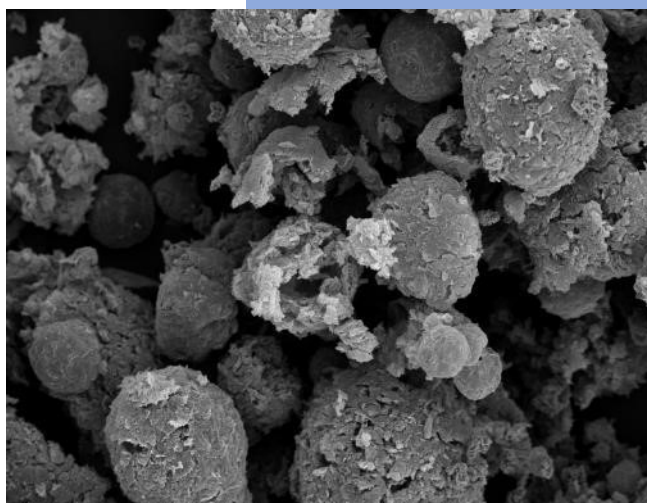


Abschlussbericht Coatemo II

Hochenergieelektroden für die Elektromobilität

Teilvorhaben:

Entwicklung und Herstellung des Basiscomposits
für die Anode der Li-Ionen-Batterie



Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Klimaschutz

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Förderkennzeichen: 03ETE014C

Laufzeit: 01.11.2018 – 30.04.2022

Zuwendungsempfänger:

InVerTec-e.V.

Gottlieb-Keim-Str. 60

95448 Bayreuth

Die Verantwortung für den Inhalt dieser
Veröffentlichung liegt beim Autor.

Oktober 2022

Autoren:

Sebastian Müllner

Camilo Ortiz

Achim Schmidt-Rodenkirchen

InVerTec-e.V.

Gottlieb-Keim-Str. 60

95448 Bayreuth

Danksagung:

Wir bedanken uns herzlich beim Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz für die finanzielle Förderung. Unser Dank gilt auch dem Projektträger Jülich (PtJ) für die Betreuung Projektes „Coatemo_II“ im 6. Energieforschungsprogramm.

Zudem möchten wir uns bei unseren Industriepartnern der Firmen Graphit Kropfmühl GmbH, FutureCarbon GmbH, Dyneon GmbH und VARTA Microbattery GmbH für ihren hohen Einsatz und Unterstützung des Projektes bedanken.

Ebenso danken wir den Kolleginnen und Kollegen der Hochschule für Angewandte Wissenschaften Landshut für die sehr gute Zusammenarbeit und das große Engagement bei der Realisierung der Materialtests.

INHALT

1	Kurzdarstellung.....	3
1.1	Aufgabenstellung.....	3
1.2	Projektvoraussetzungen	3
1.3	Planung und Ablauf des Vorhabens.....	4
1.4	Stand der Technik.....	4
1.4.1	Stand der Technik zur Herstellung von nSi/rGO Kompositen.....	6
1.4.2	Stand der Technik zur Erzeugung von Nano-Silizium als Anodenrohstoff	7
1.5	Zusammenarbeit mit Anderen	8
2.1	Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse.....	9
2.1.1	Herstellung der Nano-Si Partikel.....	11
2.1.2	HErstellung der $nSi-rGO$ -Komposite	21
2.1.3	Bau und Inbetriebnahme der Technikumsanlage	34
2.1.4	Optimierung der Anlage	39
2.1.5	halbtechnische Herstellung der Composite	42
2.1.6	Bewertung der hergestellten Materialien	42
2.2	Wichtige Positionen des zahlenmäßigen Nachweises.....	46
2.3	Notwendigkeit und Angemessenheit der Arbeiten	46
2.4	Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse	47
2.5	Fortschritte auf dem Gebiet.....	47
2.6	Veröffentlichungen	47
2.7	Literaturverzeichnis	48
2.8	Abbildungsverzeichnis.....	50
2.9	Tabellenverzeichnis.....	53

1 KURZDARSTELLUNG

1.1 AUFGABENSTELLUNG

Die Aufgabe des Coatemo II Projektes ist die Entwicklung und Herstellung von funktionalisierten Multilayer-Graphenen als Anodenmaterial für die nächste Generation an Lithium-Ionen-Batterie (LIB). Die exponierte Bedeutung der LIB für das Gelingen der Energiewende steht außer Frage. Daher besteht ein großes gesellschaftliches Interesse an der möglichst raschen Optimierung dieser Technologie.

Das neuartige Anodenmaterial wird aus mikro- und nanoskaligen Additiven in einem mehrstufigen Verfahren hergestellt. Das Anodenmaterial selbst ist ein Komposit aus Silizium (Si) und Graphene. Die Partner bringen dazu Ihre jeweiligen Kompetenzen für die einzelnen Prozessschritte vom Rohstoff bis zur LIB-Batterie ein.

Das Material soll neben einer hohen Zyklenstabilität auch ökonomisch vorteilhaft sein.

InVerTec hat in dem Projekt die Aufgabe übernommen, das Anodenmaterial zu produzieren, für den Feedstock an Nanosilizium zu sorgen und die dazu benötigte Anlage zu bauen. Die Optimierung der Werkstoffeigenschaften ist Aufgabe der jeweiligen Projektpartnern.

1.2 PROJEKTVORAUSSETZUNGEN

Die Kombination aus Schnellladefähigkeit bei hoher Kapazität und Zyklierbarkeit einer Batterie ist nach wie vor eine Entwicklungsherausforderung, da die theoretisch erreichbaren Grenzen noch nicht erreicht sind. Gerade im Bereich der Komposite, welche die Möglichkeit bieten vorteilhafte Eigenschaften zweier oder mehrerer Materialien zu kombinieren, sind noch viele Verbesserungen denkbar.

Für das Erreichen des Ziels ist ein Konsortium gebildet worden, in welchem jeder Projektpartner eine benötigte Kompetenz entlang der Prozesskette vom Rohmaterial für den Anodenwerkstoff bis hin zur fertigen Zelle besitzt.

- Die **Graphit Kropfmühl GmbH** ist ein Spezialist für die Veredelung von Naturgraphit und somit für das Design und die Herstellung der Kohlenstoff basieren Rohstoffe verantwortlich.
- **Futur Carbon GmbH** ist unter anderem auf die Herstellung von Dispersionen mit verschiedenen Kohlenstoffwerkstoffen und Leitfähigkeitsadditiven für die Anwendung in der Brennstoffzelle oder Batterien spezialisiert und übernimmt die Dispergierung der Materialien.
- Die **Dyneon GmbH** ist ein führender Anbieter für fluoridierte Polymere und Additive. Dazu gehört auch die maßgeschneiderte Entwicklung von Bindersystemen für Silizium haltige Materialien.
- **Hochschule für Angewandte Wissenschaften Landshut** verfügt über ein gut ausgestattetes Batterielabor zur teilautomatisierten Herstellung von Lithium-Ionen Zellen im Labormaßstab. Die Hochschule übernimmt die Rezeptentwicklung, die Beschichtung von Elektroden sowie elektrochemische Charakterisierung.
- **VARTA Microbattery GmbH (VMB)** hat eigene Expertise im Bereich der Forschung über Lithium-Ionen-Zellen und im Bereich der Herstellung solcher Zellen im Pilotmaßstab. Das im Projekt entwickelte Material wird von VMB unter Industrieanforderungen getestet.
- **InVerTec-e.V.** ist ein Forschungsinstitut mit dem Schwerpunkt auf der Intensivierung verfahrenstechnischer Prozesse. Unter anderem sind Kompetenzen im Bereich der Herstellung und Verarbeitung von Siliziumpartikeln und Kohlenstoffen vorhanden. InVerTec ist für die Entwicklung der verfahrenstechnischen Anlagen und die Produktion des Anodenwerkstoffes zuständig.

1.3 PLANUNG UND ABLAUF DES VORHABENS

Ziel des Projektes ist die Entwicklung eines neuartigen Anodenwerkstoffes und die Bereitstellung des neuen Materials für die Validierung der Eigenschaften im industriellen Pilotmaßstab. Das bedeutet, dass neben der Erforschung des Herstellungsweges des Komposites auch die Produktionskapazitäten geschaffen werden müssen.

InVerTec bearbeitet über die gesamte Projektlaufzeit die beiden Arbeitspaketen „Erzeugung von Si-Nanopartikeln“ (AP3) und „Erzeugung von Si-Graphenen“ (AP4) und ist für diese verantwortlich.

Um in der Projektlaufzeit von 3 Jahren sowohl die Si-Nanopartikel als auch die Si-Graphene herstellen zu können, erfolgt die Entwicklung parallel.

Eine Produktionskapazität für Si-Nanopartikel ist vorhanden. Die Identifizierung der benötigten Si-Partikeleigenschaften und die Anpassung der bestehenden Anlage auf die benötigte Qualität steht somit am Anfang des Projektes. Nach einer Optimierungsphase liegt der Focus auf der Bereitstellung des Siliziums für den Prozessschritt der Kompositerzeugung. Der Plan ist in Tabelle 1 gezeigt.

Tabelle 1: Zeitplan für die Erzeugung von Si-Nanopartikel

AP	Koordinator	Beschreibung der Arbeitspakete	1. Jahr				2. Jahr				3. Jahr			
			Q1	Q2	Q3	Q4	Q1	Q2	Q3	Q4	Q1	Q2	Q3	Q4
AP 3	InVerTec	Erzeugung von Si-Nanopartikeln												
AP 3.1		Design Reaktor für Herstellung kugelförmiger Siliciumpartikel verschiedener Größen (50 nm - 1 µm Bereich)												
AP 3.2		Aufbau Reaktor und Inbetriebnahme												
AP 3.3		Produktion kugelförmiger Siliciumpartikel, Qualitätssicherung, Evaluierung												

Um die Prozessparameter für die Si-Graphene-Kompositerzeugung zeitnah untersuchen zu können wurde eine bestehende Laboranlage an der Universität Bayreuth modifiziert und verwendet. Aus den ermittelten Skalierungsfaktoren wurde dann die Technikumsanlage zur Herstellung der im Projekt benötigten Pilotierungsmengen ausgelegt. Anschließend soll das Material in der Anlage hergestellt und den Projektpartnern zur Verfügung gestellt werden. Der ursprüngliche Plan ist in Tabelle 2 dargelegt.

Tabelle 2: Zeitplan für die Erzeugung von Si-Graphenen

AP	Koordinator	Beschreibung der Arbeitspakete	1. Jahr				2. Jahr				3. Jahr			
			Q1	Q2	Q3	Q4	Q1	Q2	Q3	Q4	Q1	Q2	Q3	Q4
AP 4	InVerTec	Erzeugung von Si-Graphenen												
AP 4.1		Untersuchung und Optimierung des Dispersionsprozesses Graphitoxid / Si												
AP 4.2		Entwicklung und Aufbau eines geeigneten Sprühtrocknungsverfahrens												
AP 4.3		Untersuchung der Kalzinierung des Komposits aus Graphen und Si												
AP 4.4		Herstellung der Si / Graphene, Qualitätssicherung, Evaluierung												

Durch äußere, nicht beeinflussbare Ereignisse wie z.B. die Corona-Lockdown-Phasen konnten die Zeitpläne nicht eingehalten werden. Auch die daraus resultierenden Engpässe bei den Zulieferern machten ein sehr flexibles, improvisiertes Projektmanagement erforderlich.

1.4 STAND DER TECHNIK

Für Anodenmaterialien werden insbesondere Kohlenstoffe graphitischer Struktur verwendet. Diese besteht aus einem Gitter parallel angeordneter Graphenlagen, welche aus einem planaren hexagonalen Netzwerk sp^2 -hybridisierter Kohlenstoffatome aufgebaut sind. Der schematische Aufbau einer solchen Zelle mit Graphit als Anodenwerkstoff ist in der Abbildung 1 wiedergegeben.

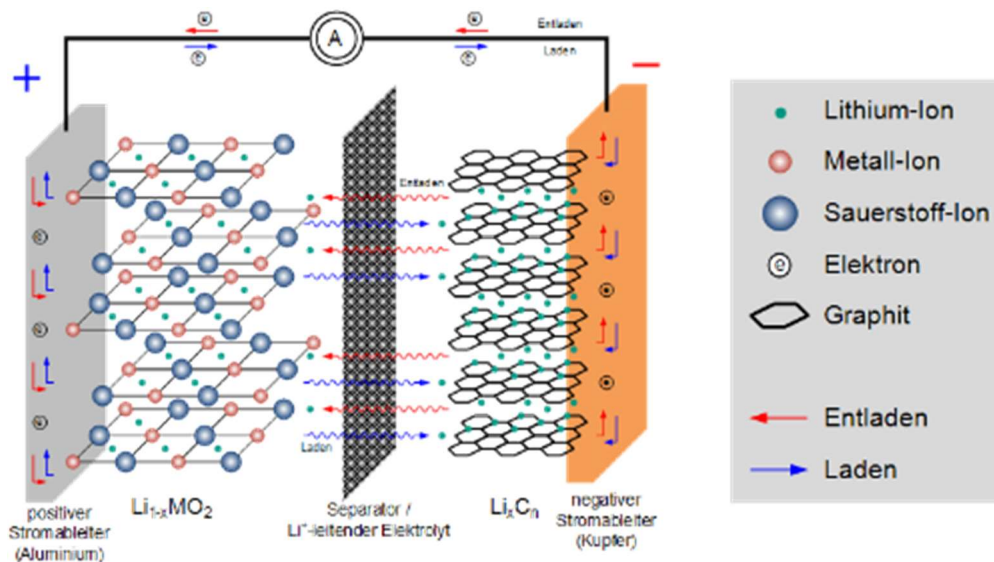


Abbildung 1: Schema einer Graphit-basierten Li-Ionen Batterie [1].

Allerdings weisen reale Graphitstrukturen abhängig von der Herstellungsart diverse Fehlordnungen auf, die sich signifikant auf physikalische Eigenschaften wie Dichte und Leitfähigkeit auswirken [1].

Ebenso ist Silizium als Anodenwerkstoff einsetzbar. Da sich die physikalischen Eigenschaften von kristallinem und amorphem Silizium deutlich geringer unterscheiden als die unterschiedlichen Kohlenstoffmodifikationen, werden beide Silizium-Formen als Anodenmaterial eingesetzt. Folgende Tabelle fasst die für Anodenwerkstoffe relevanten Eigenschaften von Kohlenstoff und Silizium zusammen.

Tabelle 3: Zum Einsatz als Anodenwerkstoff relevante Eigenschaften von Kohlenstoff und Silizium [2].

	Kohlenstoff	Silizium
Kristallstruktur	amorph bis graphitisch	kristallin bzw. amorph
Dichte / g cm^{-3}	ca. 1,76 – 2,26	ca. 2,33 bzw. 2,28
Elektr. Leitfähigkeit / $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	ca. $1 \cdot 10^2$ - $4 \cdot 10^5$	ca. $3 \cdot 10^{-3}$ bzw. $\leq 3 \cdot 10^{-2}$
Li^+ -Diffusionskoeffizient / $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	10^{-17} - 10^{-10}	10^{-17} - 10^{-12}
Maximal lithiierte Phase	LiC_6	$\text{Li}_{15}\text{Si}_4$
Theoretische spezif. Kapazität / mAh g^{-1}	372	3579
Potential vs Li/Li^+	0 – 250	50 - 500
Volumenzunahme bei max. Lithiierung	bis ca. 10 %	280 %

Die zum Teil deutlichen Unterschiede zwischen Silizium und Kohlenstoff sind auf unterschiedliche Reaktionsmechanismen bei der Lithiierung, der Einlagerung des Lithiums zurückzuführen. Während die Einlagerung des Lithiums in Kohlenstoff durch Interkalation geschieht, basiert sie bei Silizium auf einer Legierungsbildung.

Dadurch ergeben sich bei Silizium im Vergleich zu Graphit etwa um den Faktor 10 höhere spezifische Energiedichten bei der Lithium-Einlagerung. Zusätzlich zu der hervorragenden Energiedichte ist Silizium das häufigste Element der Erdkruste, wodurch eine ökologische Verträglichkeit des Rohstoffs gewährleistet ist.

Die elektrochemische Legierung potenzieller metallischer Anodenmetalle mit Li ist seit Jahrzehnten Gegenstand der Forschung. Ein Nachteil dieser Legierung ist aber die häufige Desintegration mit Kontaktverlust der Elektrode [3].

Bei der Verwendung von Silizium als Anodenmaterial ergeben sich folgende Nachteile:

- Der Legierungsprozess ist bei moderaten Temperaturen weniger reversibel und macht den Lade-/Entladevorgang dadurch weniger effizient (ca. 35 %, vgl. klassische Li-Ionen Zellen mit > 99.5 %) [4].
- Rapides Kapazitätsfading mit steigender Zyklenzahl beim Laden-/Entladen (weniger als 500 mAh·g⁻¹ nach 5 Zyklen) [5]
- Sukzessive Li-Si-Legierung resultiert in extremer Volumenausdehnung des Aktivmaterials, was in einem Aufbrechen der Aktivmaterialpartikel resultiert.
- Aufbrechen der Aktivmaterialpartikel kann einen elektrischen Kontaktverlust in der Elektrode und an der Grenzfläche zum Stromsammel zur Folge haben.

Um die genannten negativen Aspekte zu kompensieren, sind in der Literatur fünf wesentliche Lösungsansätze zu finden.

1. Mikro- und nanoskalige Silizium-Pulveranoden
2. Silizium eingebettet in eine inaktive Matrix
3. Silizium eingebettet in eine aktive Matrix
4. Silizium-Anoden mit unterschiedlichen Bindern
5. Silizium-Dünnschichten

Aus dieser, im Antrag zum Projekt beschriebenen Situation, wurde die Einbettung von Nano-Si in eine aktive Graphen Matrix als ein aussichtsreicher Ansatz zur Lösung der beschriebenen Probleme abgeleitet.

1.4.1 STAND DER TECHNIK ZUR HERSTELLUNG VON nSi/rGO KOMPOSITEN

Eine Übersicht über die in den letzten Jahren publizierten Verfahren zur Herstellung von nSi/rGO Kompositen wird in Abbildung 2 gegeben.

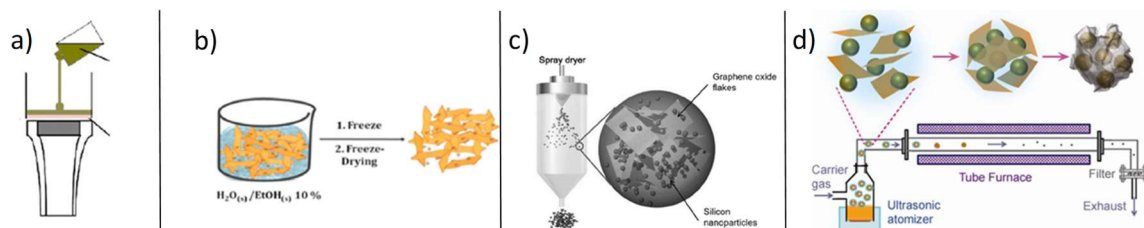


Abbildung 2: Aus der Literatur bekannte Verfahrensvarianten zur Si/GO-Komposit-Herstellung: a) Membranverfahren [6], b) Gefriertrocknung [7], c) Sprühtrocknung [8] und d) Ultraschall-Vereinzelung [9].

Allen Varianten ist gemein, dass die Silizium-Nanopartikel fein im Kohlenstoffgerüst verteilt werden sollen. Zur Verteilung der beiden Edukte wird stets eine wässrige oder eine wässrig-ethanolische Dispersion verwendet. Beim Membranverfahren und der Gefriertrocknung bildet sich nach Abzug des Dispersionmediums eine relativ homogene Feststoffschicht. Bei der Sprühtrocknung und der Ultraschall-Vereinzelung hingegen bilden sich kugelförmige Kompositstrukturen aus.

Im Anschluss an die Trocknung findet üblicherweise eine Kalzinierung statt, bei der Graphitoxid in inerte (N₂) oder reduzierender Atmosphäre (Ar/H₂) thermisch zersetzt wird (sh. Abbildung 3). Es bildet sich bei ca. 600°C sogenanntes reduziertes Graphitoxid (rGO), auch Multilayer-Graphen (ML-Graphen) genannt.

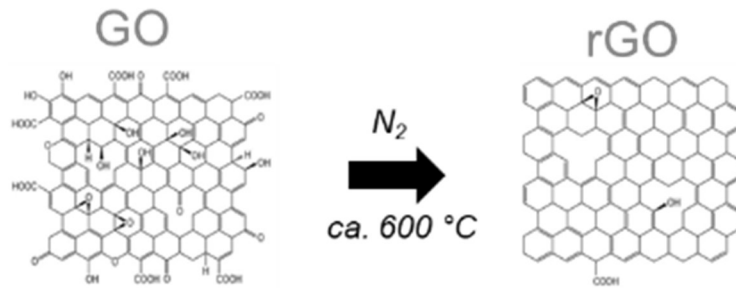


Abbildung 3: Umwandlung der GO Modifikation in das Gitter eines rGO Geleges [10].

Lee und Moon [6] beschreiben eine Methode zur Herstellung von Si/C-Kompositen für Anodenmaterialien via Sprühtrocknung mit anschließender thermischer Reduktion. Das so hergestellte Material zeigt großes Potential hinsichtlich Kapazität und Lebensdauer.

Luo et al. [9] berichten von der Herstellung solcher Kompositmaterialien mit einem Ultraschall-Zerstäuber statt einer Sprühtrocknung. Bei beiden Varianten wird im ersten Schritt eine Dispersion von Silizium-Nanopartikeln mit Graphitoxid hergestellt. Es entstehen Komposite im Mikrometer-Bereich.

Samsung beschreibt in der Patentanmeldung EP 2 648 249 A1 die Verwendung von Nano-Si und die Umhüllung mit Graphen, zu einem Popcorn-artigem Gebilde. Der verwendete Prozess ist jedoch sehr aufwändig. Samsung verwendet ein CVD-Verfahren bei 1000 °C, um Graphen-Schichten auf Siliziumdioxid durch Gasphasenabscheidung aufzubauen.

In COATEMO II soll die großtechnisch einfachere und kostengünstigere Route über Graphitoxid bzw. dessen Derivate ohne Gasphasenabscheidung beschritten werden.

1.4.2 STAND DER TECHNIK ZUR ERZEUGUNG VON NANO-SILIZIUM ALS ANODENROHSTOFF

Zur Bildung von Silizium-Nanopartikeln sind in der Literatur verschiedene Ansätze zu finden. Giesen et al. [7] beschreiben die Bildung von Si-NP aus Monosilan in einem Mikrowellen-Reaktor, während Omerbegovic [8] von einer Erzeugung dieser in einem wandbeheizten Rohrreaktor berichtet. Ferner schildern Dogan et al. [9] sowie Kessels et al. [10] die Bildung von nano-skalgigen Siliziumpartikeln in Plasmareaktoren.

Die Herstellung von Nano-Silizium aus Monosilan kann in verschiedenen Reaktortypen erfolgen. In Abbildung 4 sind die wichtigsten, industriell eingesetzten Reaktoren gegenübergestellt.

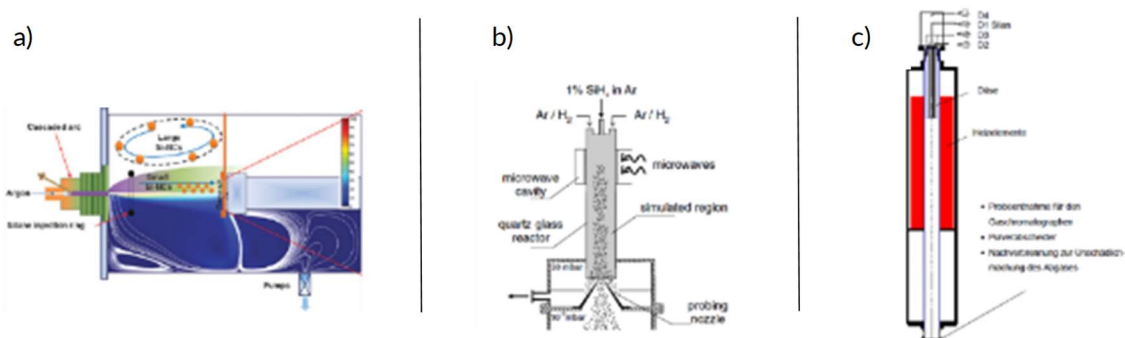


Abbildung 4: Literatur-bekannte Reaktorformen zur Silizium-Nanopartikel-Synthese: a) Lichtbogen-Plasma-Reaktor [6], b) Mikrowellen-Plasma-Reaktor [5] und c) wandbeheizter Rohrreaktor [4] (engl. free space reactor).

Während Lichtbogen und Mikrowellenplasmareaktor direkt über die ionisierte Gasphase die notwendige Energie einbringen, wird beim klassischen Rohrreaktor die Energie über Heizleiter an das Gas übertragen. Der Rohrreaktor ist einfacher zu regeln und ist im Betrieb robuster, leidet aber unter der partiellen Abscheidung des Siliziums auf den Heizleitern bzw. Wärmeübertragungsflächen. Neben geringeren Ausbeuten können so Verunreinigungen in die Nano-Partikel eingebracht werden. Zur Unterdrückung der Wandabscheidungen werden in der Regel große Reaktordurchmesser (free space) und strömungstechnische Maßnahmen verwendet.

Allgemein kann die Synthese von Silizium-Nanopartikeln aus Monosilan in unterschiedliche Reaktionsphasen eingeteilt werden, wie Abbildung 5 veranschaulicht. Nach der Zersetzungsreihe bilden sich Siliziumkeime, welche mit anderen Keimen koagulieren oder an denen sich weiteres Silan und Abscheidung von Silizium zersetzt. Dabei wird angestrebt, möglichst kleine, einzelne Partikel zu generieren, damit diese geometrisch in die Graphene eingebunden werden können.

