

**Retsch GmbH**  
Retsch-Allee 1-5  
42781 Haan, Deutschland

Telefon 02104/2333-100  
E-Mail [info@retsch.de](mailto:info@retsch.de)

[www.retsch.de](http://www.retsch.de)

## DIE ROLLE VON KUGELMÜHLEN IN DER BATTERIETECHNOLOGIE

Von der Forschung über die Produktion bis hin zur Qualitätskontrolle spielen Laborkugelmühlen eine wesentliche Rolle in der Wertschöpfungskette der Batterieproduktion. In erster Linie werden die verschiedenen Typen von Kugelmühlen in der Forschung und Entwicklung eingesetzt. Sofern sie die erforderliche Menge des zu verarbeitenden Materials aufnehmen können, werden Laborkugelmühlen auch in Pilotanlagen für die Batterieproduktion im kleinen Maßstab eingesetzt. Wenn es um großtechnische Produktionsprozesse geht, sind Rührwerkskugelmühlen, Vibrationskugelmühlen oder kontinuierliche Kugelmühlen mit horizontaler Achse der Standard. Aber auch Laborkugelmühlen sind in diesen Giga-Fabriken und Recyclinganlagen unverzichtbar; sie werden zur Qualitätskontrolle eingesetzt, um Proben für die Analyse vorzubereiten.

In diesem White Paper werden die vier Hauptanwendungsbereiche von RETSCH Laborkugelmühlen in der Batterietechnik anhand von konkreten Anwendungsbeispielen vorgestellt:

- | **Abschnitt 1: Reduzierung der Partikelgröße von Batteriematerialien**
- | **Abschnitt 2: Mischen und Partikelbeschichtung**
- | **Abschnitt 3: Synthese von neuen Batteriematerialien**
- | **Abschnitt 4: Probenvorbereitung für die Analyse**

Der einführende Teil vermittelt ein grundlegendes Verständnis des Funktionsprinzips und gibt Hinweise zur Handhabung von Laborkugelmühlen. Zusätzliche Informationen zu RETSCH und zu Produkten der anderen Verder Scientific Unternehmen werden in Form von Randnotizen gegeben und vervollständigen das Lösungsangebot von Verder Scientific für die Batterietechnologie.



Abbildung 1: Bei Planeten-Kugelmühlen, Schwingmühlen und Trommelmühlen folgen die Becher unterschiedlichen Bewegungsmustern.



Abbildung 2: Beispiele für verschiedene Becher- und Kugelgrößen, die in Laborkugelmühlen verwendet werden: kleine Metallbecher mit einem Fassungsvermögen von 2 ml, die in RETSCH Schwingmühlen verwendet werden, und EasyFit-Mahlbecher mit einem Fassungsvermögen von 500 ml, der in einer Retsch Planetenkugelmühle verwendet wird, sowie Mahlkugeln unterschiedlicher Größe.

## EINE KUGELMÜHLE IST NICHT WIE DIE ANDERE

Warum ist eine Kugelmühle für einen bestimmten Zweck besser geeignet als eine andere? Um die Faktoren zu verstehen, die die verschiedenen Kugelmühlentypen voneinander unterscheiden, schauen wir uns zunächst ihre Gemeinsamkeiten an. Das Funktionsprinzip jeder Kugelmühle ist im Grunde gleich: Das Probenmaterial wird zusammen mit den Mahlkugeln in einem geschlossenen Becher bewegt, was zu einer starken Durchmischung und Zerkleinerung des Materials führt. Der entscheidende Unterschied liegt in der Bewegung des Mahlbechers. Die Klassifizierung der Kugelmühlen nach der Bewegungsart spiegelt sich typischerweise im Namen wider. Bei einer Planeten-Kugelmühle dreht sich der Mahlbecher auf einer Kreisbahn ("Sonnenrad"), ähnlich wie ein Planet um die Sonne kreist. Bei einer Schwingmühle führt der Becher eine oszillierende Schwingbewegung in horizontaler Lage aus und bei einer Trommelmühle dreht sich das Mahlgefäß (Trommel) um seine Mittelachse (siehe Abbildung 1).

Verfügbare Mahlbechergößen sind ein weiteres Unterscheidungsmerkmal von Kugelmühlen. RETSCH bietet je nach Mühle Volumina von 1,5 ml bis 150 l an, die Kugeln sind in Durchmesser von 0,1 mm bis 40 mm in unterschiedlichen Materialien erhältlich (siehe Abbildung 2).

Ein drittes Merkmal, das großen Einfluss auf das Ergebnis eines Mahlprozesses hat, ist der Energieeintrag. Je nach Anwendung sollten die Mahlbecher entweder langsam für eine schonende Materialbearbeitung oder mit hoher Geschwindigkeit für eine effektive Vermahlung bewegt werden. Dabei wird die maximale Drehzahl, die als Frequenz oder Umdrehungen pro Minute (U/min) angegeben wird, oft als Synonym für Leistung verwendet. Eine aussagekräftige physikalische Größe ist die Beschleunigungskraft "g", die durch die kinetische Energie einer Kugelmühle hervorgerufen wird. Bei der Hochleistungs-Kugelmühle Emax wird beispielsweise eine Beschleunigung von 76 g erreicht, wenn sie mit ihrer maximalen Drehzahl von 2000 U/min läuft.

## AUSWAHL DER AM BESTEN GEEIGNETEN KUGELMÜHLE

Um die optimale Kugelmühle für eine bestimmte Anwendung zu finden, müssen zunächst die Aufgabe und das gewünschte Ergebnis definiert werden. Probengröße, Chargengröße, Prozesszeit, Materialien der Mahlwerkzeuge und Endfeinheit sind die Auswahlkriterien. Sind die Anforderungen klar, kann eine geeignete Mühle ausgewählt werden. Um diesen Prozess zu erleichtern, stellt RETSCH die Stärken der einzelnen Kugelmühlenmodelle in einem Spinnendiagramm dar, siehe Abbildung 3. Eine Planeten-Kugelmühle beispielsweise bietet im Vergleich zu einer Schwingmühle ein großes Bechervolumen und weist in dieser Diagonale einen hohen Wert auf. Eine Schwingmühle hingegen ermöglicht eine Temperaturregelung und hat in diesem Bereich einen hohen Wert. Wenn man bedenkt, dass eine einzige Kugelmühle oft für eine Vielzahl von Anwendungen eingesetzt wird, muss ein guter Kompromiss gefunden werden, um sicherzustellen, dass alle Anwendungsanforderungen optimal erfüllt werden können.

