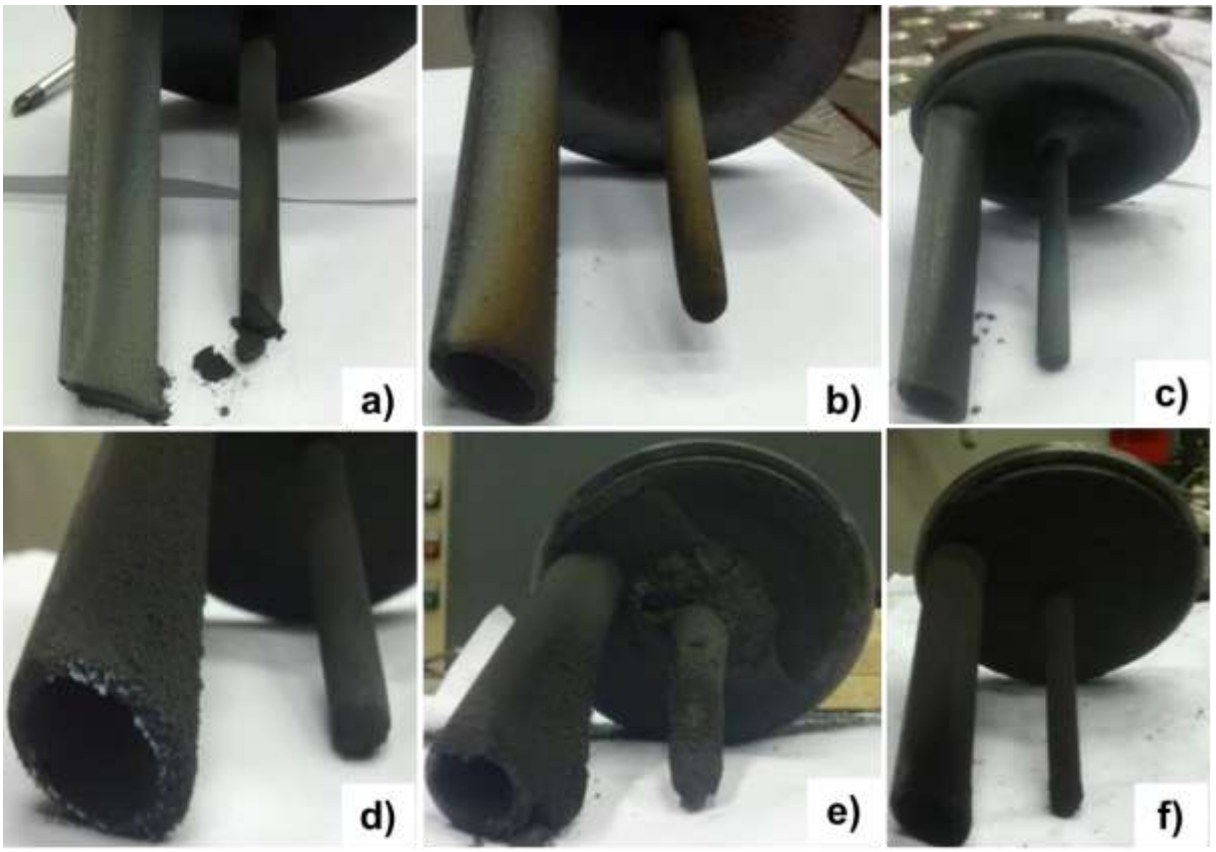

Abbildung 45: Die Kondensatordeckel nach den Versuchen a) V9; b) V10; c) V11; d) V12; e) V13; f) V14 [1]

Tabelle 10: Massen der Kondensatordeckel vor und nach den Versuchen V9-V14 [1]

Bezeichnung	Masse vorher in g	Masse nachher in g	Differenz in g
V9	950,4	957,6	7,2
V10	950,4	950,8	0,4
V11	950,7	950,9	0,2
V12	950,5	956	5,5
V13	950,7	1016,7	66
V14	949,6	957,5	7,9

Tabelle 11: Ein- und Auswaage des Tiegels vor und nach den Versuchen V9-V14 [1]

Bezeichnung	Temperatur in °C	Masse vor dem Versuch in g	Masse nach dem Versuch in g	Differenz in g

V9	800	3024	2066	957
V10	1000	3028	2784	244
V11	1600	3021	2200	820
V12	1200	3043	2692	351
V13	1400	2988	1887	1101
V14	1400	2971	2315	656

In Tabelle 18 ist die chemische Zusammensetzung der Pellets nach den Versuchen V9-V14 dargestellt. Zu einem besseren Vergleich der Werte ist in der Tabelle 18 ebenfalls die Zusammensetzung des Einsatzmaterials aufgelistet. Zur besseren Darstellung der Zusammensetzung ist ebenfalls ein vergleichendes Diagramm dargestellt. Wie anhand der Tabelle 18 zu erkennen ist, sinken die Gehalte von Cobaltoxid, Nickeloxid, Manganoxid und Kupferoxid während den Versuchen. Im Gegensatz dazu steigt der Gehalt von Aluminiumoxid und Kohlenstoff mit der Temperatur. Da unter einer sauerstofffreien Atmosphäre gearbeitet wurde, war konnte der Kohlenstoff nicht mit dem Sauerstoff aus der Gasphase zu Kohlenstoffdioxid und Kohlenstoffmonoxid reagieren, so dass es auf den Sauerstoffgehalt der im Elektrodenmaterial enthaltenden Oxide zurückgreifen musste. Der Anstieg des Kohlenstoffgehaltes lässt sich wie folgt begründen. Da sich der Kohlenstoff aus dem unteren Bereich des Tiegels in den oberen Pellets angereichert hat. Des Weiteren ist eine Karbildbildung auch wahrscheinlich. Der geringe Gehalt von Kohlenstoff bei dem Versuch V11 lässt sich dadurch erklären, dass das Loch des Graphitdeckels auf dem Tiegel zugesetzt ist und dadurch ein Überdruck im Tiegel entstanden ist. Durch den Überdruck hat sich der Graphitdeckel angehoben und ein Teil des Inhalts hat sich in den Ofenraum verteilt. Das Material, das den Graphitdeckel verstopft hat, besteht hauptsächlich (41,5 %) aus Kohlenstoff. Der ansteigende Gehalt von Aluminiumoxid kann dadurch begründet werden, dass sich teilweise metallisches Aluminium im Einsatzmaterial befand, das edlere Metalle reduziert hat. [1]

Tabelle 12: Chemische Zusammensetzung des Einsatzmaterials vor und nach den Versuchen V10-V14 in % [1]

	Element in %						
Bez.	**C**	**Li**	**Co**	**Ni**	**Mn**	**Al**	**Cu**

Einsatz-material	23,94	3,34	22,2	4,4	5,4	5,62	4,83
V10	20,3	6,39	11,5	3,43	3,95	25,4	2,81
V11	19,7	5,57	9,14	2,71	2,47	29,9	2,58
V12	32,8	4,42	10,6	3,98	3,61	20,4	2,69
V13	24,4	6,46	16,9	4,71	1,76	28,6	3,63

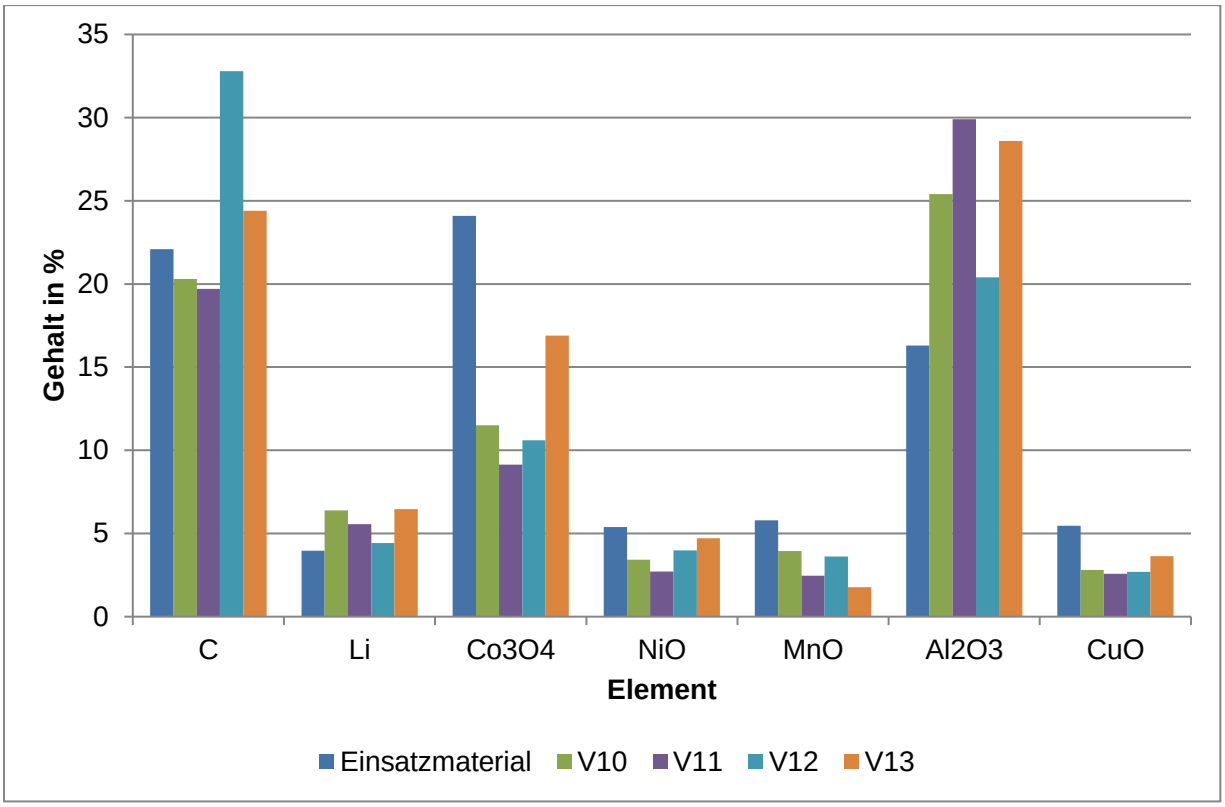

Abbildung 46: Oxidische Zusammensetzung der Pellets nach dem Versuch im Vergleich zum Einsatzmaterial [1]

Das reduzierende Verhalten von Aluminium konnte nach dem Versuch V11 beobachtet werden. Bei dem Versuch haben sich einige Pellets im Steigrohr gesammelt und sind dort versintert. Beim Aufbrechen dieser Pellets war Aluminiumoxid im Inneren zu sehen. Eine Analyse ergab, dass diese Pellets zu 51,6 % aus Al_2O_3 bestehen. Anhand der Tabelle 18 ist eine Verdampfung von Lithium nicht zu erkennen. Wie bei der ersten Versuchsreihe wird vermutet, dass sich Lithium durch die unteren Schichten des Tiegelinhalts in der oberen Schicht angereichert hat, da die Probenahme aus dem oberen Drittel des Tiegels erfolgt sind. Zu bemerken ist, dass nach jedem Versuch der Niederschlag im Ofenraum nach Öffnen des Ofendeckels zu helleren Farben umgeschlagen ist. Insbesondere bei Versuch V14 (1400 °C) war es sehr gut zu beobachten. Nach Öffnen des Ofens und den daraus folgenden Kontakt des Niederschlags mit Sauerstoff war die Oxidation des Niederschlags zu sehen, wodurch das Kondensat eingerissen ist und teilweise vom Ofendeckel abgefallen ist. [1]

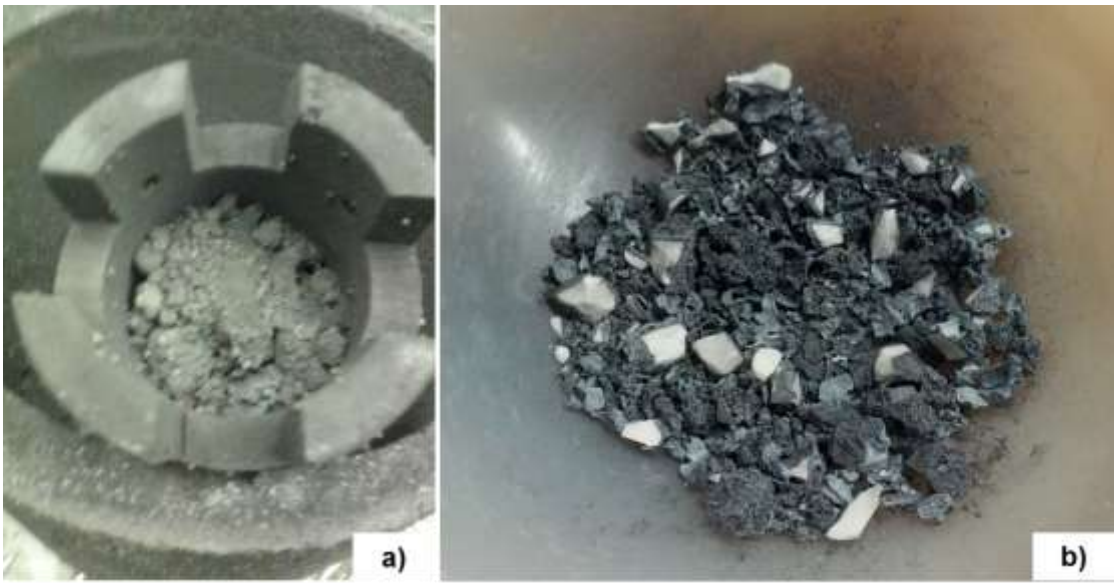

Abbildung 47: V11: a) versinterte Pellets im Steigrohr; b) Al2O3 [1]

Abbildung 48: Oxidation des Niederschlags nach Öffnen des Ofendeckels bei Versuch V14 (1400 °C) [1]

4.5.5 Diskussion

Versuchsreihe 1

Da bei der ersten Versuchsreihe keine Proben aus dem Kondensator bzw. anderen Stellen des Versuchsaufbaus genommen werden konnte, kann zur Beurteilung der Versuche nur die Analyse des Tiegelinhalts vor und nach den Versuchen betrachtet

werden. Wie bereits erwähnt sinkt der Gehalt der Wertmetalle mit steigender Temperatur im Einsatzmaterial, wobei die Anteile von Kohlenstoff und Aluminiumoxid teilweise ansteigen. Es konnte keine bedeutende Verdampfung von Lithium nach der Versuchsreihe ausgemacht werden, so dass weitere Versuche bei höheren Temperaturen von Nöten sind. Es konnten ab einer Temperatur von 1200 °C lediglich ca. 30 Gew.-% des im Elektrodenmaterial enthaltenden Lithiums entfernt werden. Da die Massendifferenz des Tiegelinhalts zwischen den Versuchen und die chemische Zusammensetzung der Pellets vor und nach den Versuchen bekannt sind, ist es möglich eine Massenbilanz der einzelnen Versuche dieser ersten Versuchsreihe zu erstellen. Dies wird anhand eines Beispiels des Versuches V2 erklärt. Die Massenbilanz für die einzelnen Elemente im Einsatzmaterial ist in folgender

aufgelistet. [1]

Zu Beginn wird die Masse des Elementes in dem Einsatzmaterial bestimmt.

$$m_i = \frac{m_0 \cdot c_i}{100} = \frac{m_0 \cdot c_C}{100} = \frac{1000\ g \cdot 22{,}1\ Gew.-\%}{100} = 221{,}0\ g \tag{18}$$

m_i = Masse eines Elementes im Tiegelinhalt in g; m_0 = Masse des Einsatzmaterials in g; c_i = Konzentration eines Elementes im Einsatzmaterial in Gew.-%

Das heißt, dass bei einem Gewicht des Einsatzmaterials von 1000 g Kohlenstoff 221,0 g ausmacht. Mit Hilfe dieser Werte ist es nun möglich den Massenverlust nach den Versuchen zu berechnen (siehe Gleichung 19). [1]

$$m_{Vi} = m_0 - m_i = 1000\ g\ - 927\ g = 73\ g \tag{19}$$

m_{Vi} = Massenverlust eines Elementes in g; m_0 = Masse des Einsatzmaterials in g; m_i = Massendifferenz des Tiegelinhaltes in g

Der prozentuale Anteil des Massenverlustes kann mit Hilfe des Dreisatzes bestimmt werden. [1]

$$m_{Vi} = 100 - \frac{100}{m_i} \cdot m_j = 100 - \frac{100}{221\ g} \cdot 199{,}3\ g = 9{,}8\ \% \tag{20}$$

m_{Vi} = Massenverlust eines Elementes in g; m_i = Masse eines Elementes im Tiegelinhalt in g; m_j = Massenverlust des Elementes im darauffolgendem Versuch in g

Tabelle 13:: Massenverluste in der ersten Versuchsreihe in % [1]

Bez.	Temperatur in °C	C	Li	Co3O4	NiO	MnO	Al2O3	CuO
V2	500	9,8	9,2	-1,2	0,1	-0,2	10,1	9,2
V3	650	6,3		3,5	-0,9	1,5	0,8	-15,3
V4	800	23,0		30,7	33,4	21,2	-24,2	12,8
V5	1000	-4,0	-0,5	11,9	15,2	13,5	-6,5	10,3
V6	1200	0,5	26,8	13,2	4,4	10,5	5,8	25,3
V7	1400	11,7	31,7	39,6	23,5	33,3	4,3	39,5
V8	1600	4,3	32,2	11,9	8,9	27,8	29,5	-0,5

Die fehlenden Werte für Lithium nach den Versuchen V3 und V4 hat den Grund, dass eine Bestimmung des Lithiumgehalts durch Materialmangel nicht durchgeführt werden konnte. Die negativen Werte beschreiben einen Massenzuwachs des entsprechenden Elements im Tiegelinhalt, das durch eine Aufkonzentrierung begründet werden kann. Bei Betrachtung der Massenverluste der einzelnen Versuche ist es ebenfalls schwierig eine konkrete Aussage zu treffen. Zu beachten ist hier, dass Lithium, Nickel und Mangan mit einem Gehalt zwischen 4-5 % einen geringen Anteil im Ausgangsmaterial ausmacht und somit der Fehler in den Berechnungen größer ist. Auffällig sind die Massenverluste bei dem Versuch V4 (800 °C) bzw. die Zunahme von Aluminiumoxid um 24,2 %, die im Vergleich mit den anderen Versuchen sehr hoch sind. Des Weiteren fällt bei Betrachtung der Massenbilanz auf, dass ab einer Betriebstemperatur von 1200 °C bis 1600 °C der Massenverlust in den Pellets von Lithium bis auf einen Wert von 32,2 Gew.-% zunimmt, das für eine Tendenz zur Verdampfung bei höheren Temperaturen spricht. Die Zunahme des prozentualen Verlustes der Masse ist ebenfalls beim Aluminiumoxid zu sehen. Dies ist zu einer besseren Darstellung in Abbildung 58 veranschaulicht. Im Gegensatz dazu ist auffällig, dass bei einer Temperatur von 1400 °C ein Wendepunkt im Kurvenverlauf der übrigen Elemente ist. Bis zu dieser Temperatur steigt der Massenverlust linear an und fällt anschließend rapide ab, was durch das Zerfallen der meisten Pellets und der dadurch resultierenden schlechteren Durchgasbarkeit des Tiegelinhalts begründet werden kann. [1]

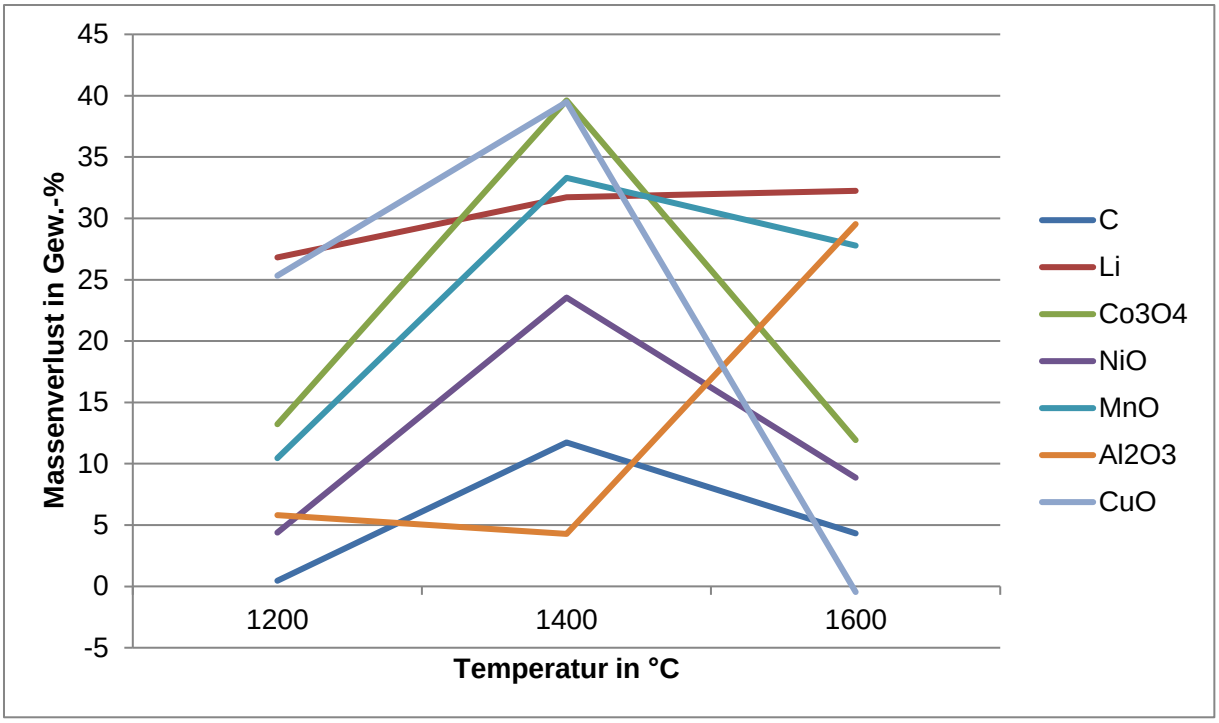

Abbildung 49: Massenverlust über die Temperatur der Versuche V6-V8 [1]

