



HELMHOLTZ-INSTITUT FREIBERG  
FÜR RESSOURCENTECHNOLOGIE

# Grenzflächenverfahrenstechnik II

*3. Vorlesung*

*22. November 2019*

Dr.-Ing. Martin Rudolph

# 22.11.2019 HZDR Center of Interface Studies



# Lithium Ion Batteries



M. Stanley Whittingham

- Chemistry **Nobel Prize 2019**
- Development of Lithium Ion Batteries since 1970s
- A **polymetallic** anthropogenic composite (Cu, Al, Co, Li, Ni, Mn, C<sub>graphite</sub>)
- Energy Transition to Fossil Fuel-Free and Mobile Wireless Devices increase the demand for **critical raw materials** and the need for complex **recycling** methods



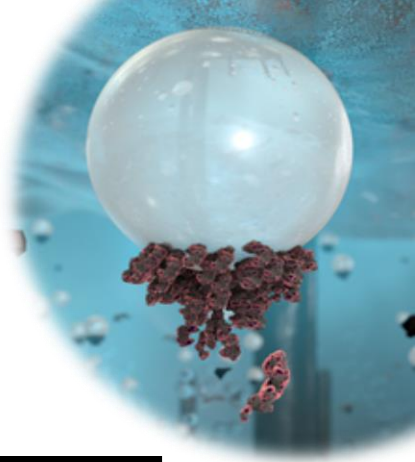
John B. Goodenough

Akira Yoshino

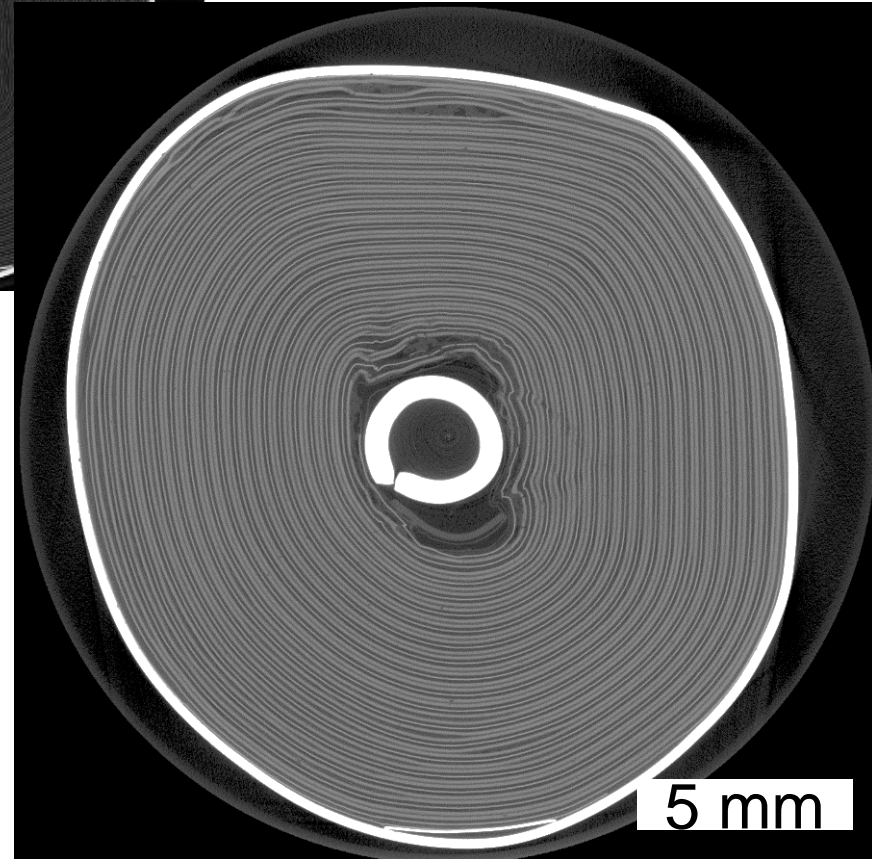
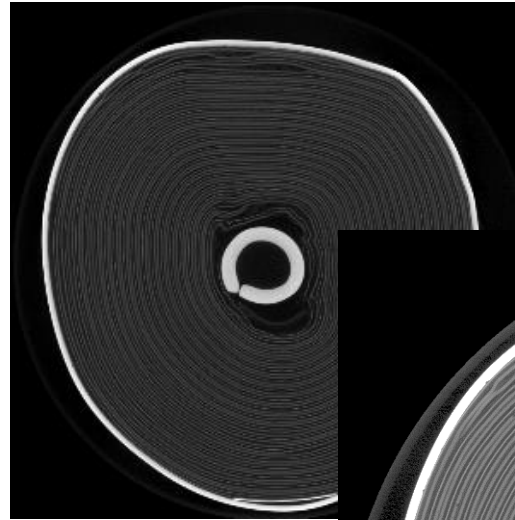
*They created a rechargeable world*