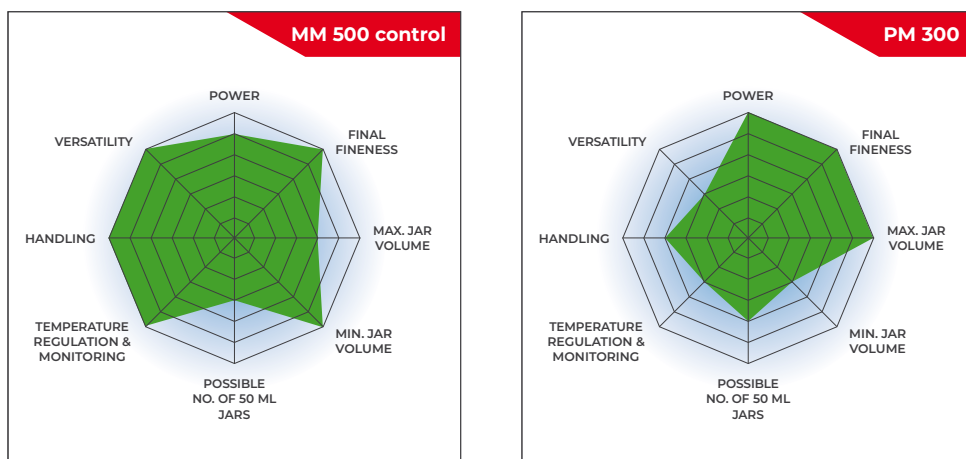


Abbildung 3: Visualisierung der Eigenschaften und Stärken der einzelnen Kugelmühlenmodelle. In dem gezeigten Beispiel ist leicht zu erkennen, dass die Planeten-Kugelmühle PM 300 in Bezug auf Leistung, Endfeinheit und maximales Bechervolumen Vorteile gegenüber der Schwingmühle MM 500 control bietet. Diese punktet hingegen durch einfache Handhabung, Vielseitigkeit und die Möglichkeit, die Temperatur während des Prozesses zu kontrollieren.

## DREI REGELN FÜR DIE OPTIMALE KONFIGURATION EINER KUGELMÜHLE

Neben der Wahl des richtigen Mühlenmodells hängt der Erfolg der Anwendung auch von der Auswahl des passenden Zubehörs und geeigneter Prozessparameter ab. Dazu gehören Bechergrößen und -materialien, Kugelgrößen und -anzahl, Materialfüllstand, Geschwindigkeit sowie Mahldauer oder Zyklusprogramme. Es ist keine leichte Aufgabe, die optimalen Einstellungen zu finden, da sich die Kugeln im Becher statistisch bewegen. Eine einfache Berechnung ihrer Bewegung ist nicht möglich. Mit Hilfe von Computersimulationen werden Bewegungsmuster und Informationen über Prall- und Reibungseffekte ermittelt, die sich signifikant auf das Mahlergebnis auswirken (siehe Abbildung 4).

Ein grundlegendes Verständnis der Bewegungsmuster, kombiniert mit Erfahrung und Experimenten, helfen dabei, das passende Zubehör und die korrekten Prozessparameter zu wählen. RETSCH nennt dieses Wissen die "Kunst der Zerkleinerung". Eine erfolgreiche Vermahlung in Kugelmühlen lässt sich durch die Beachtung von drei Grundregeln sicherstellen:

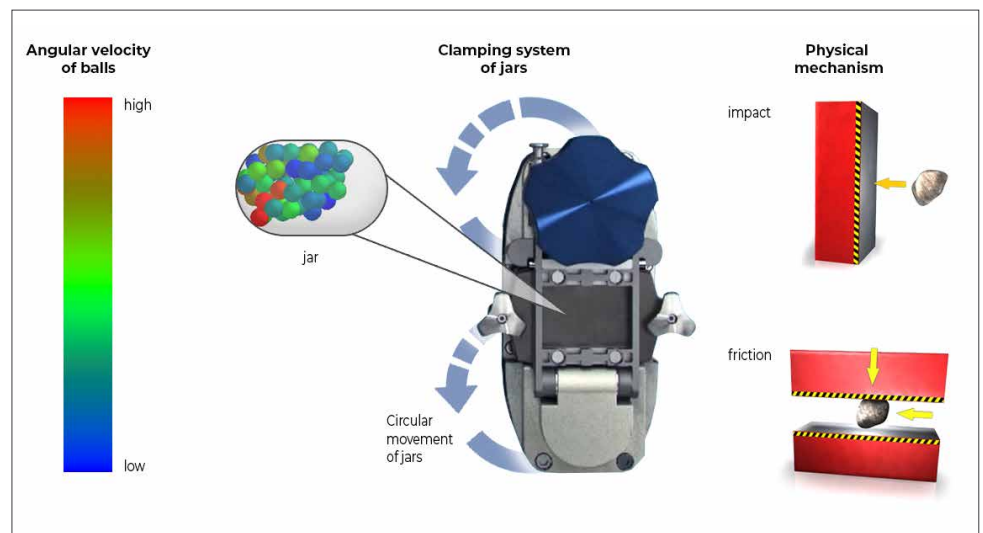


Abbildung 4: Schematische Darstellung der statistischen Kugelbewegung für eine spezifische Konfiguration der Hochleistungs-Kugelmühle Emax. Die Farbe der Kugeln veranschaulicht ihre unterschiedlichen Winkelgeschwindigkeiten. Pralleffekte und Reibung sind für das Mahlergebnis verantwortlich.

### Regel 1: Wählen Sie einen geeigneten Werkstoff für das Mahlwerkzeug

Mahlwerkzeuge werden in unterschiedlichen Materialien angeboten. Der Werkstoff sollte härter sein als die Probe und der Abrieb sollte die Probe nicht beeinträchtigen.

### Regel 2: Befolgen Sie die Empfehlungen für eine optimale Befüllung

Die optimale Befüllung des Mahlbeckers beschreibt die Anzahl und Größe der Kugeln und die Menge des Probenmaterials. Sie hängt von der jeweiligen Anwendung ab.

**Trockenvermahlung:** Bei einer Trockenvermahlung sollten die Kugeln mindestens um den Faktor 3 größer sein als das größte Partikel der Probe. Die Befüllung der Becher sollte der 1/3-Regel entsprechen, um die Mahlwerkzeuge zu schützen und eine effektive Partikelzerkleinerung zu ermöglichen:

- | 1/3 des Volumens ist Material.
- | 1/3 des Volumens sind Kugeln.
- | 1/3 des Volumens bleibt frei, um Bewegungen zu ermöglichen.

**Mechanochemie:** In der Mechanochemie ist das Verhältnis von Kugelgewicht zu Probengewicht oft größer als 1, wobei der daraus resultierende höhere Verschleiß und Materialabrieb der Mahlwerkzeuge in Kauf genommen wird.

