

Mit der Pulversynthese zum neuen Batteriewerkstoff

Dr.-Ing. Viktor Drescher¹, Dr. rer. nat. Thomas Jähnert¹, Dr. rer. nat. Johannes Buchheim¹

Die Pulversynthese ist ein neuartiges Verfahren zur Herstellung, Aktivierung und Beschichtung von Batteriewerkstoffen. Durch den Einsatz eines pulsierenden Heißgasstroms mit regulierbarer Frequenz und Amplitude lassen sich so Pulver mit hoher Qualität erzeugen.

Während die Akku-Kapazität von Computern und mobilen Endgeräten ein akzeptables Maß erreicht hat, wird insbesondere bei der Elektromobilität die Erwartungshaltung der Kunden in Bezug auf Reichweite und Ladegeschwindigkeit enttäuscht. So entwickelt sich die Suche nach Lösungen zum Beheben dieser Defizite aktuell zum Innovationstreiber für neue Batteriewerkstoffe. Die Pulversynthese von Glatt Ingenieurtechnik ist dabei eine neuartige Technologie, die bereits in der Produktion, Aktivierung und Beschichtung neuer Batteriewerkstoffe zum Einsatz kommt. Am Standort in Weimar erzeugt der Anlagenbauer und Prozessexperte hochfeine katalytische und keramische Pulver im Nano- und Mikrometerbereich, die in zahlreichen Industriezweigen Anwendung finden.

stellt zudem deren chemische Zusammensetzung, Partikelgröße, -oberfläche und -struktur ein. Gezielte, spezifische Dotierungen erhöhen die Kapazität aktiver Materialien, verbessern deren Zyklenstabilität oder steigern die Leitfähigkeit fester Elektrolyte. Am Ende des Reaktorrohres wird die Reaktion durch einen Kühlgasstrom abrupt gestoppt, bevor das Produkt über verschiedene Filter von der Abluft getrennt wird. Der Synthesereaktor ist so konstruiert, dass ausschließlich der Gasstrom streng kontrolliert pulsiert.

Die Pulsation macht den Unterschied

Technologische Verfahren, bei denen Rohstoffe in heißen Gasströmen behandelt wer-

den, sind in der Industrie seit langem etabliert. Zu den Nachteilen gängiger Verfahren zählt, dass eine laminare Rohrströmung üblicherweise ausgeprägte Geschwindigkeits- und Temperaturgradienten aufweist. Die ungleichmäßige Behandlung im Reaktor findet sich anschließend auch in den Partikeleigenschaften wieder. Darüber hinaus bilden sich rund um die Partikel Grenzschichten, die den Wärme- und Materialtransfer behindern. Bei der Pulversynthese im pulsierenden Heißgasstrom wirkt die Pulsation solchen Defiziten entgegen.

Aufgrund der Pulsation an den Rändern des Reaktorrohres kommt es zu einer Umkehr der Strömungsrichtung [1]. Die Richtungswechsel führen zu einer Wirbelbildung und daraus resultierend zu einer

Synthesereaktor von Raumtemperatur bis 1300 °C

Das weiterentwickelte Syntheseverfahren schafft thermodynamische Bedingungen, die Partikel mit neuen Eigenschaftskombinationen ermöglichen. Partikelstruktur, Zusammensetzung oder Oberflächeneigenschaften können in einem definierten, reproduzierbaren Prozess auf die jeweilige Applikation eingestellt werden. Das Herzstück des Synthesereaktors ist ein vertikal angebrachtes Reaktorrohr, das von einem pulsierenden Gasstrom durchströmt wird (Bild 1). Je nach Bedarf lassen sich für diesen Gasstrom, auch inert oder reduzierend, Temperaturen von Raumtemperatur bis 1300 °C realisieren. Der Rohstoff – Lösungen, Suspensionen oder Feststoffe – wird in den Reaktor eingespritzt und interagiert mit dem Gasstrom. Der Prozessschritt generiert funktionale Pulvermaterialien und