Versuchsreihe 2

Bei der zweiten Versuchsreihe ist neben dem Vergleich der Analysen des Tiegelinhalts vor und nach den Versuchen noch möglich den Gehalt der Elemente im Niederschlag des Kondensators zu betrachten. Abbildung 50: Änderung der Wertmetallgehalte über die Temperatur veranschaulicht den Verlauf der Konzentrationen der einzelnen Elemente im Elektrodenmaterial während der zweiten Versuchsreihe. Wie zu erkennen, ist hier ebenfalls keine bedeutungsvolle Verdampfung von Lithium zu sehen. Aber da der Wert mit der Temperatur leicht ansteigt, ist davon auszugehen, dass eine Verdampfung stattfindet. [1]

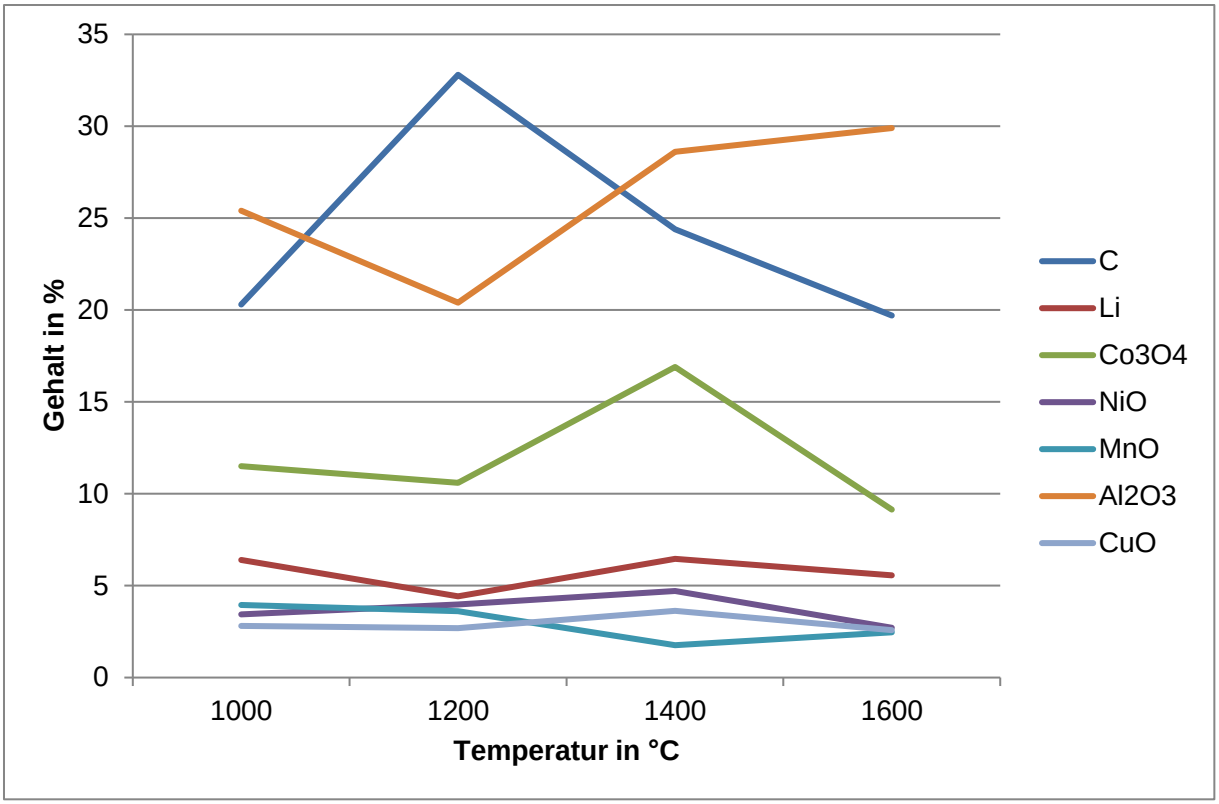

Abbildung 50: Änderung der Wertmetallgehalte über die Temperatur [1]

Darüber hinaus ist es aufgrund der chemischen Analyse des Tiegelinhalts möglich eine Massenbilanz der einzelnen Versuche zu bilden. Dazu wird zu Beginn die Masse der einzelnen Elemente im Einsatzmaterial berechnet. Die Rechnungen werden hier anhand eines Beispiels von Kohlenstoff des Versuches V13 gezeigt.

$$m_i = \frac{m_0 \cdot c_i}{100} = \frac{m_0 \cdot c_C}{100} = \frac{1200\ g \cdot 22{,}1\ Gew.-\%}{100} = 265{,}2\ g \tag{21}$$

m_i = Masse eines Elementes im Tiegelinhalt in g; m_0 = Masse des Einsatzmaterials in g; c_i = Konzentration eines Elementes im Einsatzmaterial in Gew.-%

Das bedeutet, dass der Kohlenstoff mit einer Masse von 265,2 g in 1200 g des Elektrodenmaterials vertreten ist. Nun ist es ebenfalls möglich den Massenverlust nach einem Versuch zu ermitteln. Dies wird anhand eines Beispiels mit Kohlenstoff nach dem Versuch V13 (1400 °C) veranschaulicht. [1]

$$m_{Vi} = m_0 - m_j = m_{C0} - m_C = 265{,}2\ g - 24{,}2\ g = 241{,}0\ g \tag{22}$$

m_{Vi} = Massenverlust eines Elementes in g; m_0 = Masse eines Elementes im Einsatzmaterial in g; m_j = Massenanteil eines Elementes nach dem Versuch in g

Berechnung des prozentualen Massenverlustes:

$$m_{Vi} = 100 - \frac{100}{m_i} \cdot m_j = 100 - \frac{100}{265{,}2\ g} \cdot 24{,}2\ g = 90{,}9\ \% \tag{23}$$

m_{Vi} = Massenverlust eines Elementes in %; m_i = Masse eines Elementes im Tiegelinhalt in g; m_j = Massenverlust des Elementes im darauffolgendem Versuch in g

Tabelle 14: Prozentuale Massenverluste der einzelnen Elemente während der zweiten Versuchsreihe [1]

Bez.	Temperatur in °C	C	Li	Co3O4	NiO	MnO	Al2O3	CuO
V10	1000	26,8	-28,2	62,0	49,3	45,7	-24,1	59,1
V12	1200	-5,0	21,2	68,9	47,8	56,0	11,5	65,2
V13	1400	90,9	86,6	94,2	92,8	97,5	85,5	94,5
V11	1600	71,8	55,6	88,0	84,1	86,5	41,9	85,1

Bei Betrachtung der Tabelle ist zu beachten, dass Lithium, Nickel und Mangan mit einem Gehalt zwischen 4-5 % einen geringen Anteil im Ausgangsmaterial ausmacht und somit der Fehler in den Berechnungen größer ist. Die negativen Werte beschreiben die Massensteigerungen des jeweiligen Elementes nach den entsprechenden Versuchen. Besonders auffällig sind die Werte bei dem Versuch V10. Hier ist ein Massenzuwachs für Lithium und Aluminiumoxid von 28,2 % und 24,1 % zu sehen. In Abbildung 51: Prozentuale Massenverluste über die Temperatur sind die prozentualen Massenverluste über die Temperatur grafisch dargestellt. [1]

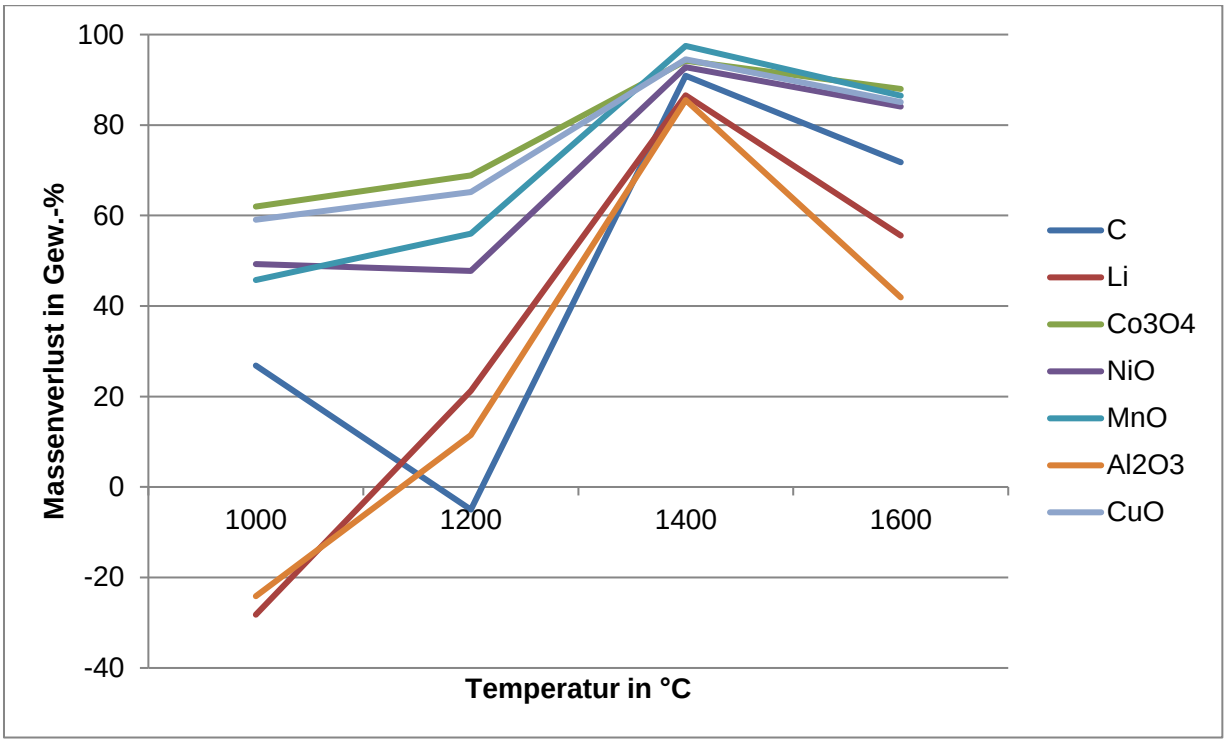

Abbildung 51: Prozentuale Massenverluste über die Temperatur [1]

Wie erwartet steigen die Massenverluste der Elemente über die Zeit an. Der Wendepunkt bei 1400 °C resultiert wahrscheinlich aus der Tatsache, dass einige Pellets im Graphitsteigrohr versintert sind, es verstopft haben und somit der Dampfstrahl behindert wurde. Auffällig ist, dass der Kohlenstoffgehalt bei Versuch V12 im Gegensatz zu den anderen im Einsatzmaterial befindlichen Elemente bei einer

Betriebstemperatur von 1200 °C um 5 % gestiegen ist. Dies kann durch ein inhomogenes Einsatzmaterial begründet sein. Dennoch lassen sich eindeutige Tendenzen erkennen, dass die Erhöhung der Betriebstemperatur die Verdampfung der Elemente aus dem Elektrodenmaterial begünstigt. [1]

Weiterhin ist es möglich die prozentuale Anreicherung der Wertmetalle im Kondensator in Bezug zu den Pellets im Tiegel zu betrachten. Dazu wurde der Quotient von der Konzentration einer Probe und der Konzentration im Einsatzmaterial gebildet. Dies wird am Beispiel des Versuches V9 und am Element Lithium gezeigt. [1]

$$XX = \frac{c_{Li}}{c_{Einsatzmaterial}} \cdot 100\ \% = \frac{4{,}77\ \%}{3{,}97\ \%} \cdot 100\ \% = 120{,}2\ \% \tag{24}$$

X = Anreicherung des Elementes in %; c_{Li} = Konzentration von Lithium in der Probe in %; $c_{Einsatzmaterial}$ = Konzentration des Elementes im Einsatzmaterial in %

Anhand der Rechnung hat sich Lithium im Kondensator um einen Wert, der 120,2 % des Gehaltes im Einsatzmaterial entspricht, angereichert. Die berechneten Werte sind Abbildung 52: Anreicherung der Wertmetalle im Kondensator während der zweiten Versuchsreihe grafisch dargestellt. [1]

Tabelle 15: Prozentuale Anreicherung der Elemente im Kondensator in Bezug auf die Konzentration im Einsatzmaterial [1]

Bez.	T in °C	C in %	Li in %	Co_3O_4 in %	NiO in %	MnO in %	Al_2O_3 in %	CuO in %
Einsatzmaterial		22,1	3,97	24,1	5,39	5,8	16,3	5,47
V10	1000	39,3	137,3	-	-	-	-	-
V12	1200	62,4	176,8	51,0	59,0	67,4	185,9	51,2
V13	1400	109,0	196,5	33,1	54,5	46,4	136,8	38,9
V11	1600	132,1	87,7	50,2	78,1	61,7	90,2	56,1

Anhand der Tabelle 21 und der Abbildung 61 sind Tendenzen zu erkennen, dass sich mit steigender Temperatur die einzelnen Elemente, im Kondensator angereichert haben. Des Weiteren ist zu sehen, dass, relativ zu der Konzentration im Ausgangsmaterial, besonders Lithium und Aluminiumoxid im Kondensator in einer höheren Konzentration vorliegen als die restlichen Elemente. Auffällig ist der Kurvenverlauf von Lithium bei dem Versuch V11 (1600 °C), das sich gegensätzlich zu den anderen Elementen verhält. Es ist zu erkennen, dass der Wert für Lithium rapide gefallen ist. Da bei dem Versuch das Steigrohr durch versinterte Pellets verstopft wurde und dadurch der Dampfstrahl aus dem Tiegel in den Kondensator behindert wurde, kann das Verhalten von Lithium davon direkt abhängig sein. Eine weitere Begründung kann sein, dass Lithium erst zu einem späterem Zeitpunkt verdampft als die anderen Elemente im Elektrodenmaterial. Das Vorfinden der einzelnen Elemente im Kondensator durch ein Mitreißen von dem Einsatzmaterial in den Kondensator ist ebenfalls sehr wahrscheinlich. Aufgrund von Materialmangel konnte für die Probe aus dem Versuch V10 lediglich der Kohlenstoff- und Lithiumgehalt gemessen werden. [1]

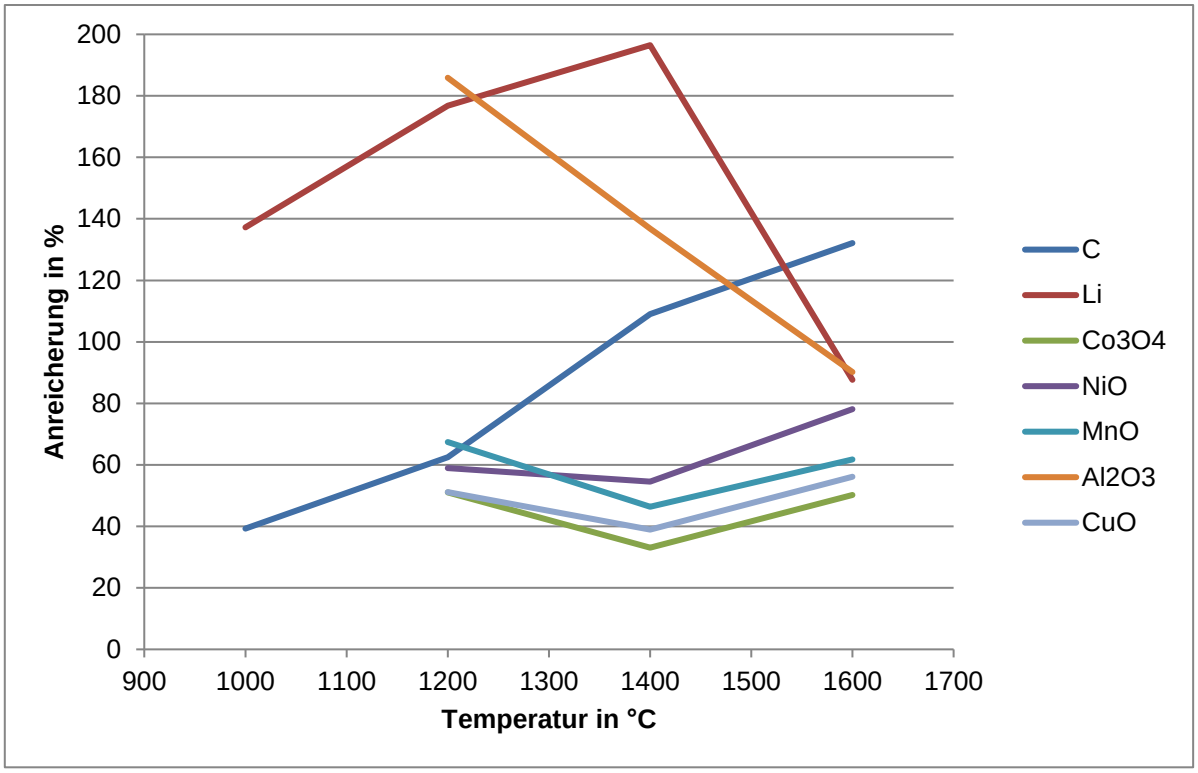

Abbildung 52: Anreicherung der Wertmetalle im Kondensator während der zweiten Versuchsreihe [1]

4.6 Zusammenfassung und Fazit AP 13 Vakuumverdampfung

Insbesondere sollte das enthaltende Lithium vakuumdestillativ aus dem Elektrodenmaterial recycelt werden. Da Lithium jedoch nicht in elementarer Form vorlag, sondern im Elektrodenmaterial in Form von Verbindungen mit hohen Siedepunkten (z. B. LiCoO2 (Lithium-Cobalt(III)-oxid)) bedarf es einer Reduktion, um Lithium anschließend gezielt zu verflüchtigen. Da in dem Elektrodenmaterial nach einer thermischen Vorbereitung (VTR) ausreichend Kohlenstoff vorhanden ist, erfolgte eine carbothermische Reduktion. Aus thermokinetischen Gründen wurden die Versuche unter Vakuumatmosphäre durchgeführt. Dazu wurde das Einsatzmaterial pelletiert und anschließend in einem Induktionsofen unter Vakuumatmosphäre auf verschiedene Temperaturen erhitzt. Mittels keramischer Aufsätze für den Tiegel wurde ein deutlicher Temperaturunterschied zwischen dem Tiegelinnerem und dem Kondensator geschaffen. Aufgrund der Konstruktion des Kondensators konnte sich am wassergekühlten Ofendeckel als Kaltwandkondensator zusätzlich verdampftes Material niederschlagen. [1]

Bei der ersten Versuchsreihe wurden die Pellets auf Temperaturen von 500 °C bis 1600 °C unter einer Argonatmosphäre aufgeheizt und nach Erreichen der Zieltemperatur unter Vakuum 60 Minuten gehalten. Hierbei wurden die Pellets nach jedem Versuch im Tiegel gelassen und für den nächsten Versuch weiter verwendet. Es wurde lediglich einige Gramm Proben aus dem Tiegel entnommen. Während den Versuchen wurden konstant die Tiegel-, Kondensator- und die Dampfstrahltemperatur gemessen. Somit war es möglich eine Verdampfungsreaktion anhand einer Steigerung der Dampfstrahltemperatur zu erkennen. Bei Betrachtung der Temperaturverläufe war

keine besondere Verdampfungsreaktion festzustellen. Durch eine Analyse der Pellets nach den Versuchen mittels des Verfahrens ICP-OES war zu erkennen, dass durch Erhöhung der Temperatur die Gehalte der verschiedenen Elemente im Einsatzmaterial sinken. Wobei im Gegensatz dazu die Konzentration von Kohlenstoff und Aluminiumoxid mit Erhöhung der Temperatur teilweise beginnt zu steigen. Daher wird vermutet, dass das Aluminium, welches im Einsatzmaterial in metallischer Form vorlag, als Reduktionmittel diente, einige Oxide reduziert hat und im Tiegel als Aluminiumoxid verblieben ist. Kohlenstoff konnte ebenfalls, aufgrund einer sauerstofffreien Atmosphäre, als Reduktionsmittel dienen. Da es sich bei den gegebenen Parametern nicht verflüchtigen konnte, ist es größtenteils auch im Tiegel verblieben. Bei Betrachtung der Massenbilanzen ist eine Abnahme des Massenanteils von Lithium zu erkennen, die ab einer Temperatur von 1200 °C ca. 30 Gew.-% betrug. [1]