## RANDNOTIZ CHARAKTERISIERUNG DER PARTIKELGRÖSSE

Um die Partikelgröße eines Pulvers zu charakterisieren, kann eine Siebanalyse durchgeführt werden. RETSCH bietet eine breite Palette von Siebmaschinen, Analysensieben und Auswertesoftware für eine einfache, schnelle, reproduzierbare Partikelgrößenanalyse. MICROTRAC - ebenfalls Teil von Verder Scientific - verfügt über das weltweit größte Portfolio an Systemen für die Partikelcharakterisierung, basierend auf Technologien wie dynamische Bildanalyse, Laserbeugung und Gasadsorption.



## Nassvermahlung:

Zur Erreichung von Endfeinheiten  $<5 \mu\text{m}$  wird die Nassvermahlung, auch Kolloidvermahlung genannt, eingesetzt. Bei diesem Mahlverfahren wird der Probe eine Flüssigkeit, z. B. Wasser, Alkohol oder Pufferlösung, zugesetzt, um die Oberflächenladungen zu neutralisieren und die Anziehung der Partikel zueinander zu verringern und Agglomerationseffekte zu verhindern. Bei einer Nassvermahlung werden die Partikelgrößen hauptsächlich durch Reibung reduziert. So lassen sich Feinheiten von 1/1000 der Kugelgröße erreichen.

Bei einer Nassvermahlung

- I füllen die Kugeln 2/3 des Bechervolumens
- I wird das trockene Probenmaterial in den Becher gegeben und manuell mit den Kugeln vermischt, i. d. R. so lange bis die Räume zwischen den Kugeln gefüllt sind. Abhängig von der Partikelgröße des Materials kann das Probenvolumen bis zu 1/3 des Bechervolumens betragen.
- I wird im letzten Schritt Flüssigkeit hinzugefügt und manuell ein gerührt bis die Probe die Viskosität von Öl aufweist.

## Mischen:

Beim Mischen gibt es keine Vorgaben für die Becherbefüllung, das Probenmaterial kann mit oder ohne Mahlkugeln eingefüllt werden. Das Bewegungsmuster einer Schwingmühle ist für Mischzwecke besonders geeignet, da sie zahlreiche hohe Beschleunigungen generiert. Der Füllgrad sollte so gewählt werden, dass keine unerwünschte Partikelgrößenreduzierung erfolgt.

## Regel 3: Drehzahl und Prozesszeit sorgfältig auswählen

Eine hohe Drehzahl erzeugt starke Misch- und Zerkleinerungseffekte, welche zum Beispiel für die Zerkleinerung großer Partikel erforderlich sind. Die horizontale Bewegung in Schwingmühlen führt im Allgemeinen zu stärkeren Pralleffekten als bei Planeten-Kugelmühlen, bei denen eher Reibung dominiert. Die Häufigkeit und Intensität der Prall- und Reibungseffekte hängt jedoch nicht nur von der Drehzahl bzw. Schwingfrequenz und der Bewegung der Becher ab, sondern auch von der spezifischen Befüllung der Becher.

Reibung und Prall sind aber auch für die Wärmeentwicklung bei Mahlprozessen in Kugelmühlen verantwortlich. Diese ist bei Planeten-Kugelmühlen in der Regel höher als bei Schwingmühlen. Unabhängig vom verwendeten Kugelmühlentyp kann es erforderlich sein, die Drehzahl zu reduzieren oder Mahlpausen einzulegen, um Wärmeentwicklung zu vermeiden. Alternativ kann eine Mühle mit aktiver Temperaturkontrolle gewählt werden.

Mit zunehmender Prozesszeit nimmt die Partikelgröße ab. Dies gilt so lange bis der Sättigungspunkt erreicht ist, bei dem die Partikelgröße konstant bleibt. Die Erhöhung des Energieeintrags durch Wahl der maximalen Drehzahl kann die Prozesszeit verkürzen. Allerdings führt die schnellste Vermahlung nicht immer zu den feinsten Partikeln, da andere Effekte, wie Anbacken des Materials oder steigende Temperatur den Mahlprozess durch notwendige Pausen verlängern können.

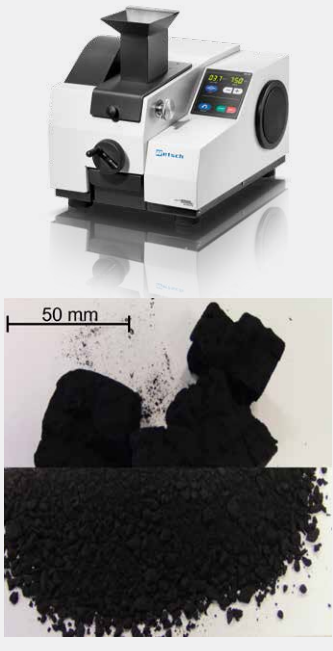
## 1. ZERKLEINERUNG VON BATTERIEMATERIALIEN MIT KUGELMÜHLEN

Die Batterieproduktion verwendet Rohstoffe wie Nickel, Mangan, Kobalt, Lithium oder Graphit. Diese müssen für die Weiterverarbeitung zu batterieaktiven Materialien pulverisiert werden. Auch Aktivmaterialien müssen deagglomert, pulverisiert und homogenisiert werden, z. B. NMC-Pulver nach dem Sintern. Die erzielte Partikelgröße und die Partikelgrößenverteilung der aktiven Materialien bestimmen in erheblichem Maße die Performance der Batterie, wie z. B. Kapazität, Leistungsdichte, Energiedichte, Lebenszyklusstabilität und Sicherheit.

In diesem Abschnitt werden drei Beispiele für die Zerkleinerung von Batteriematerialien in Laborkugelmühlen vorgestellt. Das Beispiel Silizium zeigt eine Standardanwendung, das Beispiel Graphit steht für eine anspruchsvolle Zerkleinerung und die Vermahlung eines Festelektrolyten verdeutlicht, was die Kontrolle von Temperatur und Atmosphäre bewirkt.

**RANDNOTIZ**  
**VORZERKLEINERUNG VON ELEKTRODENMATERIAL IN EINEM BACKENBRECHER**

Der Backenbrecher BB 50 kann zur Vorzerkleinerung von spröden Batteriematerialien wie NMC von 40 mm auf < 1 mm eingesetzt werden.