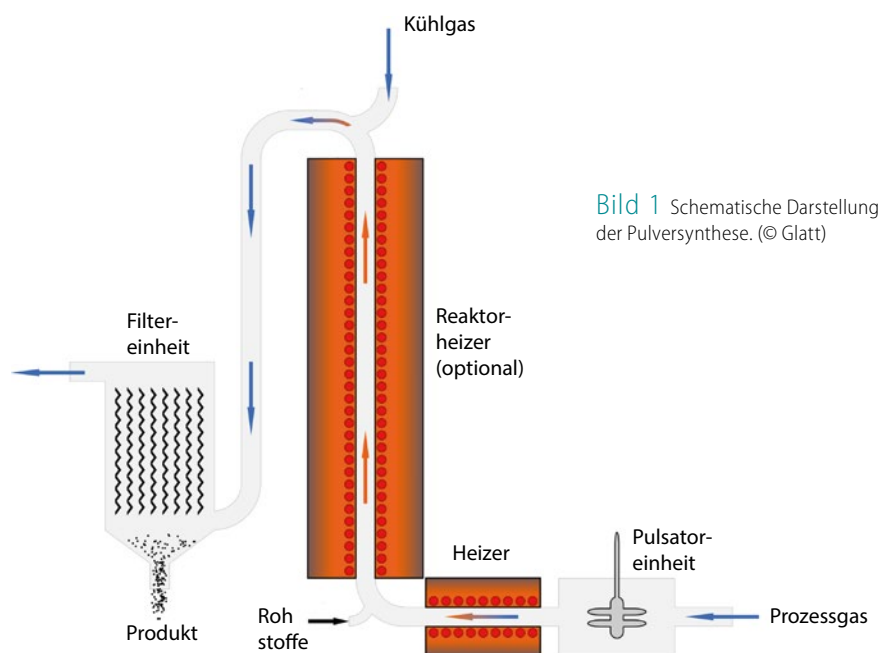


Bild 1 Schematische Darstellung der Pulversynthese. (© Glatt)

Durchmischung des Gasstroms, wodurch Geschwindigkeits- und Temperaturgradienten ausgeglichen werden (Bild 2). Gleichzeitig werden die Partikel durchmischt, was zu einer weiteren Homogenisierung der Eigenschaften führt. Einzelne Partikel lassen sich leicht trennen und dispergieren, denn im Reaktor entstehen keine lokalen Hot Spots, die zu harten Aggregaten führen können, wie zum Beispiel bei der Flammenpyrolyse.

Die Pulsation interagiert auch unmittelbar mit den Partikeln im Reaktor: Zunächst bewirkt sie eine zusätzliche Zerstäubung der Tropfen durch die mechanischen Kräfte beim Auftreffen einer Druckwelle. Die so entstehenden kleineren, sekundären Tropfen trocknen aufgrund der höheren spezifischen Oberfläche schneller und führen zu einem feineren Endprodukt. Die Pulsation beeinflusst darüber hinaus auch den Wärme- und Materialtransport: Die an- und abschwelende Gasgeschwindigkeit hat eine ebenfalls pulsierende Partikelgeschwindigkeit im Reaktor zur Folge. Beide Schwingungen sind aufgrund der Partikelträgheit phasenverschoben, wodurch sich über die gesamte Reaktorlänge eine Relativgeschwindigkeit zwischen Partikel und Gasstrom realisiert lässt. Zusammen mit den mechanischen Kräften beim Auftreffen der Druckwellen kann die Ausbildung einer thermischen oder Konzentrationsgrenzschicht verhindert werden.