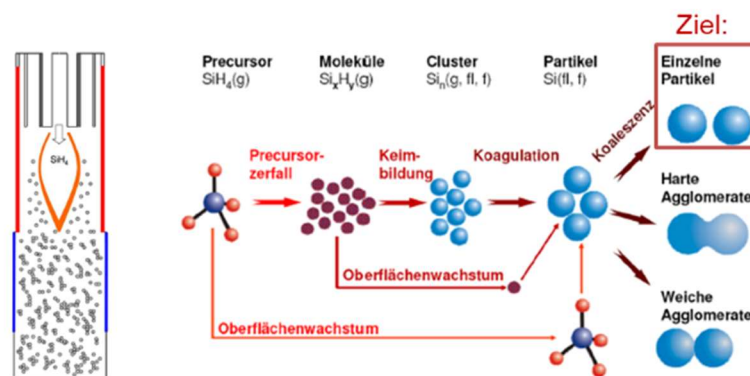


Abbildung 5: Verschiedene Phasen in der Silizium-Nanopartikel-Synthese aus Monosilan nach

1.5 ZUSAMMENARBEIT MIT ANDEREN

InVerTec hat mit dem Lehrstuhl für Werkstoffverfahrenstechnik (Prof. Dr.-Ing. Christina Roth) über die im Unterauftrag des Projektes erbrachten Dienstleistungen hinaus Halbzellentest mit den hergestellten Materialien durchführen können, um früh im Projekt Informationen über das Herstellungsverfahren zu erhalten. Mit den Experten des Lehrstuhls konnte so eine vertiefte Interpretation des elektrochemischen Materialverhaltens erarbeitet werden. Ein Teil davon war die Arbeit von Herrn Tilo Held, welcher in seiner Masterarbeit auch Materialien aus diesem Projekt untersuchte.

Die Firma Edelstahlverarbeitung J. Rupprecht hat das Projekt durch die Entwicklung der Oberflächenbehandlung (Elektropolieren) des Reaktormaterials (Sonderstahl, ungünstige Geometrien) unterstützt.

Ein Abscheidekonzept auf Sintermetall-Basis für die Heißfiltration des Produktes wurde mit der Firma GKN GmbH entwickelt und eingesetzt.

Mit der Firma K&S Richter Schaltanlagenbau GmbH wurde zusammen das maßgeschneiderte E-Technikkonzept der Reaktivsprühtrocknungsanlage entwickelt und realisiert.

2 EINGEHENDE DARSTELLUNG

Ziel des Coatemo II Projektes ist, auf Basis eines Graphit-Siliziumcomposits Anodenwerkstoffe für die Lithium-Ionenbatterie weiterzuentwickeln. Dabei sollen Kapazitäten von 250 Wh/kg erreicht werden. Für die für eine Schnellladefähigkeit notwendige Resilienz gegen die Volumenexpansion bei der Lithierung soll eine besondere Eigenschaft des Graphits, aus Graphitoxid (GO) kugelförmige, elastische Graphene (rGO) durch Reduzierung zu bilden, genutzt werden. Diese Graphene bilden die elektrisch leitfähige Matrix zur Einbindung der Nano-Siliziumpartikel (nSi), dem Speicher für die Lithiumionen. Dieser Effekt wurde z.B. in [11] beschrieben. Um diesen Composit-Werkstoff (nSi/rGO) unter realen Belastungsszenarien testen und weiterentwickeln zu können, sollen in dem Projekt Produktionskapazitäten für die Herstellung des Anodenwerkstoffes aufgebaut und schließlich als Kleinserien an Batterien beim Projektpartner Varta getestet werden.

Der Aufgabe von InVerTec als verfahrenstechnisches Institut ist in dem Projekt, für die Herstellung und Versorgung mit Nano-Silizium zu sorgen und eine komplett neue Anlage auf Basis eines Sprüh-/Aerosoltrocknungsprozesses zu designen und darin den neuen Werkstoff, das nSi/rGO für den Projektbedarf herzustellen. Die Herausforderung dabei ist, dass weder der Reaktortyp oder die Verfahrensparameter zur Auslegung feststehen noch die genauen Materialeigenschaften der Zwischenprodukte bekannt sind. Das Verfahren und die Materialeigenschaften müssen parallel in dem Projekt entwickelt werden.

Die Einbindung der beiden InVerTec Arbeitspakete in das gesamte Projekt ist in Abbildung 6 in dem Flussdiagramm dargestellt. Da es ein linearer Prozess ist, haben alle Parameter entlang der Produktionskette einen Einfluss auf das Ergebnis, welcher aber erst nach Durchlaufen des kompletten Prozesses evaluiert werden kann.

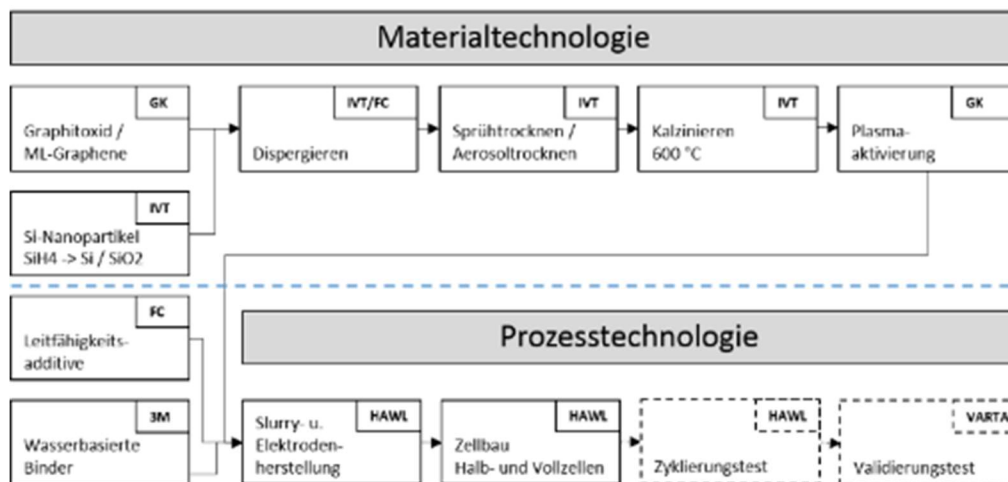


Abbildung 6: Prozesskette zur Herstellung Graphene/Si-basierter Batteriewerkstoffe mit den Bearbeitern des Arbeitspaketes; Graphit Kropfmühl GmbH (GK), FutureCarbon GmbH (FC), Dyneon GmbH (DY), InVerTec-e.V. (IVT), Hochschule für Angewandte Wissenschaften Landshut (HAWL), VARTA Microbattery GmbH (VARTA)

2.1 VERWENDUNG DER ZUWENDUNG UND ERZIELTE ERGEBNISSE

Ein ausreichend konkretes Verfahren zur Herstellung des Komposittyps ist nicht beschrieben. Auch sind wichtige Materialeigenschaften der Zwischenprodukte, wie z.B. tolerierbare Sauerstoffkonzentrationen am Silizium nicht bekannt. Daher wurde zu Beginn eine Übersicht über aus der Literatur bekannte, erfolgversprechende Verfahrensalternativen zusammengestellt und mit den Projektpartnern diskutiert. So konnte auf der Basis der Teaminternen Diskussion sichergestellt werden, dass die Belange aller

Projektpartner über mögliche Auswirkungen der Entscheidungen entlang der Prozesskette berücksichtigt werden.

In Abbildung 7 sind die diskutierten Varianten in einem Blockdiagramm dargestellt. Die realisierte Variante ist Orange hervorgehoben.

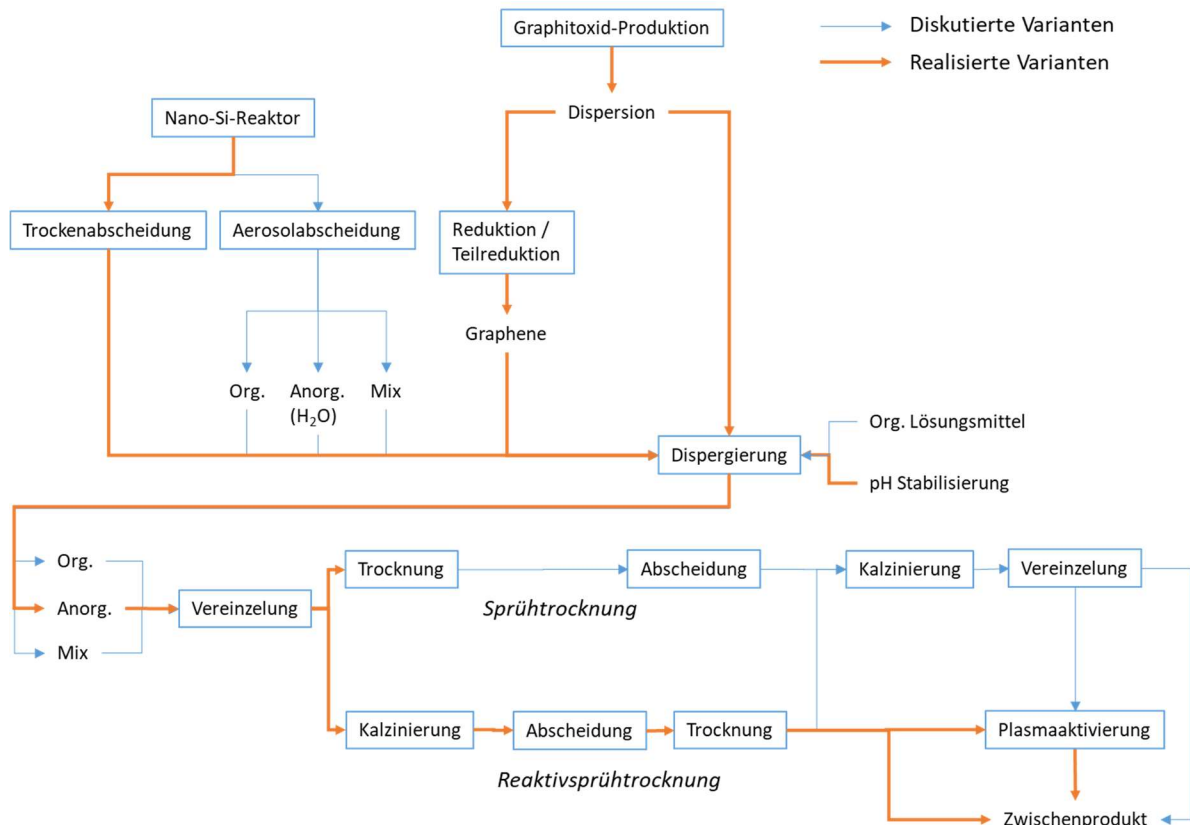


Abbildung 7: Übersicht der verschiedenen Prozessvarianten mit Hervorhebung des realisierten Konzepts zur Herstellung des nSi/rGO Zwischenproduktes, welches anschließend noch weiterer Behandlungen (Plasmaaktivierung) unterzogen werden k.

Die Nano-Siliziumherstellung erfolgt mit einer klassischen Feststoffabscheidung über Zykclone und Filter um die Gefahr einer Nebenreaktion des Produktes mit einem Aerosol zu vermeiden. Das nSi wird dann mit dem Graphitoxid / Graphenen vermischt.

Standardmäßig wird das Graphitoxid bei der Graphit Kropfmühl GmbH während des Herstellungsprozesses im Anschluss an die Oxidation bei 100 °C teilreduziert, um die Weiterverarbeitung des Materials zu erleichtern. Es folgt eine mehrstufige Reinigungs-Trocknungs-Kombination. Das getrocknete Pulver muss für die Sprühtrocknung dann aufwändig redispersiert werden. Das Graphitoxid kann somit als Pulver oder Dispersion, wässrig oder mit organischen Dispergierungshilfsmitteln, als Oxid, teil- oder reduziert geliefert werden. Der Einfluss der Behandlungsschritte auf den Kompositwerkstoff wird im Projekt untersucht.

Die Herstellung der finalen Dispersion mit rGO und nSi erfolgt bei *Future Carbon*. Durch die Beimischung von organischen Dispergierungshilfsmitteln soll bei Bedarf die Feststoffkonzentration erhöht werden. Eine Modifikation der Produkteigenschaften ist dadurch nicht

Die wässrige bzw. wässrig-ethanolische Dispersion wird anschließend bei InVerTec via Reaktivsprühtrocknung vereinzelte, reduziert und als trockenes, möglichst vereinzeltes Partikel abgeschieden. Alternativ kann eine Sprühtrocknung bei niedrigerer Temperatur (<200°C) erfolgen und die Kalzinierung in einem getrennten Prozessschritt durchgeführt werden.

Anschließend kann eine zusätzliche Kalzinierung bei verlängerten Verweilzeiten erfolgen, in der verbliebenes Graphitoxid thermisch zu Graphen reduziert werden soll. Diese Verfahrensschritte sind in der Literatur getrennt beschrieben, können aber unterschiedlich kombiniert werden. Bei einer weiteren Kalzinierung ist anschließend meistens eine weitere Vereinzelung zum Aufbrechen von Agglomeraten notwendig.

Untersuchungen an der Sprühtrocknungs-Laboranlage zeigen, dass eine Reaktivsprühtrocknung mit Heißpartikelfilter ausreicht, um ausreichend reduzierte, vereinzelte und trockene nSi/rGO Composit-Partikel zu erhalten. Dieses Material kann einer Plasma-Aktivierung bei GK unterzogen werden.

2.1.1 HERSTELLUNG DER NANO-SI PARTIKEL

2.1.1.1 AUSLEGUNG DER PRODUKTIONSANLAGE

Die im Projekt verwendeten Silizium-Nanopartikel sollen in einem Reaktorsystem aus gasförmigen Monosilan (SiH_4) erzeugt werden. Der Vorteil der Herstellung aus Monosilan ist, dass im Gegensatz zu den Chlorsilanen kein zusätzliches, im weiteren Verlauf störendes Element in die Prozesskette eingebracht wird. Der Nachteil von Monosilan ist, dass es hochentzündlich und pyrophor ist [3], weswegen eine bestimmte Infrastruktur und Erfahrung im Umgang mit Monosilan notwendig ist. An Luft findet spontan die stark exotherme Reaktion von Silan mit Sauerstoff entsprechend Gl.1 statt:



InVerTec besitzt eine entsprechende Monosilanversorgung, an welche verschiedene, von InVerTec selbst entwickelte Reaktoren angeschlossen werden können (Abbildung 7).

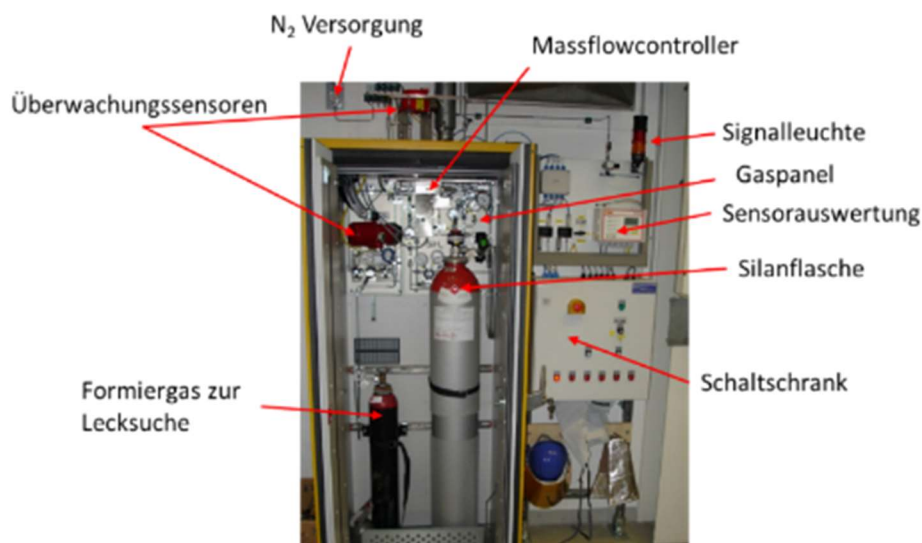


Abbildung 8: Silanversorgung im InVerTec-Technikum

Die Reaktion von Monosilan zu Silizium läuft in mehreren Teilschritten oberhalb von 300°C ab, in denen H-Atome in Form von Wasserstoffmolekülen abgespalten werden und die verbleibenden Si-Atome zunehmend „polymerisieren“. Vereinfacht kann die Reaktionskette durch folgende zweistufige Reaktion beschrieben werden:



Diese beiden Reaktionen können weiter zum einstufigen Modell vereinfacht werden:



Zur Beschreibung der Reaktionskinetik finden in der Literatur sowohl das Modell der einstufigen (Gl.3) als auch der zweistufigen Reaktion (Gl.1 und 2) Anwendung [4], [5].

Bei beiden Modellen handelt es sich zwar um starke Vereinfachungen, sie unterscheiden sich im Ergebnis aber nur geringfügig und bilden die Silan-Zersetzung mit hinreichender Genauigkeit ab.

Alle Reaktionen können dabei als Reaktion 1. Ordnung nach Arrhenius beschrieben werden:

$$r = -\frac{dc}{dt} = k(T) \cdot c(t) = k_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}} \cdot c(t) \quad (\text{G.4})$$

Tabelle 4: zeigt die kinematischen Parameter der beiden Modelle gegenüberstellend. Mit Hilfe dieser kinetischen Daten können die notwendigen Verweilzeiten bzw. Reaktorgeometrien ausgewählt werden.

Tabelle 4: Kinetische Parameter der Monosilan-Zersetzung zu Silizium für das einstufige [8] und das zweistufige Modell nach [4].

Kinetische Parameter	Einstufige Reaktion	Zweistufige Reaktion
Stoßfaktor $k_{1,0} / \text{s}^{-1}$	$1,5 \cdot 10^8$	$1,9 \cdot 10^{10}$
Aktivierungsenergie $E_{A,1} / \text{kJ mol}^{-1}$	116	187,1
Stoßfaktor $k_{2,0} / \text{s}^{-1}$	-	$9,1 \cdot 10^{13}$
Aktivierungsenergie $E_{A,2} / \text{kJ mol}^{-1}$	-	125,5

Aus einem groben Vordesign aus der einstufigen Kinetik nach Omerbegovic $E_A = 116 \text{ kJ mol}^{-1}$ [8] wurde eine Reaktorgeometrie von 455 mm Länge und 40 mm Durchmesser ausgelegt. Der Reaktor ($T_{\text{max}}=750^\circ\text{C}$) mit der Anlagenperipherie ist in Abbildung 9 gezeigt.

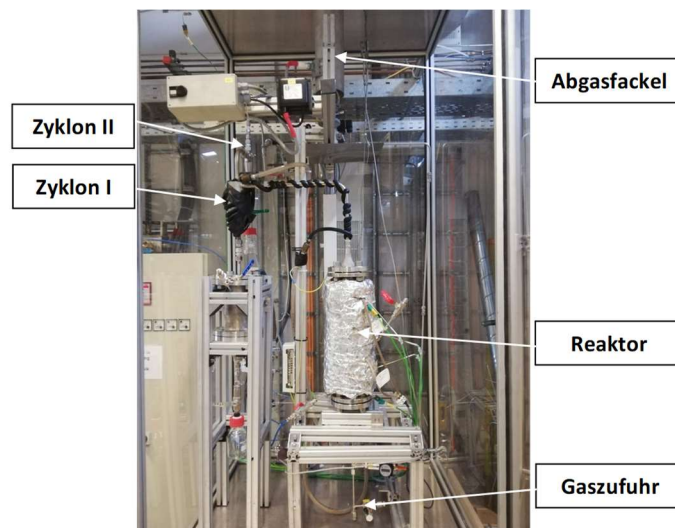


Abbildung 9: Wandbeheizter Rohrreaktor inkl. Trockenabscheidung (Zyklon) zur Nano-Silizium-Erzeugung

Der vertikal stehende Reaktor wird von unten über eine wassergekühlte Düse mit dem jeweiligen Monosilan-Stickstoff-Gemisch versorgt. Abbildung 10 zeigt das Fließbild der Anlage mit dem Reaktor als zentralen Bestandteil. Das SiH_4/N_2 -Verhältnis, die Gasdurchflüsse und die damit verbundene Verweilzeit im Reaktor werden über zwei Massendurchflussregler (FIC-101, FIC-102) realisiert. In der heißen Reaktionszone (R-101) entstehen in Abhängigkeit von Konzentration, Verweilzeit und Temperatur Siliziumpartikel, die über ein Abgasrohr in zwei nacheinander angeordnete Tangentialabscheider (F-103, F-104) geleitet werden. Der erste Zyklon F-103 ist gekühlt, um ein Aufheizen durch das heiße

Reaktionsgas zu verhindern. Der zweite Abscheider F-104 ist mit einem deutlich geringeren Durchmesser ausgeführt und soll so den Feinanteil möglichst effektiv abscheiden. Das Abgas wird im Anschluss an die beiden Abscheider über eine mit Propan betriebene Abgasfackel (D-301) verbrannt.

Das gesamte Reaktorsystem wird vor Versuchsbeginn mit Hilfe der Vakuumpumpe (P-102) und einer separaten Stickstoffzufuhr (V-103) durch mehrfache Druckwechselspülung inertisiert, um eine Oxidation des Siliziums weitgehend zu vermeiden.

In den Behältern B-102, B-103 und B-104 werden die produzierten Si-Partikel während des Versuchs gesammelt.

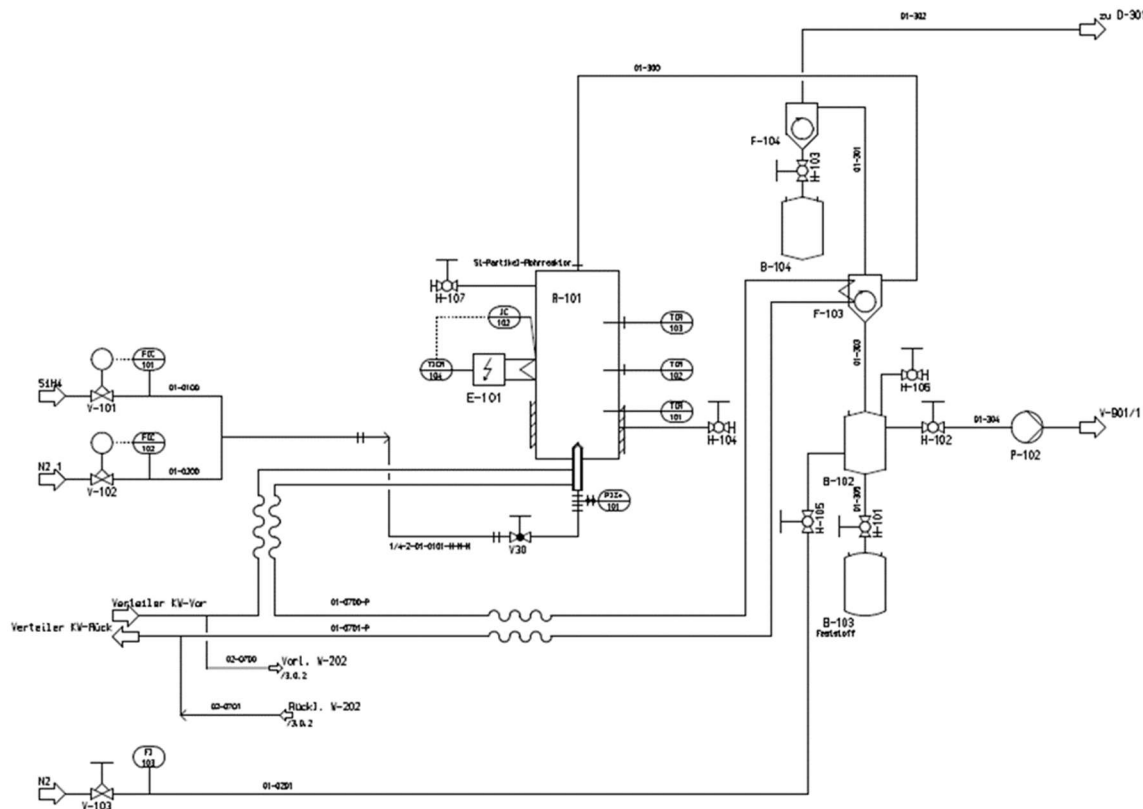


Abbildung 10: Fließbild der Si-Anlage mit Trockenabscheidung.

Da die genaue Temperaturverteilung im Reaktor nicht bekannt ist, wurde eine effektive Verweilzeit berechnet, um einen quantitativen Silanumsatz absichern zu können. Der Reaktor besitzt drei Temperaturmessstellen in der Kernströmung: „T1“ bei 114 mm, „T2“ bei 244 mm und „T3“ bei 377 mm, wobei die „T2“ als Regelgröße dient. Folgende Abbildung 11 zeigt exemplarisch den Temperatur- und Durchflussverlauf während eines Versuchs. Alle Temperaturen sind nach einer Einschwingphase ausreichend konstant, um einen stationären Zustand anzunehmen.