Weil bei einer Temperatur unter 800 °C keine bemerkenswerte Verdampfungsreaktion zu sehen war, wurde bei der zweiten Versuchsreihe Versuche zwischen 800 °C und 1600 °C durchgeführt. Zudem wurde der Tiegel bei der zweiten Versuchsreihe nach jedem Versuch mit neuen Pellets befüllt. Bei dieser Versuchsreihe wurde ebenfalls die Temperatur im Tiegel, im Kondensator und im Dampfstrahl gemessen. Bei Betrachtung der Temperaturverläufe der Versuche von 1200 °C bis 1600 °C waren Peaks in der Dampfstrahltemperatur zu erkennen, so dass dies auf eine Verdampfungsreaktion schließen ließ. Dies wurde ebenfalls durch die Massenbilanz bestätigt, da durch Steigerung der Temperatur die Masse der Pellets nach den Versuchen gesunken ist, was für eine Verflüchtigung spricht. Die Steigerung der Dampfstrahltemperatur geschieht bereits unter der Argonatmosphäre, so dass die Evakuierung des Ofenraums die Destillation vermutlich nicht begünstigt. Die Analyse des Tiegelinhaltes hat in dieser Versuchsreihe ebenfalls gezeigt, dass mit einer Erhöhung der Temperatur die Konzentration von Aluminiumoxid im Gegensatz zu den restlichen Elementen steigt. Durch Vergleich der Analysen des Einsatzmaterials vor den Versuchen und dem Material aus dem Kondensator konnten Tendenzen zur Verdampfung von Lithium und der anderen Elemente erkannt werden, da die Konzentration der Elemente im Kondensator höher ist als im Einsatzmaterial. Zusätzlich war eine Oxidation des Niederschlags am wassergekühlten Ofendeckel durch einen Farbumschlag und Rissbildung optisch zu sehen, als der Ofen geöffnet wurde und das Material mit dem Luftsauerstoff reagiert hat. [1]

Die Versuche haben gezeigt, dass eine Verdampfung des Lithiums durch eine vakuumthermische Behandlung zwar möglich, aber technisch nicht selektiv umsetzbar ist. Zudem ist eine Gewinnung von Lithium in metallischer Form nicht gelungen. Das Vakuumverfahren eignet sich somit in dieser Form nicht um Lithium selektiv und in hoher Reinheit aus der aktiven Elektrodenmasse zu recyceln. [1]

Arbeitspaket 14

Laborversuche: Lithiumoxyd – Schleppgasverdampfung

5 Aufgabenstellung / Erwartetes Ergebnis

In dieser Verfahrensalternative wird das Elektrodenmaterial, in einem Hochtemperatur-Drehrohr-Ofen unter Inertgasstrom (Ar) erhitzt und die Lithiumverbindungen thermisch aufgeschlossen und das Lithium verdampft. Im Fokus steht hierbei die Rückgewinnung von Lithium durch Schleppgasverdampfung von Lithium in einem Schutzgasstrom, jeweils mit anschließender Rückoxidation des Lithiums zu Lithiumoxid (Li_2O). Die Herausforderung besteht darin, Prozessparameter zu ermitteln, die es ermöglichen das enthaltende Lithium im Ausgangsmaterial möglichst vollständig zu verflüchtigen und einen Versuchsaufbau zu entwickeln, der es erlaubt das verflüchtigte Lithium möglichst selektiv als Produkt wiederzugewinnen. [1], [66], [99], [76], [97]

Vorteil gegenüber der in AP13 verfolgten Verfahrensalternative ist, dass Drehrohre sehr flexibel, kostengünstig sowie kontinuierlich betrieben werden können und damit hohe Produktivität erreichen. Darüber hinaus zeichnen sich Drehrohre wegen ihrer Robustheit gegenüber den im Recycling üblichen Schwankungen in der Zusammensetzung der Eingangsmaterialien aus. Im Vergleich zu einem rein nass-chemischen Verfahren, agiert das Drehrohr als Lithium-Konzentrator, sodass nur noch ein Bruchteil der Ausgangsmenge (Prozess-Staub) nass-chemisch aufgeschlossen werden muss. Dadurch kann der Bedarf an Chemikalien, sowie die Menge der produzierten Abwässer und Reststoffe deutlich gesenkt werden. Der Verfahrensansatz ist völlig neu, die Arbeiten können auf keinen Vorkenntnissen aufbauen. [1],

Die technologischen Herausforderungen liegen in der Kontrolle der chemischen Reduktion im Schutzgasbetrieb, der gekoppelten selektiven Verdampfung, der Vermeidung von Anbackungen im kontinuierlichen Verfahren sowie der vollständigen Abscheidung des Li-Oxid Pulvers. Insbesondere werden unterschiedliche Trägergase bei variierenden Temperaturen und mit oder ohne Zugabe von Additiven zur Erniedrigung des Li-Siedepunktes erprobt. Abschließend erfolgt eine Bewertung hinsichtlich der Robustheit, Störgrößen Empfindlichkeit und Effizienz. [1],

6 Lösungsweg

- Ermittlung geeigneter Verdampfungsparameter im Schleppgas (Vorversuche)
- Optimierung der Prozessparameter Hochtemperatur Drehrohr / Staubabscheider
- Optimierung der selektiven Verdampfung im Drehrohr
- Erprobung geeigneter Additive zur Erniedrigung des Siedepunktes von Li
- individuelle Anpassung der Prozessparameter an jede Elektrodenmaterial-Fraktion

AP 14 Schlappgasverdampfung

6.1 Thermochemische Betrachtungen

Lithium als reines Metall hat einen Siedepunkt von 1347°C, wobei ein ausreichend hoher Dampfdruck für eine Trägergasdestillation bereits bei Temperaturen ab 700°C vorliegt [69], [121]. Da Lithium allerdings hoch reaktiv ist wird es im Recyclingmaterial ausschließlich gebunden vorliegen, vorzugsweise in den Verbindungen $LiCoO_2$ und $Li(Ni_xMn_yCo_z)O_2$. Entsprechend der Ausführungen in Kapitel 4.5 kann davon ausgegangen werden, dass erste Zerfalls- bzw. Umwandlungsreaktionen bereits bei Temperaturen ab 300°C stattfinden [133]. Da Lithium unter Anwesenheit von Sauerstoff zu Lithiumoxid reagiert, welches erst ab Temperaturen von 1300°C eine signifikante Gasphase mit niedrigem Partialdruck ausbildet, sollten grundsätzlich stark reduzierende Bedingungen in Kombination mit möglichst hohen Prozesstemperaturen angestrebt werden (siehe Abbildung 53) [69]. In Kombination hierzu empfiehlt sich der Einsatz von Schutzgas, um den stetigen Abtransport der Gasphase zu gewährleisten, das heißt von verflüchtigtem Lithium, sowie von freigesetztem Sauerstoff und weiteren flüchtigen Elementen und Verbindungen. [1], [69], [120], [121], [133]

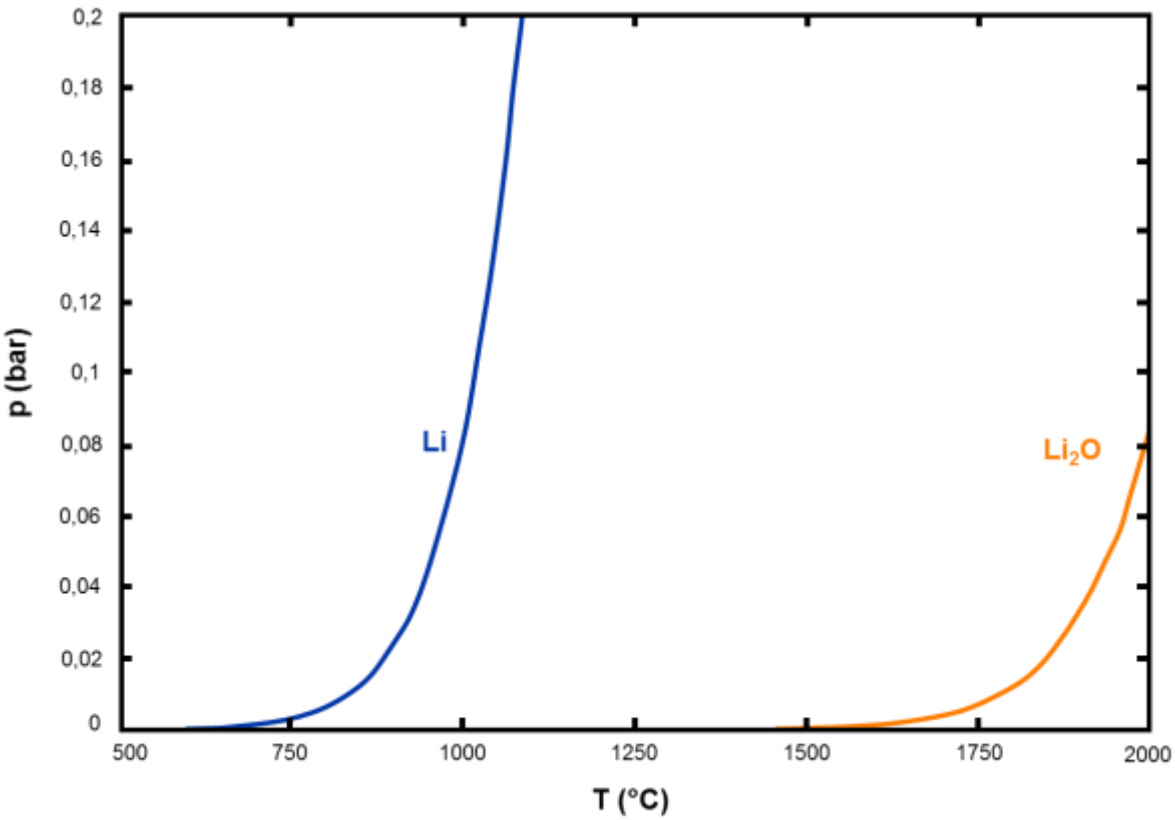

Abbildung 53: Dampfdruckkurven für Li und Li_2O, berechnet mit Fact-Sage; nach [69]

Voraussetzung für die vollständige Auswertung der Versuche ist zunächst die Charakterisierung des Ausgangsmaterials, das heißt die Analyse der Gewichtsanteile der einzelnen Elemente, sowie der vorliegenden Lithiumverbindungen. Anschließend müssen die Prozessparameter festgelegt werden, sowie eine Methodik entwickelt werden, um das verflüchtigte Lithium möglichst selektiv und vollständig wiederzugewinnen. Nach der Durchführung der Versuche ist es zudem notwendig den Reststoff zu analysieren, um Informationen über den verbliebenen Restgehalt an

Lithium zu gewinnen, sowie thermisch hochstabile Lithiumverbindungen identifizieren zu können. Das experimentelle Vorgehen gliedert sich daher in die Bereiche Analyse des Ausgangsmaterials, Versuchsaufbau und -durchführung, sowie -auswertung. [1]

6.2 Versuchsplan

Die Herausforderung in der Versuchsplanung besteht dahin Prozessparameter festzulegen, die es ermöglichen das im Ausgangsmaterial enthaltene Lithium möglichst vollständig und selektiv zu verflüchtigen. Die Versuchsplanung, welche in

Tabelle 16 dargestellt ist, konzentriert sich daher auf drei Extraktionstechniken. Zunächst sollen Versuche bei 350°C unter einer Schutzgasatmosphäre eine Phasenumwandlung der vorliegenden Lithiumverbindungen untersuchen. Ausgangspunkt hierzu sind die in der Literaturrecherche aufgezeigten Phasenumwandlungen ab Temperaturen von 300-400°C [133], [134], [135], [136], [137], [138], [139], [140], [141], [142], [143], [144], [145], [151], [152], [153], [154]. Versuche zur Schleppgasverdampfung von Lithium werden bei 1000°C und 1500°C, das heißt bei den technisch maximal realisierbaren Temperaturen des Stahl- bzw. Keramikdrehrohrs, durchgeführt. Da die Vakuumverdampfung bei 1500°C aufgrund der Instabilität des Keramikrohres technisch nicht umgesetzt werden kann, können Versuche unter Vakuum nur bei 1000°C im Stahldrehrohr durchgeführt werden [170]. Alle Versuche werden zudem, in Anlehnung an bereits erfolgte Forschungsarbeiten, mit einer Haltezeit von einer und von fünf Stunden durchgeführt [141], [147], [148], [149], [171], [172]. Dies ist notwendig um die Kinetik der ablaufenden Prozesse vergleichen zu können. Außerdem werden zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse und für die Identifizierung von Ausreißern pro Parameterkombination insgesamt drei Versuche durchgeführt. Die Versuchsplanung umfasst damit 24 Versuche und 8 Parameter-Kombinationen. [1]

Tabelle 16: Versuchsplan der Drehrohrofenversuche [1]

Versuchsnummer	T [°C]	Haltezeit [h]	Atmosphäre
GDR_15-17	350	1	Argon
GDR_18-20	350	5	Argon
GDR_21-23	1000	1	Argon
GDR_24-26	1000	5	Argon
GDR_27-28	1500	1	Argon
GDR_30-32	1500	5	Argon
GDR_33-35	1000	1	Vakuum
GDR_36-38	1000	5	Vakuum

Als fixe Versuchsparameter sind nach zahlreichen Vorversuchen die folgenden Parameter festgelegt worden. Das Einsatzgewicht des getrockneten Elektrodenmaterials beträgt 1000g. Des Weiteren werden bei der Schleppgasverdampfung, wie auch bei den 350°C Versuchen, jeweils 5 l min^{-1} Argon als Schutzgasstrom im Mitstromprinzip, auf Seiten des Dosierbehälters, aufgegeben. Das Elektrodenpulver wird zudem erst mit dem Erreichen der Zieltemperatur zudosiert und über eine Vibrationsrinne mit hoher Intensität (Stufe 8 von 10) aufgegeben. Die Umdrehungszahl des Drehrohres beträgt dabei 2 UpM und das Drehrohr ist um 2° Richtung Produktseite geneigt. Diese Einstellung wurde experimentell ermittelt, um sicherzustellen, dass das Ausgangspulver innerhalb von fünf Minuten zuchargiert werden kann, die Heizzone schnellstmöglich erreicht und erst nach einer Stunde in den Produktbehälter gelangt. Bei den Versuchen mit einer Haltezeit von fünf Stunden wird daher das Drehrohr nach 10 Minuten auf eine Neigung von 0° eingestellt. Um nach Versuchsende sicherzustellen, dass jegliches Pulver ausgetragen wurde, wird das Drehrohr abschließend auf 8 UpM beschleunigt und eine Neigung von 10° über 20 Minuten eingestellt. Ein Versuch mit einer Haltezeit von einer Stunde hat daher eine Versuchsdauer von insgesamt 85 Minuten, wobei ein Versuch mit einer Haltezeit von fünf Stunden respektive eine Versuchsdauer von 325 Minuten aufweist. Da es technisch aufgrund seiner hohen Reaktivität sehr aufwendig ist Lithium als reines Metall zu gewinnen, wird dies vor dem Austrag im Abgasstrom durch eine Falschluftzufuhr zu Lithiumoxid rückoxidiert, sodass es als Pulver ausfällt und in einem speziell angefertigten Filtersystem auf kohlenstoffbasierten Filtern aufgefangen werden kann. Diese Filter werden während der Versuche jeweils bei den Minuten 20, 65, 125, 185, 245 und 305 gewechselt. Weiterhin wird davon ausgegangen, dass sich keine schmelzflüssige Phase während der Versuche bildet, da sich der enthaltene, feine Kohlenstoff um ggf. entstehende Schmelzpartikel legt und somit eine Koagulation verhindert. [1]

6.3 Versuchsaufbau

Die Zielsetzung der experimentellen Untersuchungen ist es, wie bereits in Kapitel 4.6 beschrieben, durch ein pyrometallurgisches Recycling von Lithium-Ionen-Traktionsbatterien das enthaltene Lithium selektiv zu gewinnen. Im Fokus dieser Arbeit steht sowohl die Vakuumverdampfung von Lithium, als auch die Schleppgasverdampfung von Lithium unter einem Schutzgasstrom. Wie bereits frühere Forschungsarbeiten zu dieser Zielsetzung gezeigt haben, sind Drehrohröfen aufgrund ihrer technischen Eigenschaften bestens dazu geeignet beide Aufgabenstellungen, in Anlehnung an das Wälzverfahren beim Zinkrecycling, effizient und wirtschaftlich umzusetzen. Drehrohrprozesse ermöglichen, selbst unter Vakuum, einen kontinuierlichen, robusten Betrieb und sind weitestgehend unempfindlich gegenüber Störstoffen. Aufgrund der ständigen Umwälzung des Einsatzmaterials und den dadurch resultierenden hohen Stoffaustausch mit der Atmosphäre sind sie für Verflüchtigungsprozesse bestens geeignet. Außerdem zeichnen sie sich durch einen guten und gleichmäßigen Wärmeeintrag in das Material aus. Im Vakuumbetrieb, bzw. durch die kontinuierliche Zu- und Abfuhr von Schutzgas im Gleichstromprinzip, wird außerdem verhindert, dass sich ein Gleichgewicht zwischen den Feststoffen bzw. der Schmelze und der Gasphase bildet, wodurch schon geringe Partialdrücke von 100-200 mbar des Zielmetalls ausreichen, um es zu verflüchtigen [69]. Für die experimentellen Untersuchungen wird daher ein speziell konzipierter Drehrohrofen verwendet (siehe Abbildung 54), dessen Leistungsdaten in Tabelle 17 aufgelistet sind. [1], [69], [99], [165], [166], [167], [168]

Tabelle 17: Leistungsdaten des verwendeten Drehrohrofens der Firma XERION ADVANCED HEATING Ofentechnik GmbH [166]

Baureihe	XROTATE
Drehrohrlänge	200 cm
Heizzone	100 cm
Maximale Temperatur	1500°C (Keramikrohr) 1000°C (Stahlrohr)
Atmosphäre	Argon, Stickstoff, Luft, Vakuum (0,03 atm)
Umdrehungsgeschwindigkeit	0-10 UpM
Ofenneigung	0-10°

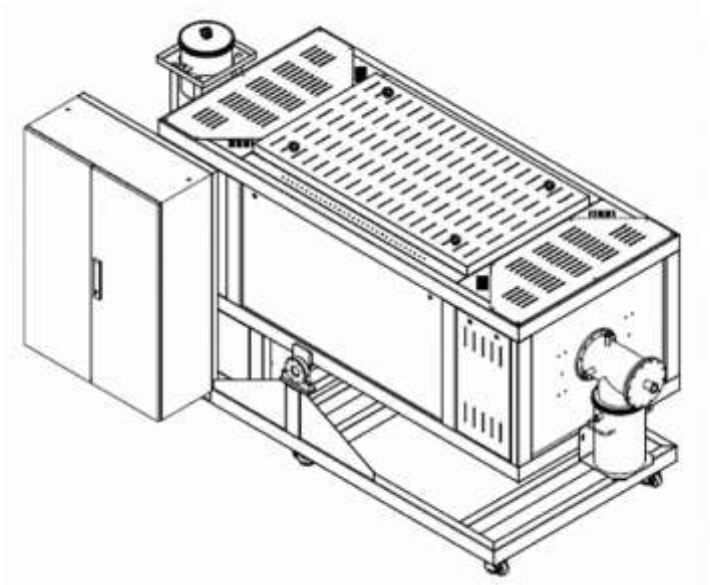

Abbildung 54: Skizze des verwendeten Labor-Drehrohrofens [166]

6.3.1 Versuchsaufbau Drehrohrofen

Die Versuche wurden mit dem bereits in Kapitel 6 vorgestellten Drehrohrofen des Typs XROTATE der Firma XERION ADVANCED HEATING Ofentechnik GmbH durchgeführt. Es handelt sich hierbei um eine Spezialanfertigung, die Hochtemperaturversuche ermöglicht und gleichzeitig ein abgeschlossenes System bietet. Der Schematische Aufbau des Drehrohrofens ist in Abbildung 55 dargestellt. [1]