Die Technologie ermöglicht es, unterschiedlichste Pulverwerkstoffe zu erzeugen. Neben Materialien für keramische Membranen für Brennstoffzellen oder zur Filterung, für Katalysatorwerkstoffe und Pigmente, bietet die Pulversynthese vielfältige Möglichkeiten für den Bereich Batteriemateria-

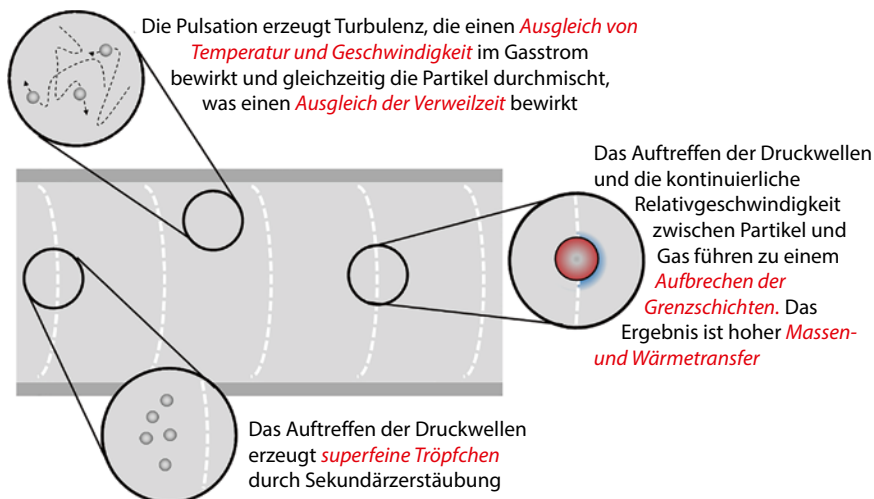


Bild 2 Vorteile einer pulsierenden Gasströmung. (© Glatt)

lien, da sich sowohl Werkstoffe für Kathode und Anode als auch Feststoffelektrolyte produzieren oder veredeln lassen.

Effizientere Kathodenmaterialien

Die Kathode nimmt fast die Hälfte des Volumens der Batterie in Anspruch und treibt deren Preis in die Höhe. Daher ist die Entwicklung von kostengünstigen, hocheffizienten und langlebigen Materialien entscheidend. Durch die im Synthesereaktor vorherrschenden Bedingungen können gezielte Strukturen erzeugt und optimiert werden. Materialien der nächsten Generation, zum Beispiel Lithium-Nickel-Manganoxid (LNMO), lassen sich synthetisieren, modifizieren und auch in größeren Mengen kontinuierlich produzieren und Partikelgröße sowie Kristallstruktur über die

Anlagenparameter (Temperatur, Schwingungsfrequenz und -amplitude) gezielt beeinflussen. In Machbarkeitsstudien wurden bereits sehr feine Partikel ($< 5 \mu\text{m}$) mit Oktaeder-Strukturen erzeugt (Bild 3). Auch Dotierungen sind einfach generierbar (Bild 4). Das ermöglicht eine weitere Erhöhung der Kapazität und verbessert die Effizienz bei schnellem Laden und Entladen [2]. Die Synthese von Kathodenmaterialien wie LNMO erfolgt in einem Prozessschritt und basiert dabei auf günstigen Rohstoffen. Hierdurch wird ein Scale-up und damit der zukünftige großflächige Einsatz möglich.

Anodenmaterialien auf Silizium-Basis

Anoden aus Kohlenstoff haben in der Vergangenheit den Markt dominiert. Der Ent-

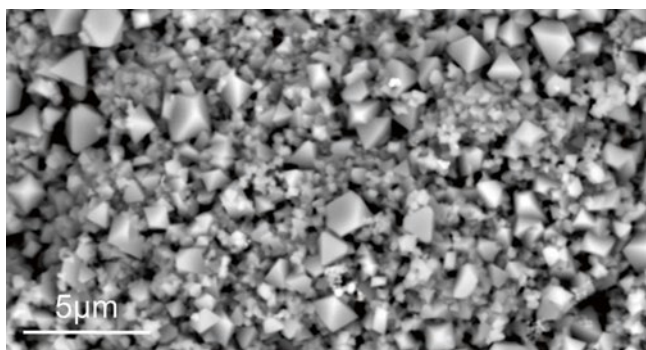


Bild 3 Elektronenmikroskopische Aufnahme von LNMO. (© Glatt)