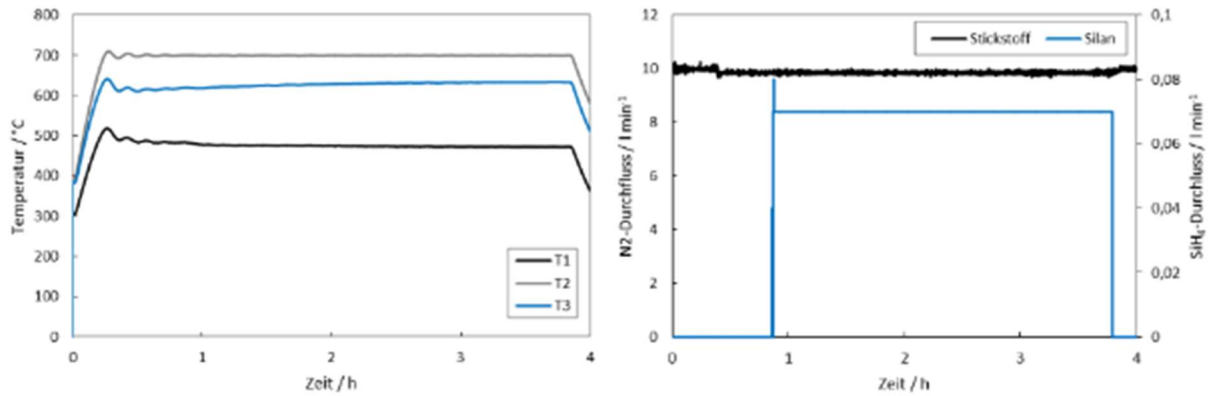


Abbildung 11: Links: Typisches Temperaturprofil während des Versuchs; Rechts: Zugehörige N₂- bzw. SiH₄-Durchflüsse. Silan wird erst nach dem Erreichen des stationären Zustands (50 min) zugegeben.

Aus dem aufgezeichneten Temperaturprofil kann unter Kenntnis der Aktivierungsenergie die effektive Reaktorlänge nach Gl.5 berechnet werden.

$$l_{eff} = \int_0^x e^{-\left(\frac{E_A}{R} \cdot \left(\frac{1}{T(x)} - \frac{1}{T_{Bezug}}\right)\right)} dx \quad (Gl.5)$$

Abbildung 12 zeigt die resultierende Funktion für ein beispielhaftes Temperaturprofil.

Durch Integrieren der Funktion erhält man die effektive Reaktorlänge für eine bestimmte Bezugstemperatur (hier 600°C). Diese effektive Länge entspricht in der Laboranlage in etwa ein Drittel der geometrischen Reaktorlänge.

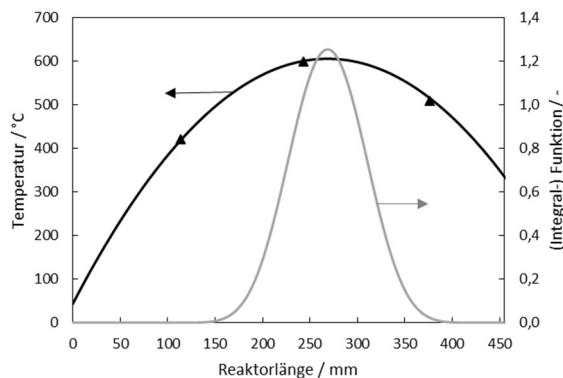


Abbildung 12: Exmpl. Berechnung der effekt. Reaktorlänge aus dem T-Profil

Somit kann die effektive Verweilzeit wie folgt nach Gl.6 bestimmt werden.

$$VWZ_{eff} = \frac{A_{Reaktor} \cdot l_{eff}}{\dot{V}(p,T)} \quad (Gl.6)$$

$A_{Reaktor}$ beschreibt dabei die Querschnittsfläche des Reaktorrohres und $\dot{V}(T)$ den Gasvolumenstrom unter Reaktionsbedingungen.

Die Kenntnis der effektiven Verweilzeit ist entscheidend, um den Umsatz mit Hilfe der Kinetik berechnen zu können. Abbildung 13 zeigt den Verlauf der Silan-Konzentration über die Verweilzeit im Reaktor für verschiedene Temperaturen.

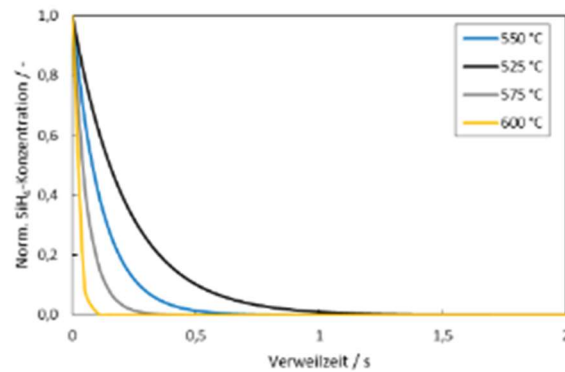


Abbildung 13: Modellierung der SiH₄-Konzentration über die Verweilzeit für versch. der Temperaturen.

Bei Temperaturen oberhalb von 575°C wird bei Verweilzeiten oberhalb von 0,36 s Vollumsatz erreicht.

Damit ist das angestrebte Prozessfenster oberhalb von $T_{\min}=600^{\circ}\text{C}$ und $\tau_{\min}=0,37\text{ s}$ im Bereich des benötigten quantitativen Silanumsatzes.

Entscheidend für die Beurteilung der Qualität der Si-Partikel ist die Partikelgröße. Zur Bestimmung der Partikelgröße wurde eine dynamische Lichtstreuung am Lehrstuhl für Technische Mechanik und Strömungsmechanik an der Universität Bayreuth durchgeführt. Nachfolgend wird der Einfluss der Temperatur-, Verweilzeit- und Konzentrationsvariationen auf die Partikelgrößenverteilung diskutiert.

Abbildung 14 zeigt den Einfluss einer Verweilzeit-Verdoppelung von 0,37 s auf 0,73 s (bei $T = 600^{\circ}\text{C}$, $c_{\text{SiH}_4} = 0,36\text{ Vol.-%}$).

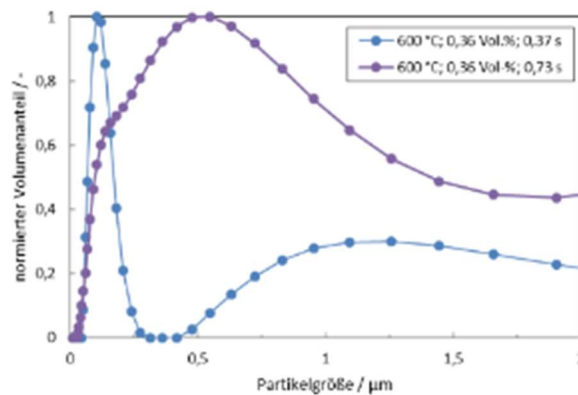


Abbildung 14: Einfluss der Verweilzeit auf die Si-Partikelgröße.

Wie aus obiger Abbildung erkennbar wird, wirkt sich eine Verdoppelung der Verweilzeit massiv auf eine Vergrößerung der Partikelgröße aus. Ähnlich wirkt sich eine Temperaturerhöhung von 600 auf 700 °C aus, wie Abbildung 15 zeigt.

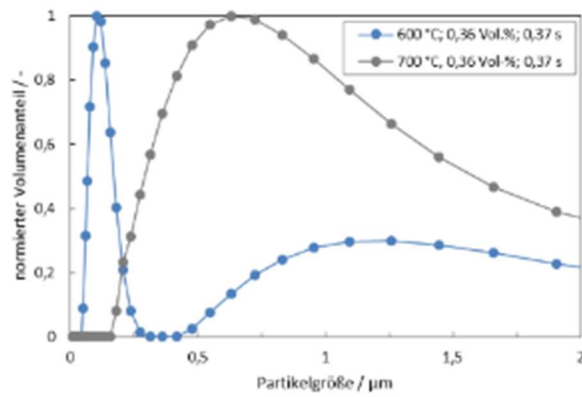


Abbildung 15: Einfluss der Temperatur auf die Si-Partikelgröße.

Der Einfluss der Silan-Konzentration im Bereich < 1 Vol.-% ist hingegen eher gering. Der gemessene Unterschied der Partikelgröße befindet sich im Bereich der Messungenauigkeit (Abbildung 16).

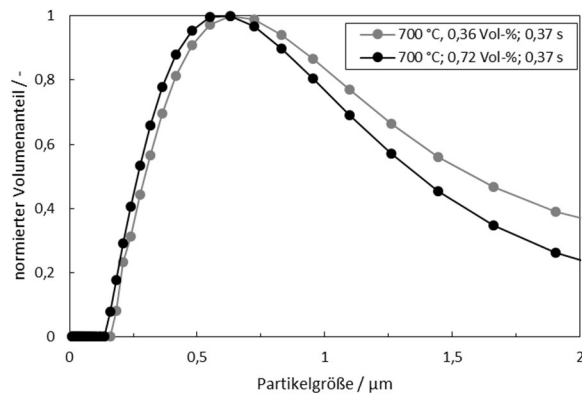


Abbildung 16: Einfluss der SiH_4 -Konzentration auf die Si-Partikelgröße.

Zur Erhöhung der Produktleistung kann die SiH_4 -Konzentration also in einem gewissen Rahmen erhöht werden, ohne die Produktqualität zu beeinflussen.

Die Ergebnisse der Prozessparameter-Variation sind noch einmal in Abbildung 17 in Balkendiagrammen zusammengefasst.

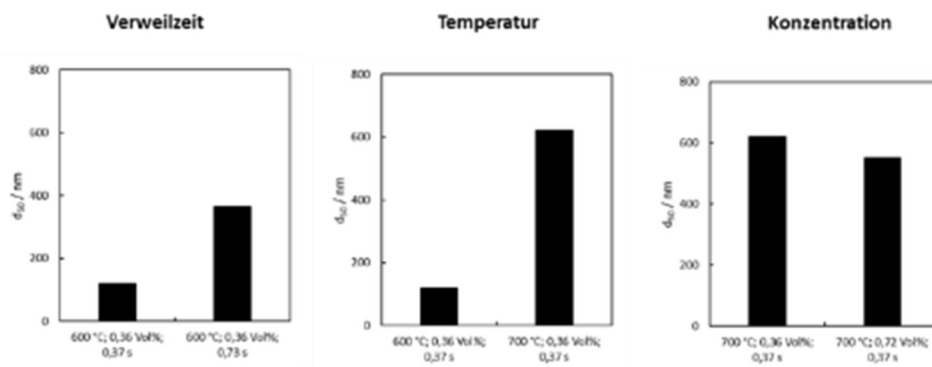


Abbildung 17: Einfluss der Prozessparameter Verweilzeit, Temperatur und Konzentration auf die Partikelgrößenverteilung.

2.1.1.2 PRODUKTION DER nSi PARTIKEL UND ANALYTIK

An der Universität Bayreuth wurde eine Reihe verschiedener Analytikverfahren mit den vorgesehenen Edukten bzw. eigenen Produkten und kommerziell erwerblichen Silizium-Nanopartikeln (Alfa Aesar; PlasmaChem) durchgeführt, um eine Qualitätskontrolle zu etablieren und die nötigen Zusammenhänge zwischen Prozessparametern und Produkteigenschaften für eine spätere Optimierung zu ermitteln.

InVerTec hat dabei den Focus auf zwei Hauptparameter gelegt; Die Partikelgröße und der Sauerstoffgehalt den nSi Partikel, welche beide maßgeblich die Leistung des Anodenwerkstoffes beeinflussen können.

Abbildung 18 zeigt die Aufnahmen aus dem Rasterelektronenmikroskop (REM). Wie die kommerziellen Partikel bilden die bei InVerTec hergestellten Nanopartikel Agglomerate im zweistelligen Mikrometerbereich (vgl. A1 und B1). Die Primärpartikel der kommerziell erhältlichen Partikel sind mit ca. 200 nm größer als die der synthetisierten Partikel (vgl. A2 und B2). Im Allgemeinen zeigen die bei InVerTec synthetisierten Partikel etwas feinere Strukturen. In dieser Form sind die nSi-Partikel für die Anwendung im Projekt Coatemo II ungeeignet. Durch geeignete Desintegrationsverfahren müssen die Agglomerate sowohl beim eigenen Material als auch beim kommerziellen wieder aufgebrochen werden.

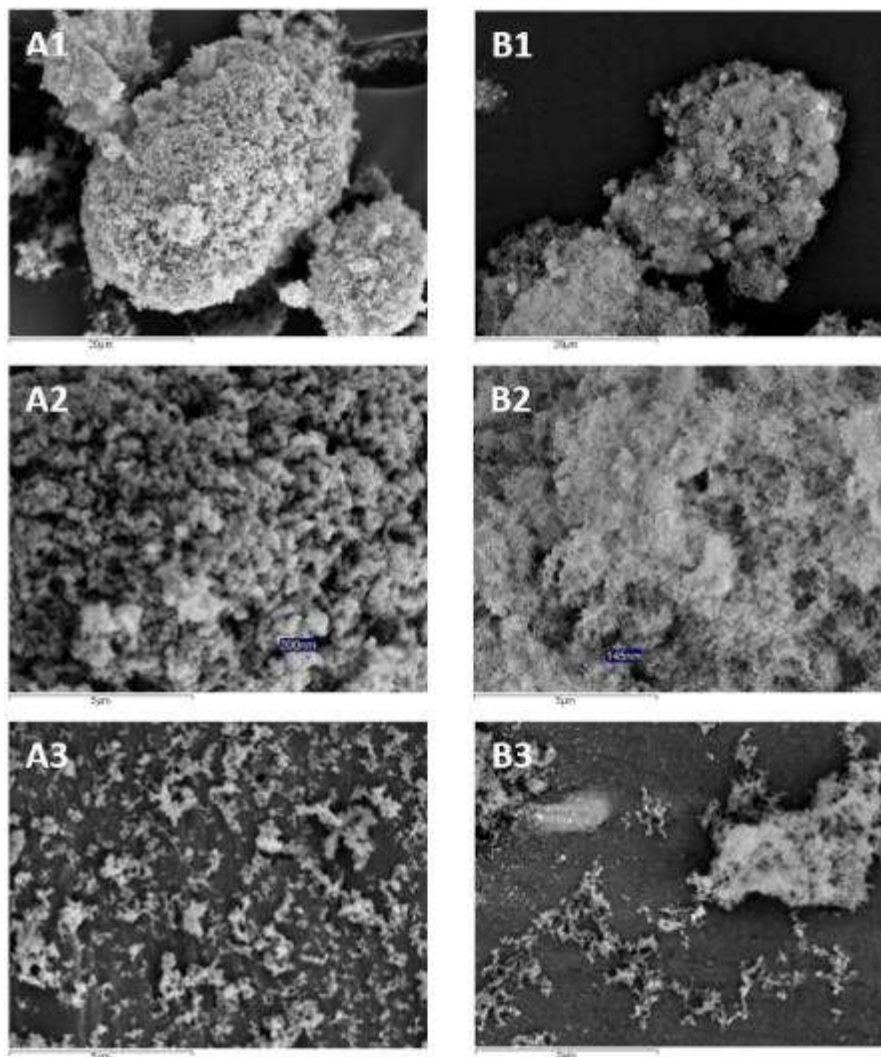


Abbildung 18: Vergleich der synthetisierten (B1-3) mit den kommerziell-erwerblichen (A1-3) Si-Nanopartikeln im Rasterelektronenmikroskop. A1, A2, B1 und B2 in Pulverform; A3 und B3 wurden in H₂O dispergiert und 30 s bei 40 W mit Ultraschall behandelt.

Beide Agglomerate können aber durch Ultraschallbehandlung aufgebrochen werden (30 s bei 40 W), wie aus dem Vergleich von A3 und B3 hervorgeht.

Die Elementgehalte der Si-Partikel wurden mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) ermittelt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 19 zusammengefasst. Zusätzlich zu den beiden Si-Partikeln aus dem InVerTec und dem kommerziellen Produkt wurden auch Partikel, die nach der Abgasfackel der nSi Anlage aufgefangen wurden, auf ihren Sauerstoffgehalt untersucht, um Informationen über das weitere Oxidationspotential zu erhalten.

Der Sauerstoff liegt vermutlich in Form einer Oxidschicht (SiO_x) an der Außenfläche der Einzelpartikel vor. Oxidiertes Silizium kann in der Lithium-Ionen-Batterie nicht lithiiert werden, sodass der Anteil minimiert werden sollte.

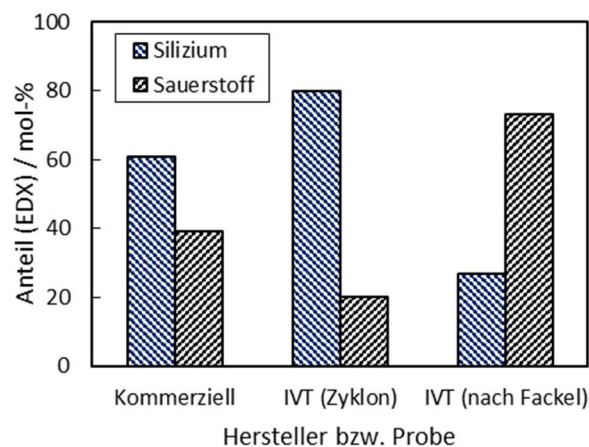


Abbildung 19: Vergleich der synthetisierten mit den kommerziell erwerblichen Si-Nanopartikeln (Alfa-Aesar) in der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX).

Die Partikel, die nach der Abgasfackel aufgefangen wurden, sind vollständig oxidiert und liegen somit als Siliziumdioxid vor. Auf den übrigen beiden Proben befindet sich eine SiO_x -Schicht auf der Partikeloberfläche. Der Si-Gehalt der von *InVerTec* synthetisierten Si-Nanopartikeln ist mit ca. 80 % höher als der der kommerziell-erhältlichen Partikel. Daraus resultiert eine geringe Oxidschicht, also eine geringere Diffusionsbarriere für Lithium-Ionen beim Lade- bzw. Entladevorgang in der Anode. Die Dicke der Oxidschicht kann theoretisch aus dem Sauerstoffgehalt der Partikel berechnet werden; das Ergebnis für 100 nm große Partikel soll Abbildung 20 veranschaulichen.

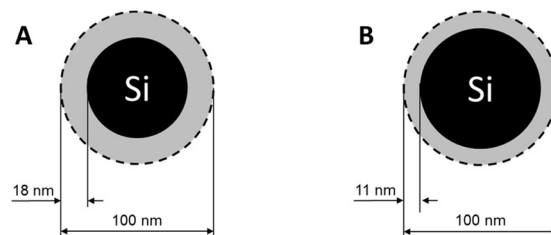


Abbildung 20: Berechnete SiO_2 -Schichtdicke auf den Si-Partikeln für einen theoretischen Partikeldurchmesser von 100 nm (Si- bzw. O-Gehalt aus EDX-Messungen) für die kommerziell-erwerblichen Si-Partikel (A) sowie die selbst synthetisierten Partikel (B).

Zusätzlich wurden die nSi Partikel via Thermogravimetrie verglichen (sh. Abbildung 21).

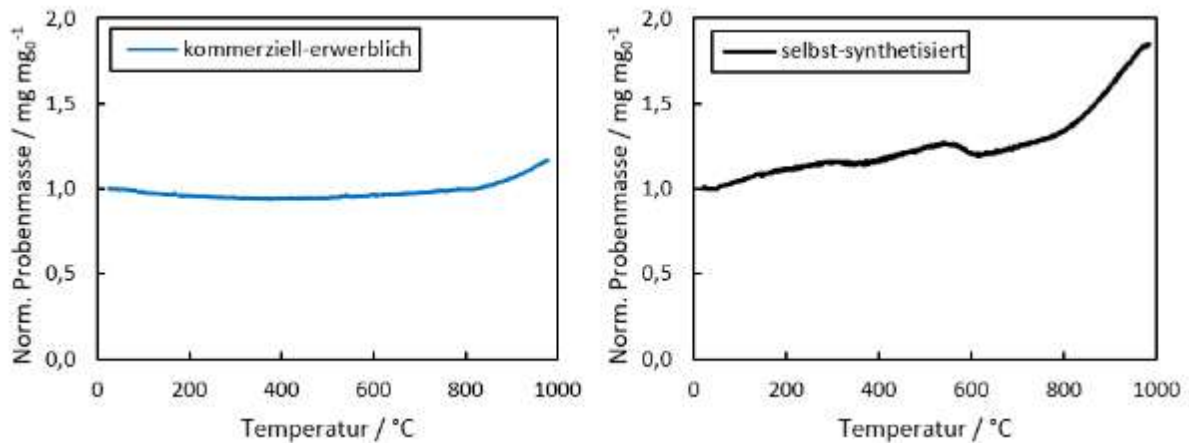


Abbildung 21: Vergleich der synthetisierten mit den kommerziell erwerblichen Si-Nanopartikeln in der Thermogravimetrie (in synthetischer Luft, 20 – 1000 °C, 2 K min⁻¹).

Beide Si-Partikel oxidieren unter Luftatmosphäre bei Temperaturen über 600 °C und nehmen somit an Masse zu. Die um den Si-Kern vorliegende SiO_x-Schicht bildet für Sauerstoff eine Diffusionsbarriere, sodass die Oxidation bei niedrigen Temperaturen sehr langsam abläuft. Da diese Barriere nach den EDX-Ergebnissen kleiner ist, beginnt die Oxidation bei den selbst-synthetisierten Si-Partikeln fängt im Vergleich bei niedrigeren Temperaturen an, was die Ergebnisse aus der EDX-Untersuchung bestätigt, da die SiO₂ Barriere auf der Oberfläche bei diesen Partikeln dünner ist. Durch den höheren Si-Gehalt fällt die Massenzunahme außerdem deutlich höher aus.

Ferner wurde die Güte (Kristallinität, Verunreinigungen und Oxidation) der hergestellten Partikel mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) mit kommerziell erhältlichen verglichen. Die Ergebnisse sind in folgender Abbildung 22 gegenübergestellt.

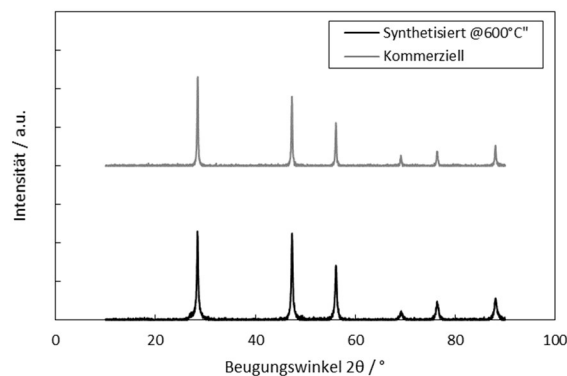


Abbildung 22: Vergleich der XRD-Diffraktogramme (synthetisiert und kommerziell von AlfaAesar).

Beide Diffraktogramme zeigen die gleichen (Haupt-) Peaks. Diese können kubischem Silizium (kristallin) zugeordnet werden (Referenz-Messkarte: 00-005-0565; Swanson et al. 1953).

2.1.1.3 OPTIMIERUNGSPROBLEM

Neben den gewünschten Nanopartikel-Agglomeraten finden sich im Produktpulver mikrometergroße Silizium-Flakes. Diese entstehen durch das Schichtwachstum an der heißen Reaktorinnenwand und befinden sich nach dem Abplatzen durch das thermische Zyklieren des Reaktors auch im Produkt (siehe Abbildung 23).

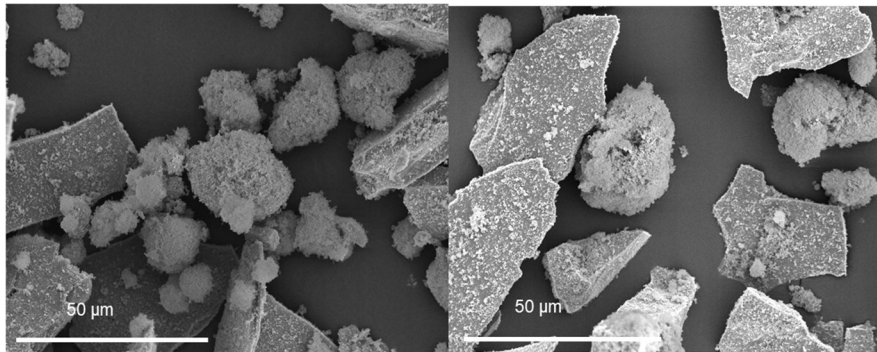


Abbildung 23: Abgeplatzte Ablagerungen aus dem Reaktor bei 600°C (links) und 700°C (rechts)

Anders als die Nanopartikel-Agglomerate bestehen diese Flakes nicht aus Sekundäragglomeraten und können nicht durch Ultraschallbehandlung aufgebrochen werden. Da sie auch nicht aus dem Produkt nachträglich entfernt werden können, müssen sie durch Optimierung des Prozesses oder des Reaktors vermieden werden.

Durch Force-Majeur-Einwirkungen auf den Projektablauf konnte der ursprüngliche Plan, bei zu großen Problemen durch Ablagerungen eine Mikrowellenplasmareaktor für die Herstellung der nSi-Partikel zu verwenden nicht mehr durchgeführt werden. Es wurden zwei weniger aufwendige Strategien geprüft:

1. Der Reaktor soll von den Si-Ablagerungen durch thermisches Zyklieren zwischen den Produktionsprozessen (2-faches Aufheizen auf 700°C) gereinigt werden. Dieses Vorgehen konnte zwar visuell im REM die Anteile an Wandablagerungen im Produkt reduzieren aber nicht ausreichend verhindern.
2. Durch die inhärent notwendige Verdünnung des Monosilans für die Einstellung der Partikelgröße (Verweilzeit) bietet sich die Aufbringung eines Schutzgases an der Reaktorwand an, um das Silan von der Reaktorwand fernzuhalten. Da die Wand neben der Funktion der Systemgrenze des chemischen Reaktors zusätzlich den Wärmetransport in den Reaktor übernimmt, muss das Schutzgas entsprechend überhitzt werden, um den Energietransport auszugleichen.