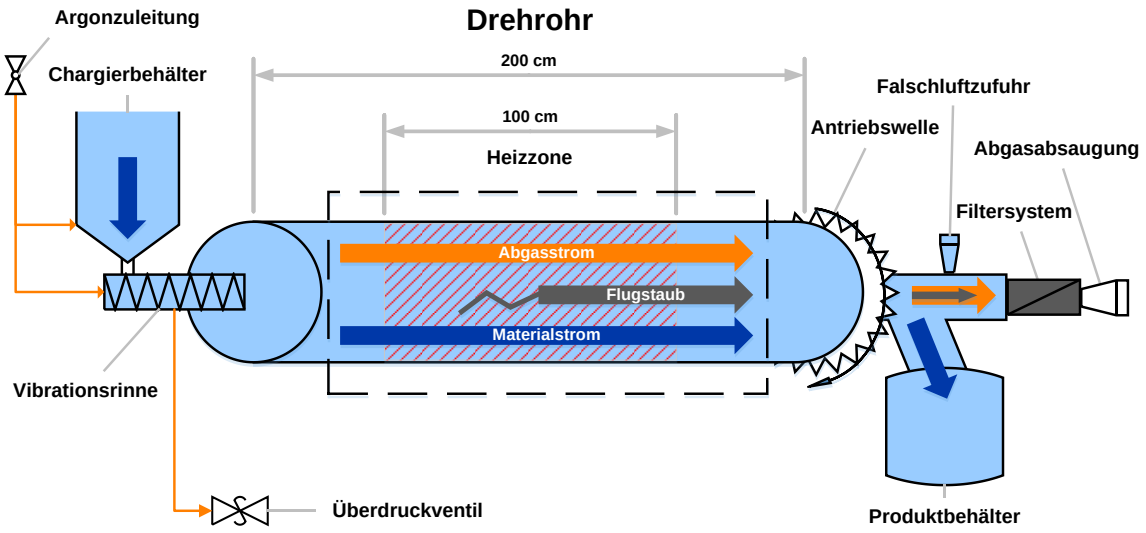

Abbildung 55: Schematischer Aufbau des Drehrohrofens [1]

Das Kernstück des Drehrohrofens ist ein 200cm langes Arbeitsrohr mit einem Innendurchmesser von 15cm. Dieses wird mittig auf einer Länge von 100cm über drei separate Heizzonen beheizt. Eingebettet ist es in ein wärmeisoliertes Gehäuse, ragt aber aus diesem an den Stirnseiten hinaus, wobei die Enden zusätzlich durch Ventilatoren luftgekühlt werden. Dies ist notwendig, da das Arbeitsrohr an seinen

Stirnseiten zur Rotation an Edelstahlflanschen befestigt ist, welche für die Vakuumdichtigkeit mit Gummidichtungen versehen sind. Diese würde bei Temperaturen von 200-250°C aufschmelzen. Die Folge ist ein großes Temperaturgefälle innerhalb des Drehrohres von maximal 1500°C innerhalb der Heizzonen zu maximal 200°C an den Stirnseiten auf einer Länge von jeweils 50cm. Als Arbeitsrohr kann eine Aluminiumoxidkeramik eingesetzt werden, welche für Temperaturen bis 1500°C geeignet ist, oder ein Rohr aus hochtemperaturfestem Edelstahl für Temperaturen bis 1000°C. Beheizt wird das Rohr indirekt durch im Gehäuse liegende Widerstandsheizelemente (siehe Abbildung 57). Diese haben eine Leistung von 18 kW, was in der Praxis eine maximale Aufheizrate von 7,7°C min^{-1} ermöglicht. Der Antrieb des Arbeitsrohres befindet sich auf der Produktseite und erfolgt nur einseitig. Seine Neigung ist durch einen Elektrozylinder an der Chargierseite einstellbar. Der Chargierbehälter ist über eine Vibrationsrinne mit dem Arbeitsrohr verbunden, wobei die Vibrationsrinne einen Durchmesser von 2cm aufweist. Zur Verbesserung der Dosierungsleistung wurde für die durchgeführten Versuche daher das Gasströmungsystem verlegt. Es befindet sich, wie in der Skizze zu sehen, innerhalb des Chargierbehälters, sowie am Anfang der Vibrationsrinne, um eine konstante und vollständige Chargierung zu ermöglichen (siehe Abbildung 58). Der Gasstrom verläuft folglich im Mitstromprinzip, wobei ein Überdruckventil ab einem Druck von 1,03 atm automatisch geöffnet wird. Auf der Produktseite des Drehrohrofens befindet sich ein Abwurfbehälter und darüber befindlich ein Ausgang zur Abgasabsaugung bzw. der Vakuumpumpe. Um das verflüchtigte Lithium, wie bereits in Kapitel 6.1 dargelegt, gewinnen zu können wurde nachträglich sowohl eine Falschluftzufuhr, wie auch ein Filtersystem (siehe Abbildung 56) der Abgasabsaugung vorgeschalten. Ziel ist es das verflüchtigte Lithium durch eine Rückoxidation zu Lithiumoxid in Pulverform auf den Filtern abzuscheiden. Dies ist notwendig, da es technisch nicht möglich ist einen Kondensator an dem verwendeten Drehrohrofen anzubringen und da Lithium aufgrund seiner hohen Reaktivität für den Transport bzw. den Weiterverkauf gebunden werden muss. Als Produkte werden folglich ein Reststoff im Abwurfbehälter, ein Filterprodukt, sowie das Abgas gewonnen. Problematisch sind im Falle des verwendeten Drehrohrofens allerdings die kalten Flächen des Arbeitsrohres, sowie der Edelstahlbauteile. Hier besteht die Gefahr, dass diese ungewollt als Kondensator fungieren und bereits verflüchtigtes Lithium an ihnen kondensiert bevor dieses rückoxidiert werden kann. [1]

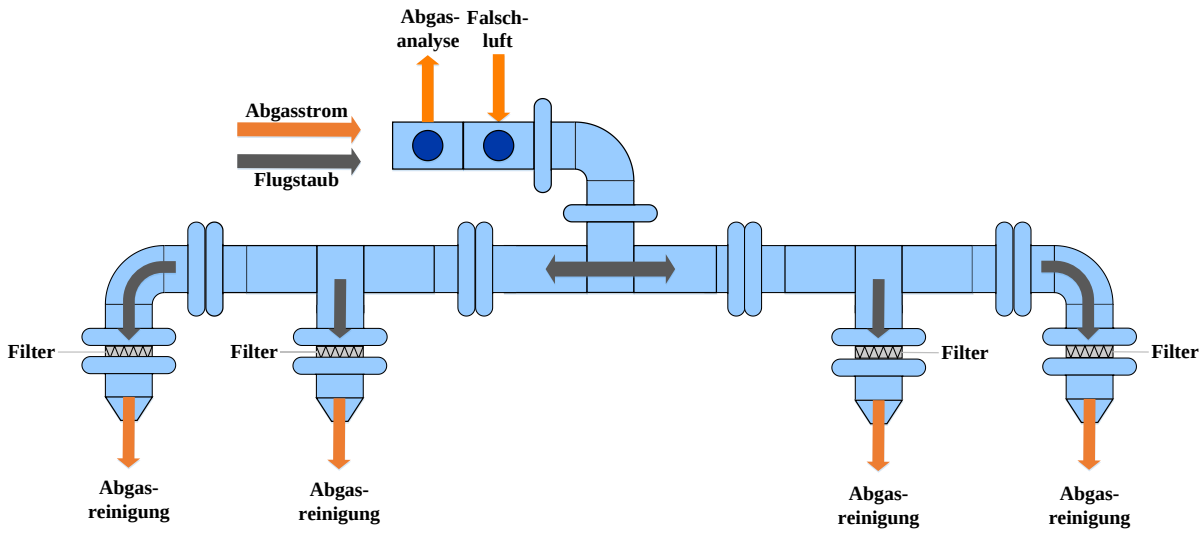

Abbildung 56: Abgasanalyse, Falschluftzufuhr und Filtersystem [1]

Abbildung 57: Freigelegtes Keramikrohr [1]

Abbildung 58: Dosierbehälter und Vibrationsrinne [1]

Die Systemgrenzen des Drehrohrofens sind demnach laut Abbildung 59 definiert. Das Filterprodukt wird abschließend per ICP-OES analysiert, der Reststoff per ICP-OES und PD und das Abgas per FT-IR Abgasmessung. Zusätzlich wird eine Massenbilanz erstellt. [1]

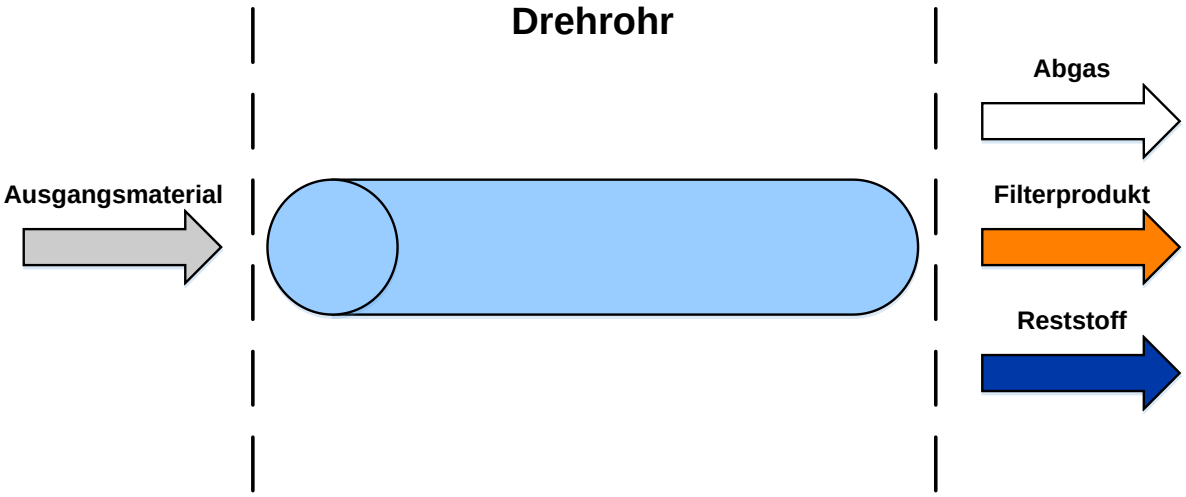

Abbildung 59: Systemgrenzen des Drehrohrofens [1]

6.3.2 Bruch des Keramikarbeitsrohres

Der Bruch des Keramikarbeitsrohres ereignete sich während eines Versuches bei 1500°C mit einer Stunde Haltezeit. Insgesamt wurden bis zu diesem Zeitpunkt drei Hochtemperaturversuche in einem Zeitraum von 28 Stunden durchgeführt in denen der Drehrohrofen durchgängig die Versuchstemperatur von 1500°C hielt. Es kann davon ausgegangen werden, dass das Arbeitsrohr zusätzlich zu den 1000g Elektrodenpulver die für den Versuch aufgegeben wurden weiteres Elektrodenpulver aus vorangegangen Versuchen enthielt, welches beim Leerfahren des Rohres nicht vollständig ausgetragen werden konnte. Weiterhin wurde das Arbeitsrohr zwischen den Versuchen bewusst nicht heruntergekühlt, da negative Erfahrungen bezüglich eines Thermoschocks bereits in früheren Forschungsarbeiten gesammelt wurden. [1]

Der erste Hinweis auf einen Defekt ereignete sich kurz vor der Durchführung des dritten Versuches, als 12 Keramikringe, die als Abstandshalter der Hitzeschutzschilde im Arbeitsrohr fungieren, im Produktbehälter gefunden wurden (siehe Abbildung 60). Diese waren über Nacht durch die Rotation des Rohres ausgetragen worden. Es wurde dennoch entschlossen die Versuche fortzusetzen, da die Ringe zum einen nicht beschädigt waren und zum anderen keine losen Teile innerhalb des Arbeitsrohes zu hören waren. Dies sprach gegen eine fatale Beschädigung der Hitzeschutzschilde. Fraglich war aber schon hier, wie eine Stange aus der Führung der Hitzeschutzschilde rutschen konnte, ohne dass sich sonstige Teile im Arbeitsrohr lösen konnten. [1]

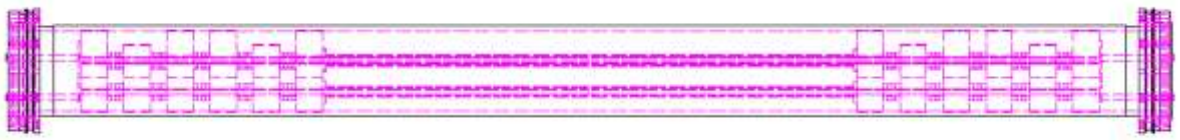

Abbildung 60: Innerer Aufbau des Keramikarbeitsrohres. Zu sehen sind die Hitzeschutzschilde, sowie die Abstandsringe und die keramische Röhren. [1]

Der fatale Defekt des Arbeitsrohres ereignete sich in Minute 52 des dritten Hochtemperaturversuches bei 1500°C. Es bildete sich an der Chargierseite, direkt vor dem Edelstahlflansch ein Riss aus. Dieser glühte rot und es trat Gas aus, welches sich zwischenzeitlich entzündete. Es wird davon ausgegangen, dass es sich, aufgrund der blauen Flammfärbung, hauptsächlich um an der kalten Luft oxidierendes CO handelte. Die Rohrdrehung und die Heizung wurden augenblicklich deaktiviert, sowie die Abgasabsaugung auf ihre maximale Stufe eingestellt, um ein Austreten des Gases durch den Riss zu verhindern. Außerdem wurde der Argonvolumenstrom auf 30 l min^{-1} erhöht. Daraufhin waren keine austretenden Flammen mehr zu beobachten, allerdings kann davon ausgegangen werden, dass Luft in das Arbeitsrohr gesogen wurde. Der Ofen kühlte abschließend über einen Zeitraum von 14 Stunden langsam aus. Der Abgasstrom blieb jedoch über einen Zeitraum von 8 Stunden vergleichsweise heiß, was auf eine Oxidation des Elektrodenpulvers hindeutet. [1]

Nach dem vollständigen Erkalten des Aggregats zeigte dies äußerlich, bei der Abnahme des Deckels, überall an der Außenseite Risse von unterschiedlicher Größe und Ausprägung. Besonders prägnant waren diese an den Stirnseiten des Rohres, was auf eine negative Einwirkung des angelegten, einseitigen Drehmoments schließen lässt. Die mittigen Risse lassen sich vermutlich auf die Thermospannung zurückführen, der das Arbeitsrohr beim unkontrollierten Erkalten ausgesetzt war. Weiterhin wurde das Arbeitsrohr auch von Innen begutachtet, wobei sich zeigte, dass der innere Aufbau des Rohres fast vollständig zerstört wurde. Zehn der insgesamt zwölf Hitzeschutzschilde und alle Führungsringe lagen ungeordnet im Arbeitsrohr verteilt und waren von einer dicken Schicht aus schwarzer Schlacke bedeckt (siehe Abbildung 61 und Abbildung 62). Die Röhren, sowie auch die Abstandsringe, waren zum Teil gebrochen und die Hitzeschutzschilde schienen von der Schlacke angegriffen worden zu sein. Lediglich ein Hitzeschutzschild an jeder Seite des Rohres war noch intakt und nicht mit Schlacke bedeckt. Alle anderen Teile konzentrierten sich um die Mitte des Rohres. [1]

Abbildung 61: Innenansicht des Keramikrohres [1]

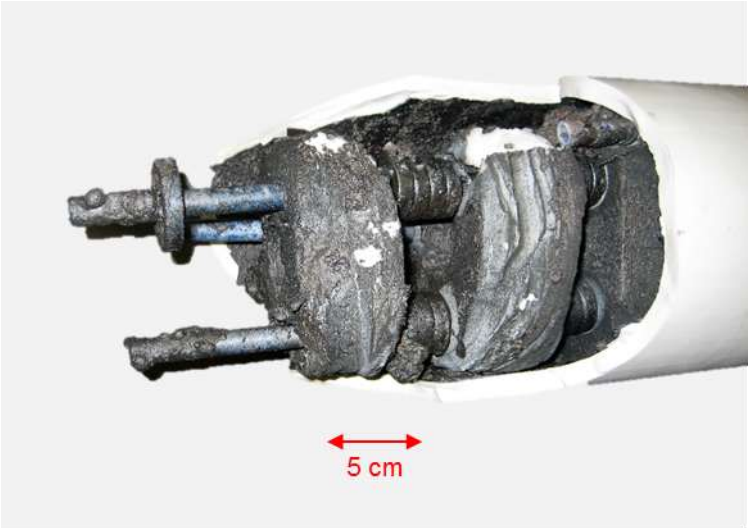

Abbildung 62: Innenansicht des Keramikrohres [1]

Beim Ausbau des Rohres und der Betrachtung der Einzelteile zeigten sich verschiedene Schlackenmerkmale. Zum einen gab es zwei unterschiedliche Schlacken. Die weitaus dominantere von beiden mit schätzungsweise 90 Gew.-% Volumenanteil schien sehr zähflüssig gewesen zu sein und zeigte kaum Porositäten auf, lediglich kleine Metalltröpfchen waren an bestimmten Punkten, lokal konzentriert, in sie eingebunden. Die andere Schlacke bildete sich nur in der Nähe von Hitzeschutzschilden aus, war weitaus poröser und erinnerte an eine erstarrte Schaumschlacke. Vermutlich wurde diese Schlacke aus den angelösten Hitzeschutzschilden gespeist. Diese bestehen aus 96 Gew.-% Al_2O_3 und 4 Gew.-% SiO_2. Interessanterweise wurden die Keramikröhren zum größten Teil nicht angelöst und auf fast allen Röhren bildete sich auf der Außen- und Innenseite eine blaue, gläserne Schicht von ca. 1 mm Dicke aus. Hierbei handelte es sich vermutlich um Kobalt- oder Nickelglas. Seltener bildete sich auf dieser Phase eine weitere, rosafarbene Schicht aus. Die entstehenden Phasen sind in Abbildung 63 und Abbildung 64 aufgeführt. Abbildung 65 zeigt Mikroskopaufnahmen der Bruchstücke. [1]

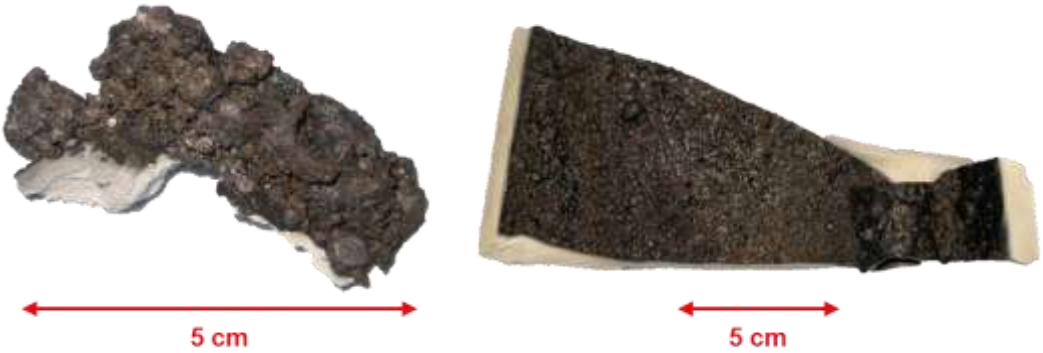

Abbildung 63: Bruchstücke des Arbeitsrohres. Dargestellt ist auf der linken Seite die poröse Schlacke und auf der rechten Seite die viskose Schlacke. [1]

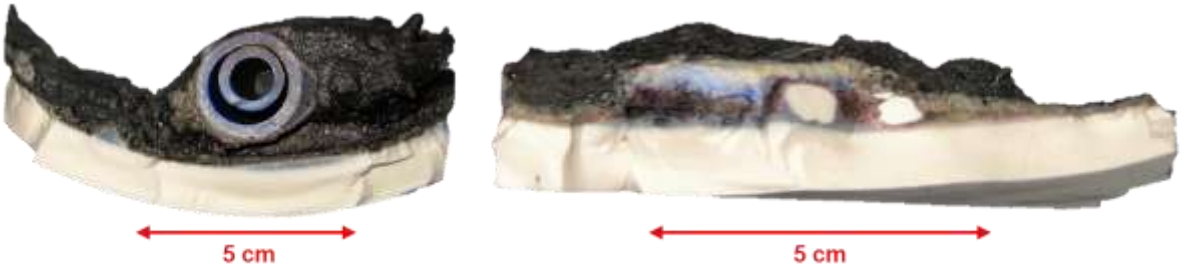

Abbildung 64: Bruchstücke des Arbeitsrohres. Dargestellt ist auf der linken Seite die viskose Schlacke und blau gefärbte Keramikrohre und auf der rechten Seite die poröse Schlacke, ein angelöster Teil eines Hitzeschutzschildes, sowie die blaue und rosa Glasphase. [1]

Abbildung 65: Mikroskopaufnahmen der Bruchstücke mit einem Maßstab von 250µm. Abgebildet sind links und mittig die blaue, sowie die rosa Glasphase und rechts die viskose Schlacke. [1]