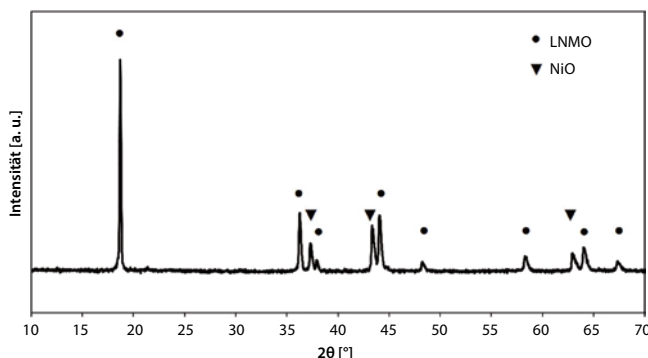


Bild 4 Pulverdiffraktogramm von modifiziertem LNMO. (© Glatt)

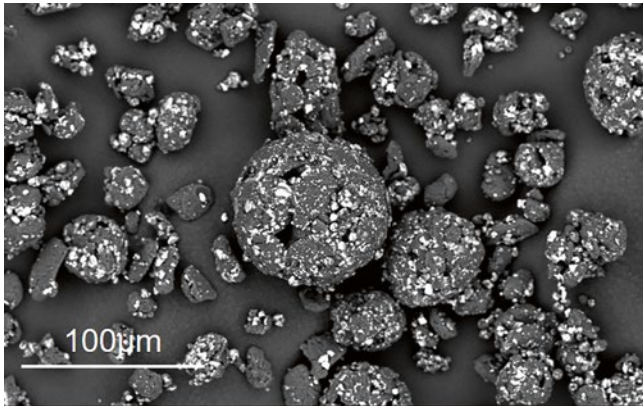


Bild 5 Elektronenmikroskopische Aufnahme eines Silizium-Kohlenstoff-Verbundes (Silizium hell, Binder dunkel). (© Glatt)

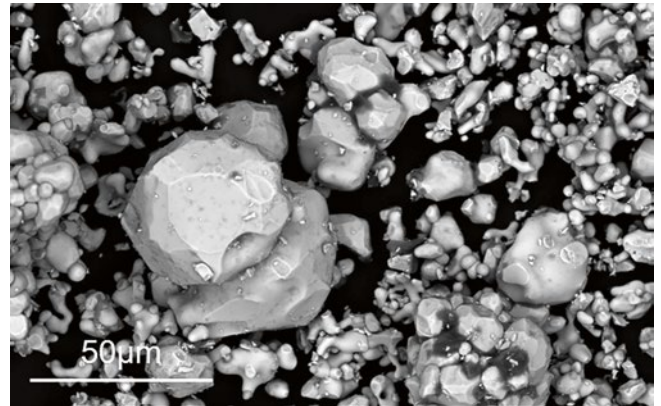


Bild 6 Elektronenmikroskopische Aufnahme von LLZO. (© Glatt)

wicklungsdrang zu höheren Kapazitäten zwingt die Hersteller allerdings zunehmend zu alternativen Lösungen. Gerade Silizium ist aufgrund seiner guten Verfügbarkeit und hohen spezifischen Kapazität ($\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 3600 mAh/g vs. LiC_6 372 mAh/g) prädestiniert für diesen Einsatz [3]. Eine technische Herausforderung bei Silizium ist aber die auftretende Volumenänderung ($\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 320 % vs. LiC_6 10%) während des Lade-/Entlade-Zyklus [3], die auf Dauer zum Bruch der Partikel, Kontaktverlust zum Stromableiter und zu einem fortlaufenden Abtrag der schützenden Grenzschicht zwischen Silizium und Elektrolyt führt. Ein erfolgversprechender Ansatz ist deshalb die Verwendung von Silizium-Kohlenstoff-Verbundmaterialien: Der Kohlenstoff kompensiert die Volumenänderung des Siliziums und schützt es als elastische Schicht vor dem direkten Kontakt mit dem Elektrolyten. Bei Einsatz der Pulversynthese wird hierzu eine Suspension – bestehend aus den Siliziumpartikeln, einem gelösten organischen Binder und gegebenenfalls weiteren Additiven – in den pulsierenden Gasstrom eingebracht. Je nach Prozessführung können die Siliziumpartikel dann entweder agglomeriert werden, oder der gelöste Stoff benetzt beim Trocknen die Partikel und bildet dort eine Schicht aus (Bild 5). Bei Bedarf lassen sich über ein entsprechendes Temperaturregime die Binder- oder Schichtphase im selben Prozessschritt auch pyrolysieren.