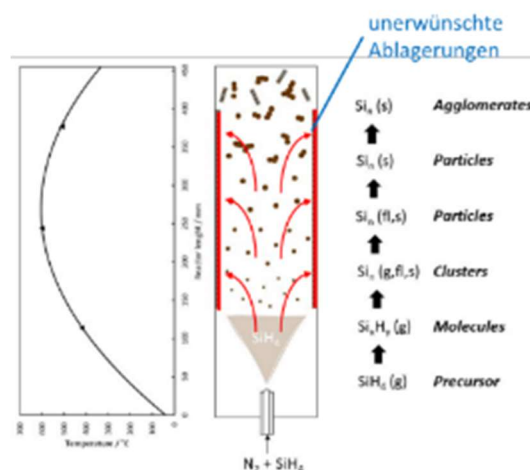


Abbildung 24: Links: Temperaturprofil entlang der Längsachse des Reaktors; Rechts: Schema des CVD-Prozesses an der Reaktorwand des Rohrreaktors mit der Diffusion (rote Pfeile) von SiH_4 aus der Kernströmung an die Wand.

Der Vorgang des CVD-Prozesses an der Wand im Rohrreaktor ist in Abbildung 24 schematisiert. Um ein Zersetzen des Silans schon in den Düsen des Reaktors zu verhindern, wird das Reaktionsgas erst im Reaktor aufgeheizt. Dadurch ist entlang der Längsachse des Reaktors sehr lange ein Silan-Partialdruck vorhanden. Dieses Silan diffundiert zur heißen Reaktorwand und zersetzt sich dort unter Bildung des unerwünschten Si-Layers.

Zur Unterdrückung der Diffusion kann ein Sperrgasstrom eingesetzt werden, welcher in dem zylindrischen Reaktor aus strömungsmechanischen Gründen tangential aufgegeben wird. Die Simulation der Strömungsverhältnisse mit COMSOL Multiphysics® ist in Abbildung 25 dargestellt. Aus der Grafik der Stromlinien ergibt sich, dass nach ca. 100 mm die tangentielle Wirkung des Sperrgasstromes erschöpft ist. Aus diesem Grund müssen über den Reaktor bei einer Höhe von gut 400 mm vier Einspeisestellen vorgesehen werden. Jede Einspeisestelle besteht aus zwei tangential in die Reaktorwand eingeschweißten, um 180° versetzten Düsen. Die aus dieser Anordnung resultierende SiH_4 Konzentration im Reaktor ist in der rechten Grafik in Abbildung 25 gezeigt. Aus der die lokale SiH_4 Konzentration wiedergebende Farbverteilung geht hervor, dass die Konzentration an der Reaktorwand signifikant reduziert werden kann, wohingegen die SiH_4 Konzentration in der Reaktormitte hoch bleibt.

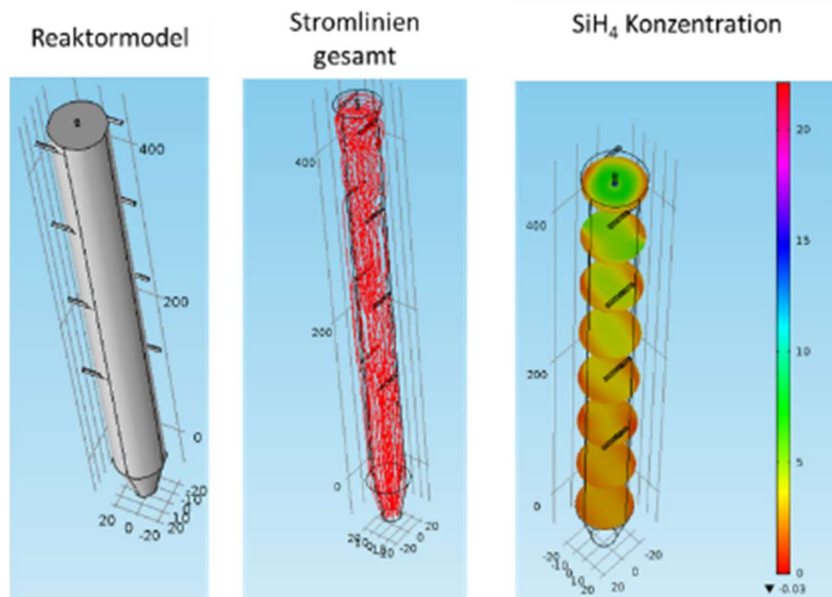


Abbildung 25: Simulation der Sperrgasstromes mit Comsol

Da der Umbau des Reaktors aufgrund der Ablaufstörungen im Projekt nicht mehr realisiert werden konnte, musste kommerzielles nSi im weiteren Projektverlauf verwendet werden.

2.1.2 HERSTELLUNG DER nSi-RGO-KOMPOSITE

2.1.2.1 LABORANLAGE ZUR GENERIERUNG DER AUSLEGUNGSPARAMETER

Zur Validierung der Kombination aus Sprühtrocknung und Kalzinierung (Reaktivsprühtrocknung, Verfahrensrouten unter 2.1 beschrieben) mit den vorgesehenen Edukten Graphitoxid und Silizium wurden in Zusammenarbeit mit der Universität Bayreuth in einem Teststand mehrere Versuche durchgeführt. Vorteil dieser Verfahrensrouten ist, dass die in der Sprühtrocknung vereinzelt Partikel direkt kalzinieren und nicht zunächst wieder für eine separate Kalzinierung abgeschieden werden müssen. Das Vorgehen der separaten Kalzinierung bedingt meist eine zusätzliche Vereinzelung (mahlen). Zeigt das Blockfließbild zum getesteten Verfahren.

Durch die Kombination der beiden Prozesse Trocknung und Kalzinierung läuft das Verfahren in einer Stickstoff-Wasserdampf-Atmosphäre ab. Bei einer separaten Kalzinierung wird in reinem Stickstoff bzw. Argon gearbeitet. Ein weiterer Unterschied ist die deutlich geringere Verweilzeit (ca. 2 s) im Vergleich zu der in der Literatur beschriebenen Kalzinierung (ca. 2h).

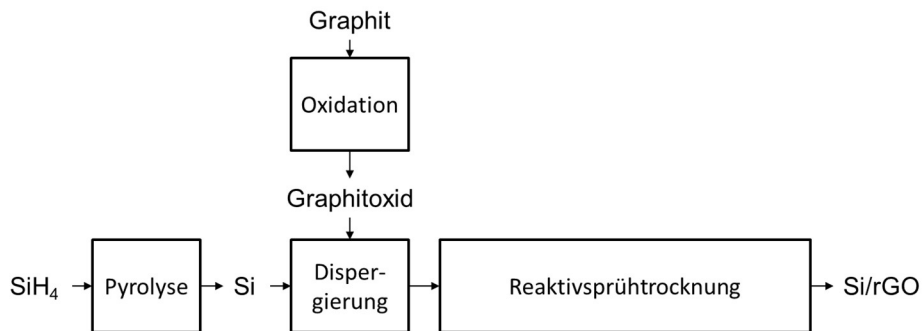


Abbildung 26: Blockfließbild zur Beschreibung der vereinfachten Prozessroute mit Reaktivsprühtrocknung.

Abbildung 27 zeigt das Fließbild der Reaktivsprühtrocknungsanlage.

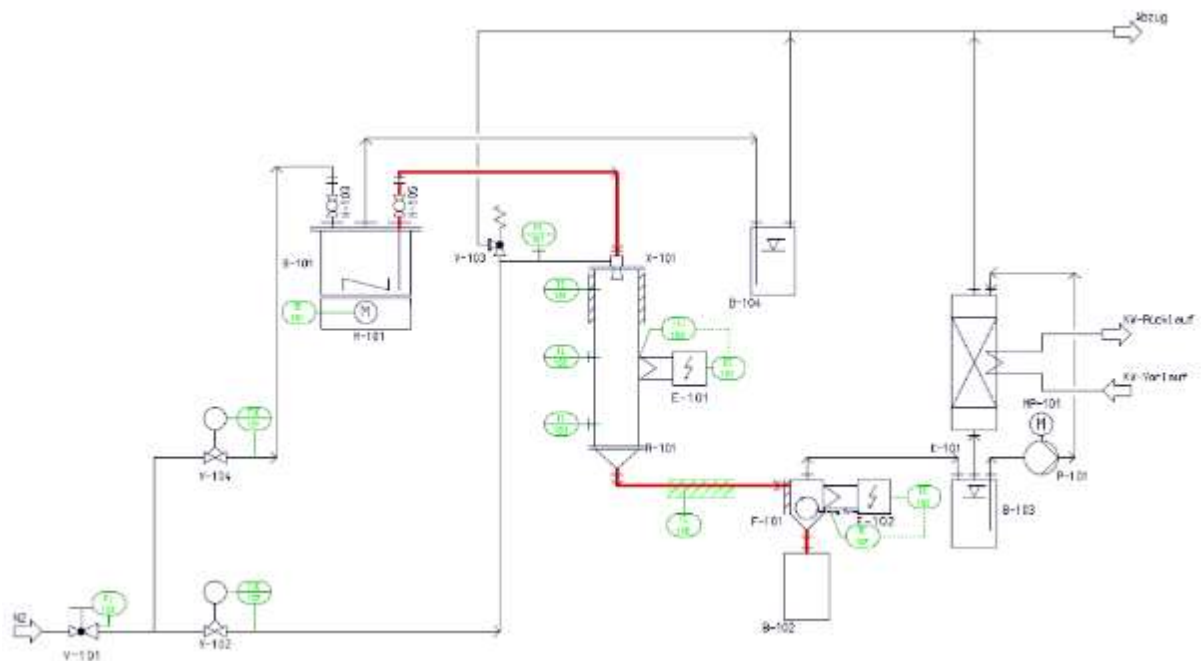


Abbildung 27: R&I-Schema des Versuchsaufbaus zur Kombination von Sprühtrocknung und Kalzinierung.

Sowohl der Vorlagebehälter B-101 als auch der Reaktor R-101 werden mittels zweier MassFlowController mit Stickstoff inertisiert. Über eine selbstansaugende Zweistoffdüse wird die vorgelegte Dispersion aus dem Vorlagebehälter in den heißen Reaktor gesaugt.

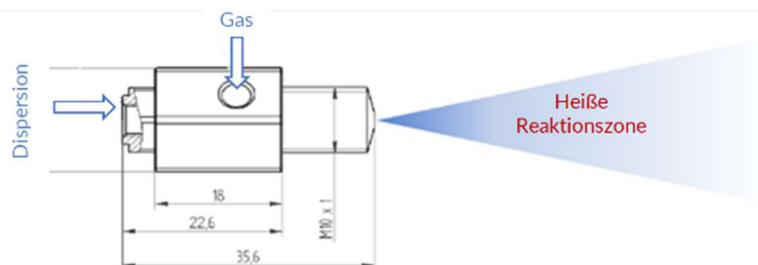


Abbildung 28: selbstansaugende und außen-mischende Zweistoffdüse aus Edelstahl nach [13]

Um Unterdruck in B-101 zu verhindern wird die Dispersion kontinuierlich mit einem N_2 -Strom überlagert. Dieser Inertgasstrom wird mit Hilfe einer Tauchung in B-104 abgesichert. Der Reaktor wird resistiv auf bis zu 1000 °C beheizt. In der heißen Reaktionszone verdampft das Dispersionsmedium (z.B.

Wasser) und es bildet sich das trockene nSi/GO-Komposit. Im weiteren Verlauf soll das Graphitoxid thermisch zu Graphen (reduziertes Graphitoxid, rGO) zersetzt werden, in dem Kohlendioxid bei Temperaturen über 200 °C ausgetrieben wird. Das entstehende nSi/rGO-Komposit wird nach einer beheizten Abgasleitung, die ein Auskondensieren des Dispersionsmediums verhindert, in einem ebenfalls beheizten Zyklon trocken abgeschieden. Im Anschluss an den Zyklon befindet sich ein gekühlter Gaswäscher, in dem das Dispersionsmedium kontrolliert auskondensiert und vorab nicht abgeschiedene Partikel abgefangen werden.

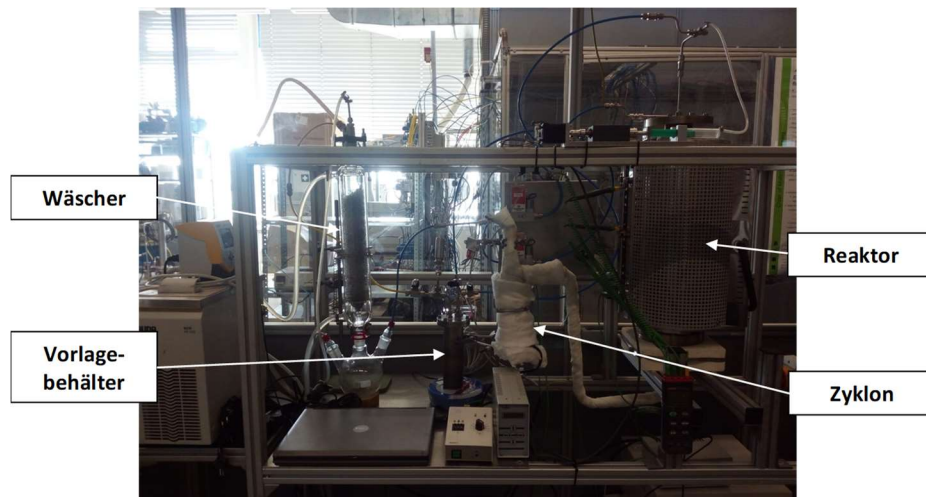


Abbildung 29: Versuchsaufbau zur Reaktivsprühtrocknung der nSi / GO Dispersionen

Folgende Reaktion soll im Reaktor möglichst vollständig (möglichst geringer Sauerstoffgehalt im Produkt) ablaufen.



Aus den Ergebnissen der Thermogravimetrie wurden sowohl für die thermische Reduktion von Graphitoxid also auch für die Oxidation von Silizium kinetische Parameter (1. Ordnung) in Wasser/Stickstoff-Atmosphäre ermittelt (sh. Tabelle 5).

Tabelle 5: Kinetische Parameter (1. Ordnung) aus Thermogravimetrie in H₂O/N₂-Atmosphäre.

Kin. Parameter	GO-Reduktion	Si-Oxidation
$E_A / \text{kJ mol}^{-1}$	68,4	102,4
k_0 / s^{-1}	$2,6 \cdot 10^4$	25,73

Mit Hilfe der ermittelten kinetischen Parameter kann der Umsatz im Reaktor in Abhängigkeit der Verweilzeit und der Temperatur ermittelt werden. Abbildung 30 zeigt exemplarisch einen modellierten Umsatzverlauf über die Temperatur.

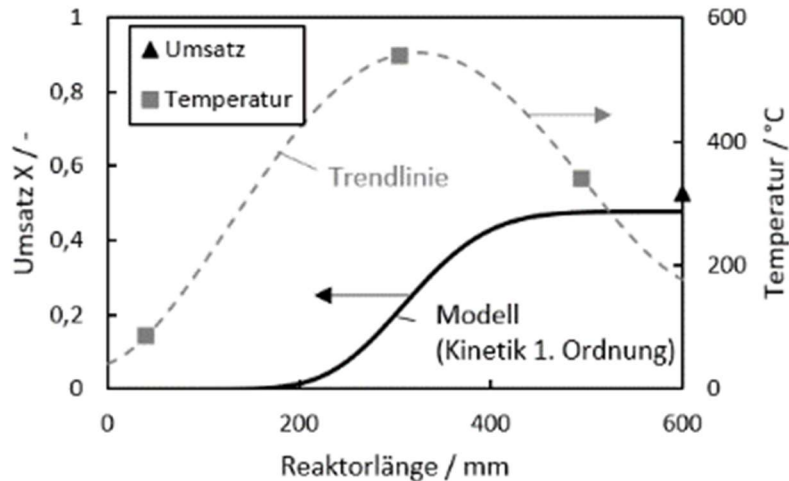


Abbildung 30: Umsatz-Modellierung über die gesamte Reaktorlänge ($\tau = 1,2$ s; $N_2/H_2O = 1$). Umsatz bestimmt aus O-Gehalt im EDX.

Der mittels EDX ermittelte Umsatz (\blacktriangle) kann von dem Modell mit hinreichender Genauigkeit beschrieben werden. Abbildung 31 zeigt die Ergebnisse einer Temperaturvariation sowie die ermittelten Siliziumgehalte.

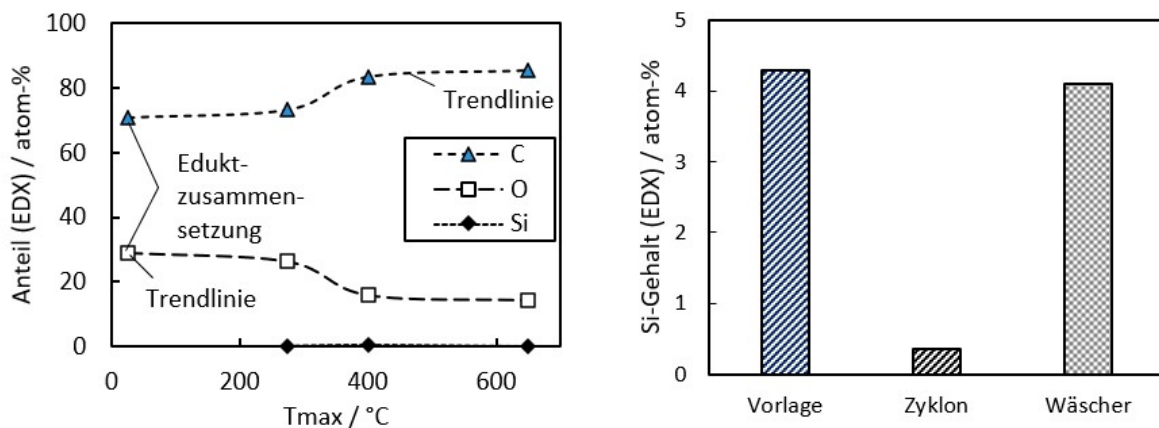


Abbildung 31: Links: EDX-Ergebnisse der T-Variation ($\tau \approx 1,2$ s; $N_2/H_2O = 1$). Rechts: Si-Gehalt in Vorlagebehälter, im Komposit (Zyklon) und im Filtrat der Waschflüssigkeit ($T_{max} = 600$ °C, $\tau = 1,2$ s, $N_2/H_2O = 1$).

Die Temperaturvariation zeigt die zunehmende thermische Reduktion des Graphitoxids (Abnahme des Sauerstoffgehalts) mit steigender Reaktortemperatur. Eine Maximaltemperatur von 300 °C ist dabei nicht ausreichend, um eine nennenswerte Reduktion durchzuführen. Ab 400 °C ist eine signifikante Abnahme des Sauerstoffgehaltes im Komposit zu beobachten. Die Ergebnisse zeigen, dass die Reaktivsprühtrocknung in dem Reaktorsystem im vorgesehenen Prozessfenster von >600 °C und Verweilzeiten von >1 s durchgeführt werden kann. Eine vollständige Reduktion des Graphitoxids wurde bisher nicht erreicht, was aber auch in der TGA nicht erzielt wurde.

2.1.2.2 ANALYTIK DES GRAPHITOXID UND DER GRAPHENE

Analog zu den Si-Nanopartikeln wurden die übrigen beiden Edukte bzw. Produkte Graphitoxid und die Graphene via REM/EDX untersucht. In Abbildung 32 werden die Ergebnisse der Graphitoxid-Untersuchungen dargestellt.

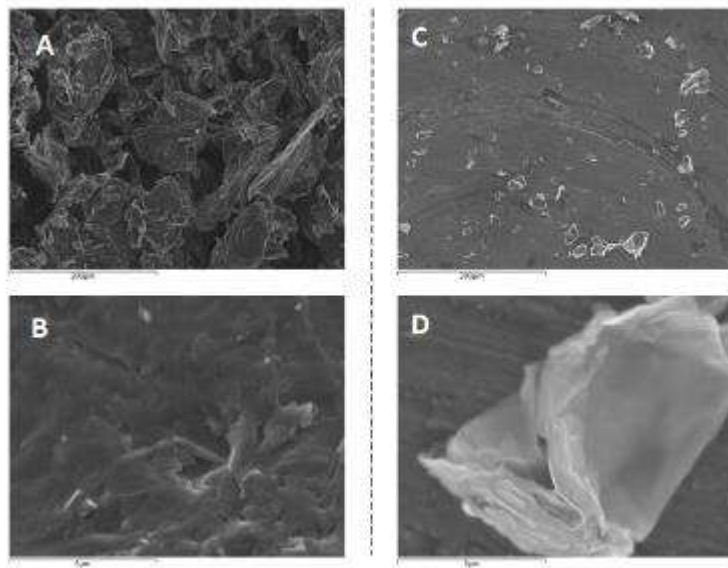


Abbildung 32: REM-Aufnahmen von Graphitoxid (von Graphit Kropfmühl) in Pulverform (A und B) bzw. in H₂O dispergiert, ultraschallbehandelt (30 s, 40 W) und getrocknet (C und D).

Die Ultraschallbehandlung führt zu einer deutlich erkennbaren Strukturveränderung. Die Ausgangspartikel im dreistelligen µm-Bereich werden allein durch US-Behandlung deutlich verkleinert. Die Behandlung führt zum „Peeling“ einzelner bzw. mehrerer Graphitoxidschichten, was in einer Partikelgrößenreduzierung resultiert. Die Größenordnung der ultraschallbehandelten Partikel (einstelliger µm-Bereich) wird im Projekt als Eduktgröße angestrebt, um später eine ausreichend große Matrix zu bilden.

Die ML-Graphene wurde ebenfalls mit Hilfe der Rasterelektronenspektroskopie untersucht (siehe Abbildung 33). Graphen liegt herstellungsbedingt bereits in deutlich kleineren Partikelgrößen vor als beispielsweise Graphitoxid. Eine zusätzliche US-Behandlung sorgt dennoch für ein weiteres Aufbrechen vorhandener Agglomerate bzw. für einen „Peeling“-Prozess, sodass sich durch die Behandlung noch feinere C-Strukturen ausbilden.

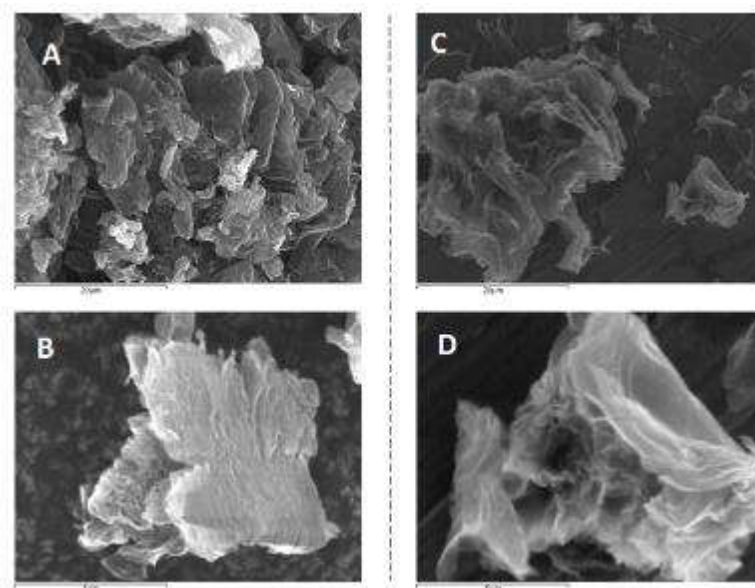


Abbildung 33: REM-Aufnahmen von ML-Graphen (von Graphit Kropfmühl) in Pulverform (A und B) bzw. in H₂O dispergiert, ultraschallbehandelt (30 s, 40 W) und getrocknet (C und D).

Aus der energiedispersen Röntgenspektroskopie gehen die Elementgehalte von Graphitoxid und ML-Graphen hervor (siehe Tabelle 6).

Tabelle 6: Elementgehalt-Bestimmung (EDX) von Graphitoxid und ML-Graphen (von Graphit Kropfmühl).

Verbindung	Element	Gehalt / m.-%	Gehalt / atom-%
Graphitoxid	Kohlenstoff (C)	65,7	71,9
	Sauerstoff (O)	34,3	28,1
ML-Graphen	Kohlenstoff (C)	94,2	5,9
	Sauerstoff (O)	95,5	4,5

Die Elementgehalt-Bestimmungen zeigen den Effekt der Reduzierungsreaktion vom Graphitoxid zum Graphen. Das Graphitoxid weist einen deutlich höheren Sauerstoffgehalt auf. Bei der Reduzierungsreaktion werden die O-Gruppen in Form von Kohlenoxiden ausgetrieben. ML-Graphen besitzt mit 6 atom-% allerdings noch immer einen signifikanten Sauerstoffanteil, der sich insbesondere negativ auf die elektrische Leitfähigkeit des Materials auswirken kann.

Zur Bestimmung des Zersetzungsverhaltens des GO zu Graphene wurde eine Thermogravimetrie (sh. Abbildung 34) mit dem Material unter verschiedenen Atmosphären (Luft, Stickstoff und in Stickstoff mit 10 Vol.-% Wasserdampf) durchgeführt. Die Temperaturrampe wurde mit 2 K min^{-1} auf 1000 °C gefahren.

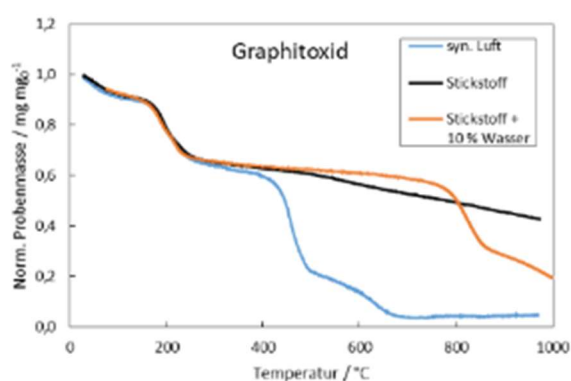


Abbildung 34: TGA-Ergebnisse in verschiedenen Atmosphären für und Graphitoxid.