# LIB Materials and Black Mass

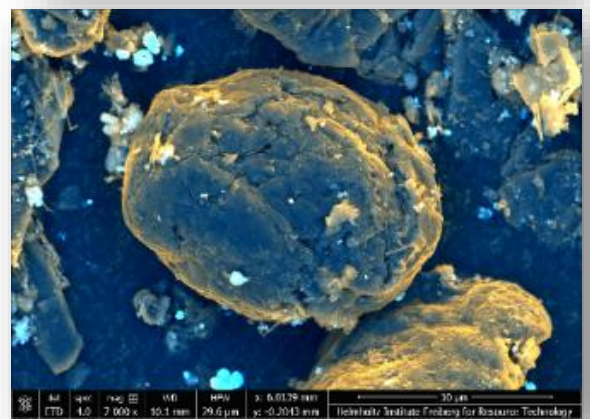
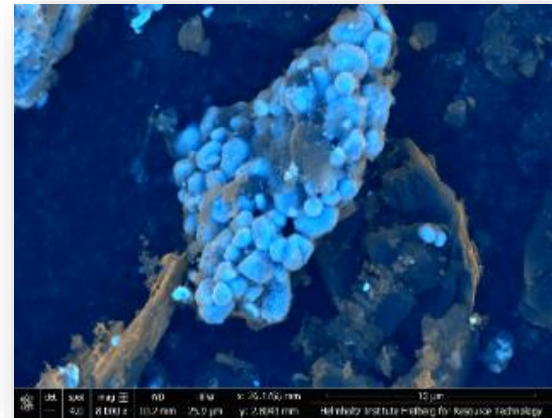