**Anwendungsbeispiel 1: Partikelzerkleinerung von Silizium**

Silizium kann bis zu zehnmal mehr Lithium-Ionen als Graphit speichern. Daher dient es als Basismaterial für Anoden oder als Zusatz zu graphitbasierten Anoden in Form eines Kohlenstoff-Silizium-Verbunds. Mit der Hochleistungs-Kugelmühle Emax und der Schwingmühle MM 500 nano können die Partikelgrößen von Silizium auf  $d_{90} = 500 \mu\text{m}$  reduziert werden, siehe Abbildung 5. Beide Mühlen zeichnen sich durch einen extrem hohen Energieeintrag von  $2000 \text{ min}^{-1}$  bzw. 35 Hz aus. Wie in der Abbildung dargestellt, hängen die Endfeinheit und die Partikelgrößenverteilung von der gewählten Kugelmühle ab.

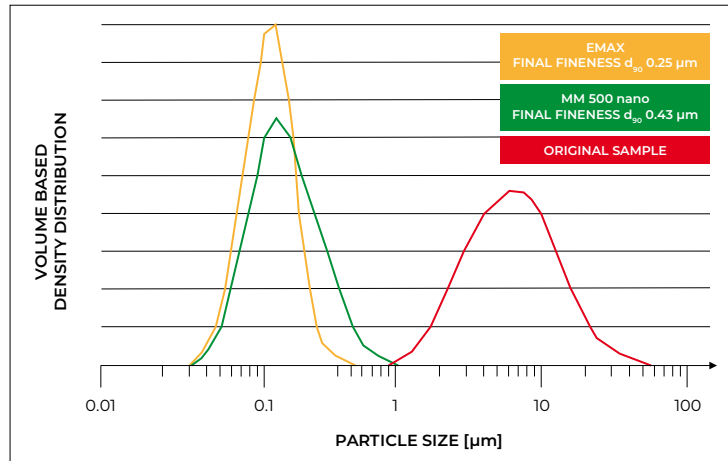


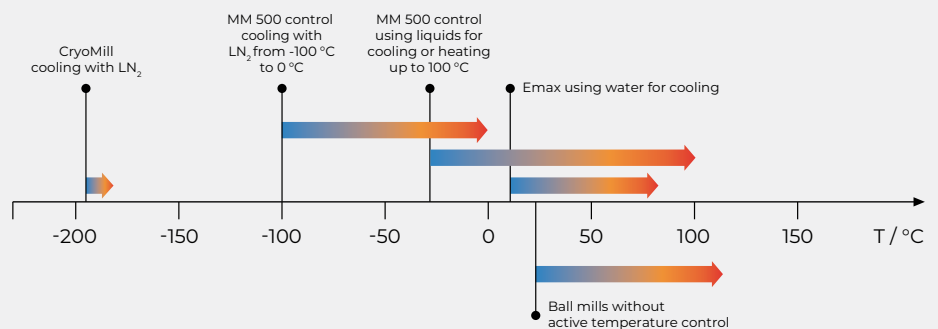
Abbildung 5: Volumenbasierte Partikelgrößenverteilung der ursprünglichen Probe und nach 60-minütiger Vermahlung in der Hochleistungs-Kugelmühle Emax und der Schwingmühle MM 500 nano.

**Mahlparameter:** Die Zerkleinerung wird 60 Minuten lang durchgeführt, danach bleibt die Partikelgröße konstant. In beiden Mühlen findet die Konfiguration mit 125 ml Zirkonoxidbechern und 275 g Mahlkugeln mit Durchmesser 0,5 mm Anwendung. Für das Nassmahlverfahren werden 20 g Siliziumpulver und etwa 30 ml Isopropanol in die Becher gegeben und gemischt, bis eine ölähnliche Viskosität entsteht. Nach 30 Minuten Mahlen bei voller Drehzahl von 35 Hz bzw.  $2000 \text{ min}^{-1}$  werden 5 ml Flüssigkeit zugegeben, um die Viskosität zu erhalten.

**RANDNOTIZ**  
**LABORKUGELMÜHLEN MIT AKTIVER TEMPERATURREGELUNG**

Hohe Temperaturen, z. B.  $>80^\circ\text{C}$ , sind bei Mahlprozessen in Kugelmühlen nicht ungewöhnlich. Die Temperaturentwicklung entsteht hauptsächlich durch Reibung und hängt von der Fähigkeit der Mühle ab, Wärme vom Mahlbecher an die Umgebung abzugeben. RETSCH bietet mehrere Kugelmühlen mit aktiver Temperaturregelung an, um die Erwärmung des Mahlbechers während des Mahlvorgangs niedrig zu halten. Der Emax ist mit einem internen Kühlkreislauf ausgestattet und bietet zusätzlich eine Softwarefunktion zur Einstellung einer maximalen Bechertemperatur, so dass die Mühle automatisch Kühlpausen in den Prozess einbaut. Die MM 500 control kühlt die Becher während des Betriebs kontinuierlich mit Hilfe von Thermofluiden wie Wasser, Glykol oder flüssigem Stickstoff. Auf diese Weise kann eine Mindesttemperatur von  $-100^\circ\text{C}$  erreicht werden, und auch eine Erwärmung der Becher ist möglich. In der CryoMill wird der Becher direkt mit flüssigem Stickstoff gespült, um eine maximale Abkühlung bis auf  $-196^\circ\text{C}$  zu erzielen.

**RETSCH BALL MILLS FOR ACTIVE TEMPERATURE CONTROL**



**RANDNOTIZ**  
**THERMISCHE BEHANDLUNG**  
**VON BATTERIEMATERIAL UND**  
**-KOMPONENTEN**

Thermische Behandlungen sind bei der Batterieherstellung unverzichtbar und werden bei der Elektrodenvorbereitung benötigt, z. B. beim Sintern von Kathodenmaterialien oder zur Kontrolle des Graphitierungsgrads der Anodenmaterialien, aber auch in der Beschichtungstechnologie oder zur Gewinnung wiederverwendbarer Elemente aus recycelten Batteriematerialien. CARBOLITE GERO, ebenfalls Teil von Verder Scientific, bietet Lösungen für die thermische Behandlung von Batteriematerialien bis zu 3000 °C und unter inerten Atmosphären.



In einem dritten Experiment wurde die Vermahlung zum Vergleich in einer Planeten-Kugelmühle PM 100 durchgeführt. In dieser Mühle werden ähnliche Partikelgrößen erreicht, die Temperatur des Mahlbechers ist aber deutlich höher als im Emax bzw. in der MM 500 nano. Dies hat zur Folge, dass notwendige Kühlpausen den Prozess verlängern. Auch die Handhabung ist aufwendiger, da der Mahlbecher mit Sicherheitsverschluss vor dem Öffnen in ein Wasserbad getaucht werden muss, um Temperatur und Druck abzubauen. Die Wärmeentwicklung während des Mahlvorgangs sollte bei der Wahl der Mahlwerkzeuge berücksichtigt werden, insbesondere wenn mit temperaturempfindlichen Materialien gearbeitet wird. Für solche Anwendungen gibt es Laborkugelmühlen mit aktiver Temperaturkontrolle.