Die Kurven zeigen ein identisches Trocknungsverhalten bis ca. 180 °C . Anschließend kommt es zu einer Zersetzungsreaktion. Ab 400 °C verbrennt das GO unter Luft, wohingegen es im Wasserdampf noch bis 800 °C stabil ist. Unter Stickstoff kommt es ab 400 °C zu einer linearen Massenabnahme geringer Steigung.

Mittels FTIR-Analyse wurden die abgehenden Gruppen in Abhängigkeit der Kalzinierungstemperatur untersucht. Die polaren Epoxid-, Hydroxy-, Carboxy- und Ketongruppen gehen bei Temperaturen über 200 °C in Form von Kohlendioxid und Wasser aus dem Graphitgerüst ab, wie aus dem Vergleich des GO bei unterschiedlichen Temperaturen in Abbildung 35 zeigt. Ab 210 °C können keine wesentlichen Änderungen mehr detektiert werden.

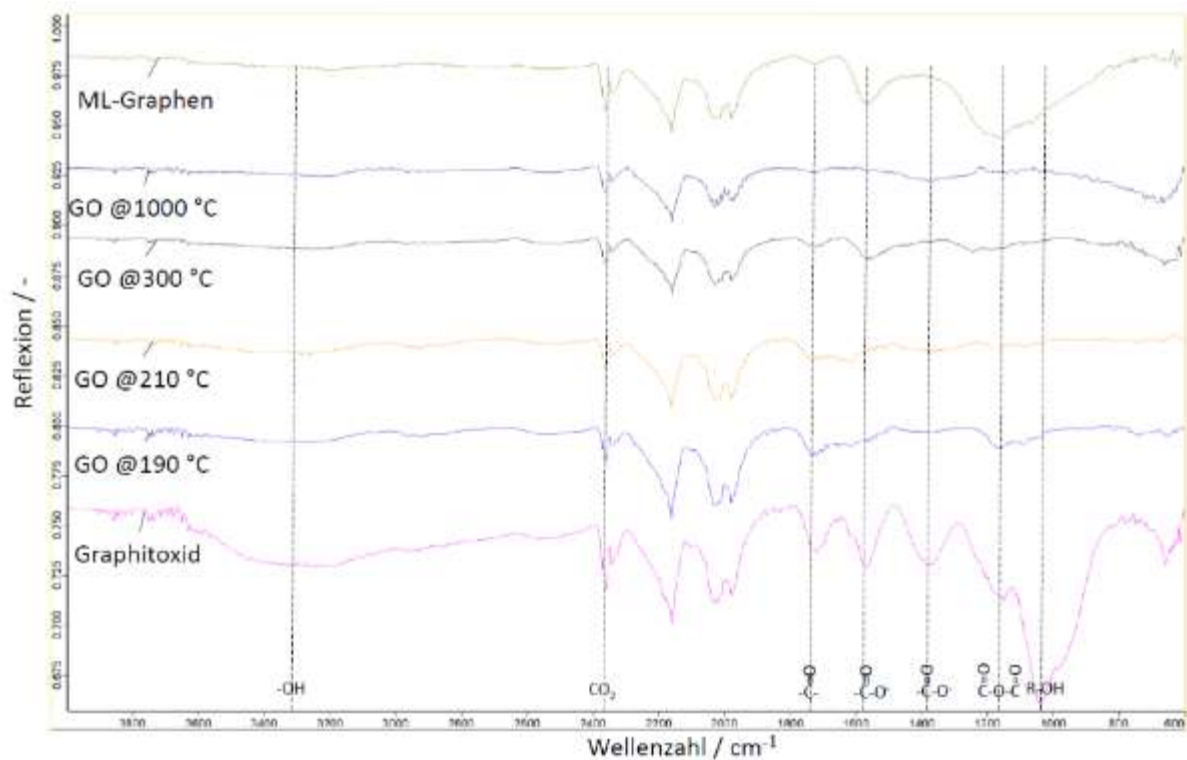


Abbildung 35: Untersuchung des Graphitoxid bei der Wärmebehandlung mittels FTIR zur Identifizierung der abgespaltenen Endgruppen.

Bei der Untersuchung des Graphitoxids und seiner Derivate kann mittels Elementaranalyse (CHNS) die Veränderung des Sauerstoffgehaltes durch die verschiedenen Behandlungsmethoden gezeigt werden. Die Reduzierung des Sauerstoffgehaltes durch die Reaktivsprühtrocknung (rGO) kann deutlich verringert werden (sh. Abbildung 36). Die Verhältnisse der Atome verschieben sich zu Gunsten des Kohlenstoffs.

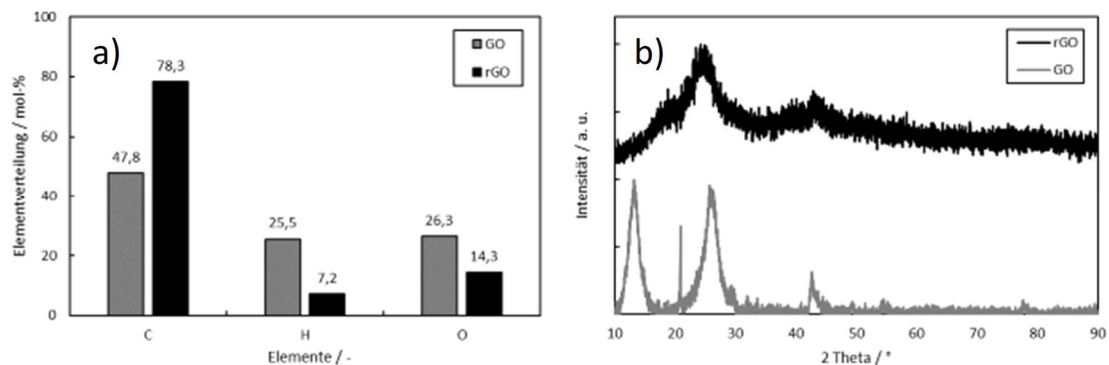


Abbildung 36: a) CHNS-Elementaranalyse und b) XRD-Spektrum von rGO und GO [20].

Im XRD-Spektrum (Abbildung 36, rechts) verschwindet durch die Prozessierung in der Sprühtrocknungsanlage der für Graphitoxid charakteristische Peak bei 11,6 °. Die für Graphit typischen Signale bei 26,5 ° und 44,3 ° sind weiterhin erkennbar aber deutlich schwächer ausgeprägt, was auf eine deutlich verringerte Kristallinität hinweist.

Aus der Elementaranalyse geht hervor, dass rGO mit 14,3 mol-% noch immer einen signifikanten Restgehalt an Sauerstoff besitzt. Um den für die Kapazität des Werkstoffes potenziell nachteiligen Sauerstoffgehalt weiter zu vermindern, wurde rGO im Anschluss an die Reaktivsprühtrocknung thermisch (trGO: 700 °C, 2h in Ar) bzw. thermisch-chemisch (ctrGO: 700 °C, 2h in Ar/H₂) nachbehandelt.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abbildung 37 mit den XRD-Spektren für rGO, trGO und ctrGO vergleichend gegenübergestellt.

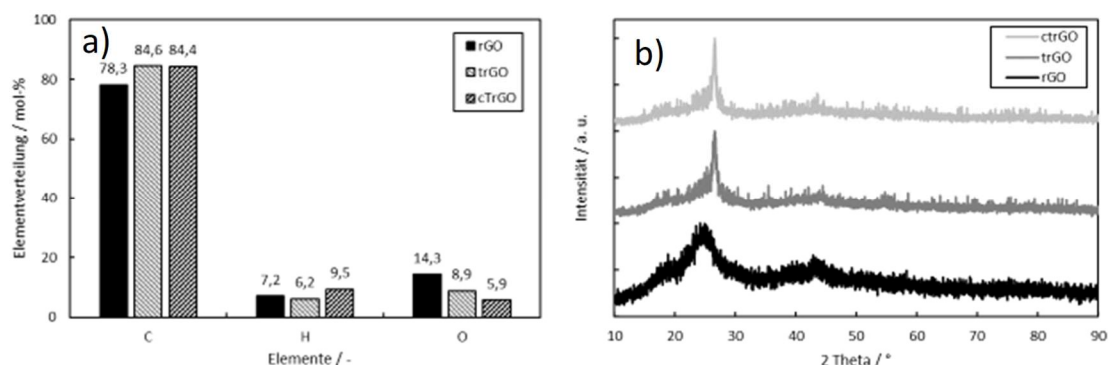


Abbildung 37: a) CHNS-Elementaranalyse und b) XRD-Spektrum von rGO, trGO und ctrGO [19].

Aus der CHNS-Elementaranalyse geht hervor, dass der O-Gehalt durch die thermische bzw. thermisch-chemische Nachbehandlung schrittweise gesenkt werden kann. Im XRD sieht man sowohl für trGO als auch für ctrGO einen Anstieg der Kristallinität, untereinander unterscheiden sie sich kaum.

Anschließend wurden GO, rGO, trGO und ctrGO in Halbzellentests miteinander verglichen (sh. Abbildung 38).

Die spez. Kapazität kann demnach durch thermische Nachbehandlung und der damit verbundenen Reduzierung des O-Gehalts erhöht werden. Etwa ab dem 50 Vollzyklus nähern sich die Kapazitäten beider Nachbehandlungsmethoden an und laufen parallel. Die Nachbehandlung in Ar/H₂ im Vergleich zur Nachbehandlung in Ar hat insbesondere einen geringeren irreversiblen Kapazitätsverlust (SEI-Bildung) zur Folge.

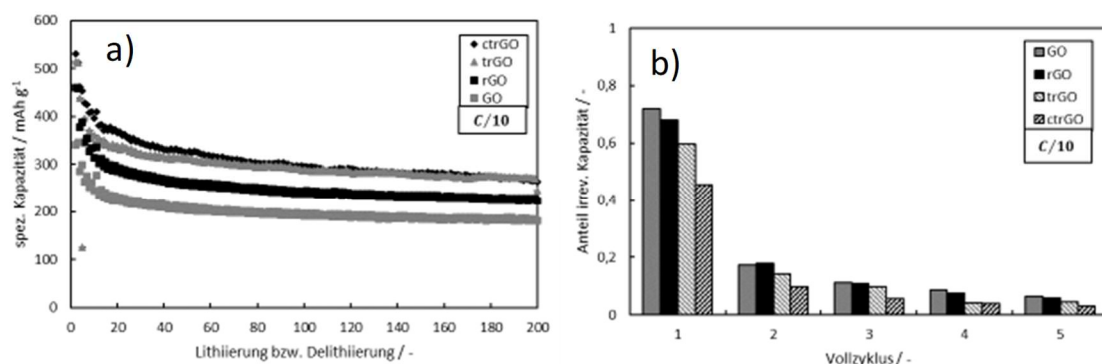


Abbildung 38: a) Verlauf der spez. Kapazität über 100 Vollzyklen; b) Irrev. Kapazität während der Formierung für GO, rGO, trGO und ctrGO [19].

2.1.2.3 OPTIMIERUNG DER PROZESSPARAMETER AN DER LABORANLAGE

Neben der Reduktion des Graphitoxids und der Vermeidung der Oxidation des Siliziums ist die Anbindung vom Silizium auf den rGO-Partikel für die Leistung des Anodenwerkstoffes wichtig. Bei 600°C wurde in der Laboranlage eine nur unzureichende Haftung festgestellt. Nur ca. 20% des in der Dispersion vorliegenden Siliziums befindet sich auf dem Komposit (vgl. Abbildung 39, rechts). Das Silizium konnte in der Waschflüssigkeit des Gaswäschers nachgewiesen werden. Ein Großteil des Siliziums wird also nicht in der Kohlenstoffmatrix gebunden und wird somit aufgrund der geringen Partikelgröße (ca. 100 nm) nicht im Zyklon abgeschieden.

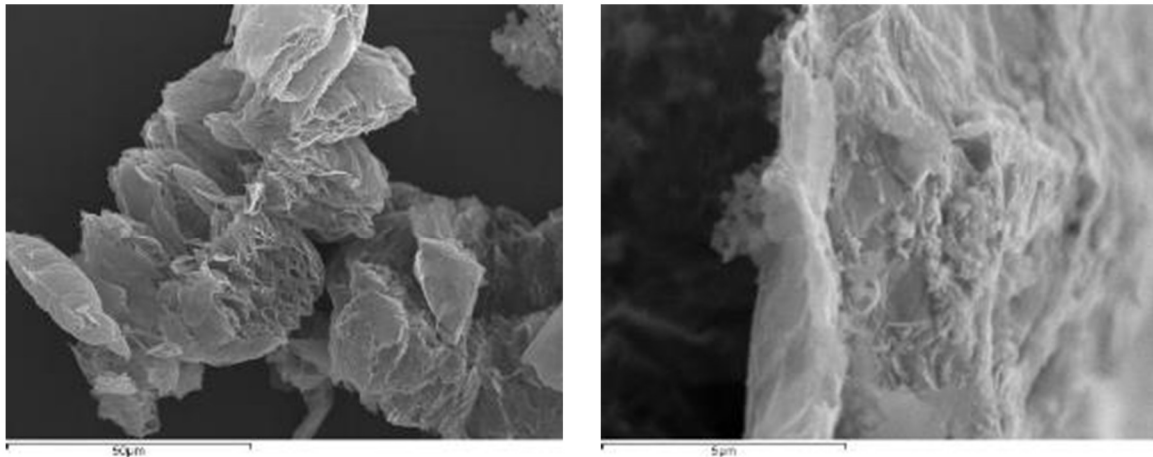


Abbildung 39: REM-Aufnahmen der Si/C-Komposite ($T_{\max} = 600\text{ °C}$, $\tau = 1,2\text{ s}$, $N_2/H_2O = 1$). Links: „Aufpoppen“ einzelner Graphen-Layer während der therm. Reduktion (Gasaustritt). Rechts: Verteilung der Si-Partikel auf einer Kohlenstoff-Lage.

Die Bildung einer kugelförmigen Struktur des rGO konnte bei 600 °C nicht nachgewiesen werden. Das „Aufpoppen“, exemplarisch im linken Bild in Abbildung 39 gezeigt, als Nachweis der beginnenden Geometrieänderung, wird durch die EDX-Analyse erfasst. Die Optimierung der Kugelbildung erfolgt neben der Reaktionstemperatur über die Variation der GO-Partikelgröße durch die Dispergiermethode.

Um die Einflüsse der einzelnen Prozessschritte der rGO-Fertigung bei GK auf die Bildung der Kugelstruktur zu bestimmen, wurden Graphitoxid in Pulverform und als Dispersion, sowohl teilreduziert als auch nicht-teilreduziert, untersucht. Das pulverförmige Graphitoxid wurde neben einer einfachen Ultraschall dispergierung bei InVerTec von FutureCarbon mit einer Hochleistungs-sonotrode dispergiert, um eine optimierte Dispersion zu erhalten.

Tabelle 7 zeigt einen Überblick über die untersuchten Graphitoxidarten und Dispergierungsvarianten mit den zugehörigen Partikelgrößen und Sauerstoffgehalten, in denen sie sich ebenfalls unterscheiden.

Tabelle 7: Überblick über untersuchte Graphitoxid-Arten.

	Teilreduziertes Graphitoxid			Graphitoxid
	von IVT ¹⁾ dispergiert	GK ²⁾ -Dispersion	Von FC ³⁾ dispergiert	GK ²⁾ -Dispersion
Mittl. Partikelgröße $d_{50} / \mu\text{m}$	14	7	(≈ 7)	5
O-Gehalt / Gew.-%	33	33	33	40

¹⁾IVT = InVerTec; ²⁾GK = Graphit Kropfmühl; ³⁾FC = FutureCarbon.

Es ist ersichtlich, dass das Dispergierungsverfahren einen signifikanten Einfluss auf die Partikelgröße hat. Die nichtreduzierte Primärdispersion hat, wie zu vermuten war, den geringsten d_{50} von $5\text{ }\mu\text{m}$ wohingegen mit einer einfachen Ultraschall dispergierung nur ein d_{50} von $14\text{ }\mu\text{m}$ erreicht wird. Mit einer Intensivdispergierung kann mit der oxidierten Graphitqualität die Ausgangskorngröße erreicht werden.

Mit allen Qualitäten wurden wässrige Si/GO-Dispersionen (Gesamtfeststoffgehalt = 1 Gew.-% , Si-Gehalt = $0,16\text{ Gew.-%}$) hergestellt und in der Reaktivsprühtrocknungsanlage bei 600 °C prozessiert. In Abbildung 40 sind Aufnahmen der Si/rGO-Komposite im Rasterelektronenmikroskop abgebildet.

Die Si/rGO-Komposite unterscheiden sich stark in ihrer Morphologie. Die in der Literatur beschriebenen sphärischen Partikel sind insbesondere bei nicht-teilreduziertem Graphitoxid zu finden. Bei dem von IVT dispergiertem teilreduziertem Graphitoxid-Pulver hingegen sind keinerlei sphärische

Partikel zu erkennen. Bei den Übrigen liegen sphärische und nicht-sphärische Komposite nebeneinander vor, wobei letztere dominieren.

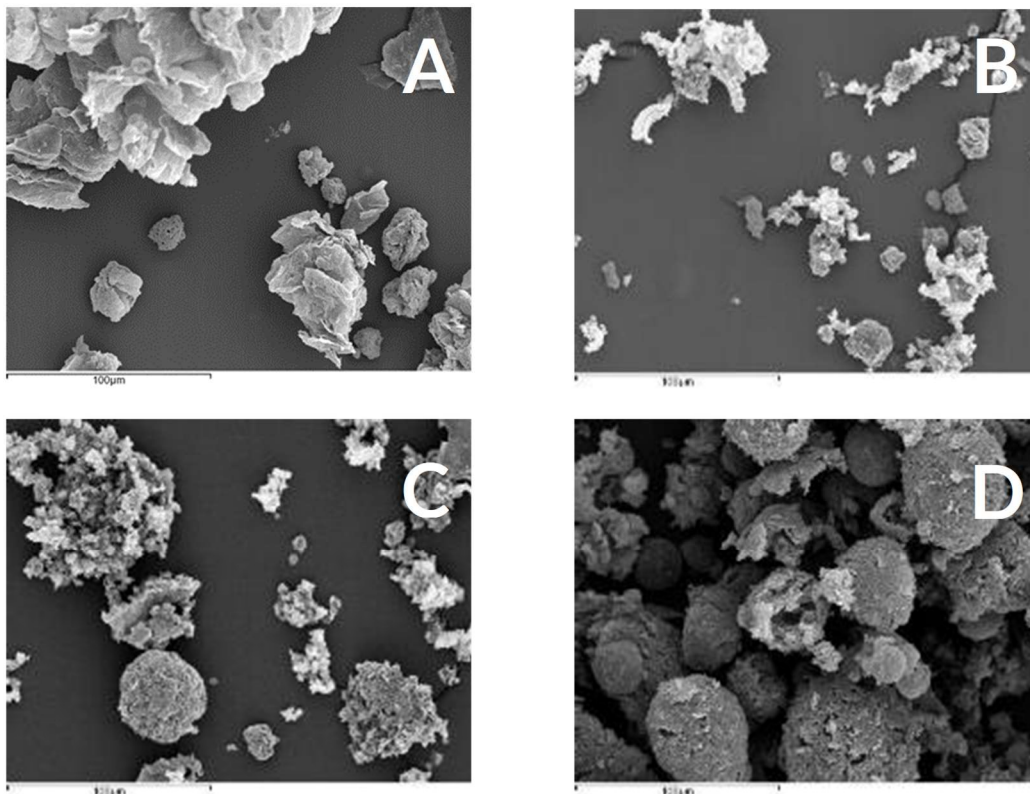


Abbildung 40: Aufnahmen der Si/rGO-Komposite im Rasterelektronenmikroskop (REM). A = teilred. GO von IVT dispergiert; B = teilred. GO als Dispersion von GK; C = teilred. GO von FC dispergiert; D = nicht-teilred. Graphitoxid als Dispersion von GK.

Schließlich konnte bisher nicht geklärt werden, ob die produzierten Kugeln hohl sind und im Innern Silizium aufnehmen oder ob massive Kugeln nur von außen mit Si beschichtet werden.

In Tabelle 8 sind außerdem die gemessenen BET-Oberflächen der verschiedenen Si/rGO-Komposite aufgelistet. Die BET-Oberfläche kann einen Einfluss auf die Kapazität der Batterie haben, da sich an der Grenzfläche zwischen Anode und Elektrolyt eine sog. SEI-Schicht (Solid Electrolyte Interface) ausbildet.

Tabelle 8: BET-Oberfläche der synthetisierten Si/rGO-Komposite.

	Teilreduziertes Graphitoxid			Graphitoxid
	von IVT ¹⁾ dispergiert	GK ²⁾ -Dispersion	Von FC ³⁾ dispergiert	GK ²⁾ -Dispersion
BET-Oberfläche der Komposite / m ² g ⁻¹	107	129	100	384

Alle teilreduzierten Graphitoxide befinden sich in etwa auf einem Niveau, wobei die Komposite aus der GK-Dispersion mit 129 m² g⁻¹ die höchste Oberfläche aufweist. Die Komposite aus dem nicht-teilreduzierten Graphitoxid besitzt mit 384 m² g⁻¹ nahezu die vierfache Oberfläche.

Damit weist das Graphitoxid mit dem höchsten Sauerstoffgehalt auch die größte Neigung zur Bildung sphärischer Partikel sowie die höchste BET-Oberfläche auf.

Des Weiteren wurde der Si-Gehalt in den Kompositen variiert. Hierzu wurden zwei verschiedene Silizium-Graphitoxid-Verhältnisse in der Ausgangsdispersion untersucht. Der Gesamtfeststoffgehalt

wurde dabei mit einem Gewichtsprozent konstant gehalten. Für die Versuche wurde nicht-teilreduziertes Graphitoxid (als GK-Dispersion) verwendet.

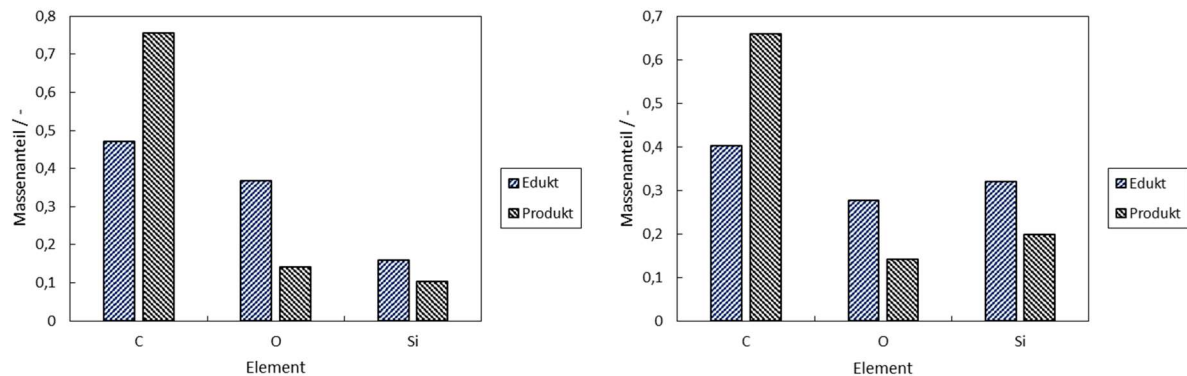


Abbildung 41: Ergebnisse der Si-Gehalt-Variation (Einwaage). Links: Si = 0,16 m-%; Rechts: Si = 0,32 m-%.

Bei beiden Versuchen werden etwa zwei Drittel des Siliziums, gemessen mittels EDX (Abbildung 41) im Komposit gebunden. Das übrige Drittel wird nicht auf der Graphitoberfläche gebunden und aufgrund der geringen Partikelgröße nicht im Tangentialabscheider abgetrennt und geht so über die Gasphase verloren. Grundsätzlich konnte der „Si-Verlust“ im Vergleich zum letzten Zwischenbericht durch die Verringerung der GO-Partikelgröße deutlich verringert werden, indem die kleineren Graphit-Layer während des Trocknungsvorgangs verhältnismäßig mehr Silizium im Komposit einschließen können als große Graphitpartikel.

2.1.2.4 OPTIMIERUNG DES ELEKTROCHEMISCHEN VERHALTENS

Die Leistungsfähigkeit des Anodenmaterials ist von vielen Einflussgrößen wie

- Partikelgröße Graphit / Si,
- Si-Beladung,
- O-Gehalt im Graphit,
- O-Gehalt im Si,
- Verunreinigungen,
- Morphologie,
- etc.

abhängig. Da in der Literatur höchstens der Einfluss einzelner Parameter beschrieben ist, ist eine Vorhersage zu der elektrochemischen Aktivität der hier entwickelten Si/rGO-Komposite für InVerTec nur schwer möglich. Da auch keiner der Batteriespezialisten unter den Projektpartnern eine Prognose abgeben konnte, haben wir uns entschlossen, das Material auf Eignung als Anodenmaterial experimentell zu testen, bevor die Technikumsanlage auf dieses Produkt ausgelegt wird.

Die in der Laboranlage produzierte Mengen reicht für Untersuchung an der HAW Landshut nicht aus. Aus diesem Grund wurden die Untersuchungen an Halbzellen am Lehrstuhl für Werkstoffverfahrenstechnik an der Universität Bayreuth durchgeführt. Hierzu wurden Swagelok®-Halbzellen aufgebaut und die Kapazität gegen Li/Li⁺ gemessen. Der Aufbau wird in dem Schema in Abbildung 42 erklärt.