Oxydische Feststoffelektrolyte

Die Entwicklung von Batterien bewegt sich zunehmend in die Richtung von Feststoff-

batterien. Der schwierigste Teil dabei ist die Entwicklung eines festen Elektrolyten, der mit der Ionenleitung von flüssigen Elektrolyten konkurrieren kann. Dazu werden momentan zwei Hauptkonzepte verfolgt, die entweder oxydische oder sulfidische Ionenleiter umfassen. Die Pulversynthese wurde im Rahmen verschiedener Projekte für die Entwicklung von oxydischen Feststoffelektrolyten, insbesondere von Lithium-Lanthan-Zirkon-Oxid (LLZO), und dotierten Varianten davon bereits erfolgreich eingesetzt. Primäres Ziel dabei war es, zu untersuchen, wie die Synthese vereinfacht, Herstellkosten gesenkt und ein effektives Konzept zum Scale-up erstellt werden kann. In Folge wurden LLZO-Lösungen auf Basis kostengünstiger Rohstoffe mit Hilfe der Pulversynthese umgesetzt (Bild 6). Die Einstellung der Partikelgröße, Schüttdichte und Kristallstruktur erfolgte durch Anpassung verschiedener Parameter. Die Weiterverarbeitbarkeit der Pulver zu keramischen Folien wurde ebenfalls nachgewiesen. Konventionelle Prozesse zur Herstellung von LLZO liegen üblicherweise im Gramm- oder Kilogramm-Bereich. Der Vorteil der beschriebenen Technologie besteht darin, dass sich der Prozess leicht auf Produktionsmaßstäbe hochskalieren lässt.

Fazit

Die Pulversynthese ist ein universelles Werkzeug zur Herstellung von maßgeschneiderten Kathoden-, Anoden- und Feststoffelektrolytpulvern. Bei Bedarf lassen sich auch funktionelle Core-Shell-Partikel mit anwendungsspezifischen Schichtdicken-,

Porositäts- und Aktivitätseigenschaften erzeugen. Gleichzeitig ist die Wärmebehandlung im Vergleich zu anderen Methoden homogener und bietet ein breiteres Spektrum an Materialanwendungen – ohne harte Aggregation, mit einem einfacheren Scale-up. Glatt bietet darüber hinaus die Möglichkeit, die Technologie mit weiteren nachgeschalteten Prozessschritten zu kombinieren, um die neuen Pulver in staubfreie, funktionale Granulate mit weiteren definierten Eigenschaften zu überführen. Im Technologiezentrum in Weimar steht diverse Technologie für Machbarkeitstests und Scale-up zu Verfügung. ◀

Literaturhinweise

- [1] A. Teiwes et al. Pulsed Multiphase Flows—Numerical Investigation of Particle Dynamics in Pulsating Gas–Solid Flows at Elevated Temperatures; *Processes* 2020, 8(7), 815. <https://doi.org/10.3390/pr8070815>
- [2] M. Seidel et al. Comparison of Electrochemical Degradation for Spray Dried and Pulse Gas Dried $\text{LiNi}_{0.2}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$; *Journal of The Electrochemical Society*, 166 (13) A2860-A2869; 2019.
- [3] A. Mukhopadhyay et al. Deformation and stress in electrode materials for Li-ion batteries; *Progress in Materials Science*, 63, 2014, 58-116.

Kontakt:

Glatt Ingenieurtechnik GmbH,
99427 Weimar,
www.glatt.com/de

1 Viktor.Drescher@glatt.com