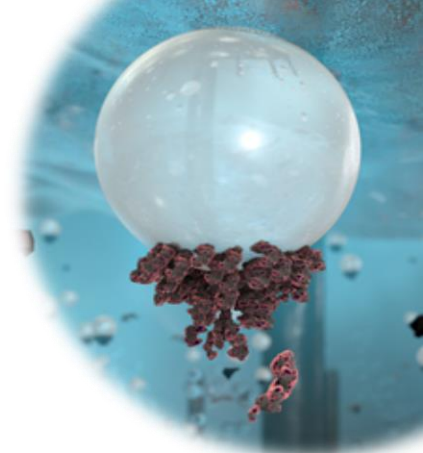
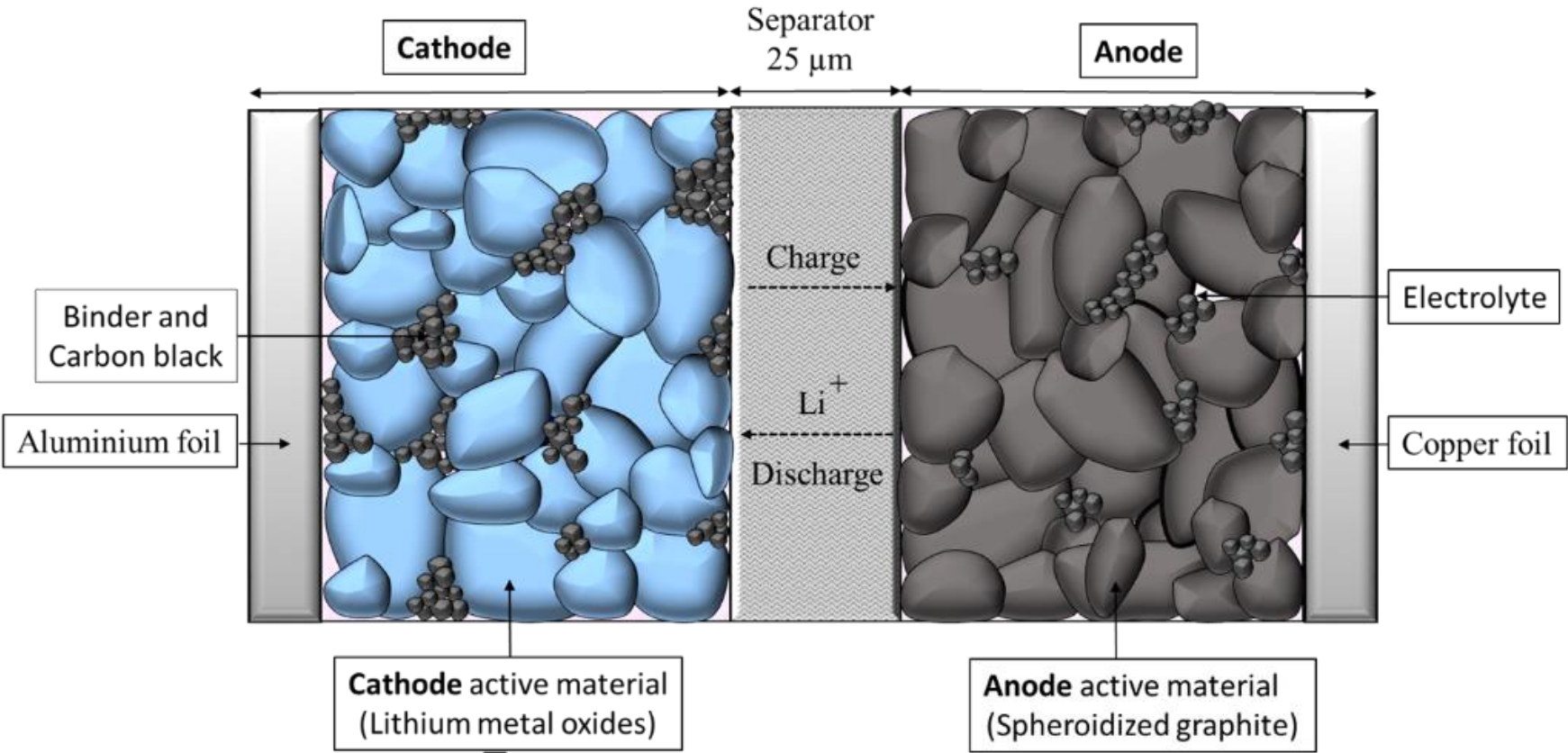