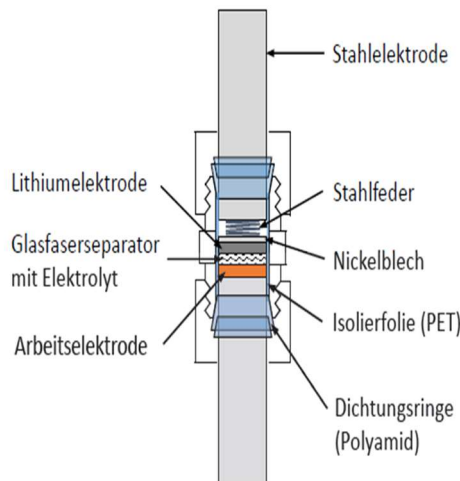


Abbildung 42: Aufbau der Halbzelle zum Test des Anodenmaterials [19]

Als GO-Edukt wurde in der hier dargestellten Untersuchung teilreduziertes Graphitoxid (von IVT dispergiert) verwendet.

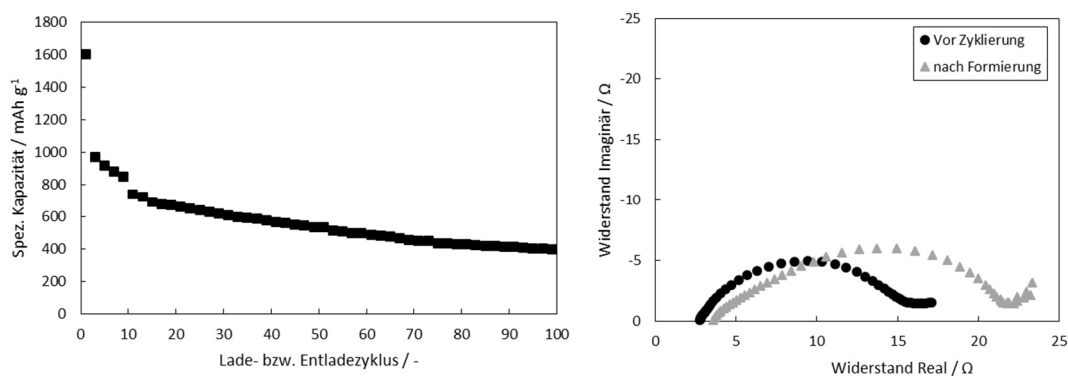


Abbildung 43: Zusammensetzung: 85 % Si/rGO (davon: 10 % Si), 10 % CarbonBlack, 5 % SBR/CMC (1:1). Links: Spez. Kapazität einer Si/rGO-Elektrode gegen Li/Li⁺ über die Zyklenzahl (galvonostat.). Rechts: Elektrische Impedanzspektroskopie vor und nach der Formierung (5 Zyklen).

Der Verlauf zeigt den für Silizium-haltige Anoden charakteristischen Kapazitätsabfall mit fortschreitender Zyklierung. Im ersten Zyklus kann eine sehr hohe Kapazität gemessen werden, die auf eine irreversible Li-Bindung mit SiO_x bzw. dem Restsauerstoff-Gruppen im reduzierten Graphitoxid hinweisen kann.

Grundsätzlich kann mit der Messung aber die Eignung als Anodenmaterial bestätigt werden. Auch nach 100 Lade- bzw. Entladezyklen besitzt die Elektrode noch eine höhere spez. Kapazität als Graphit (372 mAh g⁻¹). Die Impedanzspektroskopie zeigt außerdem die charakteristische Änderung des Widerstands in der Zelle durch die Bildung einer SEI-Passivierungsschicht.

Um eine Referenz für den Herstellungsprozess des Komposites zu schaffen, wurde eine Referenzmessung in der Halbzelle mit den drei möglichen Edukten durchgeführt.

- GO: Teilreduziertes GO von Kropfmühl, keine Sprühtrocknungsbehandlung
- rGO: teilreduziertes Graphitoxid, sprühtrocknet (600°C/2,2s)
- rGO*: Graphitoxid, nicht teilreduziert, sprühtrocknet (600°C/2,2s)

Die Ergebnisse sind in Abbildung 44 gezeigt.

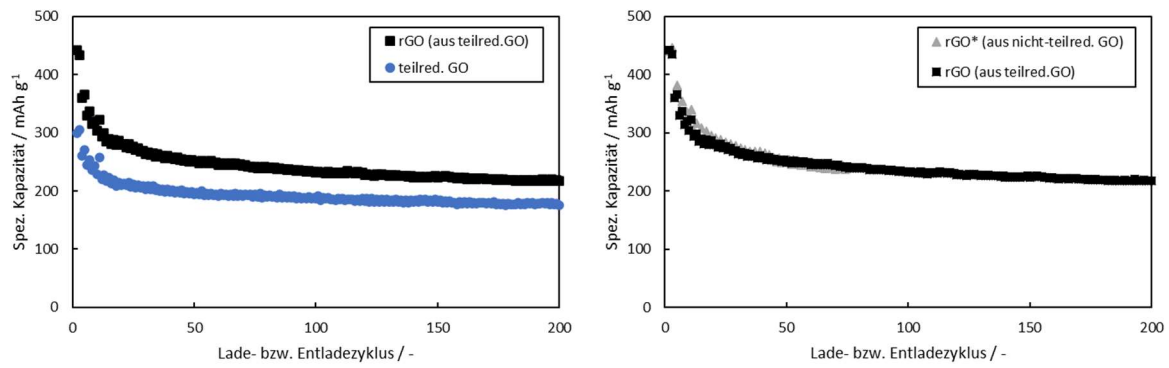


Abbildung 44: Kapazitätsverhalten der Anodenmaterialien in Abhängigkeit von den Ladezyklen im Halbzellentest.

Die Ergebnisse zeigen im linken Diagramm eine deutliche Kapazitätserhöhung vom Basismaterial GO durch die Reaktivsprühtrocknung zum rGO. Die teilreduzierende Vorbehandlung (rGO*) vor der Reaktivsprühtrocknung hat nach diesen Ergebnissen hingegen nur marginalen Einfluss gegenüber dem rGO.

Zur Klärung des Einflusses des Si-Anteils im Komposit wurden auch Halbzellentest mit verschiedenen, in der Laboranlage hergestellten Materialien durchgeführt. Der Siliziumgehalt, mittels ICP ermittelt, ist: Si3rGO: 3 % Si; Si5.5rGO: 5,5 % Si; Si11.5rGO: 11,5 % Si.

Die elektrochemischen Untersuchungen sind in Abbildung 45 abgebildet.

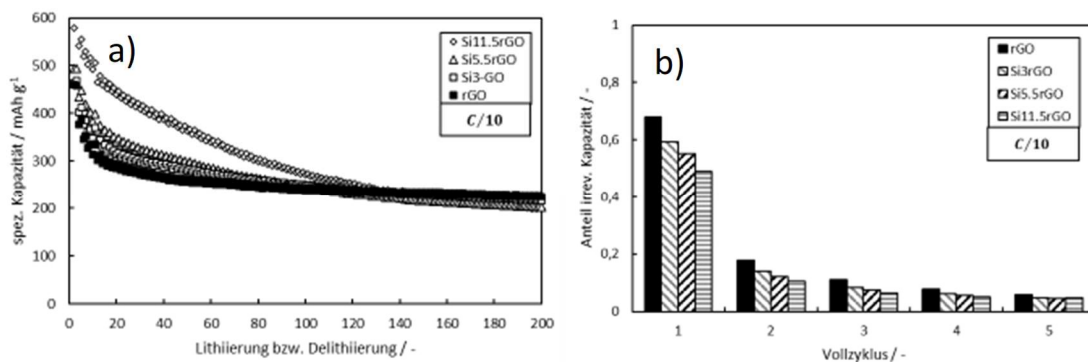


Abbildung 45: a) Verlauf der spez. Kapazität über 100 Vollzyklen; b) Irrev. Kapazität während der Formierung für rGO, Si3rGO, Si5.5rGO und Si11.5rGO.

Wie aus Abbildung 45a) ersichtlich wird, kann die spez. Kapazität mit Steigerung des Si-Gehalts insbesondere in den ersten Zyklen erhöht werden. Allerdings nähern sich die verschiedenen Kurven mit steigender Zyklenzahl zunehmend an und laufen etwa ab Vollzyklus 50 fast parallel weiter. Alle Si-rGO-Komposite zeigen also ein für Si-haltige Anodenwerkstoffe typisches instabiles Verhalten über eine zunehmende Zyklierungszeit. In Abbildung 45b) ist zu sehen, dass der irreversible Kapazitätsverlust während der Formierung durch die Zugabe von Silizium reduziert wird. Allerdings bleibt die Kapazität anders als bei Kohlenstoffanoden über die weiteren Zyklen im Anschluss an die Formierung nicht stabil auf hohem Niveau.

Durch die parallele Kapazitätserhöhung durch Erhöhung des Si-Anteils hat InVerTec das Prozessfenster für den Si-Gehalt im Produkt auf 10-30 gew% festgelegt.

2.1.3 BAU UND INBETRIEBNAHME DER TECHNIKUMSANLAGE

An der Labor-Sprühtrocknungsanlage konnten die gewünschten Graphen-Kugel-Strukturen hergestellt werden, die als Basis für das Anodenmaterial dienen sollen. Aus diesen Prozessparametern konnten Skalierungsfaktoren für die halbtechnische Anlage abgeleitet werden.

Abbildung 46 zeigt das R&I Fließbild der Anlage. Die Struktur ist eng an die Laboranlage angelehnt. Das Fließbild mit den Verfahrenstechnischen Grundinformationen dient als Zentraldokument des Engineerings, aus dem die weiteren Auslegungen abgeleitet werden.

Aus einer intertisierten, gerührten Vorlage V201 wird über eine Pumpe die Dispersion der Düse im Reaktivsprühtrockner R201 zugeführt und der thermischen Behandlung unterzogen. Um die Anlage nicht unnötig mit Inertgas zu belasten wurde in der ersten Version der Anlage eine Einstoffdüse verwendet, welche nach Sprühversuchen befriedigende Robustheit der Zerstäubung der Dispersionen zeigte. Die Partikel werden dann pneumatisch in den Filter F301 transportiert und hier vom Gasstrom getrennt. Die Filtration findet oberhalb des Taupunktes der Gasmischung statt. Am Feststoffauslass des Filters kann so ein trockenes Pulver entnommen werden. Kondensierbare Bestandteile des Reaktionsgases werden in einem Wärmetauscher W301 abgetrennt.

Die Beheizung der Anlagenteile erfolgt resistiv.

Das Scale-up der Laboranlage, also der Auslegung aller Konstruktionsteile, der Kühlwasserperipherie sowie der elektrischen Infrastruktur erfolgt auf Basis des R&I-Schemas. Stoffstrom- sowie Energiebilanz werden mit Hilfe des Schemas erstellt (sh. Abbildung 47). Mit Hilfe der Bilanzen können dann die Prozesseinheiten dimensioniert werden.

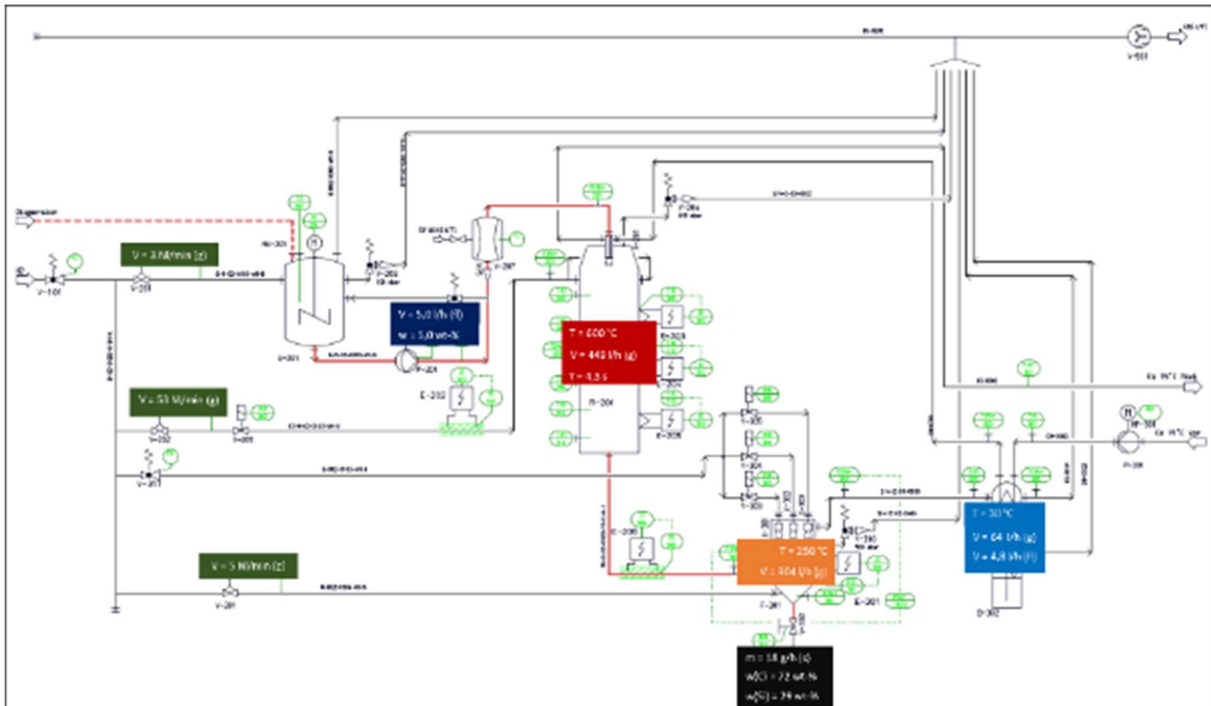


Abbildung 47: Grundlegende Massenbilanz auf Basis des R&I-Schemas.

Der Aufstellungsplan der Anlage ist in Abbildung 48 gezeigt. Aus dem senkrecht stehenden Reaktor wird der Filter für die Heißfiltration direkt beschickt. Der Feststoffaustrag am Filter befindet ist an dessen Boden. Das Filterabgas wird über einen Kondensator geschickt.

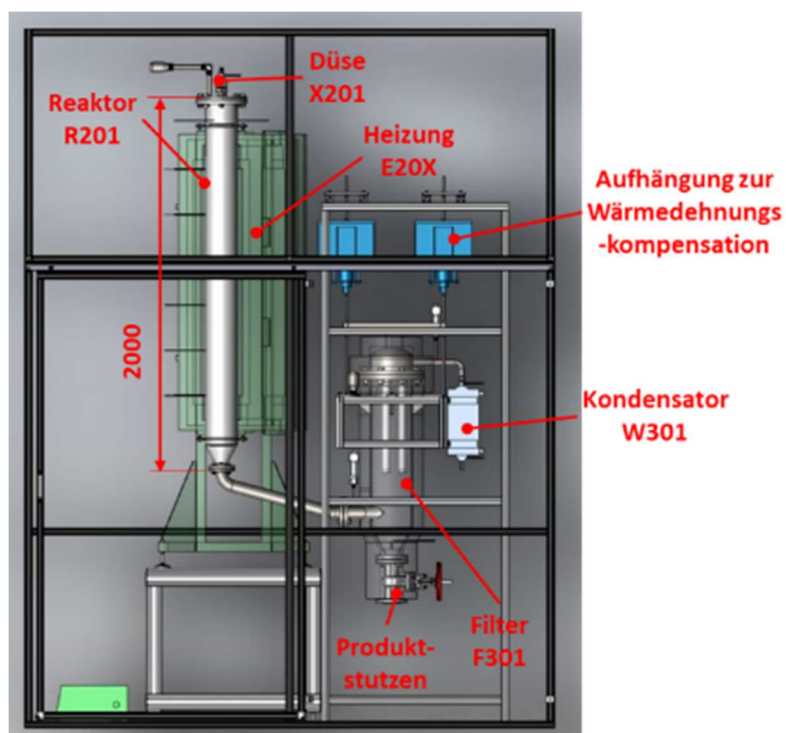


Abbildung 48: 3D Aufstellungsplan der Reaktivsprühtrocknungsanlage

Die fertiggestellte Gesamtinstallation der rGO-Anlage über zwei Etagen ist Abbildung 49 dargestellt. Nicht gezeigt ist die Bevorratung der Stickstoffbehälter, der Gasverteilung und Regelung, und der Abgasabfuhr.

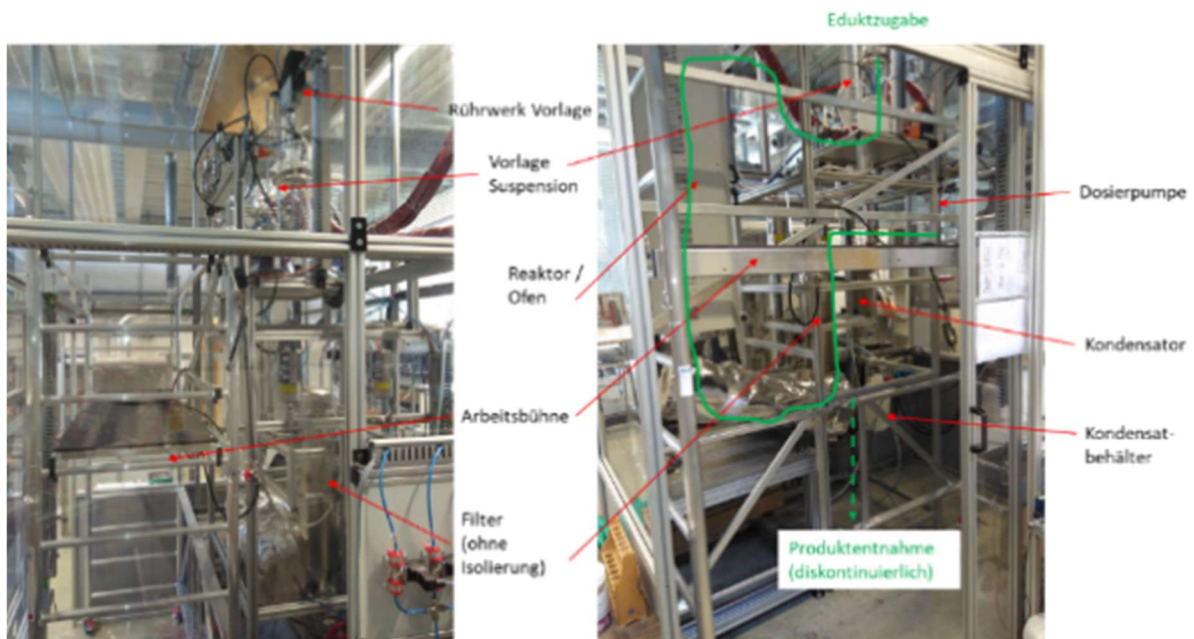


Abbildung 49: Ansichten der rGo Anlage mit den wichtigsten Prozesseinheiten. Weg der Suspension bis zum Produkt ist in Grün dargestellt.

Die Abbildung 50 zeigt die Bedienoberfläche der von InVerTec in LabView programmierte Messerfassung. Diese speichert sämtliche gemessenen Druck-, Temperatur und Durchflüsse der Anlage.

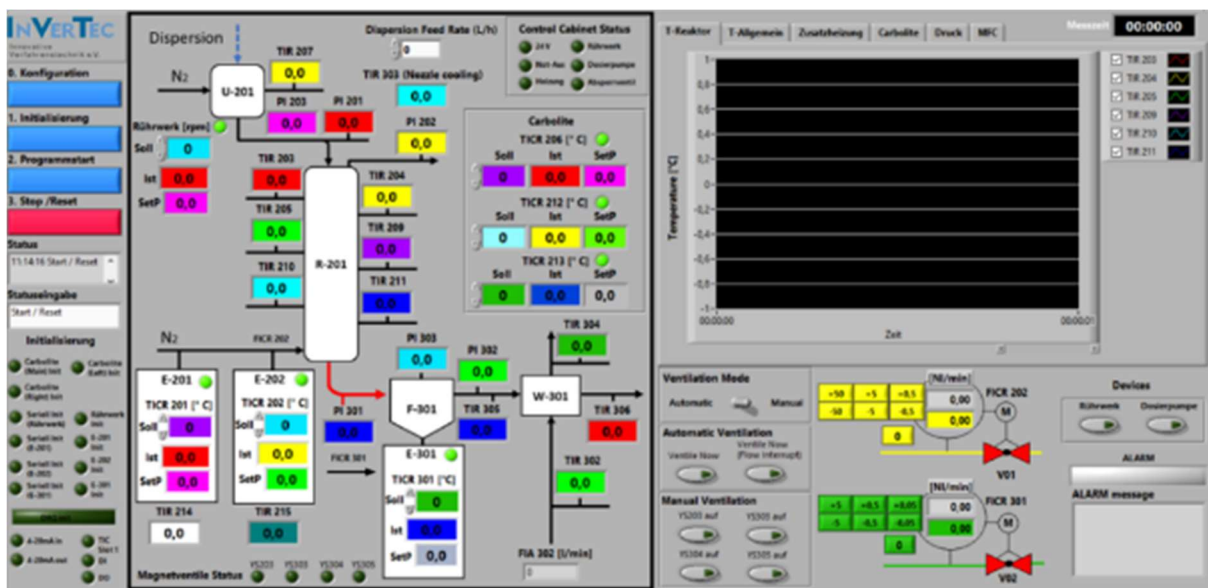


Abbildung 50: HMI Frontpanel der Messerfassung mit grafischer Darstellung der Anlage.

Anschließend an den „Loop check“, welcher die Funktion der einzelnen Anlagenkomponenten sicherstellt, erfolgt die Inbetriebnahme in drei Schritten:

1. Sicherstellung der Dichtigkeit.
2. Überprüfung der Temperaturverteilung incl. Heißtest mit Wasser ohne Partikel.
3. Test der Anlage unter Produktionsbedingungen.

Die Dichtigkeit wiederum wird ebenfalls in drei Schritten getestet:

- 1.1. Schnüffelttest
- 1.2. Drucktest
- 1.3. Sauerstoffmessung

Für den Schnüffelttest wird die Anlage mit Formiergas (2,5 vol% H₂ in N₂) gespült und alle Verbindungen mit einer Schnüffelsonde (RKI, SP-220SC mit integrierter Pumpe) für H₂ geprüft. An Flanschen mit großem Durchmesser an Reaktor und Filter musste nachgebessert werden.

Anschließend wurde ein weiterer Test zur Druckhaltung an der Anlage durchgeführt. Zielwert war ein geringerer Druckverlust als 5 mbar über 10 min bei einem Innendruck von über 30 mbar. Der Betriebsdruck im Reaktor während der Produktion soll bei 30 mbar liegen. Dieses Kriterium wurde nach Abbildung 51 eingehalten.

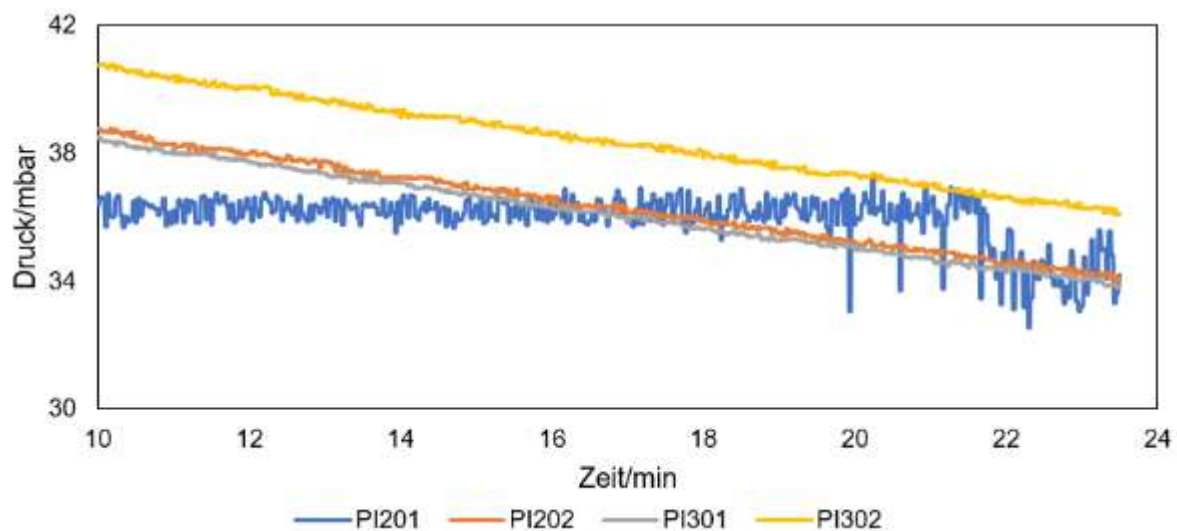


Abbildung 51: Druckverlust an der Anlage auf einem Druckniveau von mindestens 30 mbar. PI201: Vordruck in der Eduktdüse; PI202: Druck am Sicherheitsventil Reaktor; PI301: Vordruck Filter; PI302: Vordruck Kondensator

Schließlich wurde entsprechend 1.3 die Sauerstoffkonzentration im Anlagenabgas (hinter Kondensator) gemessen. Zur Berücksichtigung des Einflusses der Wärmedehnung wurde die Messung heiß, aber ohne Partikel oder Wasser durchgeführt. Als Spülgas wurde Stickstoff 5.0 verwendet. Da vor der Messstelle hinter dem Kondensator Produkt- und Kondensatbehälter angeschlossen sind, wurde als Zielwert die Unterschreitung von 10 ppm O₂ festgelegt. Bei 10 ppm O₂ im Reaktor würde dies einen Verlust von 22 µg/min bei einem Durchsatz von 350 mg/min an Graphit bedeuten. Somit wird mit dieser „Worst-Case“ Annahme ein Verlust von 0,01 % abgesichert. Die Inertisierungskurve ist in Abbildung 52 dargestellt. Eine Inertisierung von weniger als 10 ppm Restsauerstoff wird bei Spülraten von 14 NI/min erreicht, was bei einem Betriebszustand von > 30 NI/min ausreichend ist.