**Anwendungsbeispiel 2: Verschiedene Ansätze zur Vermahlung von Graphit**

Graphit wird häufig als Elektrodenmaterial in Batterien verwendet, insbesondere in Lithium-Ionen-Batterien, aber auch in Alkali- und Zink-Kohle-Batterien, sowie in Brennstoffzellen und Kondensatoren. Die Partikelgröße und die Partikelgrößenverteilung des Graphitpulvers sind wichtige Merkmale für die Elektrodenkonstruktion, da sie die Gesamtleistung der Batterie beeinflussen. Da es sich bei Graphit um einen Festschmierstoff handelt, ist die Zerkleinerung anspruchsvoll. Aufgrund seiner geringen Reibungseigenschaften bewirkt das Probenmaterial eine hohe Beschleunigung der Kugeln im Gefäß und nur einen geringen Zerkleinerungsgrad. Laborkugelmühlen sind aber durchaus geeignet, Graphitpulver zu vermahlen. Es werden hier zwei Lösungswege in einer Planeten-Kugelmühle vorgestellt.

Der erste Ansatz ist eine Trockenvermahlung mit einer maximalen Feinheit von  $d_{90} = 20 \mu\text{m}$ , siehe Abbildung 6. Auch eine Nassvermahlung ist möglich, siehe Abbildung 7. Die erzielte Endfeinheit liegt bei  $d_{90} = 13 \mu\text{m}$ . Erfolgt die Nassvermahlung in der Hochleistungs-Kugelmühle Emax, beträgt der  $d_{90}$ -Wert  $1,7 \mu\text{m}$ . Im Emax sind die Partikel bereits nach 1 Stunde Mahldauer kleiner als die kleinste Partikelgröße, die in der Planeten-Kugelmühle nach 8 Stunden Mahldauer erreicht wird, siehe Vergleich der Ergebnisse in Abbildung 7. Die Zerkleinerung von Graphit im Emax ist also deutlich effizienter dank der starken Prallwirkung, die durch die einzigartigen Bewegungsmuster der Kugeln in den ovalen Bechern entsteht. Außerdem kann der Emax dank Wasserkühlung und automatischen Kühlpausen kontinuierlich betrieben werden.

**Mahlparameter:** Die Ausgangskorngröße der Graphitprobe beträgt  $50 \mu\text{m}$ . Liegt Graphit in grobkörniger Form vor, muss es vor der Verarbeitung in einer Labormühle vorzerkleinert werden, z. B. in einer Rotormühle oder einem Backenbrecher. Bei der Trockenvermahlung werden 30 g des Probenmaterials in der Planeten-Kugelmühle PM 400 in einem 250 ml Mahlbecher aus Wolframkarbid mit 600 g Mahlkugeln mit Durchmesser 3 mm zerkleinert. Die Mühle hält alle 15 Minuten für eine 15-minütige Kühlpause an. Nach einer Gesamtmahldauer von 10 Stunden liegt die Partikelgröße  $d_{90}$  bei  $20 \mu\text{m}$ . Im Nassverfahren werden 50 g Graphitpulver in der PM 100 Planeten-Kugelmühle in einem 500 ml Zirkonoxidbecher zusammen mit 300 ml Mahlkugeln mit Durchmesser 1 mm und ca. 130 ml Isopropanol vermahlen. Nach 8 Stunden Mahldauer bei einer Drehzahl von  $450 \text{ min}^{-1}$  liegt die Partikelgröße bei  $d_{90} = 13 \mu\text{m}$ . Der Prozess wird zwischendurch zur Abkühlung der Probe unterbrochen. In einem zweiten Versuch werden 5 g Graphitpulver mit einer Ausgangskorngröße von  $50 \mu\text{m}$  im Emax vermahlen. Bei dieser Konfiguration wird ein 50 ml Zirkonoxidbecher mit der Probe sowie 110 g Kugeln mit Durchmesser 1 mm und etwa 13 ml Isopropanol befüllt. Die Drehzahl beträgt  $2.000 \text{ min}^{-1}$  und die Partikelgröße wird auf  $d_{90} = 1,7 \mu\text{m}$  reduziert.

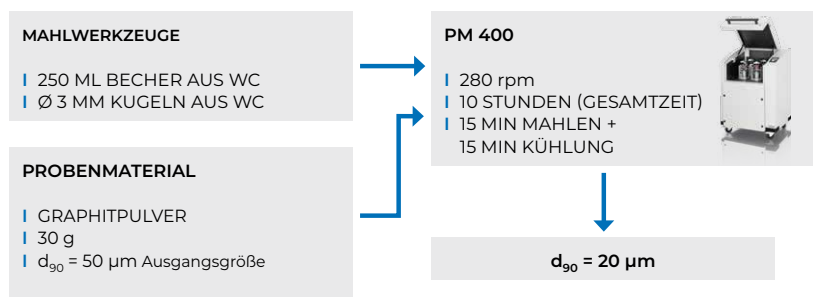
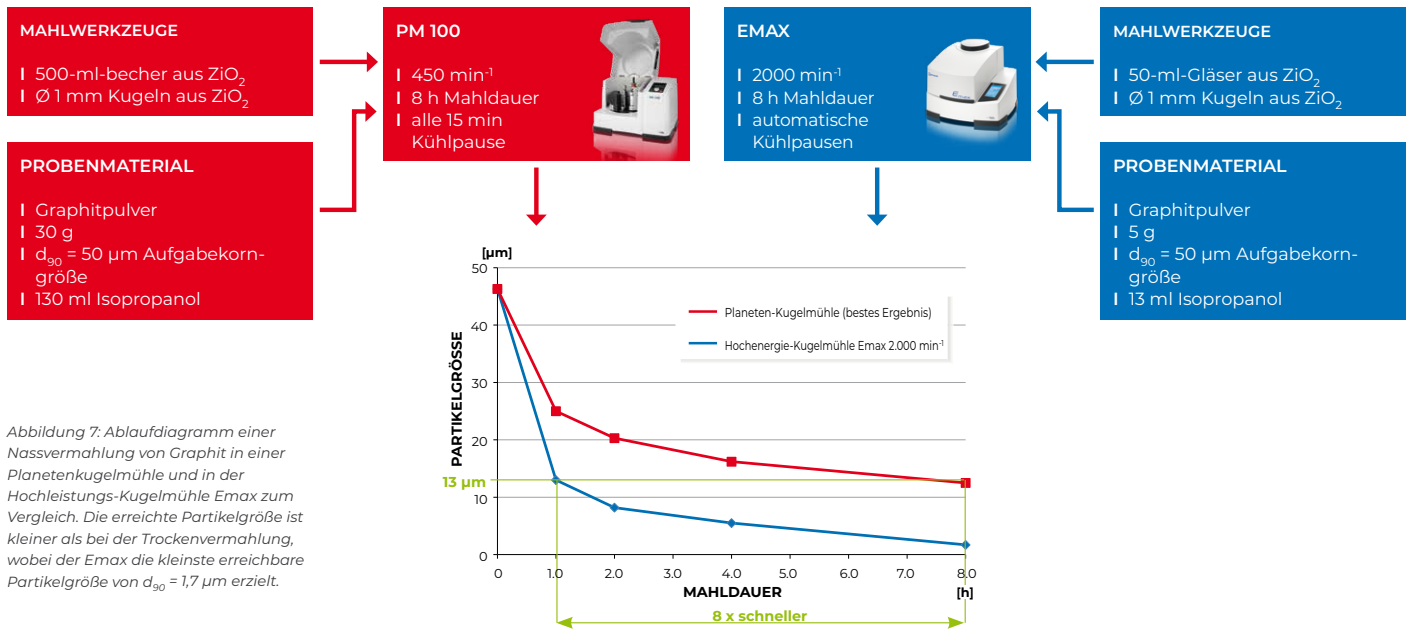