2 cm



5 mm

# LIB Materials and Black Mass

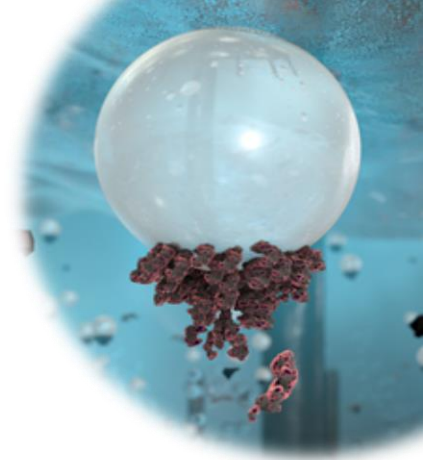


**Cathode active material**  
(Lithium metal oxides)

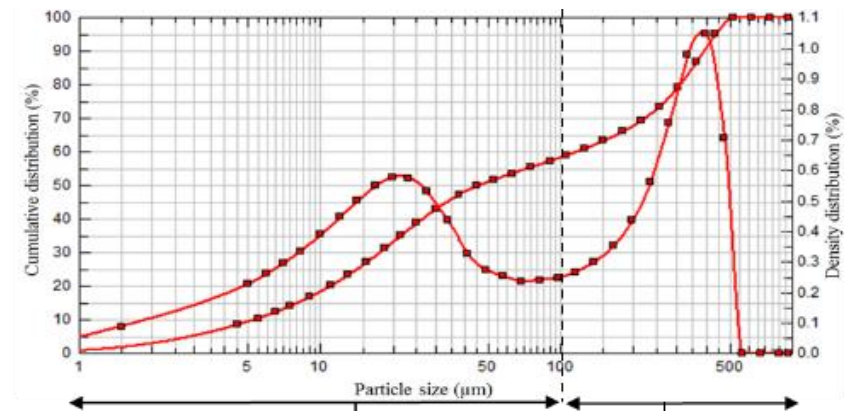
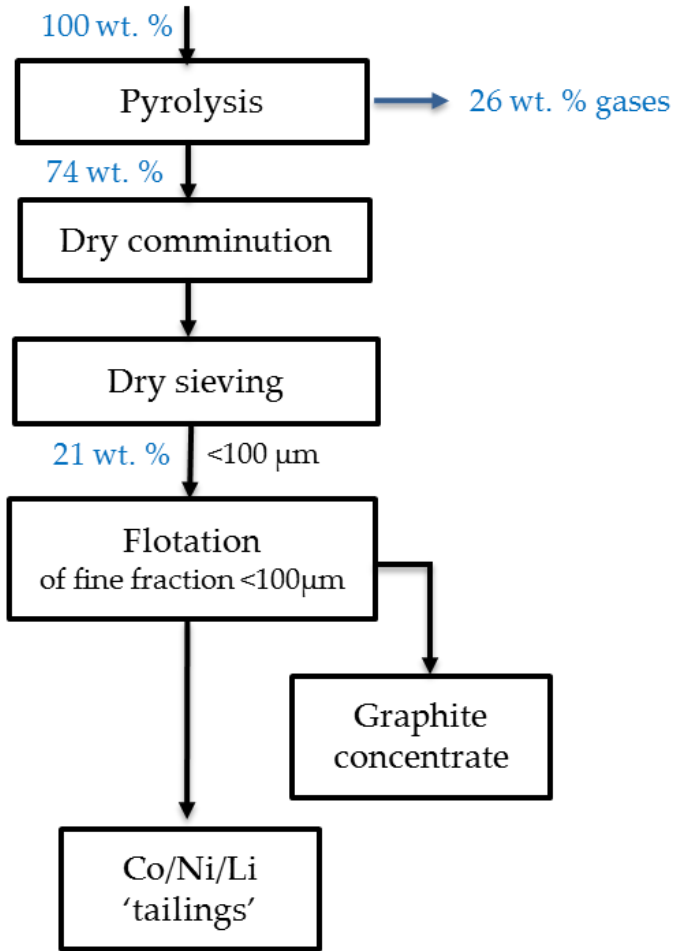
**Anode active material**  
(Spheroidized graphite)

Abbreviation	LCO	NCA	NMC	LMO	LFP
Chemical composition	$\text{LiCoO}_2$	$\text{LiNiCoAlO}_2$	$\text{LiNiCoMnO}_2$	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	$\text{LiFePO}_4$