Die Ursache des Defektes kann nicht endgültig bestimmt werden. Die Vermutung liegt nahe, dass ein Versagen des Innenaufbaus zur mechanischer Instabilität des Arbeitsrohres führte. Die hohen Temperaturen, bzw. Temperaturgradienten, und der einseitige Antrieb begünstigten dabei zusätzlich das mechanische Versagen. Nach Auftritt des Risses drang anschließend Luft, und somit Sauerstoff, in das Arbeitsrohr ein und löste eine starke Verbrennungsreaktion aus. Das im Rohr vorliegende Elektrodenmaterial oxidierte vollständig zu Schlacke und löste dabei vermutlich die Hitzeschilde weiter an. Fraglich ist, wann sich die Schlackenphasen ursprünglich gebildet haben und welche Temperaturen und Atmosphären während der Verschlackung vorlagen. Vor der Chargierung des Dritten Versuches trat nur Pulver und ein kleines Pellet als Produkt aus dem Ofen aus, was auf eine Verschlackung nach dem Auftreten des Risses hindeutet. Im Gegensatz dazu steht, dass trotz der gestoppten Rohrdrehung sowohl die Unterseite, als auch die Oberseite des Arbeitsrohres vollständig mit Schlacke bedeckt war. [1]

Festzuhalten ist, dass das Keramikarbeitsrohr vollständig zerstört wurde und für den weiteren Betrieb des Drehrohrofens ausgebaut und ersetzt werden musste. Innerhalb der Forschungsarbeit konnte allerdings kein weiterer Versuch bei 1500°C durchgeführt werden, wodurch auf ein Arbeitsrohr aus Edelstahl zurückgegriffen werden musste. Es ist daher fraglich, ob das Aggregat überhaupt für Hochtemperaturversuche bei 1500°C geeignet ist, oder ob konstruktive Mängel eine ordentliche Versuchsdurchführung behinderten. [1]

6.4 Auswertung

Die Auswertung der durchgeführten experimentellen Untersuchungen erfolgt in drei Schritten. Zunächst werden die herangezogenen mathematischen Formeln zur Berechnung des verflüchtigten Lithiums erläutert. Im Anschluss folgt die Auswertung der einzelnen Versuchsgruppen, bevor abschließend eine Zusammenfassung der Ergebnisse präsentiert wird. [1]

6.4.1 Mathematische Grundlagen der Auswertung

Das verwendete Inputmaterial der Versuche im Drehrohrofen, sowie der Versuche zur Lithiumverflüchtigung im Tammann-Ofen wurde bereits in Kapitel 5 ausführlich beschrieben und bewertet. Es handelt sich um aufbereitetes Elektrodenmaterial, gewonnen aus Lithium-Ionen-Traktionsbatterien des Kathodenmaterialtyps LCO und NMC. Anhand der chemischen Zusammensetzung des Elektrodenmaterials (siehe Tabelle 18) kann durch Multiplikation mit dem realen Input die Masse der einzelnen chemischen Elemente berechnet werden (siehe Tabelle 19). Der Input im Drehrohrofen belief sich dabei auf jeweils 1000g pro Versuch, im Tammann-Ofen auf 75g. Da der Sauerstoffanteil verfahrensbedingt nicht analysiert werden kann wurde dieser anhand von Gleichung 36 näherungsweise berechnet. Dies ist möglich, da keine weiteren Elemente als die hier analysierten im Elektrodenmaterial vermutet werden. [1]

$$Gew.-\%\ Sauerstoff = 100\% - \sum Gew.-\%\ Analysierte\ Elemente \tag{25}$$

Tabelle 18: Zusammensetzung des Ausgangsmaterials in Gew.-%. [1]

Elemente	C	Li	Co	Ni	Mn	Fe	Al	Cu	Summe	O
Ø	23,94	3,34	22,22	4,46	5,40	1,66	5,62	4,83	71,53	28,47

Tabelle 19: Zusammensetzung des Ausgangsmaterials in Gramm. [1]

Input	C	Li	Co	Ni	Mn	Fe	Al	Cu	Summe	O
1000g	239,4	33,4	222,2	44,6	54,0	16,6	56,2	48,3	715,3	284,7
75g	18,0	2,5	16,7	3,3	4,1	1,2	4,2	3,6	53,6	21,4

Der Versuchsoutput gliedert sich je nach verwendetem Aggregat in drei Fraktionen. Versuche im Drehrohrofen erzeugen den Output Abgas, Filterprodukt und Reststoff. Versuche im Tammann-Ofen hingegen Abgas, Kondensat und Reststoff. Die Zusammensetzung der Outputströme lässt sich aus den Analyseergebnissen berechnen, wobei eine vollständige Massenbilanz durch zwei Faktoren erschwert wird.

Zum einen war es technisch nicht realisierbar die entstehenden Abgasvolumenströme zu bestimmen, auch wenn diese chemisch analysiert wurden. Zum anderen entstand im Drehrohrofen, zusätzlich zu den Outputfraktionen, ein Rückstand, der schichtförmig an den Wänden des Drehrohrs versinterte und daher nicht nach jedem Versuch gewonnen werden konnte. Im Folgenden wird dieser Rückstand als Sinter-Rückstand bezeichnet. Er konnte lediglich nach Abschluss der Versuche bei 1000°C unter Schutzgas und bei 1000°C unter Vakuum analysiert werden. Seine chemische Zusammensetzung glich sich in beiden Fällen. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass die dicht gesinterte Oberfläche eine weitere chemische Reaktion und Verflüchtigung der im Sinter-Rückstand enthaltenen Elemente und Verbindungen verhinderte. Die chemische Zusammensetzung ist in Tabelle 20 dargestellt. [1]

Tabelle 20: Zusammensetzung des Sinter-Rückstandes in Gew.-%. [1]

Elemente	C	Li	Co	Ni	Mn	Fe	Al	Cu	Summe	O
Ø	8,25	4,38	24,00	5,49	7,17	2,52	5,69	4,62	62,11	37,89

Anhand der chemischen Zusammensetzung des Sinter-Rückstandes ist es möglich eine vollständige Massenbilanz der Versuche im Drehrohrofen zu erstellen, wenn die Annahme zugrunde gelegt wird, dass lediglich Lithium und Kohlenstoff in nennenswerten Mengen verflüchtigt werden. Mathematisch wird hierfür der nach jedem Versuch verbliebene Sinter-Rückstand im Arbeitsrohr berechnet. Dies erfolgt über die Gleichungen 37-43, wobei im Idealfall die Abweichung zwischen den einzelnen, in Gleichung 43 berechneten Werten, minimal ausfällt. [1]

$$0 = Co_{Input} - Co_{Reststoff} - Co_{Filterprodukt} - Co_{Sinter-Rückstand} \quad (26)$$

$$0 = Ni_{Input} - Ni_{Reststoff} - Ni_{Filterprodukt} - Ni_{Sinter-Rückstand} \quad (27)$$

$$0 = Mn_{Input} - Mn_{Reststoff} - Mn_{Filterprodukt} - Mn_{Sinter-Rückstand} \quad (28)$$

$$0 = Fe_{Input} - Fe_{Reststoff} - Fe_{Filterprodukt} - Fe_{Sinter-Rückstand} \quad (29)$$

$$0 = Al_{Input} - Co_{Reststoff} - Al_{Filterprodukt} - Al_{Sinter-Rückstand} \quad (30)$$

$$0 = Cu_{Input} - Cu_{Reststoff} - Cu_{Filterprodukt} - Cu_{Sinter-Rückstand} \quad (31)$$

$$Rückstand\ [g] = Mittelwert\left(\frac{Co_{Rst.}}{24{,}00\%}; \frac{Ni_{Rst.}}{5{,}49\%}; \frac{Mn_{Rst.}}{7{,}17\%}; \frac{Fe_{Rst.}}{2{,}52\%}; \frac{Al_{Rst.}}{5{,}69\%}; \frac{Cu_{Rst.}}{4{,}62\%}\right) \quad (32)$$

wobei:

$Rst.$: Sinter-Rückstand

6.4.2 Auswertung der Versuchsgruppen

Die Einteilung der Versuchsgruppen erfolgt analog zu den in Kapitel 6 beschriebenen Versuchsbeobachtungen.

<u>Ergebnisse der Versuche bei 350°C unter Schutzgas</u>

Das Ziel der Versuche bei 350°C unter Schutzgas im Drehrohrofen ist die Phasenumwandlung der enthaltenen Lithiumverbindungen im Ausgangsmaterial und deren Qualifizierung. [1]

Die Abgasanalyse der 350°C Versuche (siehe Abbildung 66) zeigt, dass während der gesamten Versuchsdauer, von bis zu fünf Stunden, kontinuierlich Sauerstoff freigesetzt wird, was im Kontext der Literatur für eine Phasenumwandlung der Kathodenmaterialien spricht (siehe Kapitel 4.5). Das Ausgangsmaterial wird demnach reduziert. Der freigesetzte Sauerstoff reagiert zudem mit Kohlenstoff zu Kohlenstoffdioxid, wobei sich hier ein Maximum nach einer Versuchszeit von zwei Stunden einstellt. Die im Folgenden gegenläufigen Linien des Sauerstoffs und des Kohlenstoffdioxids unterstützen zudem die These einer fortlaufenden Phasenumwandlung, deren Reaktionsgeschwindigkeit über die Zeit abnimmt. [1]

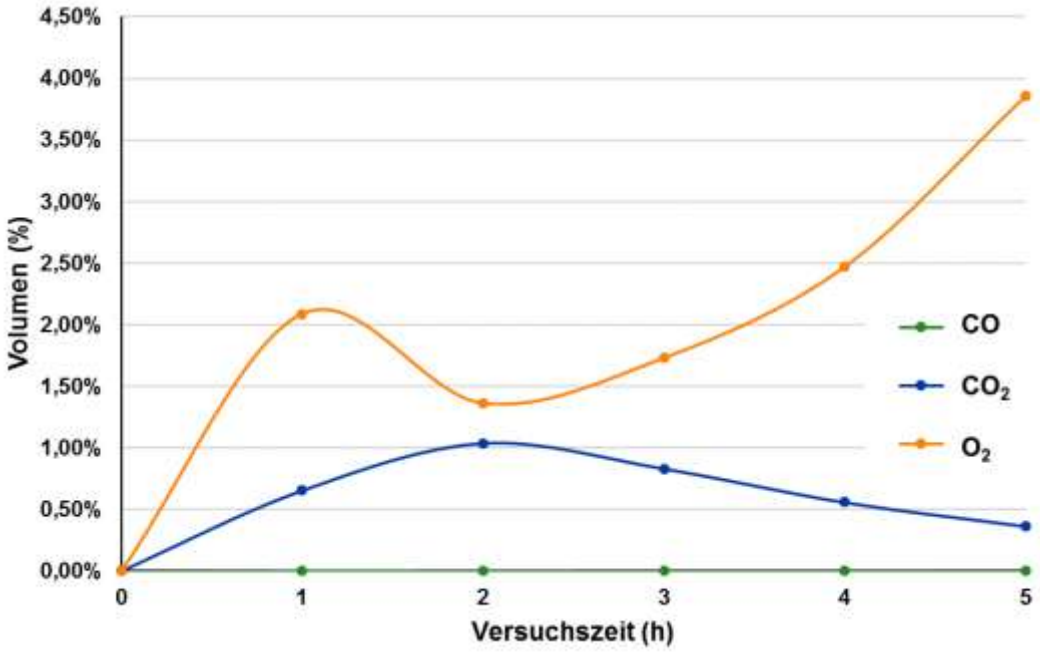

Abbildung 66: Analyse der im Abgas vorliegenden Kohlenstoff- und Sauerstoffverbindungen. [1]

Die Auswertung der gewonnenen Filterprodukte steht in dieser Versuchsgruppe nicht im Fokus, da bei Temperaturen von 350°C nicht mit einer Verflüchtigung von Lithium zu rechnen ist. Insgesamt konnten bei Versuchen mit einer Haltezeit von einer Stunde durchschnittlich 0,16g Filterprodukt gewonnen werden, bei Versuchen mit einer

Haltezeit von fünf Stunden durchschnittlich 0,51g Filterprodukt. Bei der Auftragung der gewonnenen Wertmetalle über die Zeit (siehe Abbildung 67) zeigt sich, dass das Filterprodukt eine ähnliche Zusammensetzung, wie die Feinfraktion (<45µm) des Ausgangsmaterials aufweist. Die vergleichsweise hohe Masse des gewonnenen Filterprodukts in der ersten Stunde spricht zudem für die überwiegende Gewinnung von Flugstaub in den Filtern, der durch die Chargierung aufgewirbelt wird. [1]

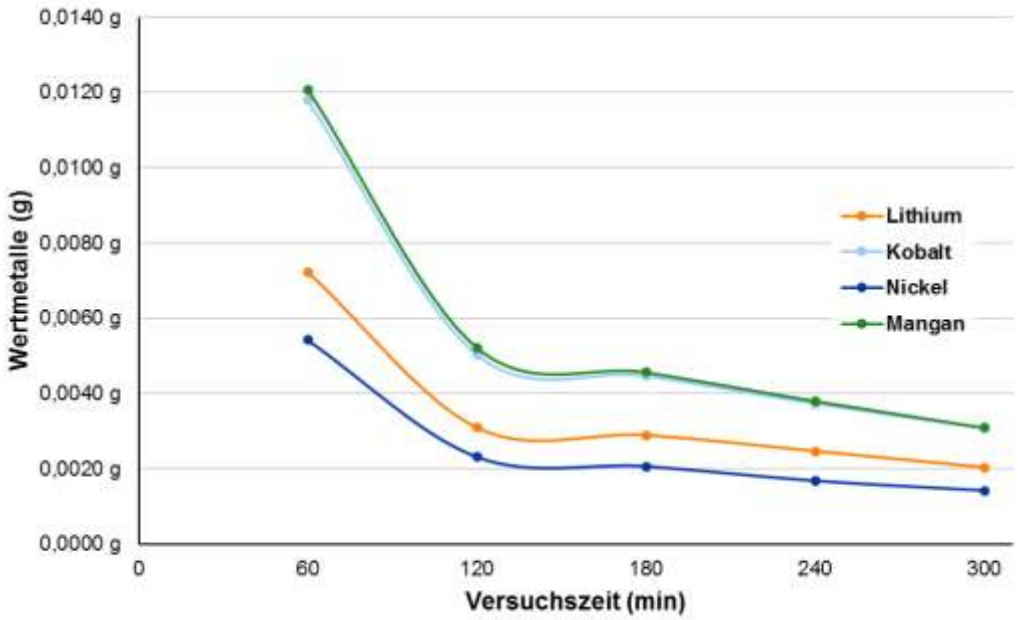

Abbildung 67: Analyse der im Filterprodukt gewonnen Wertmetalle. [1]

Die chemischen Analysen des Reststoffs sind in Tabelle 21 gegeben. Diese zeigen im Vergleich zum Ausgangsmaterial eine Aufkonzentration der enthaltenen Metalle, wobei sowohl der Kohlenstoff-, als auch der Sauerstoffgehalt über die Haltezeit abnehmen. Dies entspricht den Ergebnissen der Abgasanalyse, ebenso wie dem Massenverlust, der nach einer Stunde durchschnittlich 2,48 Gew.-% und nach fünf Stunden durchschnittlich 15,45 Gew.-% beträgt. Bei Versuchen über eine Stunde Haltezeit verbleibt demnach kein Sinter-Rückstand im Arbeitsrohr (nach Gleichungen 37-43). Bei Versuchen über eine Haltezeit von fünf Stunden kann ein Sinter-Rückstand von 2-3 Gew.-% des Inputs berechnet werden. Insgesamt wird allerdings bei keinem der Versuche Lithium verflüchtigt. [1]

Tabelle 21: Zusammensetzung des Reststoffs in Gew.-%. [1]

Haltezeit	C	Li	Co	Ni	Mn	Fe	Al	Cu	Summe	O
1 h	23,14	4,17	25,12	5,15	6,07	1,64	5,24	5,26	75,79	24,21
5 h	20,92	4,36	26,41	5,37	6,27	1,82	5,64	5,35	76,14	23,86

Im Fokus der Versuche bei 350°C steht die Analyse des Reststoffs per Pulverdiffraktrometrie. Diese zeigt äußerst vielversprechende Ergebnisse, da sowohl im Reststoff der Versuche mit einer Haltezeit von einer Stunde, als auch mit einer Haltezeit von fünf Stunden Lithiumcarbonat (Li_2CO_3) detektiert werden konnte. Dies im Gegensatz zu den anderem im Reststoff vorliegenden Verbindungen wasserlöslich und könnte so eine selektive Rückgewinnung des Lithiums durch eine wässrige Laugung ermöglichen. Im Gegensatz zum Ausgangsmaterial, in dem dieses laut dem verwendeten Analytikprogramm QualX zu 15 Gew.-% vorliegt, wurde Lithiumcarbonat im Reststoff mit jeweils 90 Gew.-% bewertet. Außerdem konnte im Reststoff lediglich eine weitere Lithiumverbindung detektiert werden, $LiMn_2O_4$. [1]

Ergebnisse der Versuche bei 1000°C unter Schutzgas

Das Ziel der Versuche bei 1000°C unter Schutzgas im Drehrohrofen ist die Schleppgasverdampfung von Lithium, sowie dessen selektive und vollständige Gewinnung als Filterprodukt. [1]

Die Abgasanalyse der Versuche (siehe Abbildung 68) zeigt, dass während der gesamten Versuchsdauer, von bis zu fünf Stunden, kontinuierlich Kohlenstoffmonoxid detektiert wird. Dieses bildet sich nach dem Boudouard-Gleichgewicht aus Kohlenstoff und freigesetztem Sauerstoff. Dies erklärt auch, wieso kein Kohlenstoffdioxid detektiert wird, da das Gleichgewicht zwischen Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid ab 1000°C vollständig auf der Kohlenstoffmonoxidseite liegt. Das Maximum des Kohlenstoffmonixidgehalts im Abgas wird nach einer Versuchsdauer von einer Stunde erreicht, was auf eine ablaufende Reaktion hinweist, deren Reaktionsgeschwindigkeit nach einer Stunde abnimmt und sich anschließend asymptotisch verlangsamt. Vermutlich verursacht durch den versiegenden Strom aus freigesetztem Sauerstoff. [1]

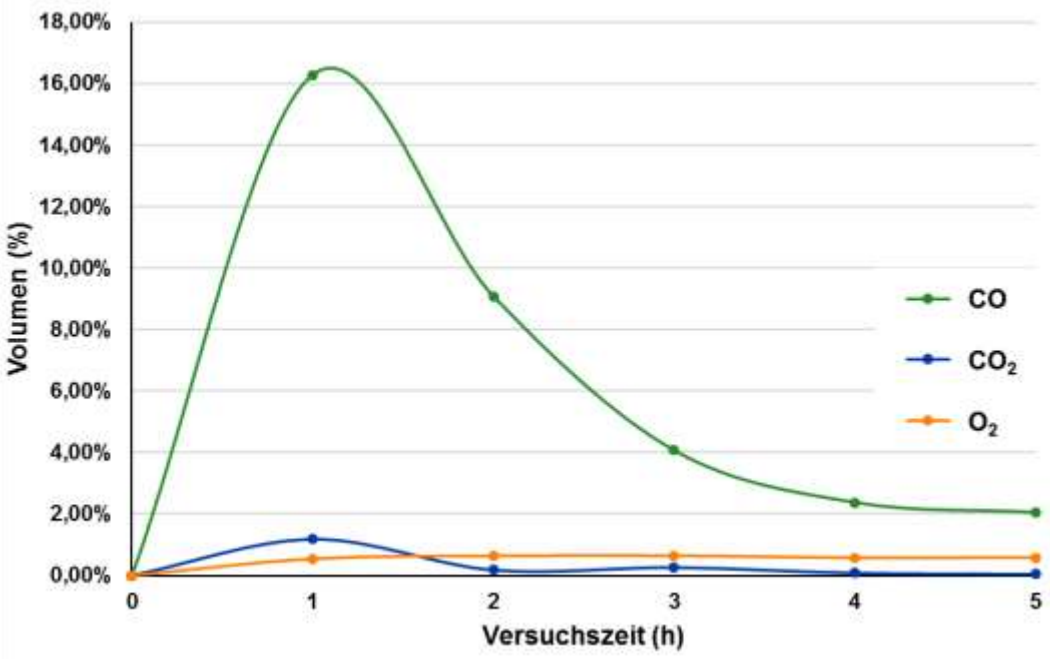

Abbildung 68: Analyse der im Abgas vorliegenden Kohlenstoff- und Sauerstoffverbindungen [1]

Die Auswertung der im Filterprodukt vorliegenden Elemente, deren Masse und die Selektivität des Lithiumanteils liegen ab einer Versuchstemperatur von 1000°C im Fokus der Analysen. Insgesamt konnten bei Versuchen mit einer Haltezeit von einer Stunde durchschnittlich 0,40g Filterprodukt gewonnen werden, bei Versuchen mit einer Haltezeit von fünf Stunden durchschnittlich 1,13g. Da insgesamt 33,4g Lithium im Ausgangsmaterial enthalten sind kann unabhängig von der Zusammensetzung des Filterprodukts bereits hier von einem Misserfolg der Lithiumgewinnung gesprochen werden. Bei der Auftragung der gewonnenen Wertmetalle über die Zeit (siehe Abbildung 69) zeigt sich zudem, dass Lithium zwar den größten Gewichtsanteil der Elemente im Filterprodukt einnimmt, allerdings stark verunreinigt vorliegt. Zudem verringert sich der Anteil an Lithium im Vergleich zu dem der anderen Wertmetalle über die Versuchszeit. Er folgt damit schematisch der Kurve des CO-Ausstoßes im Abgas, wobei das anfängliche Maximum vermutlich, wie bei den Versuchen bei 350°C, auf bei der Chargierung aufgewirbelten Flugstaub zurückzuführen ist. [1]