Abbildung 6: Ablaufdiagramm einer Trockenvermahlung von Graphit in einer Planetenkugelmühle. Die kleinste erzielte Partikelgröße ist  $d_{90} = 20 \mu\text{m}$ .



### Anwendungsbeispiel 3: Temperatur- und atmosphärenkontrolliertes Vermahlen eines Festelektrolyten

Einige batterieaktive Materialien erfordern optimierte Mahlbedingungen, da sie keine hohen Temperaturen oder Luftkontakt vertragen. Lithium-Phosphor-Sulfid (LPS) zum Beispiel wird als Festelektrolyt in Festkörperbatterien verwendet. Um eine dichte Packung der Elektrodenmaterialien zu ermöglichen, die für die strukturelle Stabilität, kurze Ionenwege und hohe Energiedichte erforderlich ist, muss dieser Elektrolyt auf eine definierte Partikelgrößenverteilung reduziert werden. Da sich LPS an der Luft zersetzt, werden die Becher in einer Glove-Box befüllt und dann verschlossen in die Mühle überführt. Für alle RETSCH Screw-Lock- und Screw-Top-Mahlbecher sowie für EasyFit-Becher mit Sicherheitsdeckel ist ein druckdichter Verschluss bis zu 5 bar gewährleistet, siehe Abbildung 8.

#### RANDNOTIZ NASSVERMAHLUNG IN DER MM 400

Die Schwingmühlen MM 500 nano, MM 500 control und die Kugelmühle Emax werden für die Nassmahlung eingesetzt, da die Bechergeometrie ideal für die Handhabung von Flüssigkeiten geeignet ist. Aber auch mit der MM 400 kann eine Nassmahlung durchgeführt werden, obwohl die Bechergeometrie der MM 400 Screw-Top Becher nicht speziell für die Nassmahlung ausgelegt ist. Die Partikelgröße eines kohlenstoffhaltigen Elektrodenmaterials wird zum Beispiel bei 30 Hz in 1 Stunde von  $d_{90} = 1 \text{ mm}$  auf  $d_{90} = 2 \mu\text{m}$  reduziert.



Abbildung 8: Abbildung eines Screw-Lock-Bechers (a), eines Screw-Top-Bechers (b) und eines EasyFit-Bechers (c), der mit einem Sicherheitsverschluss ausgestattet ist. Diese Deckel ermöglichen eine sichere Handhabung des Batteriematerials.

Die zweite Herausforderung beim Zerkleinern dieses festen Elektrolyten besteht in seiner Neigung, an den Wänden des Mahlbechers zu haften, was sich negativ auf die Zerkleinerung, Homogenisierung und Materialrückgewinnung auswirken kann. In manchen Fällen lässt sich dieses Problem durch die Zugabe von ein paar Tropfen Alkohol in den Becher lösen. Auch das Versprühen des Materials durch Einfrieren kann helfen, das Anbacken zu verhindern. Durch das Kühlen von LPS auf  $-100^\circ\text{C}$  und das Vermahlen bei 15 Hz wird die zuvor breite Partikelgrößenverteilung, die einen Anteil großer Partikel enthält, zu kleineren Partikelgrößen verschoben und enger. Darüber hinaus lässt sich das Material nach dem Vermahlen leicht ausgießen, da die Anbackungen gering sind (siehe Abbildung 9). Im Vergleich zum Betrieb ohne Kühlung ist die Materialausbeute bei diesem Verfahren deutlich höher. Die Materialrückgewinnung ist ein wichtiger Aspekt, insbesondere wenn es sich um Proben mit geringer Verfügbarkeit oder hohen Kosten handelt.

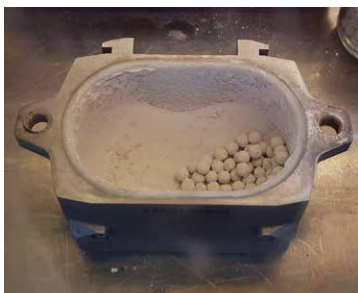


Abbildung 9: Sulfidischer Festelektrolyt (LPS) zusammen mit einigen Kugeln in einem 125-ml-Screw-Lock Becher der MM 500 control, geöffnet in einer Glovebox.

**Mahlparameter:** Die Vermahlung erfolgt in der Schwingmühle MM 500 control bei -100°C in 125 ml Edelstahlbechern mit 3 mm großen Kugeln und Kühlung mit Flüssigstickstoff. Das Probenmaterial wird 15 Minuten vorgekühlt, die Vermahlung erfolgt in 3 Zyklen, jeweils 10 Minuten bei 15 Hz unterbrochen von 5-minütigen Kühlpausen bei 3 Hz. Die Temperatur von -100°C wird während des gesamten Prozesses automatisch und konstant an den Wärmeplatten gehalten.