# LIB Materials and Black Mass

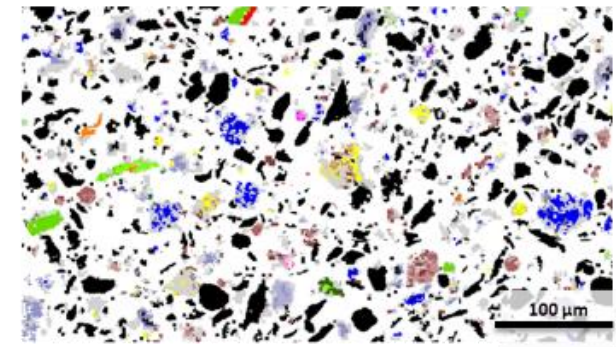


## Various lithium ion batteries



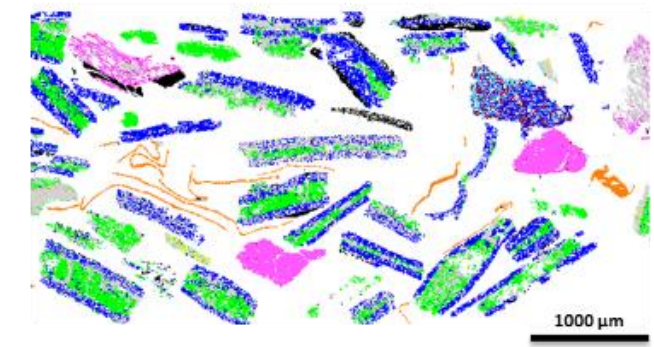
-100 μm ← 21 wt. % Flotation feed → 23 wt. % → 100-1000 μm

## Calculated assay based on MLA data (wt. %)



Processed MLA image of the < 63 μm fraction

- Co-bearing
- Ni-bearing
- Fe-bearing
- Mn-bearing
- Carbon
- Cu foils
- Al foils
- CrFe-bearing
- Si-bearing
- Background
- Unknown



Processed MLA image of the 100-1000 μm fraction

# Inhalt der Lehrveranstaltung

## **0 Einführung**

**1 Grundlagen der Benetzung**

**2 Spreitungskoeffizient**

**3 Adhäsions-/Kohäsionsarbeit**

**4 Kontaktwinkelhysterese**

**5 Messung an Partikelsystemen**

**6 Dimensionslose Kennzahlen**

**7 Partikel in Fluiden-Grenzflächen**

**8 Applikationen**

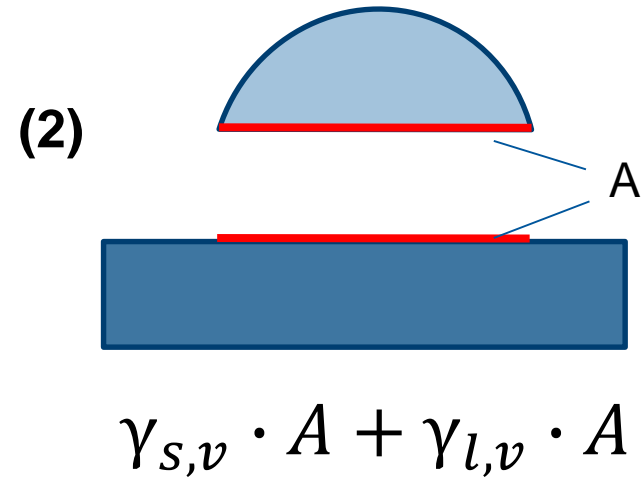
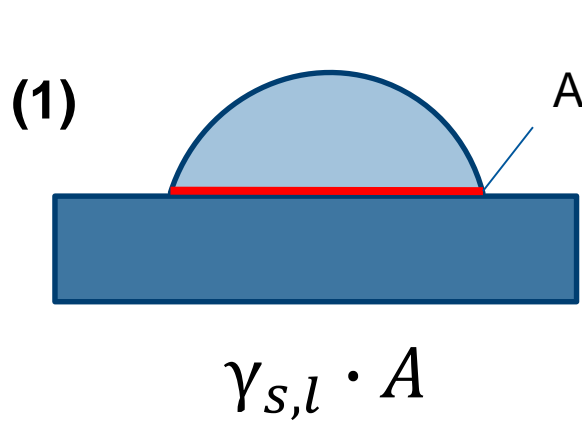
# Inhalt der Lehrveranstaltung

- 0 Einführung
- 1 Grundlagen der Benetzung
- 2 Spreitungskoeffizient
- 3 Adhäsions-/Kohäsionsarbeit**
- 4 Kontaktwinkelhysterese
- 5 Messung an Partikelsystemen
- 6 Dimensionslose Kennzahlen
- 7 Partikel in Fluiden-Grenzflächen
- 8 Applikationen

### 3 Adhäsions-/Kohäsionsarbeit

- Adhäsion - Wechselwirkung zwischen zwei, über eine Grenzfläche im Kontakt stehende, kondensierte Phasen (fest-flüssig, fest-fest, flüssig-flüssig)
- Kohäsion - Wechselwirkung zwischen Atomen/Molekülen einer Phase/eines Stoffes