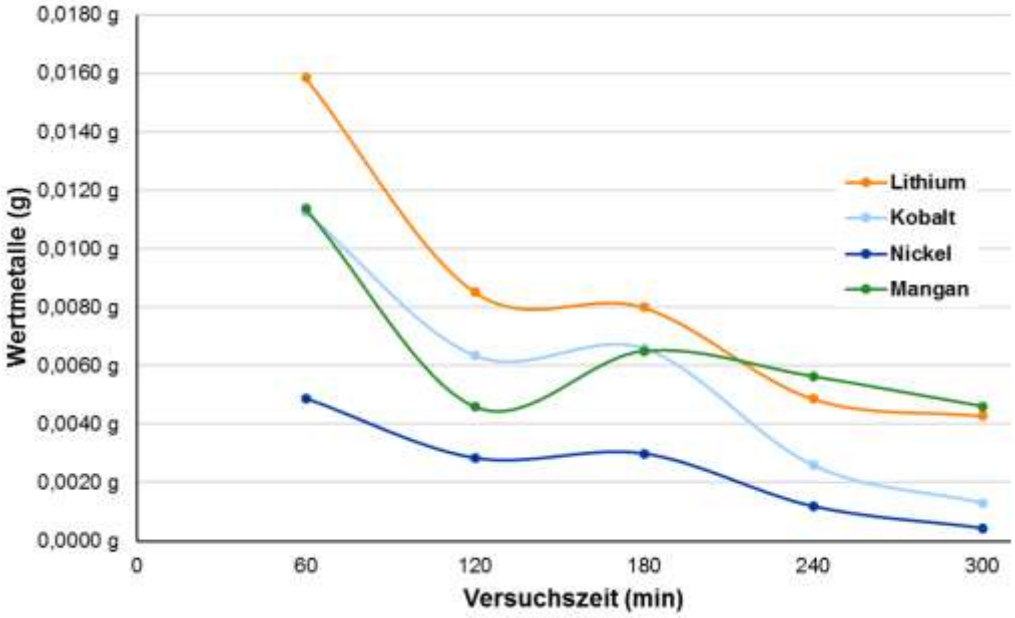

Abbildung 69: Analyse der im Filterprodukt gewonnen Wertmetalle [1]

Die chemische Zusammensetzung des Reststoffs zeigt Tabelle 22. Insgesamt ist, wie schon bei den Versuchen bei 350°C, eine Aufkonzentration der Metalle im Vergleich zum Ausgangsmaterial über die Haltezeit zu erkennen, wobei sich die Lithiumkonzentration zwischen einer und fünf Stunden Haltezeit nicht unterscheidet. Der Anteil an Kohlenstoff verhält sich wiederrum entsprechend der Abgasanalyse und sinkt kontinuierlich über die Versuchszeit, ebenso wie der Sauerstoffgehalt des Reststoffs. Der Massenverlust beträgt nach einer Stunde durchschnittlich 18,32 Gew.-% und nach fünf Stunden durchschnittlich 56,11 Gew.-%. Der aus diesen Daten berechnete Sinter-Rückstand im Arbeitsrohr beträgt für eine Haltezeit von einer Stunde 0 Gew.-% und für eine Haltezeit von fünf Stunden durchschnittlich 16,5 Gew.-% des Inputs (nach Gleichungen 37-43). Die daraus berechnete Lithiumverflüchtigung entspricht 11,7% bei einer Stunde Haltezeit und 16,9% nach einer Haltezeit von fünf Stunden. Da das verflüchtige Lithium nicht im Filterprodukt gewonnen werden kann ist

davon auszugehen, dass dieses an den kalten Stellen des Arbeitsrohres, sowie den Edelstahlbauteilen kondensiert bevor es rückoxidiert wird und sich somit nach Abschluss der Versuche noch im System des Drehrohrofens befindet. [1]

Tabelle 22: Zusammensetzung des Reststoffs in Gew.-%. [1]

Haltezeit	C	Li	Co	Ni	Mn	Fe	Al	Cu	Summe	O
1 h	19,20	4,15	31,45	6,14	7,71	2,55	7,77	6,09	85,92	14,08
5 h	15,43	3,97	33,55	6,47	7,68	2,70	8,37	7,33	87,31	12,69

Die Analyse des Reststoffs per Pulverdiffraktrometrie detektiert insgesamt drei Lithiumverbindungen. Den größten Anteil hat Lithiumcarbonat mit einem Gehalt von 80 Gew.-% nach einer Stunde Haltezeit und 60 Gew.-% nach fünf Stunden Haltezeit. Als weitere Verbindungen können Li_2O_2, sowie $LiMn_2O_4$ detektiert werden. Fraglich ist allerdings wieso der Gehalt an Lithiumcarbonat über die Versuchsdauer abnimmt. Lithiumcarbonat zersetzt sich laut der Literatur erst ab einer Temperatur von 1310°C [9]. Die Abnahme deutet daher, unter Berücksichtigung der Lithiumverflüchtigung und der Freisetzung von Sauerstoff darauf hin, dass das Ausgangsmaterial, sowie die sich bildenden Lithiumverbindungen bei einer Temperatur von 1000°C immer weiter reduziert werden bis schlussendlich metallisches Lithium vorliegt, welches verflüchtigt werden kann. [1]

Ergebnisse der Versuche bei 1000°C unter Vakuum

Das Ziel der Versuche bei 1000°C unter Vakuum im Drehrohrofen ist die Vakuumverflüchtigung von Lithium, sowie dessen selektive und vollständige Gewinnung als Filterprodukt. [1]

Eine Abgasanalyse konnte während der Versuche unter Vakuum nicht durchgeführt werden, da durch die eingespannten Filter eine Vakuumundichtigkeit entstand, somit die gewünschte Falschluft eingesogen wurde, welche aber auch die Analyseergebnisse verfälscht hätte. [1]

Die Auswertung des Filterproduktes ist in Abbildung 70 dargestellt. Im Vergleich zu den vorhergegangenen Auswertungen kann hier, aufgrund des Vakuumbetriebes, kein Filterwechsel stattfinden. Daher beschränken sich die dargestellten Kurven lediglich auf zwei Messpunkte. Ähnlichkeit besteht aber in der Menge des gewonnenen Filterproduktes. Diese beläuft sich bei einer Haltezeit von einer Stunde auf durchschnittlich 0,40g und bei einer Haltezeit von fünf Stunden auf 0,44g. Auffällig ist hier, dass sich beide Werte trotz der fünffachen Versuchszeit fast gleichen. Durch den Mangel an Messpunkten kann allerdings nicht festgestellt werden, ob nur bei der Zuchargierung des Ausgangsmaterials Flugstaub in den Filter gesogen wird, oder ob weitere Effekte eintreten, die zu diesem Ergebnis führen. Die Betrachtung der Gewichtsanteile der einzelnen Wertmetalle zeigt aber einen deutlichen Anstieg des

gewonnenen Lithiums mit der Versuchsdauer, in Kombination mit einer erhöhten Selektivität. Die Selektivität und die Gewinnung verlaufen demnach entgegengesetzt zu den Versuchen bei 1000°C unter Schutzgas. [1]

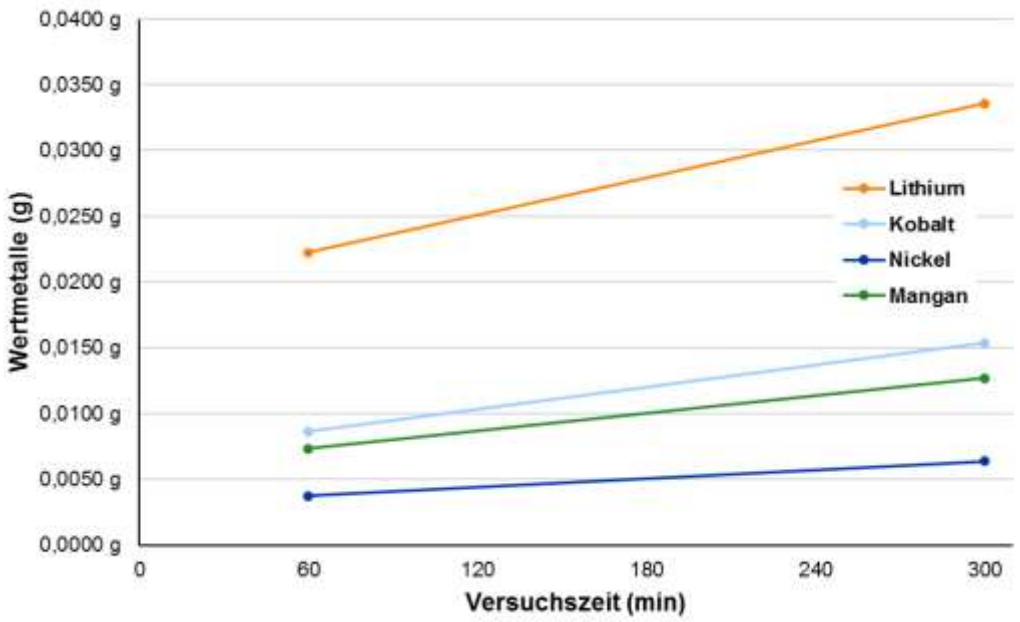

Abbildung 70: Analyse der im Filterprodukt gewonnen Wertmetalle. [1]

Die Analyse des Reststoffs ist in

Tabelle 23 aufgeführt. Sie zeigt, wie bei den vorangegangenen Auswertungen, eine Aufkonzentration der Metalle über die Haltezeit im Vergleich zum Ausgangsmaterial, wobei sich wiederrum die Lithiumkonzentration zwischen einer und fünf Stunden Haltezeit nicht unterscheidet. Der Anteil an Kohlenstoff verhält sich auch entsprechend der durchgeführten Versuche bei 1000°C unter Schutzgas und deutet auf eine Reduktion des Elektrodenmaterials, bzw. die Freisetzung von Sauerstoff und dessen Reaktion mit Kohlenstoff zu Kohlenstoffmonoxid hin. Im Gegensatz dazu steht allerdings der berechnete Gehalt an Sauerstoff im Reststoff. Dieser liegt mit knapp 28 Gew.-% fast genauso konzentriert wie im Ausgangsmaterial vor. Dies lässt die Vermutung zu, dass durch eine Vakuumundichtigkeit im Drehrohrsystem Luft in den Prozess gelangte, welche mit dem im Elektrodenmaterial enthaltenen Kohlenstoff reagierte und dazu führte, dass sich wenig bis kein Sauerstoff aus dem Material freisetzten konnte. Dies bestätigt sich bei der Berechnung des Verflüchtigten Lithiums. Der Massenverlust der Versuche beträgt nach einer Stunde durchschnittlich 17,88 Gew.-% und nach fünf Stunden durchschnittlich 72,73 Gew.-%. Der nach dem Outputmaterial berechnete verbliebene Sinter-Rückstand im Arbeitsrohr beträgt für eine Haltezeit von einer Stunde 5 Gew.-% und für eine Haltezeit von fünf Stunden 55 Gew.-% (nach Gleichungen 37-43). Die daraus berechnete Lithiumverflüchtigung entspricht nur 2,14 Gew.-% bei einer Stunde Haltezeit und 4,63 Gew.-% nach fünf Stunden Haltezeit. Diese Werte liegen entgegen den Erwartungen weit unterhalb der Verflüchtigungsraten die bei den Versuchen bei 1000°C unter Schutzgas erzielt werden. Zusätzlich hat sich weit mehr unerwünschter Sinter-Rückstand im Arbeitsrohr festgesetzt. Es kann daher von einem Fehlschlag der Versuche ausgegangen werden, der durch technisches Versagen ausgelöst wurde. [1]

Tabelle 23: Zusammensetzung des Reststoffs in Gew.-%. [1]

Haltezeit	C	Li	Co	Ni	Mn	Fe	Al	Cu	Summe	O
1 h	16,68	4,29	25,01	5,81	6,96	2,57	6,19	5,27	72,78	27,22
5 h	10,28	4,21	28,83	5,37	6,02	2,90	7,00	7,22	71,82	28,18

Die Ergebnisse der pulverdiffraktometrischen Auswertung zeigen, im Gegensatz zu der chemischen Analyse des Reststoffs, hinsichtlich des Lithiumcarbonats keinerlei Abweichungen zu den Ergebnissen die bei 1000°C unter Schutzgas erzielt werden. Es kann nach einer Stunde Haltezeit folglich 80 Gew.-% Lithiumcarbonat und nach fünf Stunden Haltezeit 60 Gew.-% Lithiumcarbonat im Reststoff detektiert werden. Als weitere Lithiumverbindung wird hier allerdings lediglich $LiMn_2O_4$ nachgewiesen. Weitere Lithiumverbindungen, wie LiO_2 und Li_2O_2, erreichen bei der Auswertung der Pulverdiffraktogramme nicht die nötige Bestimmtheit, um nachgewiesen zu werden. [1]

Ergebnisse der Versuche bei 1500°C unter Schutzgas

Das Ziel der Versuche bei 1500°C unter Schutzgas im Drehrohrofen ist die Schleppgasverdampfung von Lithium, sowie dessen selektive und vollständige Gewinnung als Filterprodukt. [1]

Eine Abgasanalyse konnte während des Versuches nicht durchgeführt werden, da durch die Öffnung des Überdruckventils kein gerichteter Volumenstrom im Drehrohrofen vorherrschte und somit mögliche Ergebnisse verfälscht worden wären. [1]

Die Auswertung des Filterproduktes ist in Tabelle 24 dargestellt. Verwendet wurde hier, im Vergleich zu den vorhergegangenen Versuchen, nur insgesamt ein Filter. Dies wurde durch den Bruch des Drehrohres verschuldet, da die ersten Versuche bei einer Temperatur von 1500°C im Keramikarbeitsrohr zunächst dem Einfahren des Rohres und der Ausarbeitung eines optimalen Versuchsaufbaues dienen sollten. Außerdem ist zu beachten, dass während der Versuche stets ein Überdruck von 30 mbar im System vorherrschte und durch das geöffnete Überdruckventil Abgas, wie auch potentielles Filterprodukt aus dem System gelangte. Trotz alledem konnte während des einstündigen Versuchs eine Masse von 1,55g Filterprodukt gewonnen werden. Dies stellt im Vergleich zu vorangegangenen Versuchen eine deutliche Steigerung der Ausbeute dar. Diese ist vermutlich auf die temperaturbedingte, hohe Volumenexpansion, sowie starke Verflüchtigungsreaktionen zurückzuführen, die auch für den Überdruck im System verantwortlich sind. Bei der Auswertung der Analyse des Filterproduktes ist aber hervorzuheben, dass eine extreme Abreicherung an Lithium im Filterprodukt, im Vergleich zum Ausgangsmaterial, stattfindet. Dies bestärkt die Vermutung, dass bereits verflüchtigtes Lithium nicht im Filterprodukt gewonnen werden kann, da es bereits an den kalten Stellen des Arbeitsrohres, sowie an den Edelstahlbauteilen kondensiert bevor es rückoxidiert werden kann. [1]

Tabelle 24: Zusammensetzung des Filterprodukts in Gramm. [1]

Haltezeit	Li	Co	Ni	Mn	Fe	Al	Cu	Summe
1 h	0,0012	0,0447	0,0179	0,0041	0,0073	0,0039	0,0345	0,113

Die Zusammensetzung des Reststoffs ist in Tabelle 25 aufgeführt. Sie zeigt eine deutliche Aufkonzentration der Metalle im Vergleich zum Ausgangsmaterial, wobei die Lithium- und auch die Aluminiumkonzentration bis auf 0,10 bzw. 0,67 Gew.-% abgereichert werden. Dies spricht für eine hohe Verflüchtigungsrate beider Elemente bzw. für ein Aufschmelzen des Aluminiums und dessen Verbleib im Arbeitsrohr als Rückstand. Zudem wurde der bisher niedrigste Anteil an Kohlenstoff und Sauerstoff gemessen, was auf eine starke Reduktion des Einsatzmaterials schließen lässt. Der Massenverlust im Vergleich zum Input liegt bei 52,71 Gew.-%, wodurch sich in der Folge ein Sinter-Rückstand von 25 Gew.-% errechnen lässt (nach Gleichungen 37-43). Insgesamt liegt die Verflüchtigungsrate des Lithiums damit rechnerisch bei 71,29 Gew.-% und übersteigt die bisherigen Verflüchtigungsrate um ein Vielfaches. Allerdings verbleibt nach einer Stunde Haltezeit ein vergleichsweise hoher Anteil an Sinter-Rückstand im Arbeitsrohr. [1]

Tabelle 25: Zusammensetzung des Reststoffs in Gew.-%. [1]

Haltezeit	C	Li	Co	Ni	Mn	Fe	Al	Cu	Summe	O
1 h	11,09	0,10	38,09	7,53	7,36	3,67	0,67	8,91	87,31	12,69

Die Analyse des Reststoffs per Pulverdiffraktrometrie detektiert insgesamt nur eine Lithiumverbindung mit Bestimmtheit, $LiMn_2O_4$. Es scheint sich hierbei folglich um eine thermisch sehr stabile Verbindung zu handeln, die selbst bei Temperaturen von 1500°C thermisch nicht zersetzt oder reduziert werden kann. Lithiumcarbonat hingegen wird nicht identifiziert, da sich dieses bereits bei Temperaturen von 1310°C zersetzt. [1] [9]

Aufgrund des Keramikrohrbruches konnten die Versuche bei 1500°C mit einer Haltezeit von fünf Stunden, wie bereits in Kapitel 6.2 beschrieben, nicht durchgeführt werden. Die alternative Versuchsdurchführung erfolgte im Tammann-Ofen. Das Ziel der Versuche bei 1500°C unter Schutzgas im Tammann-Ofen ist die Verflüchtigung von Lithium und dessen selektive und vollständige Gewinnung als Kondensat. [1]

Eine Abgasmessung kann aufgrund der Gasundichtigkeit des Ofens nicht durchgeführt werden. Aus dem gleichen Grund ist es auch nicht möglich Filter anzubringen bzw. ein Filterprodukt zu gewinnen. [1]

Die chemische Analyse des Kondensats ist in Tabelle 26 aufgeführt. Beachtlich ist die Selektivität der Anreicherung an Lithium, Kohlenstoff und Sauerstoff. Die Ergebnisse zeigen, dass verflüchtigtes Lithium am wassergekühlten Deckel des Tammann-Ofens kondensiert. Dieser weist mit einer Temperatur von ca. 180°C die maximal zulässige Temperatur der luftgekühlten Stirnseiten des Drehrohres, sowie der Edelstahlbauteile

am Drehrohrofen auf, was demnach bestätigt, dass dort das verflüchtige Lithium kondensiert bevor es rückoxidiert werden kann. Im nächsten Schritt reduziert das hoch reaktive, metallische Lithium das sich im Abgasstrom befindende Kohlenstoffmonoxid zu Kohlenstoff und oxidiert vermutlich zu Li_2O und Li_2O_2, was den hohen Gewichtsanteil an Sauerstoff und Kohlenstoff im Kondensat erklären würde. Das zur Erstellung einer Massenbilanz notwendige Gewicht des Kondensats kann aufgrund der Bauform des Tamann-Ofens nicht vollständig erfasst werden. Es handelt sich jedoch um eine Menge von mehr als 3 g. [1]

Tabelle 26: Zusammensetzung des Kondensats in Gew.-%. [1]

Haltezeit	C	Li	Co	Ni	Mn	Fe	Al	Cu	Summe	O
5 h	10,83	15,37	0,00	0,00	3,16	0,00	0,45	0,31	30,13	69,87

Die Analyse des Reststoffs erfolgte lediglich per ICP-OES und ist in Tabelle 27 aufgeführt. Sie zeigt, wie bei den Versuchen im Drehrohrofen bei 1500°C, eine Aufkonzentration der Metalle im Vergleich zum Ausgangsmaterial, wobei wiederum der Lithiumgehalt abnimmt. Dies spricht für eine hohe Verflüchtigungsrate des Lithiums, welche sich anhand des Massenverlustes von 32,67 Gew.-%, berechnen lässt. Insgesamt wird über eine Haltezeit von fünf Stunden bei 1500°C 79,85 Gew.-% Lithium verflüchtigt, was die Verflüchtungsrate bei 1500°C bei einer Stunde Haltezeit im Drehrohr übersteigt, obwohl im Tammann-Ofen weder eine Schleppgasverdampfung, noch eine Umwälzung des Materials stattfindet. Demnach hätten Versuche im Drehrohrofen bei 1500°C über eine Haltezeit von fünf Stunden mindestens die gleiche Verflüchtigungsrate erzielt. [1]