## 2. MISCHEN UND BESCHICHTEN VON PARTIKELN MIT KUGELMÜHLEN

In der Batterietechnik gibt es ein breites Spektrum an Misch- und Beschichtungsanwendungen. Es können verschiedene Mischvorrichtungen eingesetzt werden, wie Rührwerke und Wirbelmischer, aber auch Kugelmühlen werden verwendet. Das Mischen ist an verschiedenen Stellen im Elektrodenherstellungsprozess notwendig. Kugelmühlen werden im Labormaßstab vor allem in der Forschung und Entwicklung eingesetzt, während für großtechnische Produktionsprozesse Mischmaschinen genutzt werden, die für einen hohen Durchsatz und große Chargengrößen ausgelegt sind.

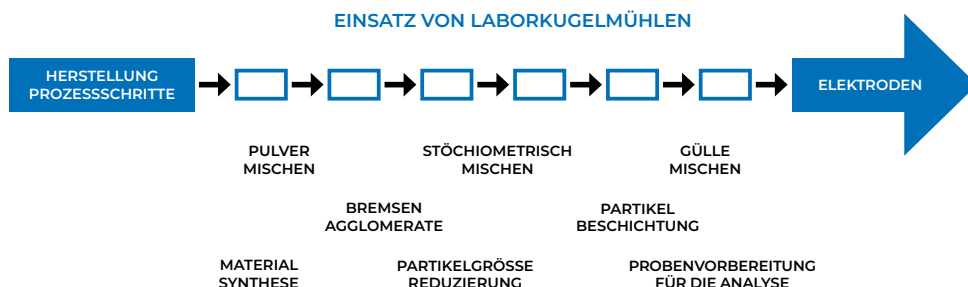


Abbildung 10: Prozessablaufdiagramm der einzelnen Schritte der Elektrodenherstellung einschließlich Mischen und Beschichten.

### RANDNOTIZ KONTROLLE DER ATMOSPHÄRE BEI DER VERMAHLUNG

Das übliche Verfahren für den Umgang mit atmosphärenempfindlichen Materialien ist das Befüllen und Öffnen der Becher in der Glovebox. Es können auch Begasungsdeckel verwendet werden, um die Atmosphäre in den geschlossenen Bechern zu kontrollieren oder zu verändern. Es ist auch möglich, eine komplette Mühle in einer Glovebox unterzubringen.



Kugelmühlen eignen sich sowohl für das Nassmischen von Slurries als auch für das Trockenmischen von Schüttgütern, wobei die kontinuierliche Materialbewegung, ob mit hohem oder niedrigem Energieeintrag, mit oder ohne Kugeln, zu einer hervorragenden Durchmischung führt. Kugelmühlen bieten mehrere Vorteile. Der chargenweise Betrieb ermöglicht die bequeme Handhabung von Pulvern und Flüssigkeiten und bietet gleichzeitig die Flexibilität, unter inerten Atmosphären zu arbeiten. Außerdem lassen sich Geschwindigkeit und die Prozesszeit einfach einstellen. Darüber hinaus stehen Mahlbecher in verschiedenen Materialien und Größen zur Verfügung, was für Forschungsfragen von Bedeutung sein kann. So nimmt z. B. die Schwingmühle MM 500 nano Gefäße von 1,5 ml bis 125 ml auf, so dass sich unterschiedliche Probenmengen verarbeiten lassen (siehe Abbildung 11). Außerdem lassen sich umfangreiche Parametervariationen für die Versuchsplanung auswählen. Viele Laborkugelmühlen erlauben die simultane Verarbeitung mehrerer Proben, bei der MM 500 nano sind es beispielsweise bis zu 36 Proben. Das Anwendungsbeispiel 4 enthält ausführliche Informationen zum Mischen von Batteriematerialien in Laborkugelmühlen.

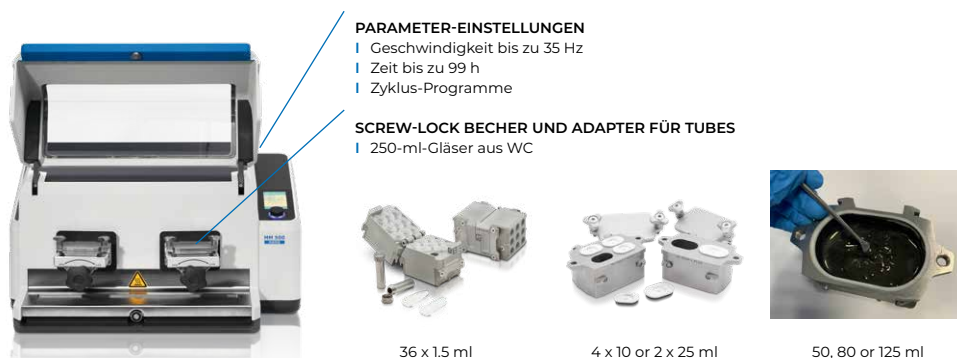


Abbildung 11: In der Schwingmühle MM 500 nano werden Mischprozesse trocken und nass durchgeführt.

**RANDNOTIZ**  
**STABILITÄTSANALYSE DER**  
**AUFSCHLÄMMUNG**

Microtrac bietet eine einzigartige Technologie zur Charakterisierung von Batterieslurries mittels einer nicht-invasiven optischen Methode. Die statische Mehrfachlichtstreuung mit Turbiscan wird zur Erkennung und Quantifizierung der Homogenität und Stabilität von Elektroden-schlämmen und ihrer Entwicklung über die Zeit eingesetzt.



Auch die Partikelbeschichtung durch Mischen spielt bei Elektrodenmaterialien eine wichtige Rolle. Bei Misch- und Beschichtungsprozessen sollte eine Zerkleinerung generell vermieden werden. Der Beschichtungsprozess in einer Kugelmühle nutzt sowohl das Prinzip der homogenen Vermischung zweier Materialien als auch die Erzeugung von Pralleffekten, die das Anhaften des Beschichtungsmaterials an der Partikeloberfläche erleichtern. Das Verfahren kann trocken oder nass durchgeführt werden. Im Vergleich zu anderen Methoden bieten Kugelmühlen eine einfache, kostengünstige und leicht skalierbare Option. Die sorgfältige Auswahl der Kugelmühle sowie Dauer, Geschwindigkeit und Materialmenge minimiert das Risiko einer unbeabsichtigten Zerkleinerung und gewährleistet die Homogenität.