### 3 Adhäsions-/Kohäsionsarbeit



$$\Delta w \cdot A = (2) - (1)$$

$$w_a = \Delta w = \gamma_{S,v} + \gamma_{l,v} - \gamma_{S,l}$$



mit Young-Gleichung

$$w_a = \gamma_{l,v} \cdot (1 + \cos\Theta)$$

### 3 Adhäsions-/Kohäsionsarbeit

**TABLE 1** Comparison of Spreading Pressures (20°C) and Works of Adhesion for Several Solid Surfaces

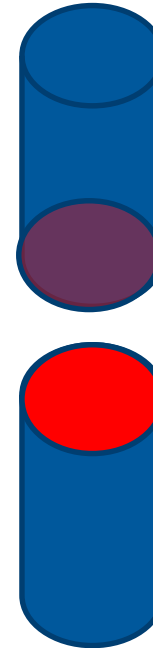
Solid	Liquid	$W_a$ (mJ m <sup>-2</sup> )	$\pi_{s/v}$ (mJ m <sup>-2</sup> )
Graphite	n-Heptane	40.8	55.2
	Benzene	57.8	76.2
Anatase	n-Heptane	40.8	58.2
	Benzene	57.8	84.2
	n-Propanol	47.6	114.4
	Water	145.6	300.4
Silica	n-Heptane	40.8	59.2
	Benzene	57.8	80.2
	Acetone	65.4	90.6
	Propanol	47.6	134.4
	Water	145.6	316.4
SnO <sub>2</sub>	n-Heptane	40.8	57.2
	Benzene	57.8	76.2
	n-Propanol	47.6	104.4
	Water	145.6	292.4

### 3 Adhäsions-/Kohäsionsarbeit



(1)

Grenzflächenenergiefreier  
kondensierter Körper  
(Flüssigkeit)



(2)

$$2 \cdot (\gamma_{l,v} \cdot A)$$

$$\Delta w \cdot A = (2) - (1)$$

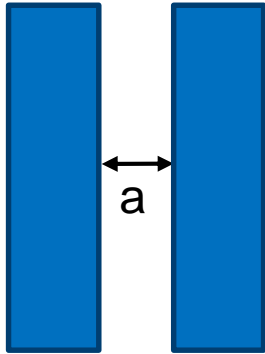
$$w_c = \Delta w = 2 \cdot \gamma_{l,v}$$

$$\cos\Theta = \frac{2 \cdot w_a}{w_c} - 1$$



mit Adhäsions- und  
Kohäsionsarbeit, neuer  
Ausdruck für  
Kontaktwinkel

### 3 Adhäsions-/Kohäsionsarbeit



Van der Waals-  
Wechselwirkungen  
Platte – Platte

$$\frac{F_{vdW}^{\parallel}}{A} = \frac{C_H}{6\pi \cdot a^3}$$

HAMAKER

$$\frac{F_{vdW}^{\parallel}}{A} = \frac{\hbar \bar{\omega}}{8 \cdot \pi^2 \cdot a^3}$$

LIFSHITZ

### 3 Adhäsions-/Kohäsionsarbeit

- Beim Trennen zweier paralleler Platten (auch Flüssigkeiten) muss die Wechselwirkungskraft überwunden werden
- Kommt es zwischen den Atomen und Molekülen der wechselwirkenden Flächen nur zu dispersen Wechselwirkungen, so kann man die London van-der-Waals Wechselwirkung annehmen

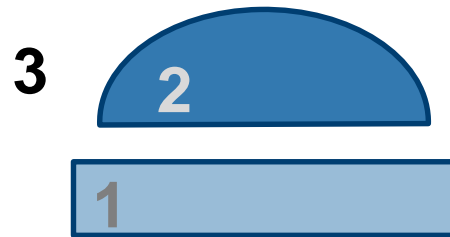
$$p_{vdW} = \frac{F_{vdW}^{II}}{A} = \frac{C_H}{6\pi a^3}$$