Tabelle 27: Zusammensetzung des Reststoffs in Gew.-%. [1]

Haltezeit	C	Li	Co	Ni	Mn	Fe	Al	Cu	Summe	O
5 h	15,47	1,00	35,17	7,68	8,91	2,87	4,95	7,73	83,77	16,23

6.4.3 Zusammenfassung der Versuchsergebnisse

Im Fokus der Versuchsergebnisse stehen die erzielten Verflüchtungsraten von Lithium, welche in Abbildung 71 zusammengefasst dargestellt sind. Die besten Ergebnisse konnten bei Temperaturen von 1500°C bei einer Haltezeit von einer Stunde im Drehrohrofen und bei einer Haltezeit von fünf Stunden im Tammann-Ofen erzielt werden, der Aufgrund des Drehrohrbruchs Alternativ eingesetzt werden musste. Die Versuche bei 1000°C unter Vakuum im Drehrohrofen sind im Gegensatz dazu fehlgeschlagen, da vermutlich Sauerstoff durch eine Vakuumundichtigkeit des Drehrohrs während des Prozesses eingedrungen ist. [1]

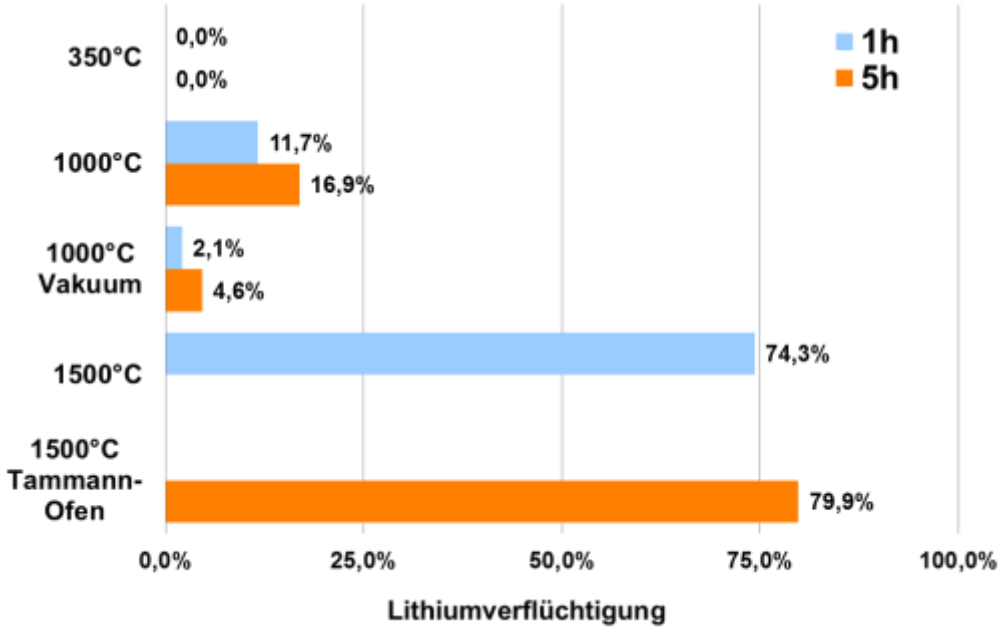

Abbildung 71: Verflüchtigungsraten von Lithium in Gew.-%. [1]

Weiterhin sind die Massenverluste der Versuche, die in Abbildung 72 dargestellt sind, ausschlaggebend für eine wirtschaftlich und technisch umsetzbare Realisierung der Lithiumverflüchtigung. Bei Temperaturen von 1000°C und einer Haltezeit von fünf Stunden, ebenso wie bei Temperaturen von 1500°C und einer Haltezeit von einer Stunde, verbleiben große Mengen an Sinter-Rückständen im Arbeitsrohr. Diese Rückstände entstehen durch die Versinterung des Einsatzmaterials an der Oberfläche des Arbeitsrohres, wobei das Wachstum der Schichtdicke haltezeit- und temperaturabhängig ist. Zudem stagniert die Geschwindigkeit des Wachstums über die Anzahl der durchgeführten Versuche. Der Sinter-Rückstand birgt daher die Gefahr das Arbeitsrohr bei einem kontinuierlichen Betrieb über einen längeren Zeitraum zu Verstopfen und bindet Einsatzmaterial welches für den Prozess verloren geht. [1]

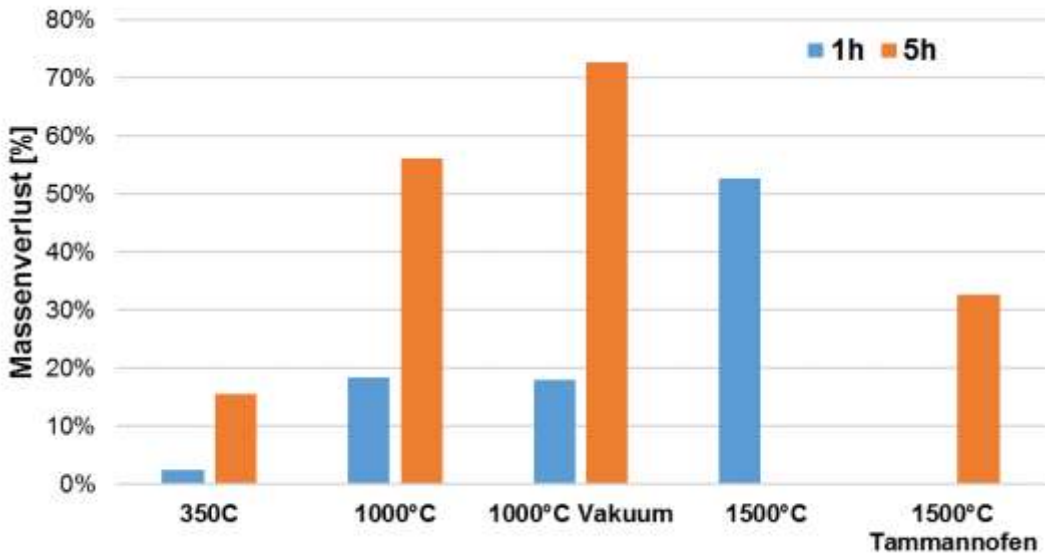

Abbildung 72: Durchschnittliche Massenverluste der Versuche [1]

Die selektive und vollständige Gewinnung des verflüchtigten Lithiums als Lithiumoxid im Filterprodukt ist aufgrund der technischen Gegebenheiten im verwendeten Drehrohrofen fehlgeschlagen. So wurden beispielsweise von 33,4g Lithium im Einsatzmaterial bei einer Versuchstemperatur von 1500°C, einer Stunde Haltezeit und einer Verflüchtigungsrate von 74,3 Gew.-% nur 0,05g Lithium im Filterprodukt gewonnen. Dies ist den luftgekühlten Stirnseiten des Arbeitsrohres, sowie den kalten Edelstahlbauteilen, an denen das verflüchtigte Lithium kondensiert bevor es rückoxidiert werden kann, geschuldet. Fraglich ist, ob ein Aggregat konstruiert werden kann, das diese Mängel nicht aufweist, oder ob die Gewinnung von Lithium durch den gezielten Einsatz eines Kondensators erfolgsversprechender wäre. [1]

Dem gegenüber steht die in dieser Arbeit entwickelte, vielversprechende Extraktionsmethode über die Phasenumwandlung der im Elektrodenmaterial vorliegenden Lithiumverbindung im Festen zu Lithiumcarbonat (Li_2CO_3). Bereits bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen von 350°C und einer Haltezeit von einer Stunde können so 90 Gew.-% der Lithiumverbindungen in Lithiumcarbonat überführt werden. Da dies im Gegensatz zu den anderen im Reststoff vorliegenden Verbindungen wasserlöslich ist (13 g l^{-1} bei 20°C) kann Lithiumcarbonat durch eine nachfolgende wässrige Laugung selektiv und kostengünstig gewonnen werden. Bedingt durch die niedrigen Temperaturen, die kurze Haltezeit, die technisch weitestgehend anspruchslose Prozessroute, sowie die effiziente Umwandlung zu Lithiumcarbonat, stellt diese Methode eine wirtschaftlich hoch interessante Alternative zur Verflüchtigung von Lithium dar. Zusätzlich dient Lithiumcarbonat als bevorzugter Ausgangsrohstoff zur Herstellung von Lithium-Ionen-Traktionsbatterien und kann somit direkt an Produzenten veräußert werden. In der Literatur wurde diese Prozessroute bisher noch nicht beschrieben. Es findet sich lediglich eine Veröffentlichung, welche die Phasenumwandlung von reinem Lithiumkobaltoxid ($LiCoO_2$) zu Lithiumcarbonat bei Temperaturen oberhalb von 800°C unter einer Schutzgasatmosphäre untersucht [169]. Die Erkenntnisse dieser Arbeit führen allerdings deutlich weiter und zeigen, dass zum einen niedrigere Temperaturen zu einem vergleichbaren Ergebnis führen und dass zum anderen selbst komplexe

Elektrodenmaterialien, bestehend aus einer Vielzahl von Lithiumverbindungen, zu Lithiumcarbonat überführt werden können. Die Bildungsreaktionen ergeben sich, in Anlehnung an die von *Li* et al. aufgestellten Reaktionsgleichungen, nach den Gleichungen 44-46 [169]. Zu beachten ist, dass eine vollständige Reduktion der Metalle von deren Sauerstoffaffinität abhängt. Außerdem kommt für die Bildung von Lithiumcarbonat auch Kohlenstoff oder Kohlenstoffmonoxid in Betracht. [1]

$$4LiMO_2 \xrightarrow{350°C} 2Li_2O + 4M + 3O_2(g) \tag{33}$$

$$O_2(g) + C \longrightarrow CO_2(g) \tag{34}$$

$$CO_2(g) + Li_2O \xrightarrow{350°C} Li_2CO_3 \tag{35}$$

Abschließend zeigen die Ergebnisse der Versuche im Tammann-Ofen zur Nachbildung des Keramikarbeitsrohres, dass nur reines Aluminiumoxid (Al_2O_3) im dichtgesinterten Zustand als Material für Hitzeschutzschilde bei Temperaturen von 1500°C verwendet werden kann. Poröse Keramiken werden von der entstehenden Gasphase angegriffen und verschlacken. Zudem zeigen die Versuche mit reinem NMC-Kathodenmaterial, dass das Kathodenmaterial ohne die Anwesenheit von Kohlenstoff bei Temperaturen von 1500°C aufschmilzt und die entstehende Schmelze selbst reine Aluminiumoxidkeramiken angreift und in Folge verschlackt [120]. Daher wird Kohlenstoff bei Hochtemperaturversuchen nicht nur als Reduktionsmittel benötigt, sondern hindert auch, solange er feinkörnig vorliegt, ggf. entstehende Schmelzepartikel an der Koagulation und schützt somit das Aggregat vor Beschädigungen. [1]

7 Literatur

[1] Auszug aus der Dissertationsschrift von Herrn Thomas Sebastian Träger, IME Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling, Intzestraße 3, 52056 Aachen, 2016

[2] R. Korthauer, *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, s.l. **2013**.

[3] K. Dr. Möller, M. Prof. Dr. Winter, Primäre und wiederaufladbare Lithium-Batterien: Anorganisch-Chemische Technologie, *Skript zum Praktikum*, TU Graz **2005**.

[4] G. Dr.-Ing Anger, F. Dr. Marscheider-Weidemann, M. Dipl.-Ing. Wendl, M. Prof. Dr. Wietschel, *Lithium für Zukunftstechnologien: Nachfrage und Angebot unter besonderer Berücksichtigung der Elektromobilität*, http:// www.isi.fraunhofer.de/isi-wAssets/docs/n/de/publikationen/Lithium_fuer_ Zukunftstechnologien.pdf **2009**.

[5] D. Linden, T. B. Reddy, *Handbook of batteries*, 3rd ed., McGraw-Hill handbooks, McGraw-Hill, New York **2002**.

[6] T. Georgi-Maschler et al., *Journal of Power Sources* **2012**, *207*, 173.

[7] European Commission **2015**.

[8] H. Martens, *Recyclingtechnik: Fachbuch für Lehre und Praxis*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg **2011**.

[9] Merck KGaA, *Periodensystem der Elemente*, http://pse.merck.de/ merck.php?lang=DE **2016**.

[10] L. Embry, *Chemistry, compounds, minerals and applications of lithium*, Library Press, Delhi **2012**.

[11] Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung e.V., *Lithium*, http:// gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/ 000000.xml?f=templates$fn=default.htm$3.0 **2016**.

[12] W. Klemm, H. J. Scharf, Zur Kenntnis der Verdampfungsvorgänge bei den Alkalimetalloxiden, Universität Münster.

[13] C. W. Bale et al., *FactSage thermochemical software and databases*, http://www.crct.polymtl.ca/fact/factsage/FactSage.pdf **2002**.

[14] K. Chang, Phase equilibria, thermodynamic and electrochemical properties of cathodes in lithium ion batteries based on the Li–(Co, Ni)–O system, *Dissertation*, RWTH **2013**.

[15] USGS National Minerals Information Center, *Mineral Commodity Summaries 2016*, http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/ lithium/ **2016**.

[16] E. Anderson, *Shocking Future Battering the Lithium Industry through 2020* **2011**.

[17] W. Creative, *Lithium Market Review*, FMC Vision 2015 **2012**.

[18] J. Meyer, S. Raevskiy, C. Ferguson, S. Beardsmore, *Lithium Market Overview*, http://synergiaminera.com.ar/uploads/noticias/adjuntos/ 20151228103122_sp_angel_lithium_market_review_2015.pdf **2015**.

[19] J. H. Miedema, H. C. Moll, *Resources Policy* **2013**, *38 (2)*, 204.

[20] Statista GmbH, *Verwendugnszwecke von Lithium auf dem Weltmarkt*, http://de.statista.com/statistik/daten/studie/159921/umfrage/ verwendungszwecke-von-lithium-auf-dem-weltmarkt/.

[21] VDE Verband der Elektrotechnik Elektronik Informationstechnik e. V., *Kompendium: Li-Ionen-Batterien: Grundlagen,*

Bewertungskriterien,Gesetze und Normen, http://schaufenster-elektromobilitaet.org/media/media/documents/dokumente_der_begleit__und_wirkungsforschung/Kompendium_Li-Ionen-Batterien.pdf **2015**.
[22] J. Garche, *Encyclopedia of electrochemical power sources*, Elsevier, Amsterdam **2009**.
[23] B. Scrosati, K. M. Abraham, W. van Schwalkijk, J. Hassoun, *Lithium batteries: Advanced technologies and applications*, TheElectrochemical Society series, Wiley, Hoboken, NJ **2013**.
[24] K. Ozawa, *Lithium Ion Rechargeable Batteries: Design and technology*, John Wiley & Sons, Hoboken **2012**.
[25] C. Daniel, J. O. Besenhard, *Handbook of Battery Materials*, Electrochemical technologies for energy storage and conversion, v. 1, Wiley, Weinheim **2012**.
[26] M. K. Gulbinska, *Lithium-ion Battery Materials and Engineering*, Springer London, London **2014**.
[27] K. Huang, J. B. Goodenough, *Rechargeable lithium batteries: From fundamentals to applications*, Woodhead publishing series in energy, number 81, Woodhead Publishing, Cambridge, UK **2015**.
[28] M. Prof. Dr. Winder, *Technology-Roadmap Lithium-Ionen-Batterien 2030*, http://www.isi.fraunhofer.de/isi-wAssets/docs/t/de/publikationen/TRM-LIB2030.pdf **2010**.
[29] K. Winnacker, L. Küchler, R. Dittmeyer, *Chemische Technik Band 6b Metalle: Prozesse und Produkte*, 5th ed., Wiley-VCH, Weinheim **2006**.
[30] S. Bauer, *Das elektrische Fahrtenbuch: Batterie-Experte Sven Bauer: "Der Tesla-Akku oder der im BMW i3 - das ist ein gewaltiger Unterschied"*, https://adacemobility.wordpress.com/2013/10/21/batterie-experte-sven-bauer-der-tesla-akku-oder-der-im-bmw-i3-das-ist-ein-gewaltiger-unterschied/ **2013**.
[31] Statista GmbH, *Weltweite Bestandsentwicklung von Elektroautos in den Jahren 2012 bis 2016*, http://de.statista.com/statistik/daten/studie/168350/umfrage/bestandsentwicklung-von-elektrofahrzeugen/.
[32] B. Scott, *Electric surge: EV production charges ever upward*, http://blog.ihs.com/q13-electric-surge-ev-production-charges-ever-upward **2014**.
[33] A. Dipl.-Ing. Loges, *Thermisches Design von Lithium-Ionen Batteriezellen für Hybrid- und Elektrofahrzeuge*, https://www.tvt.kit.edu/21_984.php **2012**.
[34] X. Yuan, H. Liu, J. Zhang, *Lithium-ion batteries: Advanced materials and technologies*, Green chemistry and chemical engineering, CRC Press, Boca Raton **2012**.
[35] W. M. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 95th Edition*, 95th ed., CRC Press, Hoboken **2014**.
[36] Merck KGaA, *Sicherheitsdatenblätter*, http://www.merckmillipore.com/DE/de.
[37] A. Abayechi et al., *Lithium-ion Batteries for Electric Vehicles: THE U.S. VALUE CHAIN*, http://www.cggc.duke.edu/pdfs/Lowe_Lithium-Ion_Batteries_CGGC_10-05-10_revised.pdf **2010**.
[38] Chil-Hoon Doh, Angathevar Veluchamy, *Thermo-Chemical Process Associated with Lithium Cobalt Oxide Cathode in Lithium Ion Batteries*, INTECH Open Access Publisher **2010**.
[39] R. A. Meyers, *Batteries for Sustainability: Selected Entries from the Encyclopedia of Sustainability Science and Technology*, Springer, New York, NY **2013**.