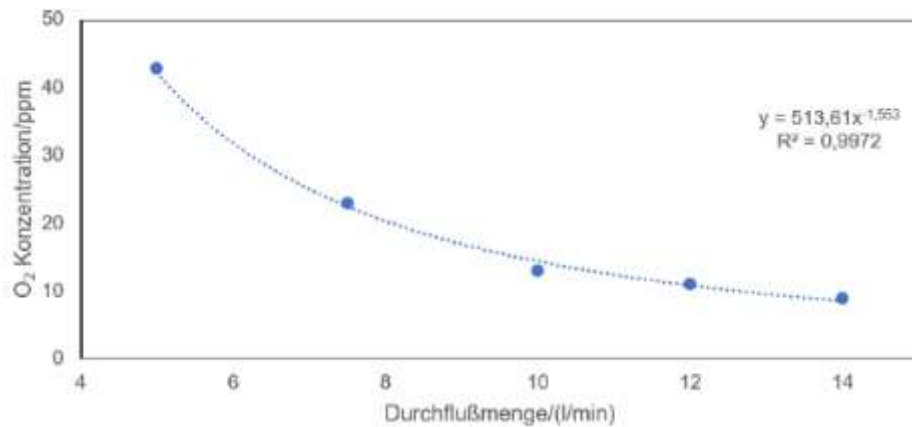


Abbildung 52: Sauerstoffkonzentration in Abhängigkeit von der Stickstoff-Spülrate.

2.1.4 OPTIMIERUNG DER ANLAGE

In einer ersten Kampagne wurden 8,8 kg Dispersion in 3 Produktionszyklen in der Anlage behandelt. Während eines Zyklus kann mehrfach Suspension in die Vorlage nachgefüllt werden (Charge). Zum Abfahren der Anlage werden Düsen und Filter mit VE-Wasser von Partikeln freigespült. Ein Beispiel für den Versuchsablauf ist in Abbildung 53 gegeben. Die Zieltemperatur von 650°C wurde an TIR210 erreicht, im unteren Drittel des Reaktors.

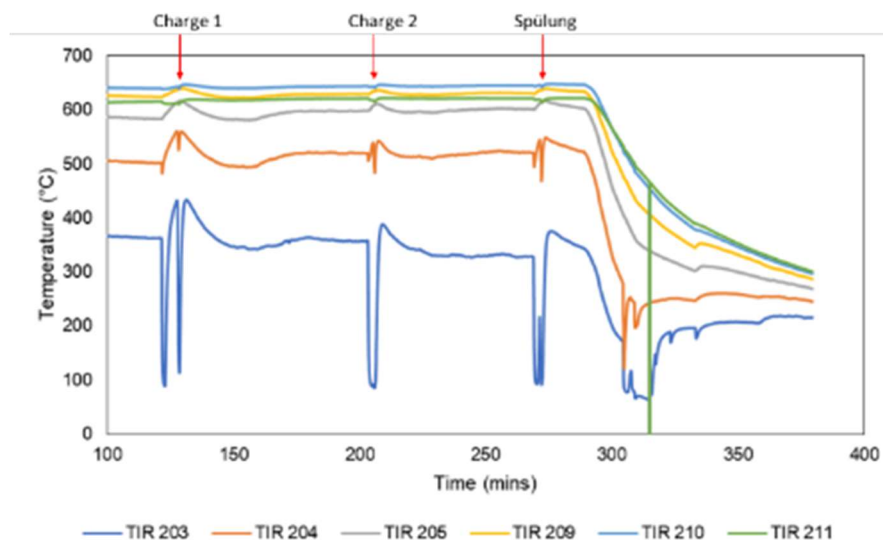


Abbildung 53: Zeitlicher Temperaturverlauf eines Produktionszyklus mit 2 Chargenzugaben und einem Spülvorgang. TIR203 ist am Reaktorkopf angebracht und TIR211 am Reaktorauslass.

Am Produktaustrag am Filter nach den Zyklen konnte nur ca. 2 gew% der angegebenen Feststoffmenge entnommen werden. Daher wurden endoskopische Untersuchungen auf Ablagerungen an Reaktor und Filter durchgeführt, welche ein diffuses Bild an Ablagerungen zeigten. Vornehmlich wurden Ablagerungen in Reaktor und der Rohrleitung zwischen Reaktor und Filter festgestellt, so dass Die Anlage geöffnet und die Oberflächen gereinigt wurden. Ein Eindruck der Ablagerungen vermittelt Abbildung 54. Die Ablagerungen bestanden aus mehr oder weniger festen Schichten auf den elektropolierten Stahloberflächen.



Abbildung 54: Ablagerungen in der Anlage. Links: Rohrleitung vom Reaktor zum Krümmer. Rechts: Reaktorkopf.

Aus dem Reinigungsvorgang ergab sich eine Feststoff-Mengenverteilung nach Abbildung 55. Die größte Menge an Partikeln wurde an den Wänden des Reaktors im oberen Bereich abgeschieden. Gegenmaßnahmen wie Oberflächenbehandlungen durch Elektropolieren und tangentiale Sperrgasströme haben nicht den gewünschten Effekt gebracht. Anscheinend sind Suspensionstropfen von der Zentraldüse auf die Reaktorwand durch den Sperrgasstrom durchgeschlagen.

Zusätzlich bildeten die Composite zu große Agglomerate, sodass mit dem Material keine Zellen hergestellt werden konnten.

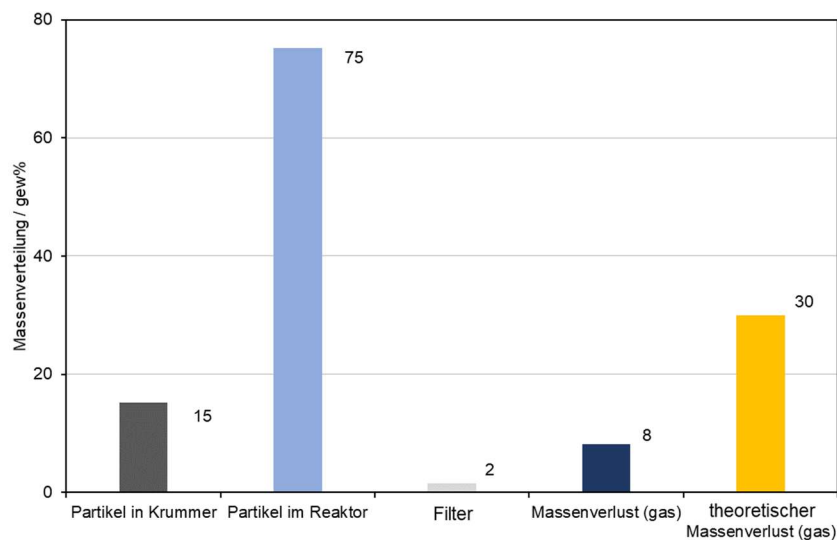


Abbildung 55: Verteilung der Feststoffpartikel in der Anlage nach drei Produktionszyklen. Massen in Krümmer, Reaktor und Filter wurden gravimetrisch bestimmt. Der Massenverlust Gas wurde berechnet. Der Balken zum theoretischen Massenverlust gibt Referenzwerte aus der Literatur für mögliche Gasverluste durch Koppelprodukte wieder [21].

Der in Abbildung 55 angegebene Massenverlust als Gas wurde aus der Differenz der zugeführten Feststoffmasse und der Auswaage von Krümmer, Reaktor und Filter berechnet. Dieser Wert gibt zum überwiegenden Teil die Masse der gasförmigen Nebenprodukte aus der Reduktionsreaktion des GO zum rGO wieder. Der zum Vergleich mögliche theoretische Massenverlust ist in Orange dargestellt. Demnach könnte die Reduktionsreaktion des hergestellten Materials unvollständig sein, was auf einen unzureichenden Wärmeeintrag durch eine ggf. unzureichende Zerstäubung zurückzuführen ist.

Die ersten Experimente an der skalierten Anlage haben somit gezeigt, dass das Zusammenwirken zwischen der Einphasen-Düse und Tangentialströmung zur Verhinderung von Ablagerungen wesentlich schlechter funktioniert als in der Laboranlage.

Um eine mögliche Verbesserung über Prozessparameter zu prüfen, wurden Simulationen der Strömungsverhältnisse im Reaktorkopf mit COMSOL Multiphysics® durchgeführt. Neben der in

Abbildung 56 zeigten Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit in den Tangentialdüsen wurde die Einschubtiefe der Düse, die Position der Tangentialdüsen sowie die geometrische Form des Reaktorkopfes untersucht.

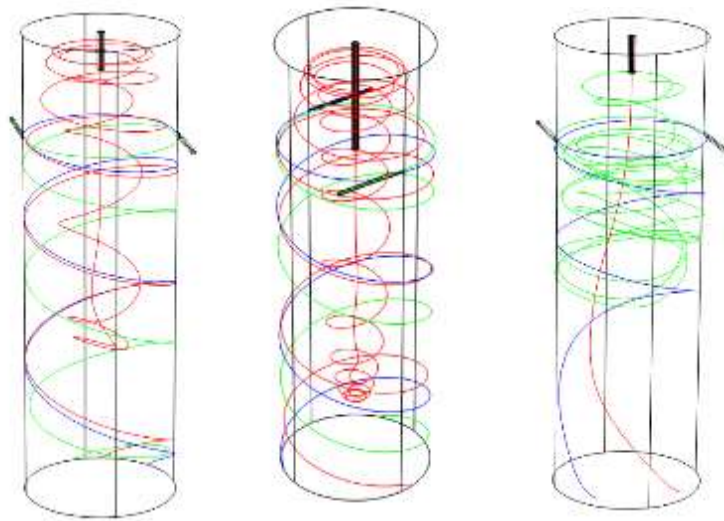


Abbildung 56: Simulation der Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit der Tangentialströmung (blau und grün) an der Wand von links nach rechts (90 m/s; 60 m/s; 30 m/s). Rot kennzeichnet die Strömung durch die Zentraldüse.

Eine stabile Kernströmung konnte der Simulation nach nur erreicht werden, wenn die Strömungsgeschwindigkeit auf 30 m/s im Austritt der Tangentialdüsen abgesenkt wurde. Diese Gasmenge ist allerdings wiederum nicht ausreichend, um die Partikelförderung im Krümmer aufrecht zu erhalten. Eine experimentelle Überprüfung mit geringen Strömungsgeschwindigkeiten wies zudem keine signifikante Verbesserung im Reaktorkopf auf.

Aus diesem Grund wurde von dem Hohlkegel-Düsenkonzept und 60° Sprühwinkel auf eine 2-Phasen-Düse mit 20° Sprühwinkel gewechselt. Ein Bild der neuen, für den Anwendungsfall optimierte Düse, ist in Abbildung 57 gezeigt.



Abbildung 57: 2-Phasen-Düse mit Wasser in einem Sprühversuch vor der Installation im rGO Reaktor

Des Weiteren wurde der Krümmer und die Strömungsführung zum Filter neu dimensioniert.

Durch die Maßnahmen, auf das neue Düsensystem und die neue Partikelführung zu wechseln, konnten die Ablagerungen im Reaktor zu 3/4 reduziert werden. Ebenso konnten die Partikelgrößen so weit reduziert werden, dass aus den Kompositen beim Projektpartner Zellen hergestellt werden konnten.

2.1.5 HALBTECHNISCHE HERSTELLUNG DER COMPOSITE

Aus den Experimenten an der Laboranlage, als Edukt wurde teilreduziertes und unreduziertes Graphitoxid verwendet, konnten Halbzellen gefertigt werden. Bei einer Zieltemperatur von mindestens 600°C wurden bei Verweilzeiten von ca. 2,2 s unter Stickstoff die 1 %ige Feststoffsuspension über eine Einphasen-Hohlkegeldüse in den Reaktor eingedüst. Die Produkte enthielten mehr als 15 gew% O.

Hohe Ausbeuten an sphärischen Partikeln wurden nur mit dem nichtreduzierten GO erzielt. Dieses Material hat den Nachteil des hohen initialen Sauerstoffgehaltes, welcher nicht komplett abgebaut werden kann.

Aufgrund dieser Vorversuche und den Ergebnissen aus TGA-Analysen zum Zersetzungsverhalten des Graphitoxids wurde beschlossen, die Zieltemperatur im Bereich um 640°C und die Verweilzeit bei ca. 2,2 s für eine möglichst quantitative Reduktionsreaktion zu wählen.

Für eine weiteren Reduktion des Graphitoxides wurde eine der Reaktivsprühtrocknung nachgeschalteten Argon-Plasmabehandlung bei der GK Kropfmühl untersucht.

Als wichtigste Parameterstudie wurde die Variation des Si-Gehaltes im Produkt erachtet. Es wurden die Zielgrößen 10, 20 und 30 gew% Si im Produkt als Vorgabe mit den Projektpartnern beschlossen.

Es wurden verschiedene Materialqualitäten in fünf Produktionskampagnen, welche wiederum aus mehreren Anlagenfahrten bestehen, hergestellt. Für die Anfertigung der Anoden /Batterien an der TH Landshut werden 80 g des Materials benötigt. Soll eine Argon-Plasmabehandlung durchgeführt werden, werden weitere 10 g, also eine Chargengröße von 90 g benötigt.

Die Übersicht über die hergestellten Materialien mit den verwendeten Prozessparametern ist in Tabelle 9 gegeben. Um einen reduzierenden Effekt von Wasserstoff auf das Komposit zu untersuchen wurde in für das Material -v1.4 Formiergas mit 2 % Wasserstoff verwendet. Die Materialien wurden an die entsprechenden Projektpartner zur Weiterverwendung übergeben.

Chargennr.	Produktnr. IVT	Bereitstellung	Graphene-Material	Si-Material	Si Anteil	Atmosphäre	T Reaktor
				d50 / nm	gew%		°C
CO01-CO04-07	rGO/5-Si/0.1-80/20-v1	Sep 21	EXGO U98 300	100	20	N ₂ / H ₂ O	640
CO01-CO08&09	rGO/5-Si/0.1-80/20-v1	Okt. 21	EXGO U98 300	100	20	N ₂ / H ₂ O	640
CO01-CO13&14	rGO/5-Si/0.1-80/20-v1.2	Nov. 21	EXGO U98 300	100	20	N ₂ / H ₂ O	640
CO01-CO15	rGO/5-Si/0.1-90/10-v1.2	Jan. 22	EXGO U98 300	100	10	N ₂ / H ₂ O	640
CO01-CO16-18	rGO/5-Si/0.1-70/30-v1.2	Dez. 21	EXGO U98 300	100	30	N ₂ / H ₂ O	640
CO01-CO-19-22	rGO/5-Si/0.1-80/20-v1.3	Jan. 22	EXGO U98 300	100	20	N ₂ / H ₂ O	640
CO01-CO-23-25	rGO/5-Si/0.1-80/20-v1.4	Jan. 22	EXGO U98 300	100	20	N ₂ / H ₂ / H ₂ O	700

Tabelle 9: Übersicht über die in der Technikumsanlage produzierten nSi/rGO Komposite

2.1.6 BEWERTUNG DER HERGESTELLTEN MATERIALIEN

2.1.6.1 EDX ANALYSE DER PRODUKTE

Die Wirkung der Reduktionsreaktion des Graphitoxids zum Graphene ist exemplarisch in Abbildung 58 gegenübergestellt. Die Reduktion des Materials erfolgt wie bei dem im Labor hergestellten Material auf

unter 20 gew%. Mit der Einstoffdüse und der damit verbundenen ungünstigen Strömungsführung im Reaktor konnten die minimalen Sauerstoffkonzentrationen von 14 gew% nicht erreicht werden.

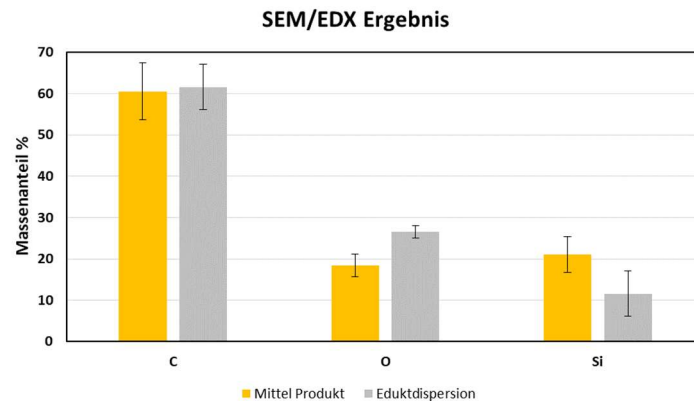


Abbildung 58: gemittelte Analyse der C, O und Si Verteilung in der Dispersion und dem Produkt aus Versuchschargen CO01-CO06 (Einstoffdüse).

2.1.6.2 TGA-ANALYSE

Der Fortschritt der Reduktionsreaktion wird mit der TGA-Analyse überprüft. Abbildung 59 zeigt eine vergleichende TGA unter Stickstoff aus den Edukten und Produkten der Charge CO01-CO06. Das reine Graphitoxid weist einen ersten Massenverlust bis 200°C auf. Anschließend kommt es zu einer weiteren Reaktion mit deutlichem Gewichtsverlust bis ca. 280°C. Ab 500°C ist wieder ein beschleunigter Massenverlust zu beobachten. Die getrocknete Dispersion aus 20 gew% Si zeigt nur einen signifikanten Gewichtsverlust von ca. 150–200°C. Es ist daher davon auszugehen, dass Umwandlungsreaktionen im Temperaturbereich bis 600°C weitgehend abgeschlossen sind. Die beiden Proben des Produktes vom Anfang und Ende des Produktionszyklus sind bis 600°C stabil. Erst anschließend erfolgt eine leichte, stetige Gewichtsabnahme bis 1000°C. Eine Erhöhung der Reaktortemperatur scheint demnach keinen großen Einfluss auf eine weiterführende Reduktion zu haben. Die aus der EDX abgeleitete höhere Sauerstoffkonzentration scheint somit irreversibel zu sein.

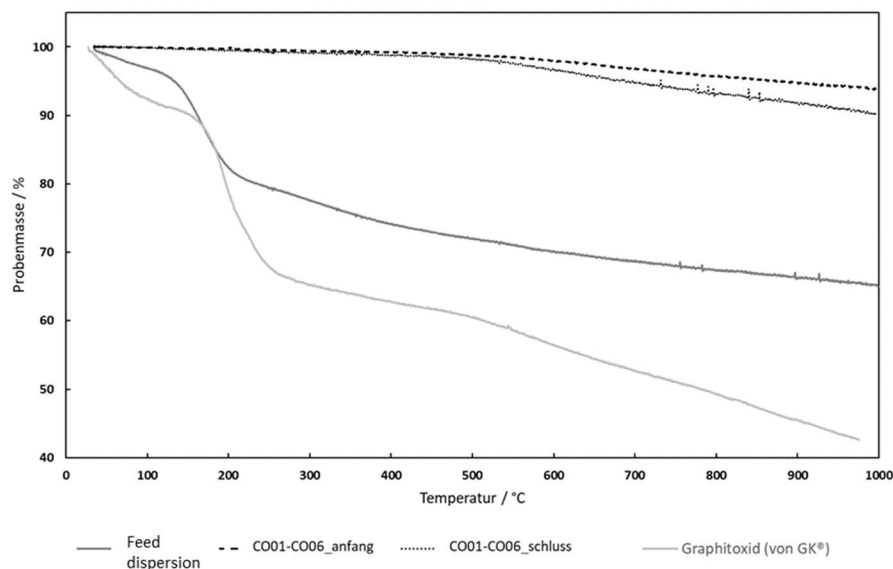


Abbildung 59: TGA-Analyse des reinen Graphitoxids, der (getrockneten) Eduktdispersion und des Produktes aus Charge CO01-CO06 von Anfang und Ende des Produktionszyklus

2.1.6.3 PARTIKELGRÖßENVERTEILUNG

Anhand der Partikelgrößenverteilung in Abbildung 60 ist zu erkennen, dass die bimodale Verteilung in der Dispersion aus Nano-Si ($\sim 0,5 \mu\text{m}$) und Graphitoxid ($\sim 6 \mu\text{m}$) durch die Reaktivsprühtrocknung umgewandelt wird in ein Material mit einem globalen Maximum bei ca. $8 \mu\text{m}$. Die Partikelgröße erhöht sich somit nur moderat.

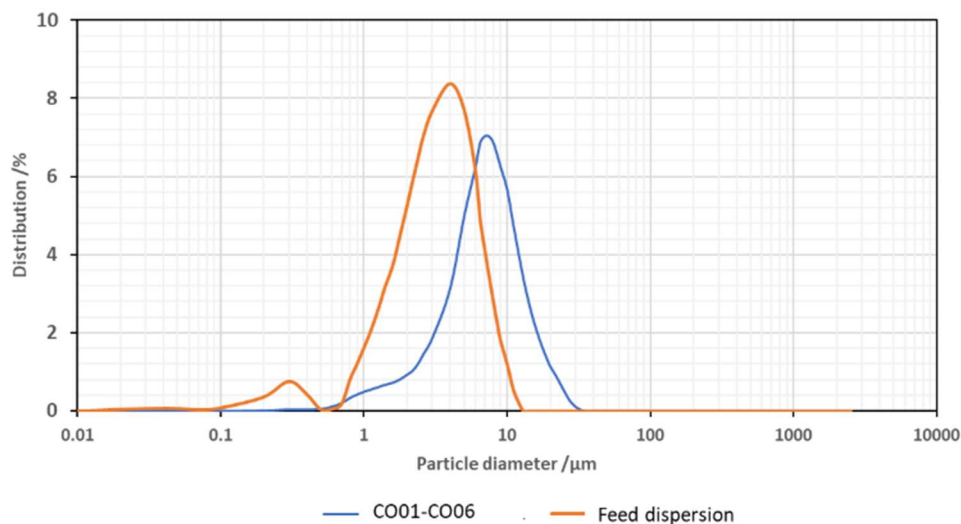


Abbildung 60: Partikelgrößenverteilung der Eduktdispersion und des Produktes

2.1.6.4 ELEKTROCHEMISCHE UNTERSUCHUNG

Für eine Vergleichbarkeit der elektrochemischen Ergebnisse wurden wie mit dem Material aus der Laboranlage Halbzellentests am Lehrstuhl für Werkstoffverfahrenstechnik an der Universität Bayreuth durchgeführt.

Es wurden zunächst Tests über die passende Elektrolytkombination an dem Material -v1.2 durchgeführt. Getestet wurden die Kombinationen Ethylencarbonat & Dimethylcarbonat sowie Fluorethylencarbonat & Diethylcarbonat mit LiPF_6 . Das Ergebnis in Abbildung 61 weist eindeutig die Kombination FEC/DEC als vorteilhaft aus.

Anschließend wurde mit diesem Elektrolyten die spezifische Kapazität des Kompositmaterials -v1.2 in der Halbzelle mit einem Aktivierungszyklus vermessen:

Erste Lithierung: bis $0,01\text{V}$ bei konstantem Strom, anschließend konstante Spannung von $0,01\text{ V}$ für 24 h

Die Kapazität startet bei ca. 650 mAh g^{-1} und fällt in den ersten 10 Zyklen auf ca. 480 mAh g^{-1} ab. Anschließend kommt es zu einem linearen Verlust der Kapazität bis auf 350 mAh g^{-1} nach 100 Zyklen.

Damit schließt das in der Technikumsanlage hergestellte Anodenmaterial vergleichbar zu den in der Laboranlage hergestellten Materialien ab.

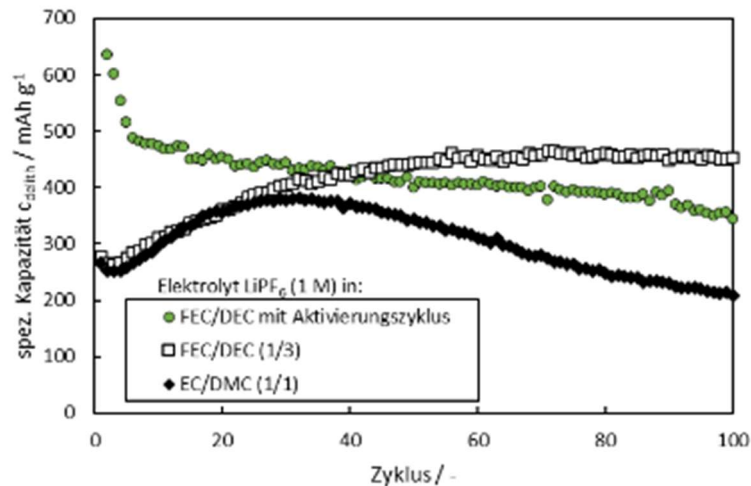


Abbildung 61: Halbzellentest mit dem Material 80% Graphit und 20% Silizium (v1.2) unter Stickstoffatmosphäre bei 640°C (organik im Elektrolyten: DMC: dimethyl carbonate; EC: ethylene carbonate; FEC: fluoroethylene carbonate; DEC: Diethyl carbonate)

Anders fällt die Untersuchung des bei 700°C und mit 2% H₂ produzierten Materials (-v1.4) aus. Das Ergebnis in Abbildung 62 zeigt unter der Verwendung des gleichen Elektrolyten schon in der Anfangskapazität wesentlich niedrigere Werte. Die Kurve verläuft zwar parallel zum Material -v1.2, weist aber nach 100 Zyklen nur noch Kapazitäten von ca. 150 mAh g⁻¹ auf. Der gewünschte Effekt, mit Wasserstoff und bei höheren Temperaturen eine bessere Reduktion und somit einen geringeren Sauerstoffgehalt im Komposit zu erzielen konnte nicht erreicht werden. Um Gründe für das Verhalten zu finden, wurden FTIR-Spektren der Materialien aufgenommen.