- die Adhäsionsenergie dieser dispersen Wechselwirkung (d) erhält man durch Integration mit

$$w_a^d = \int p_{vdW} da = \int \frac{C_H}{6\pi a^3} da = -\frac{C_H}{12\pi a^2}$$

### 3 Adhäsions-/Kohäsionsarbeit

- Für die disperse Wechselwirkung von zwei stofflich verschiedenen Phasen **1** und **2** über eine Phase **3** hinweg gilt die Kombinationsregel für die Hamaker-Konstante



$$C_{H,123} = \sqrt{C_{H,11} - C_{H,33}} \cdot \sqrt{C_{H,22} - C_{H,33}}$$

- Mit der Annahme, dass die Hamaker-Konstante der umgebenden Luft  $C_{H,33}$  gegen Null geht, gilt

$$C_{H,12} = \sqrt{C_{H,11}} \cdot \sqrt{C_{H,22}} = \sqrt{C_{H,11} \cdot C_{H,22}}$$

### 3 Adhäsions-/Kohäsionsarbeit

- Nur für niedrig energetische Oberflächen, wie Polymere oder Alkanen kann angenommen werden, dass nur disperse Wechselwirkungen vorliegen, dann gilt (Kontaktabstand  $a_0 \approx 0.4 \text{ nm}$ )

$$W_c^d = 2\gamma_{l,v} \approx \frac{C_{H,l}}{12\pi a^2}$$
$$W_a^d \approx \frac{C_{H,sl}}{12\pi a^2} = \frac{1}{12\pi a^2} \cdot \sqrt{C_{H,ss} \cdot C_{H,ll}}$$
$$W_a^d = 2 \cdot \sqrt{\gamma_{l,v} \cdot \gamma_{s,v}}$$

- im Allgemeinen gilt für die Adhäsionswechselwirkungen die Summation von dispersen (**d**) und spezifischen Wechselwirkungen, wie Wasserstoffbrücken- (**h**) und polaren WW (**p**)

$$W_a = W_a^d + W_a^h + W_a^p$$

### 3 Adhäsions-/Kohäsionsarbeit

- Mit 
$$W_a^d = 2 \cdot \sqrt{\gamma_{l,v} \cdot \gamma_{s,v}}$$
- Und 
$$W_a = \gamma_{l,v} + \gamma_{s,v} - \gamma_{s,l}$$
- erhält man einen Ausdruck für die Grenzflächenenergie zwischen fest und flüssig (mit der Annahme, dass nur disperse WW vorliegen)

$$\gamma_{s,l} = \gamma_{l,v} + \gamma_{s,v} - 2 \cdot \sqrt{\gamma_{l,v} \cdot \gamma_{s,v}}$$

- unter diesen Randbedingungen ist die spezifische Grenzflächenenergie zwischen einer Flüssigkeit und einem Feststoff umgeben von Dampfgesättigter Atmosphäre nur eine Funktion der Oberflächenenergien der festen und flüssigen Phase

### 3 Adhäsions-/Kohäsionsarbeit

- Damit gilt für den Kontaktwinkel

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{s,v} - \gamma_{s,l}}{\gamma_{l,v}} = \frac{-\gamma_{l,v} + 2 \cdot \sqrt{\gamma_{l,v} \cdot \gamma_{s,v}}}{\gamma_{l,v}} = -1 + 2 \sqrt{\frac{\gamma_{s,v}}{\gamma_{l,v}}}$$

- und für den Spreitungskoeffizient

$$S_{s,l} = 2 \cdot \gamma_{l,v} \cdot \left( \sqrt{\frac{\gamma_{s,v}}{\gamma_{l,v}}} - 1 \right)$$

- das bedeutet, dass der Spreitungskoeffizient größer Eins, wenn die Oberflächenspannung der Flüssigkeit kleiner als die Oberflächenspannung des Feststoffes, also vollständige Benetzung (Spreitung), bzw.  $\cos\theta > 1$