[40] H. Domininghaus, *Kunststoffe: Eigenschaften und Anwendungen*, 7th ed., VDI-Buch, Springer, Berlin, Heidelberg **2008**.
[41] I. Buchmann, *Basics about Batteries* **2016**.
[42] I. Buchmann, *Types of Battery Cells*, http://batteryuniversity.com/learn/article/types_of_battery_cells **2016**.
[43] GRS Batterien, *Welt der Batterien: Funktion, Systeme, Entsorgung*, http://www.grs-batterien.de/fileadmin/user_upload/Download/Wissenswertes/Infomaterial_2010/GRS_welt_der_batterien.pdf.
[44] P. Miller, *Johnson Matthey Technol Rev* **2015**, *59 (1)*, 4.
[45] B. O, *BMW i: Elektroauto-Batterien kommen weiter von Samsung*, http://www.bimmertoday.de/2015/11/23/bmw-i-elektroauto-batterien-kommen-weiter-von-samsung/ **2015**.
[46] S. Dipl.-Nat. Loss, Olivin-Typ Lithiumeisenphosphat (Li1-xFePO4) - Synthese, Li-Ionentransport und Thermodynamik, *Dissertation*, Technische Universität Bergakademie Freiberg **2015**.
[47] B. Lawson, *Lithium Intercalation*, http://www.mpoweruk.com/chemistries.htm.
[48] F. James et al., in *ICT - Energy - Concepts Towards Zero - Power Information and Communication Technology* (Eds: G. Fagas), InTech **2014**.
[49] C. Julien, A. Mauger, K. Zaghib, H. Groult, *Inorganics* **2014**, *2 (1)*, 132.
[50] M. S. Islam, C. A. J. Fisher, *Chemical Society reviews* **2014**, *43 (1)*, 185.
[51] R. Robert, C. Villevieille, P. Novák, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2 (23)*, 8589.
[52] X.-L. Wang et al., *Scientific reports* **2012**, *2*, 747.
[53] N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee, G. Yushin, *Materials Today* **2015**, *18 (5)*, 252.
[54] I. Buchmann, *Types of Lithium-ion Batteries*, http://batteryuniversity.com/learn/article/types_of_lithium_ion **2016**.
[55] P. Kleine-Möllhoff et al., *Die Batterie als Schlüsseltechnologie für die Elektromobilität der Zukunft Herausforderungen – Potenziale – Ausblick*, http://www.esb-business-school.de/fileadmin/user_upload/Fakultaet_ESB/Forschung/Publikationen/Diskussionsbeitraege_zu_Marketing_Management/2012-3-Reutlinger-Diskussionsbeitraege-Mark-Mngmt-E-Mobility-Batterie.pdf **2012**.
[56] G.-A. Nazri, G. Pistoia, *Lithium batteries: Science and technology*, 1st ed., Springer, New York, NY **2009**.
[57] G. Pistoia, *Lithium-Ion Batteries: Advances and Applications*, Elsevier, Amsterdam **2013**.
[58] T. Minami, M. Tatsumisago, S. Iwakura, *Solid State Ionics for Batteries*, Springer-Verlag Tokyo, Tokyo **2005**.
[59] M. Joost, S. Alexander, *Johnson Matthey Technol Rev* **2015**, *59 (1)*, 56.
[60] K. Luu, *Thermal stabilities of SEI layers in li ion batteries: Review on Battery Japan Exhibition*, Tokyo, Japan **2012**.
[61] European Parliament and the Council, *DIRECTIVE 2006/66/EC on batteries and accumulators and waste batteries and accumulators and repealing Directive: 91/157/EEC* **2006**.
[62] Bundesministerium der Justiz und für Verbraucherschutz, *Gesetz über das Inverkehrbringen, die Rücknahme und die umweltverträgliche Entsorgung von Batterien und Akkumulatoren: (Batteriegesetz - BattG)*, http://www.gesetze-im-internet.de/bundesrecht/battg/gesamt.pdf **2009**.
[63] Der Bundestag, *Erstes Gesetz zur Änderung des Batteriegesetzes und des Kreislaufwirtschaftsgesetzes*, http://www.bgbl.de/xaver/bgbl/

start.xav?startbk=Bundesanzeiger_BGBl&start=//*%255B@attr_id=%27bgbl115s2071.pdf%27%255D **2015**.
[64] Bundesregierung, *Verordnung über die Überlassung, Rücknahmeund umweltverträgliche Entsorgung von Altfahrzeugen: AltfahrzeugV* **2015**.
[65] STIFTUNG GEMEINSAMES RÜCKNAHMESYSTEM BATTERIEN, *Rechtliche Informationen - Entsorgung*, http://www.grs-batterien.de/recht/entsorgung/das-batteriegesetz.html **2016**.
[66] C. Hoyer, Strategische Planung des Recyclings von Lithium-Ionen-Batterien aus Elektrofahrzeugen in Deutschland, *Dissertation*, TU Braunschweig **2015**.
[67] STIFTUNG GEMEINSAMES RÜCKNAHMESYSTEM BATTERIEN, *Die Welt der Batterien: Funktion, Systeme, Entsorgung*, Hamburg, http://www.grs-batterien.de/fileadmin/user_upload/Download/Wissenswertes/Welt_der_Batterien.pdf **2012**.
[68] *Recycling und Rohstoffe*, Vol. 3 (Eds: K. J. Thomé-Kozmiensky, D. Goldmann), TK-Verl., Neuruppin **2010**.
[69] M. Vest, Weiterentwicklung des pyrometallurgischen IME Recyclingverfahrens für Li-Ionen Batterien von Elektrofahrzeugen, *Dissertation*, RWTH **2015**.
[70] Europäische Kommission, *Verordnung (EU) Nr. 493/2012 mit Durchführungsbestimmungen zur Berechnung der Recyclingeffizienzen von Recyclingverfahren für Altbatterien und Altakkumulatoren gemäß der Richtlinie 2006/66/EG des Europäischen Parlaments und des Rates* **2012**.
[71] P. Ay, J. Markowski, H. Pempel, M. Müller, in *Recycling und Rohstoffe Band 5*, Recycling und Rohstoffe, Vol. 5 (Eds: K. J. Thomé-Kozmiensky, D. Goldmann), TK-Verl. Neuruppin **2012**.
[72] D. Kushnir, B. A. Sandén, *Resources Policy* **2012**, *37 (1)*, 93.
[73] H. Vikström, S. Davidsson, M. Höök, *Applied Energy* **2013**, *110*, 252.
[74] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, *Erneuerbar Mobil: Marktfähige Lösungen für eine klimafreundliche Elektromobilität*, 2014, http://www.erneuerbar-mobil.de/de/mediathek/dateien/broschuere-erneuerbar-mobil-2014-dt.pdf.
[75] Bundesrat, Niedersächsische Landesregierung, *Entschließung des Bundesrates zur Förderung der Verbreitung von Elektrofahrzeugen*, http://www.bundesrat.de/SharedDocs/beratungsvorgaenge/2015/0101-0200/0167-15.html **2015**.
[76] ACCUREC Recycling GmbH, *EcoBatRec: „EcoBatRec“ - „Demonstrationsanlage für ein kostenneutrales, ressourceneffizientes Processing ausgedienter Li-Ion Batterien der Elektromobilität“*, http://ecobatrec.de/resources/Accurec+Fleyr+EcoBatRec.pdf **2012**.
[77] Tagesschau, *Kaufprämien und Steuerboni für Elektroautos: Kabinett beschließt Förderung*, http://www.tagesschau.de/wirtschaft/elektro-autos-103.html **2016**.
[78] A. Sakti, J. J. Michalek, E. R. Fuchs, J. F. Whitacre, *Journal of Power Sources* **2015**, *273*, 966.
[79] R. Weyhe, Dr.-Ing., *Verbundprojekt "Rückgewinnung der Rohstoffe aus Li-Ion-Akkumulatoren"*, http://www.cleaner-production.de/fileadmin/assets/bilder/BMBF-Projekte/01RW0405_-_Abschlussbericht.pdf **2007**.
[80] A. Chapman et al., Study on Critical Raw Materials at EU Level, Fraunhofer ISI and Oakdene Hollins **2013**.
[81] F. Stassin, *EU Commission SETIS Magazine*, *2015*.

[82] Umweltbundesamt, *Batterierecycling in Deutschland Verwertungsergebnisse 2011*, https://www.umweltbundesamt.de/themen/abfall-ressourcen/produktverantwortung-in-der-abfallwirtschaft/batterien/batterierecycling-in-deutschland **2013**.
[83] Umweltbundesamt, *Altbatterien*, https://www.umweltbundesamt.de/daten/abfall-kreislaufwirtschaft/entsorgung-verwertung-ausgewaehlter-abfallarten/altbatterien **2014**.
[84] P. Maxwell, *Resources Policy* **2015**, *45*, 92.
[85] U.S. Geological Survey, *Lithium use in Batteries*, http://pubs.usgs.gov/circ/1371/pdf/circ1371_508.pdf **2013**.
[86] Masaki Yoshio, Ralph J. Brodd, Akiya Kozawa, *Lithium-Ion Batteries: Science and Technologies*, Springer-Verlag New York, New York, NY **2009**.
[87] L. Erdmann, S. Behrendt, *Abschlussbericht Kritische Rohstoffe für Deutschland*, Berlin, https://www.izt.de/fileadmin/publikationen/54416.pdf **2011**.
[88] L. Erdmann, S. Behrendt, *Kritische Rohstoffe für Deutschland*, Berlin, https://www.kfw.de/Download-Center/Konzernthemen/Research/PDF-Dokumente-Sonderpublikationen/Kritische-Rohstoffe-KF.pdf **2011**.
[89] N. W. Smith, S. Swoffer, *US 8616475 B1*.
[90] P. Meshram, B. D. Pandey, T. R. Mankhand, Extraction of lithium from primary and secondary ressources by pre-treatment, leaching and separation, *Veröffentlichung*, CSIR **2013**.
[91] Tesla Motors Deutschland, *Tesla's Closed Loop Battery Recycling Program*, https://www.teslamotors.com/de_DE/blog/teslas-closed-loop-battery-recycling-program **2011**.
[92] M. Buchert, W. Jenseit, *Ökobilanz zum Recycling von "Lithium-Ionen-Batterien" (LithoRec)*, http://www.oeko.de/oekodoc/1500/2011-068-de.pdf **2011**.
[93] T. Elwert, D. Goldmann, T. Schirmer, in *Recycling und Rohstoffe Band 4* (Eds: K. J. Thomé-Kozmiensky, D. Goldmann), TK-Verl. Neuruppin **2011**.
[94] C. Hanisch, W. Haselrieder, A. Kwade, in *Recycling und Rohstoffe Band 5*, Recycling und Rohstoffe, Vol. 5 (Eds: K. J. Thomé-Kozmiensky, D. Goldmann), TK-Verl. Neuruppin **2012**.
[95] F. Dipl. Ing. Treffer, *Entwicklung eines realisierbaren Recyclingkonzeptes für die Hochleistungsbatterien zukünftiger Elektrofahrzeuge*, Hanau, http://www.erneuerbar-mobil.de/de/projekte/foerderprojekte-aus-dem-konjunkturpaket-ii-2009-2011/batterierecycling/abschlussberichte-recycling/abschlussbericht-libri.pdf **2011**.
[96] R. Weyhe, in *Recycling und Rohstoffe*, Vol. 3, Vol. 3 (Eds: K. J. Thomé-Kozmiensky, D. Goldmann), TK-Verl. Neuruppin **2010**.
[97] R. Weyhe, in *Recycling und Rohstoffe Band 6*, Recycling und Rohstoffe, Vol. 6 (Eds: K. J. Thomé-Kozmiensky, D. Goldmann), TK-Verl. Neuruppin **2013**.
[98] E. Worrell, M. A. Reuter, *Handbook of recycling: State-of-the-art for practitioners, analysts, and scientists*, Elsevier, Amsterdam **2014**.
[99] T. Träger, B. Friedrich, R. Weyhe, *Chemie Ingenieur Technik* **2015**, *87 (11)*, 1550.
[100] P. W. Atkins, J. de Paula, *Atkins' physical chemistry*, 8th ed., Oxford Univ. Press, Oxford **2006**.

[101] W. Geller, *Thermodynamik für Maschinenbauer: Grundlagen für die Praxis*, 5th ed., Springer-Lehrbuch, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg **2015**.
[102] C. Czeslik, H. Seemann, R. Winter, *Basiswissen Physikalische Chemie*, 4th ed., Studium, Vieweg+Teubner Verlag / GWV Fachverlage, Wiesbaden, Wiesbaden **2010**.
[103] C. E. Mortimer, U. Müller, *Chemie: Das Basiswissen der Chemie ; 520 Formelbilder, 126 Tabellen*, 9th ed., Thieme, Stuttgart **2007**.
[104] K. Sattler, *Thermische Trennverfahren*, John Wiley & Sons, Hoboken **2012**.
[105] A. Behr, D. W. Agar, J. Jörissen, *Einführung in die Technische Chemie*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg **2010**.
[106] D. M. Henriques, Bestimmung thermodynamischer Eigenschaften an neuenElektrodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien, *Dissertation*, RWTH **2014**.
[107] C. Dipl.-Ing. Kemper, Metallurgische Prozesstechnik: Reduktion flüssig, *Praktikumsskript*, RWTH **2014**.
[108] R. Dittmeyer et al., *Chemische Technik Band 6a Metalle: Prozesse und Produkte*, 5th ed., Chemische Technik, Prozesse und Produkte ; 6a, Wiley-VCH, Weinheim **2006**.
[109] C. Huttner, Redoxgleichgewichte Elektrochemie, *Vorlesungsskript*, Universität Heidelberg **2002**.
[110] S. Dipl.-Ing. Radwitz, Nichteisenmetallurgie: Feststoffreduktion, *Praktikumsskript*, RWTH **2014**.
[111] E. Rombach, B. Friedrich, Ressourceneffizienz beim Metallrecycling, *Vorlesungsumdruck*, RWTH **2014**.
[112] H. Briehl, *Chemie der Werkstoffe*, 2nd ed., B.G. Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH Wiesbaden, Wiesbaden **2008**.
[113] M. G. Frohberg, *Thermodynamik für Werkstoffwissenschaftler, -ingenieure und Metallurgen: [eine Einführung]*, 2nd ed., Wiley-VCH-Verl., Weinheim **2009**.
[114] Massachusetts Institute of Technology, *Ellingham Diagrams*, http://web.mit.edu/2.813/www/readings/Ellingham_diagrams.pdf.
[115] T. Gerthsen, *Anorganische Chemie für Werkstoffe und Verfahren*, Chemie im Maschinenbau, / Tarsilla Gerthsen ; 1, Universitätsverlag Karlsruhe, Karlsruhe **2006**.
[116] D. R. Sadoway, *JOM* **1998**, *50 (5)*, 24.
[117] M. J. Neumann, *Lithium sputtering, deposition and evaporation: Controlled thin film engineering*, VDM Verl. Dr. Müller, Saarbrücken **2008**.
[118] N. Stein, *Dampfdruck*, https://www.tu-ilmenau.de/fileadmin/media/exphys1/Physikpraktikum/Anleitungen/W1.pdf.
[119] G. Job, R. Rüffler, *Physikalische Chemie: Eine Einführung nach neuem Konzept mit zahlreichen Experimenten*, 1st ed., Vieweg+Teubner Verlag / Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH Wiesbaden, Wiesbaden **2011**.
[120] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany **2000**.
[121] W. T. Hicks **1963**, *38 (8)*, 1873.
[122] D. L. Hildebrand, L. P. Thoard, N. D. Potter, *An experimental program for obtaining the thermodynamic properties of propellant combustion products* **1962**.

[123] Y. Ikeda, H. Ito, G. Matsumoto, S. Nasu, *The Mass Spectrometry Society of Japan* **1979** *(Volume 27)*.
[124] S. Hassan Pour, Vakuumdestillation: Master: Thermische Raffinationsprozesse, RWTH **2013**.
[125] P. Patnaik, *Handbook of inorganic chemicals*, McGraw-Hill handbooks, McGraw-Hill, New York, NY **2003**.
[126] D. S. Christen, *Praxiswissen der chemischen Verfahrenstechnik: Handbuch für Chemiker und Verfahrensingenieure*, 2nd ed., VDI-Buch, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg **2010**.
[127] S. Radwitz, B. Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. Friedrich, Thermische Raffinationsverfahren, RWTH **2015**.
[128] K. Esser, L. Naas, W. Schmitz, *Erzmetall World of Metallurgy* **2015**, *2015 (4)*, 225.
[129] K. Jousten, *Wutz Handbuch Vakuumtechnik: Theorie und Praxis*, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, s.l. **2004**.
[130] M. Schneider, *Vakuumdestillation*, http://www.verfahrensingenieur.de/ Vakuumdestillation.html.
[131] G. Matz, *Kristallisation*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg **1969**.
[132] K. Dr. Hack, *FactSage Datenbanken Kathodenaktivmaterialien*, *Telefonisch*, Aachen **2015**.
[133] J. R. Dahn, E. W. Fuller, M. Obrovac, U. V. Sacken, *Solid State Ionics* **1994**, *69 (3-4)*, 265.
[134] S. H. Lee, J.-M. Jung, J. H. Ok, C.-H. Park, *Journal of Power Sources* **2010**, *195 (15)*, 5049.
[135] Y. Baba, *Solid State Ionics* **2002**, *148 (3-4)*, 311.
[136] M. Chen, F.-S. Zhang, J. Zhu, *Supplemental Proceedings: Volume 1* **2011**.
[137] J. Geder et al., *Journal of Power Sources* **2014**, *257*, 286.
[138] A. Veluchamy et al., *Journal of Power Sources* **2009**, *189 (1)*, 855.
[139] H. Gabrisch, M. Kombolias, D. Mohanty, *Solid State Ionics* **2010**, *181 (1–2)*, 71.
[140] L. Wang, T. Maxisch, G. Ceder, *Chem. Mater.* **2007**, *19 (3)*, 543.
[141] E. Antolini, *International Journal of Inorganic Materials* **2001**, *3 (7)*, 721.
[142] D. G. Fauteux, A. Massucco, J. Shi, C. Lampe-O¨Nnerud, *Journal of Applied Electrochemistry*, *27 (5)*, 543.
[143] A. Chagnes, J. Światowska, *Lithium process chemistry: Resources, extraction, batteries, and recycling*, Elsevier, Amsterdam **2015**.
[144] C.-H. Doh, D.-H. Kim, *Bulletin of the Korean Chemical Society* **2009**, *30 (4)*, 783.
[145] Y. Furushima et al., *Journal of Power Sources* **2011**, *196 (4)*, 2260.
[146] M. Carewska, A. Di Bartolomeo, S. Scaccia, *Recent Advances in Thermal Analysis and Calorimetry* **1995**, *269–270*, 491.
[147] E. Antolini, *Solid State Ionics* **2004**, *170 (3–4)*, 159.
[148] E. Antolini, M. Ferrefti, *Materials Letters* **1997**, *31 (3-6)*, 335.
[149] E. Antolini, M. Ferretti, *Journal of Solid State Chemistry* **1995** *(117)*.
[150] W. Chang, J.-W. Choi, J.-C. Im, J. K. Lee, *Journal of Power Sources* **2010**, *195 (1)*, 320.
[151] H. Konishi, M. Yoshikawa, T. Hirano, K. Hidaka, *Journal of Power Sources* **2014**, *254*, 338.
[152] S. M. Bak et al., *ACS applied materials & interfaces* **2014**, *6 (24)*, 22594.

[153] I. Belharouak, W. Lu, D. Vissers, K. Amine, *Electrochemistry Communications* **2006**, *8 (2)*, 329.
[154] S.-W. Woo et al., *Electrochimica Acta* **2009**, *54 (15)*, 3851.
[155] J. Geder, J. H. Song, S. H. Kang, D. Y. Yu, *The 7th International Conference on Materials for Advanced Technologies (ICMAT 2013) Symposium A: Advanced Energy Storage Systems: Lithium ion batteries and beyond* **2014**, *268, Part B*, 242.
[156] S. Dr. Sindern, *Das Beryllium-Fenster bei Röntgengestützten Analysemethoden*, *Email* **2015**.
[157] *Encyclopedia of analytical science*, 2nd ed. (Eds: P. Worsfold, A. Townshend, C. Poole), Elsevier/Acad. Press, Amsterdam **2005**.
[158] F. Adams, C. Barbante, *Chemical Imaging Analysis: Sampling, Sample Preparation and Analytical Techniques*, 1st ed., Comprehensive Analytical Chemistry, v.69, Elsevier Science, Burlington **2015**.
[159] G. Werner, T. Werner, *Lehrbuch der Quantitativen Analyse*, 8th ed., Springer Spektrum, Berlin **2014**.
[160] Insitut für Physik, Pulverdiffraktometrie, *Skript*, Universtität Augsburg **2014**.
[161] *Powder diffraction: Theory and practice* (Eds: R. E. Dinnebier), Royal Society of Chemistry, Cambridge **2009**.
[162] L. Spieß et al., *Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*, 2nd ed., Vieweg+Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH Wiesbaden, Wiesbaden **2009**.
[163] C. Chiarella, *QualX Version 2.1 Help*, http://wwwba.ic.cnr.it/content/qualx **2015**.
[164] S. R. Prof. Dr. Horn, *Dynamische Differenzkalorimetrie und thermogravimetrische Analyse (DSC und TGA)*, *E-Mail und telefonisch*, Aachen **2016**.
[165] T. Georgi-Maschler, Entwicklung eines Recyclingverfahrens für portable Li-ion-Gerätebatterien, *Dissertation*, RWTH **2011**.
[166] XERION ADVANCED HEATING Ofentechnik GmbH **2013**.
[167] K. Gisbertz, B. Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. Friedrich, Thermische Gewinnungsverfahren, *Vorlesung*, RWTH **2014**.
[168] T. Träger, Thermische Raffinationsprozesse: Verflüchtigung, RWTH **2013**.
[169] J. Li, G. Wang, Z. Xu, *Journal of hazardous materials* **2016**, *302*, 97.
[170] M. Chen, F.-S. Zhang, J. Zhu, *TMS (The Minerals, Metals & Materials Society)* **2011** *(Supplemental Proceedings Volume 1: Materials Processing and Energy Materials)*.
[171] A. Martin, Untersuchung eines innovativen pyrometallurgischen Verfahrens zur selektiven Verdampfung von Lithium aus vorbehandelten automobilen Antriebsbatterien, *Masterarbeit*, RWTH **2015**.
[172] F. Thumser, Entwicklung eines pyrometallurgischen Verfahrens zur selektiven Rückgewinnung von Lithium aus vorbehandelten automobilen Traktionsbatterien, *Masterarbeit*, RWTH **2015**.
[173] D.-H. Kim, J. Paulsen, *WO 2015/128722 A1*.

8 Anhang

Tabelle 28: Zusammensetzung des Ausgangsmaterials in Gew.-%.

Nr. Probe	C [Gew.-%]	Li [Gew.-%]	Co [Gew.-%]	Ni [Gew.-%]	Mn [Gew.-%]	Fe [Gew.-%]
1	23,75 %	3,59 %	22,85 %	4,54 %	5,63 %	1,78 %
2	24,05 %	3,45 %	22,50 %	4,61 %	5,52 %	1,77 %
3	25,00 %	3,24 %	21,45 %	4,50 %	5,37 %	1,65 %
4	23,40 %	3,13 %	22,65 %	4,28 %	5,16 %	0,65 %
5	22,90 %	3,08 %	23,40 %	4,61 %	5,02 %	1,62 %
6	23,50 %	3,05 %	22,15 %	4,34 %	4,96 %	1,43 %
7	23,40 %	3,61 %	21,70 %	4,28 %	5,56 %	2,19 %
8	24,00 %	3,45 %	22,30 %	4,36 %	5,76 %	1,81 %
9	24,65 %	3,43 %	22,10 %	4,41 %	5,48 %	1,75 %
10	24,70 %	3,41 %	21,10 %	4,66 %	5,58 %	1,90 %
Mittelwert	23,94 %	3,34 %	22,22 %	4,46 %	5,40 %	1,66 %