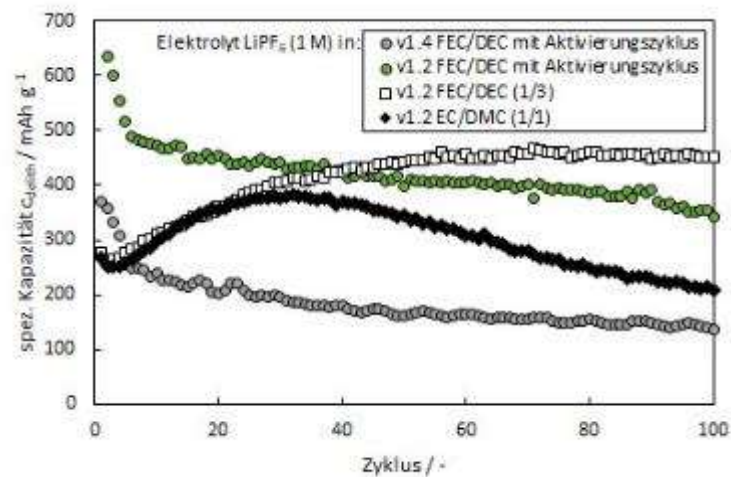


Abbildung 62: Halbzellentest mit dem Material v1.4 im Vergleich zum Material v1.2

Die FTIR-Spektren der Materialien in Abbildung 63 weisen auf eine stärkere Oxidation des Siliziums hin, als bei den anderen Materialien. Interessant in dem Kontext ist, dass Future Carbon von einer wesentlich stärkeren Gasentwicklung bei der Herstellung der Dispersion als bei vorherigen Chargen berichtete, was auf eine chemische Reaktion hinweist.

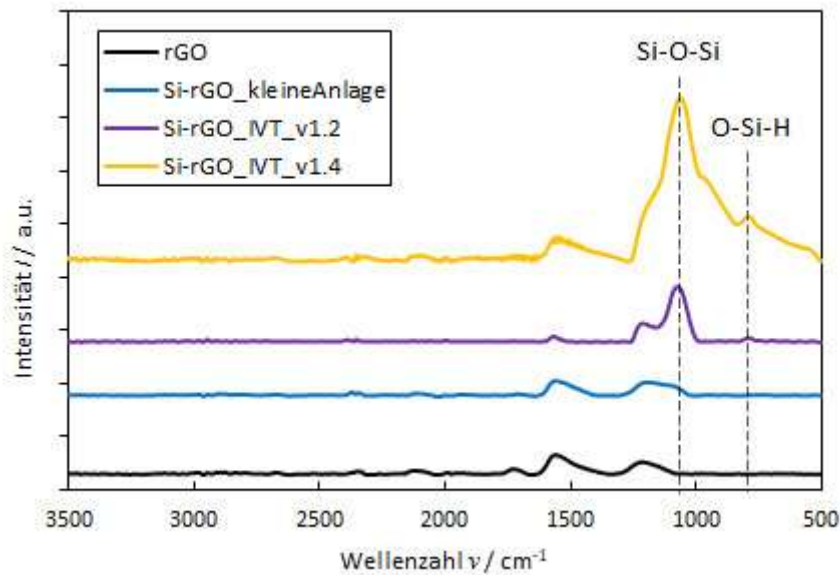


Abbildung 63: FTIR-Spektren im Vergleich der Materialien aus den Produktionskampagnen und der Laboranlage

2.2 WICHTIGE POSITIONEN DES ZAHLENMÄßIGEN NACHWEISES

Unter diesem Punkt werden nur die Kosten, die aus der Durchführung des Projektes entstanden sind, aufgeführt, welche über das Projekt abgerechnet wurden.

Die Kostenstruktur gibt Tabelle 10 wieder. Als größter Posten wurde InVerTec Personalkosten zur Verfügung gestellt, gefolgt von den Sachkosten zum Aufbau der beiden Anlagen. Damit verbunden sind auch die Vergabe von Aufträgen, die vornehmlich Analysekosten für die Materialcharakterisierung und Dienstleistungen zum Engineering der Anlagen umfassten.

Das Reisekostenbudget wurde aufgrund der Corona-Beschränkungen nicht ausgenutzt.

Insgesamt wurde das Gesamtbudget um 64,15 € unterschritten.

Tabelle 10: Kostenstruktur des Teilprojektes der InVerTec im Coatemo II-Projekt

	Entstandene Ausgaben insgesamt	Gesamtfinanzierungsplan
Personalkosten	138.350,63 €	137.700,00 €
Personalkosten	31.919,97 €	31.762,00 €
Gegenstände bis 410	4.154,45 €	5.900,00 €
Vergabe von Aufträgen	35.184,18 €	30.000,00 €
Verbrauchsmaterial	33.562,28 €	35.000,00 €
Dienstreisen	550,73 €	2.000,00 €
Gegenstände über 410	60.065,61 €	61.490,00 €
Summe:	303.787,85 €	303.852,00 €

2.3 NOTWENDIGKEIT UND ANGEMESSENHEIT DER ARBEITEN

Da die Probleme bzw. Herausforderungen der Energiewende noch nicht gelöst sind, ist es nach wie vor notwendig, jegliche Form von Energiespeichern weiterzuentwickeln. Auch der Ansatz, dabei „günstige“ Rohstoffe einzusetzen, um die Attraktivität neuer Batteriekonzepte zu erhöhen ist richtig.

Es wurden mit dem Projekt Strukturen geschaffen, die mit leistungsfähiger Ausrüstung an Herstellungsverfahren und Reaktoren, einer auf die Untersuchung der Materialien und Zellen benötigten Analytik und der Prozesskette von der Herstellung des Feedstocks für die Anodenwerkstoffe bis zur fertigen Zelle ausgestattet sind.

Diese Struktur und das erforschte Wissen steht für weitere Entwicklungsarbeit im Bereich der Batterieforschung zur Verfügung.

2.4 NUTZEN UND VERWERTBARKEIT DER ERGEBNISSE

Der Teil des Projektes mit InVerTec Beteiligung hat einige Erkenntnisse über die Herstellung von Anodenmaterialien für die Lithium-Ionen-Batterie ergeben. Die folgende Auflistung enthält die wichtigsten Ergebnisse.

1. Der Einfluss der Qualität des Nano-Siliziums, insbesondere der Sauerstoffgehalt, auf die Leistungsfähigkeit von Silizium-Kohlenstoffverbundwerkstoffen ist nun besser beschrieben. Die Dispergierung nimmt auch chemischen Einfluss auf das Material, auch wenn die Gründe für die teilweise beobachtete Reaktion des Siliziums mit Wasser während der Dispergierung nicht im Rahmen des Projektes geklärt werden konnte.
2. Das Verfahren ermöglicht die Herstellung von nSi/rGO Komposite im technischen Maßstab. Materialeigenschaften wie z.B. Partikelgröße und Form oder Si-Gehalt können in weiten Bereichen eingestellt werden.
3. Die Reaktivsprühtrocknung ermöglicht eine Reduktion des GO bis in den Bereich des aus der TGA abgeleiteten Wertes. Es ist allerdings noch zu klären, ob der verbliebene Restsauerstoffanteil von ca. 15 gew% maßgeblich negativen Einfluss auf die Qualität als Anodenwerkstoff nimmt.
4. Die hergestellten Materialien haben höhere Kapazitäten als das Graphit-Basismaterial, was durch Halbzellentests nachgewiesen werden konnte.
5. Die angestrebte Leistungssteigerung der Anodenmaterialien kann über das untersuchte Konzept nicht erreicht werden.

Darüber hinaus wurde eine Forschungsanlage erstellt, in der nach dem Reaktivsprühtrocknungsverfahren auch andere Herstellungskonzepte für Kohlenstoffbasierte Anodenwerkstoffe untersucht werden können. Für die Evaluierung der Materialien und des Verfahrens steht nun ein Standard der Analytik zur Verfügung.

2.5 FORTSCHRITTE AUF DEM GEBIET

Fortschritte auf dem Bereich der Reaktivsprühtrocknung von nSi/rGO Materialien als Anodenwerkstoffe für die Lithium-Ionen-Batterie sind nicht bekannt.

2.6 VERÖFFENTLICHUNGEN

Aus dem Projekt geht eine direkte Veröffentlichung hervor:

S. Müllner: "Reactive Spray Drying as a One-Step Synthesis Approach towards Si/rGO Anode Materials for Lithium-Ion Batteries"; J. Electrochem. Soc. 168 120545; 2021

2.7 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H.-C. Tao, L.-Z. Fan, Y. Mei und X. Qu, „Self-supporting Si/Reduced Graphene Oxide nanocomposite films as anode for lithium ion batteries,“ *Electrochemistry Communications*, Nr. 13, pp. 1332-1335, 2011.
- [2] K. Omerbegovic, Modellierung und Simulation der Synthese von Silizium-Nanopartikeln in einem wandbeheizten Rohrreaktor (Dissertation), Universität Duisburg-Essen, 2010.
- [3] J. Luo, X. Zhao, J. Wu, H. D. Jang, H. Kung und J. Huang, „Crumpled Graphene-Encapsulated Si Nanoparticles for Lithium Ion Battery Anodes,“ *The Journal of Physical Chemistry Letters*, Nr. 3, pp. 1824-1829, 2012.
- [4] J. Lee und J. H. Moon, „Spherical graphene and Si nanoparticle composite particles for high-performance lithium batteries,“ *Korean J. Chem. Eng.*, pp. 1-5, 2017.
- [5] B. Giesen, H. Wiggers, A. Kowalik und P. Roth, „Formation of Si-nanoparticles in a microwave reactor: Comparison between experiments and modelling,“ *Journal of Nanoparticle Research*, Nr. 7, pp. 29-41, 2005.
- [6] I. Dogan, R. Westermann und M. van den Sanden, „Improved size distribution control of silicon nanocrystals in a spatially confined remote plasma,“ *Plasma Sources Science and Technology*, Nr. 24, pp. 1-11, 2015.
- [7] C. Botas, D. Carriazo, W. Zhang, T. Rojo und G. Singh, „Silicon-Reduced Graphene Oxide Self-Standing Composites Suitable as Binder-Free Anodes for Lithium-Ion Batteries,“ *Applied Materials & Interfaces*, Nr. 8, pp. 28800-28808, 2016.
- [8] DIVA Sprühtechnik GmbH, Zweistoffdüse KL1 (Datenblatt), Hamburg, 2018.
- [9] Liquide, Air, 12 09 2016. [Online]. Available: <https://gasekatalog.airliquide.de/documents/sb1586857330198.pdf>. [Zugriff am 03 10 2022].
- [10] J. K. Park, Principles and Applications of Lithium Secondary Batteries, Wiley-VCH Verlag, 2012.
- [11] K. Mees, Kohlenstoff-Silizium-Kompositwerkstoffe als Anodenmaterialien für die Lithiumionenbatterie, Bayreuth: Dissertation Universität Bayreuth, 2016.
- [12] A. N. Dey, „Electrochemical Alloying of Lithium in Organic Electrolytes,“ *J. Electrochem. Soc.*, p. 1763, 1971.
- [13] W. Liu, „Enhanced Cycle Life of Si Anode for Li-Ion Batteries by Using Modified Elastomeric Binder,“ *Electrochemical and Solid-State Letters*, Nr. 8 (2), p. A100, 2005.
- [14] R. A. Sharma, „Thermodynamic Properties of the Lithium-Silicon System,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 123, Nr. 12, p. 1763, 1976.

- [15] C. M. L. M. C. M. v. d. S. D. C. S. W. M. M. Kessels, „Formation of cationic silicon clusters in a remote silane plasma and their contribution to hydrogenated amorphous silicon film growth,“ *Journal of Applied Physics*, Bd. 896, p. 4029, 1999.
- [16] N. e. a. Liu, „A pomegranate-inspired nanoscale design for large-volume-change lithium battery anodes,“ *Nature Nanotechnology*, Bd. 9, p. 187, 2014.
- [17] C. e. a. Griggs, „Graphene and graphene oxide membranes for water treatment,“ *McGraw Hill Encyclopedia of Science & Technology*, Bd. 11, 2016.
- [18] K. B. / I. Loges, „KIT Institut für Thermische Verfahrenstechnik,“ Karlsruher Institut für Technologie, 30.11.2020. [Online]. Available: https://www.tvt.kit.edu/21_984.php. [Zugriff am 28.10.2022].
- [19] L. f. Werkstoffverfahrenstechnik, *Aufbau der Halbzelle zum Test von Anodenmaterialien*, Bayreuth: Lehrstuhl für Werkstoffverfahrenstechnik, 2019.
- [20] T. Held, Elektrochemische Charakterisierung von Si/rGO-Anodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien, Bayreuth: Masterarbeit, Universität Bayreuth, 2020.
- [21] Schniepp, *The Journal of Physical Chemistry Letters B*, Bd. 110, 2006.

2.8 ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 1: Schema einer Graphit-basierten Li-Ionen Batterie [1].	5
Abbildung 2: Aus der Literatur bekannte Verfahrensvarianten zur Si/GO-Komposit-Herstellung: a) Membranverfahren [6], b) Gefriertrocknung [7], c) Sprühtrocknung [8] und d) Ultraschall-Vereinzelung [9].	6
Abbildung 3: Umwandlung der GO Modifikation in das Gitter eines rGO Geleges [10].	7
Abbildung 4: Literatur-bekannte Reaktorformen zur Silizium-Nanopartikel-Synthese: a) Lichtbogen-Plasma-Reaktor [6], b) Mikrowellen-Plasma-Reaktor [5] und c) wandbeheizter Rohrreaktor [4] (engl. free space reactor).	7
Abbildung 5: Verschiedene Phasen in der Silizium-Nanopartikel-Synthese aus Monosilan nach	8
Abbildung 6: Prozesskette zur Herstellung Graphene/Si basierter Batteriewerkstoffe mit den Bearbeitern des Arbeitspaketes; Graphit Kropfmühl GmbH (GK), FutureCarbon GmbH (FC), Dyneon GmbH (DY), InVerTec-e.V. (IVT), Hochschule für Angewandte Wissenschaften Landshut (HAWL), VARTA Microbattery GmbH (VARTA)	9
Abbildung 7: Übersicht der verschiedenen Prozessvarianten mit Hervorhebung des realisierten Konzepts zur Herstellung des nSi/rGO Zwischenproduktes, welches anschließend noch weiteren Behandlungen (Plasmaaktivierung) unterzogen werden k.	10
Abbildung 8: Silanversorgung im InVerTec-Technikum.	11
Abbildung 9: Wandbeheizter Rohrreaktor inkl. Trockenabscheidung (Zyklon) zur Nano-Silizium-Erzeugung.	12
Abbildung 10: Fließbild der Si-Anlage mit Trockenabscheidung.	13
Abbildung 11: Links: Typisches Temperaturprofil während des Versuchs; Rechts: Zugehörige N ₂ - bzw. SiH ₄ -Durchflüsse. Silan wird erst nach dem Erreichen des stationären Zustands (50 min) zugegeben.	14
Abbildung 12: Exmpl. Berechnung der effekt. Reaktorlänge aus dem T-Profil	14
Abbildung 13: Modellierung der SiH ₄ -Konzentration über die Verweilzeit für versch. der Temperaturen.	15
Abbildung 14: Einfluss der Verweilzeit auf die Si-Partikelgröße.	15
Abbildung 15: Einfluss der Temperatur auf die Si-Partikelgröße.	16
Abbildung 16: Einfluss der SiH ₄ -Konzentration auf die Si-Partikelgröße.	16
Abbildung 17: Einfluss der Prozessparameter Verweilzeit, Temperatur und Konzentration auf die Partikelgrößenverteilung.	16
Abbildung 18: Vergleich der synthetisierten (B1-3) mit den kommerziell-erwerblichen (A1-3) Si-Nanopartikeln im Rasterelektronenmikroskop. A1, A2, B1 und B2 in Pulverform; A3 und B3 wurden in H ₂ O dispergiert und 30 s bei 40 W mit Ultraschall behandelt.	17
Abbildung 19: Vergleich der synthetisierten mit den kommerziell erwerblichen Si-Nanopartikeln (Alfa-Aesar) in der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX).	18
Abbildung 20: Berechnete SiO ₂ -Schichtdicke auf den Si-Partikeln für einen theoretischen Partikeldurchmesser von 100 nm (Si- bzw. O-Gehalt aus EDX-Messungen) für die kommerziell-erwerblichen Si-Partikel (A) sowie die selbst synthetisierten Partikel (B).	18
Abbildung 21: Vergleich der synthetisierten mit den kommerziell erwerblichen Si-Nanopartikeln in der Thermogravimetrie (in synthetischer Luft, 20 – 1000 °C, 2 K min ⁻¹).	19

Abbildung 22: Vergleich der XRD-Diffraktogramme (synthetisiert und kommerziell von AlfaAesar).....	19
Abbildung 23: Abgeplatzte Ablagerungen aus dem Reaktor bei 600°C (links) und 700°C (rechts).....	20
Abbildung 24: Links: Temperaturprofil entlang der Längsachse des Reaktors; Rechts: Schema des CVD-Prozesses an der Reaktorwand des Rohrreaktors mit der Diffusion (rote Pfeile) von SiH ₄ aus der Kernströmung an die Wand.....	20
Abbildung 25: Simulation der Sperrgasstromes mit Comsol.....	21
Abbildung 26: Blockfließbild zur Beschreibung der vereinfachten Prozessroute mit Reaktivsprühtrocknung.	22
Abbildung 27: R&I-Schema des Versuchsaufbaus zur Kombination von Sprühtrocknung und Kalzinierung.	22
Abbildung 28: selbstansaugende und außen-mischende Zweistoffdüse aus Edelstahl nach [13]	22
Abbildung 29: Versuchsaufbau zur Reaktivsprühtrocknung der nSi / GO Dispersionen	23
Abbildung 30: Umsatz-Modellierung über die gesamte Reaktorlänge ($\tau = 1,2$ s; N ₂ /H ₂ O = 1). Umsatz bestimmt aus O-Gehalt im EDX.....	24
Abbildung 31: Links: EDX-Ergebnisse der T-Variation ($\tau \approx 1,2$ s; N ₂ /H ₂ O = 1). Rechts: Si-Gehalt in Vorlagebehälter, im Komposit (Zyklon) und im Filtrat der Waschflüssigkeit (T _{max} = 600 °C, $\tau = 1,2$ s, N ₂ /H ₂ O = 1).....	24
Abbildung 32: REM-Aufnahmen von Graphitoxid (von Graphit Kropfmühl) in Pulverform (A und B) bzw. in H ₂ O dispergiert, ultraschallbehandelt (30 s, 40 W) und getrocknet (C und D).....	25
Abbildung 33: REM-Aufnahmen von ML-Graphen (von Graphit Kropfmühl) in Pulverform (A und B) bzw. in H ₂ O dispergiert, ultraschallbehandelt (30 s, 40 W) und getrocknet (C und D).....	25
Abbildung 34: TGA-Ergebnisse in verschiedenen Atmosphären für und Graphitoxid.	26
Abbildung 35: Untersuchung des Graphitoxid bei der Wärmebehandlung mittels FTIR zur Identifizierung der abgespaltenen Endgruppen.	27
Abbildung 36: a) CHNS-Elementaranalyse und b) XRD-Spektrum von rGO und GO [20].	27
Abbildung 37: a) CHNS-Elementaranalyse und b) XRD-Spektrum von rGO, trGO und ctrGO [19].	28
Abbildung 38; a) Verlauf der spez. Kapazität über 100 Vollzyklen; b) Irrev. Kapazität während der Formierung für GO, rGO, trGO und ctrGO [19].	28
Abbildung 39: REM-Aufnahmen der Si/C-Komposite (T _{max} = 600 °C, $\tau = 1,2$ s, N ₂ /H ₂ O = 1). Links: „Aufpoppen“ einzelner Graphen-Layer während der therm. Reduktion (Gasaustritt). Rechts: Verteilung der Si-Partikel auf einer Kohlenstoff-Lage.	29
Abbildung 40: Aufnahmen der Si/rGO-Komposite im Rasterelektronenmikroskop (REM). A = teilred. GO von IVT dispergiert; B = teilred. GO als Dispersion von GK; C = teilred. GO von FC dispergiert; D = nicht-teilred. Graphitoxid als Dispersion von GK.	30
Abbildung 41: Ergebnisse der Si-Gehalt-Variation (Einwaage). Links: Si = 0,16 m-%; Rechts: Si = 0,32 m-%.....	31
Abbildung 42: Aufbau der Halbzelle zum Test des Anodenmaterials [19]	32
Abbildung 43: Zusammensetzung: 85 % Si/rGO (davon: 10 % Si), 10 % CarbonBlack, 5 % SBR/CMC (1:1). Links: Spez. Kapazität einer Si/rGO-Elektrode gegen Li/Li ⁺ über die Zyklenzahl (galvonostat.). Rechts: Elektrische Impedanzspektroskopie vor und nach der Formierung (5 Zyklen).	32
Abbildung 44: Kapazitätsverhalten der Anodenmaterialien in Abhängigkeit von den Ladezyklen im Halbzellentest.	33

Abbildung 45: a) Verlauf der spez. Kapazität über 100 Vollzyklen; Formierung für rGO, Si3rGO, Si5.5rGO und Si11.5rGO.	b) Irrev. Kapazität während der 33
Abbildung 46: R&I Fließbild als Basis für die MSR und E-Technikauslegung und der Massen- und Energiebilanzen.	35
Abbildung 47: Grundlegende Massenbilanz auf Basis des R&I-Schemas.....	36
Abbildung 48: 3D Aufstellungsplan der Reaktivsprühtrocknungsanlage.....	36
Abbildung 49: Ansichten der rGo Anlage mit den wichtigsten Prozesseinheiten. Weg der Suspension bis zum Produkt ist in Grün dargestellt.	37
Abbildung 50: HMI Frontpanel der Messerfassung mit grafischer Darstellung der Anlage.....	37
Abbildung 51: Druckverlust an der Anlage auf einem Druckniveau von mindestens 30 mbar. PI201: Vordruck in der Eduktdüse; PI202: Druck am Sicherheitsventil Reaktor; PI301: Vordruck Filter; PI302: Vordruck Kondensator	38
Abbildung 52: Sauerstoffkonzentration in Abhängigkeit von der Stickstoff-Spülrate.	39
Abbildung 53: Zeitlicher Temperaturverlauf eines Produktionszyklus mit 2 Chargenzugaben und einem Spülvorgang. TIR203 ist am Reaktorkopf angebracht und TIR211 am Reaktorauslass.	39
Abbildung 54: Ablagerungen in der Anlage. Links: Rohrleitung vom Reaktor zum Krümmer. Rechts: Reaktorkopf.	40
Abbildung 55: Verteilung der Feststoffpartikel in der Anlage nach drei Produktionszyklen. Massen in Krümmer, Reaktor und Filter wurden gravimetrisch bestimmt. Der Massenverlust Gas wurde berechnet. Der Balken zum theoretischen Massenverlust gibt Referenzwerte aus der Literatur für mögliche Gasverluste durch Koppelprodukte wieder [21].	40
Abbildung 56: Simulation der Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit der Tangentialströmung (blau und grün) an der Wand von links nach rechts (90 m/s; 60 m/s; 30 m/s). Rot kennzeichnet die Strömung durch die Zentraldüse.	41
Abbildung 57: 2-Phasen-Düse mit Wasser in einem Sprühversuch vor der Installation im rGO Reaktor	41
Abbildung 58: gemittelte Analyse der C, O und Si Verteilung in der Dispersion und dem Produkt aus Versuchschargen CO01-CO06 (Einstoffdüse).	43
Abbildung 59: TGA-Analyse des reinen Graphitoxids, der (getrockneten) Eduktdispersion und des Produktes aus Charge CO01-CO06 von Anfang und Ende des Produktionszyklus	43
Abbildung 60: Partikelgrößenverteilung der Eduktdispersion und des Produktes	44
Abbildung 61: Halbzellentest mit dem Material 80% Graphit und 20% Silizium (v1.2) unter Stickstoffatmosphäre bei 640°C (organik im Elektrolyten: DMC: dimethyl carbonate; EC: ethylene carbonate; FEC: fluoroethylene carbonate; DEC: Diethyl carbonate	45
Abbildung 62: Halbzellentest mit dem Material v1.4 im Vergleich zum Material v1.2	45
Abbildung 63: FTIR-Spektren im Vergleich der Materialien aus den Produktionskampagnen und der Laboranlage.....	46

2.9 TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 1: Zeitplan für die Erzeugung von Si-Nanopartikel	4
Tabelle 2: Zeitplan für die Erzeugung von Si-Graphenen.....	4
Tabelle 3: Zum Einsatz als Anodenwerkstoff relevante Eigenschaften von Kohlenstoff und Silizium [2].	5
Tabelle 4: Kinetische Parameter der Monosilan-Zersetzung zu Silizium für das einstufige [8] und das zweistufige Modell nach [4].	12
Tabelle 5: Kinetische Parameter (1. Ordnung) aus Thermogravimetrie in H ₂ O/N ₂ -Atmosphäre.	23
Tabelle 6: Elementgehalt-Bestimmung (EDX) von Graphitoxid und ML-Graphen (von Graphit Kropfmühl).	26
Tabelle 7: Überblick über untersuchte Graphitoxid-Arten.....	29
Tabelle 8: BET-Oberfläche der synthetisierten Si/rGO-Komposite.....	30
Tabelle 9: Übersicht über die in der Technikumsanlage produzierten nSi/rGO Komposite	42
Tabelle 10: Kostenstruktur des Teilprojektes der InVerTec im Coatemo II-Projekt.....	46