### 3 Adhäsions-/Kohäsionsarbeit

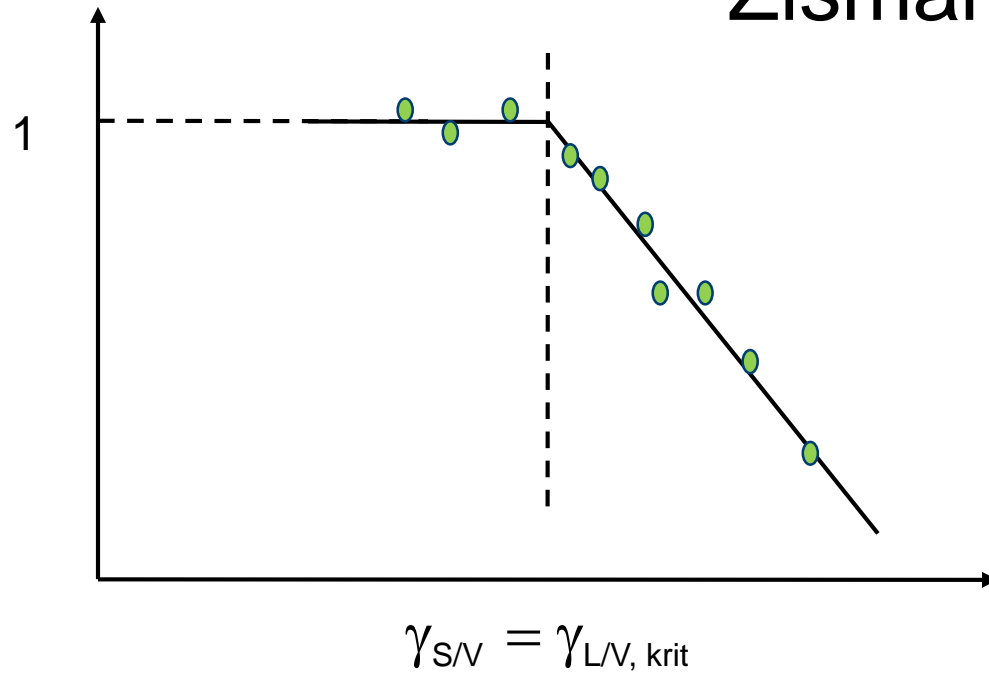
➤ Mit

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{s,v} - \gamma_{s,l}}{\gamma_{l,v}} = \frac{2 \cdot \sqrt{\gamma_{l,v} \cdot \gamma_{s,v}}}{\gamma_{l,v}} = -1 + 2 \sqrt{\frac{\gamma_{s,v}}{\gamma_{l,v}}}$$

- ist es mit der **Zisman-Darstellung** möglich über Messung von Kontaktwinkel bei unterschiedlichen Oberflächenspannungen (ohne Spreitung, d.h.  $S_{s,l} < 0$ ) die Oberflächenenergie (dispers) des Feststoffes zu bestimmen
- Darstellung  $\cos\Theta = f(\gamma_{l,v})$  als Gerade
  - Schnittpunkt mit  $\cos\Theta = 1$  liefert kritische Oberflächenspannung, die gleich der Oberflächenenergie

### 3 Adhäsions-/Kohäsionsarbeit

## Zisman-Darstellung



### 3 Adhäsions-/Kohäsionsarbeit

- Nach van Oss, Good und Chaudhury (**VOGC**) gilt für eine Phase  $i$  (mit den dispersen WW (**d**) und den Lewis-Säure-Base WW (**AB**))

$$\gamma_i = \gamma_i^d + \gamma_i^{AB} = \gamma_i^d + 2 \cdot \sqrt{\gamma_i^+ \cdot \gamma_i^-}$$

- damit gilt nach **VOGC** für die Grenzflächenenergie zwischen zwei Stoffen 1 und 2 mit umgebender Gasatmosphäre, deren WW vernachlässigt werden (und nicht nur bei ausschließlich dispersen WW)

$$\gamma_{1,2} = \left( \sqrt{\gamma_1^d} - \sqrt{\gamma_2^d} \right)^2 + 2 \cdot \left( \sqrt{\gamma_1^+ \gamma_1^-} + \sqrt{\gamma_1^- \gamma_1^+} - \sqrt{\gamma_1^+ \gamma_2^-} + \sqrt{\gamma_2^+ \gamma_1^-} \right)$$