Es gibt unterschiedliche Motivationen, ein Elektrodenmaterial zu beschichten. Ein möglicher Grund ist der mechanische Schutz oder die Verbesserung der Ionendiffusion, um die Stabilität und Langlebigkeit einer Batterie zu optimieren. Die Beschichtung kann aber auch die Sicherheit verbessern, indem sie thermische Durchbruchsreaktionen verhindert, und neue Möglichkeiten für die Verwendung umweltfreundlicher und besser skalierbarer Elektrodenmaterialien schafft. In der Lithium-Ionen-Technologie gelten Beschichtungen der Elektrodenoberfläche als der vielversprechendste Ansatz zur Leistungsverbesserung. Kathodenmaterialien werden z. B. mit einer dünnen Schicht aus leitfähigem Material wie Metall oder Kohlenstoff beschichtet, um ihre elektrochemische Leistung zu verbessern. Auch Anodenmaterialien werden beschichtet, z. B. mit Kohlenstoff, um sie vor Degradation zu schützen. Im Bereich der Festkörperbatterien bringen Materialbeschichtungen Elektroden- und Elektrolytmaterialien in engen Kontakt, wodurch eine hohe mechanische Festigkeit und Stabilität erreicht wird. Mehrere kommerziell erhältliche Elektrodenmaterialien verfügen bereits über Oberflächenbeschichtungen. Siehe auch Anwendungsbeispiel 5.

**Anwendungsbeispiel 4: Pulvermischungen und Schlämme**

Die Herstellung von Kathodenmaterialien erfordert in der Regel ein stöchiometrisches Mischen von Rohstoffen, um Verbundpulver herzustellen. Für das bekannte Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt-Oxids (NMC) ist z. B. eine Mischung der Ausgangsstoffe  $MnO_2$ ,  $Co_3O_4$ , NiO und  $Li_2Co_3$  erforderlich. Auch Festkörperbatterien basieren auf Verbundstoffen, die aus dem aktiven Material und festen Elektrolyten bestehen und in der Regel ein Trockenmischverfahren erfordern.

Nassmischverfahren sind zur Herstellung von Elektroden-schlämmen erforderlich. Das sind komplexe Systeme mit festen, in einem viskosen Medium dispergierten Teilchen unterschiedlicher Chemikalien, Größen und Formen. Eine Kathodenaufschlammung enthält im Allgemeinen das aktive Material, ein leitfähiges Mittel, ein Bindemittel und ein Lösungsmittel. Sie wird verwendet, um das aktive Material der Batterie auf die Anoden- und Kathodenfolien aufzutragen. Ein sorgfältiges Mischen ist erforderlich, da die Eigenschaften der Slurry die Qualität der Beschichtung und damit die Leitfähigkeit, Kapazität und Stabilität der Batterie bestimmen. Der Mischprozess in einer Laborkugelmühle erlaubt den Umgang mit organischen Lösungsmitteln und verhindert Agglomerationen. Kugelmühlen werden auch eingesetzt, um die Auswirkungen unterschiedlicher Materialzusammensetzungen, Mischintensität, Temperaturschwankungen, Viskositätsschwankungen oder die Reihenfolge der Zugabe von Chemikalien zur Slurry zu untersuchen.

**Mischparameter:** Die Komponenten werden in einer bestimmten Reihenfolge in das Gefäß gefüllt, ggf. sind sie von Hand vorgerührt. Die Mühle wird so lange betrieben, bis die gewünschte Homogenität erreicht ist. Schwingmühlen eignen sich aufgrund ihrer horizontalen Oszillationsbewegung besonders für Mischprozesse. Aber auch Planeten-Kugelmühlen und Trommelmühlen werden eingesetzt. Eine niedrige Drehzahl oder Frequenz bewirkt eine schonende Durchmischung, während eine hohe Drehzahl den Mischeffekt intensiviert und die Dauer i. d. R. verkürzt. Auch Mahlkugeln können zugesetzt werden. Je mehr Energie in das System eingebracht wird, desto stärker wirken die mechanischen Kräfte auf die Partikel ein. Kräftiges Mischen in einer Kugelmühle kann die Partikelgröße verringern oder eine vorhandene Beschichtung beschädigen. Daher sollten Zeit und Geschwindigkeit der Mühle sorgfältig gewählt werden.

**Anwendungsbeispiel 5: Beschichtung von Elektrodenpartikeln**

Zur Beschichtung von Elektrodenpartikeln werden Kugelmühlen im Nass- oder Trockenverfahren eingesetzt. Ein Beispiel für ein Nassverfahren ist die Polymerbeschichtung von Silizium, ein vielversprechendes Anodenmaterial für Li-Ionen-Batterien. Es stellt aber eine Herausforderung aufgrund starker Volumenänderungen während des Prozesses und schlechter elektrischer Leitfähigkeit dar. Die Polymerschicht verbessert die Zyklenstabilität und senkt die Kosten durch Minimierung des erforderlichen Verhältnisses von Bindemittel zu Polymer. Ein Beispiel für ein trockenes Beschichtungsverfahren von Elektrodenmaterial unter Verwendung einer

## RANDNOTIZ WÄRMEBEHANDLUNG VON BATTERIEMATERIALIEN

Thermische Behandlungen sind in der Batterietechnologie unverzichtbar und werden bei der Elektrodenvorbereitung benötigt, z. B. beim Sintern von Kathodenmaterialien oder zur Kontrolle des Graphitierungsgrads der Anodenmaterialien, sowie in der Beschichtungstechnologie oder zur Gewinnung wiederverwendbarer Elemente aus recycelten Materialien. CARBOLITE GERO bietet eine breite Palette von Lösungen für die Wärmebehandlung bis zu 3000 °C und unter inerter Atmosphäre in der Batterietechnologie.



Kugelmühle ist das Aufbringen von  $ZrO_2$  oder  $SiO_2$  auf  $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$  (LNMO) Kathodenmaterial, das typische für Li-Ionen-Batterien ist. Seine Beschichtung verringert den Grenzflächen-Ladungsübergangswiderstand, und verbessert so die Batterieladegeschwindigkeit.

**Mahlparameter:** Für die Beschichtung von LNMO sind sowohl Trommelmühlen als auch Planeten-Kugelmühlen oder Schwingmühlen geeignet. Es kommen kleine Zirkoniumkugeln mit einem Durchmesser zwischen 3 mm und 5 mm zum Einsatz. Um eine homogene Beschichtung zu erzielen wird das LNMO zunächst nur teilweise bei niedrigen Temperaturen kalziniert und nach dem bis zu 24-stündigen Beschichtungsprozess bei höheren Temperaturen finalisiert. Zur Verbesserung des Prozesses wird dem Mahlbecher eine geringe Menge Ethanol zugesetzt.

## 3. SYNTHESE NEUER BATTERIEMATERIALIEN

Die mechanochemische Synthese ist eine leistungsstarke, innovative Methode der Materialwissenschaft, die einen neuen Ansatz zur Entwicklung von Batteriematerialien bietet. Hier wird mechanische Energie eingesetzt, um Chemikalien in engen Kontakt zu bringen, neue Oberflächen zu schaffen und Wärme zu erzeugen, um chemische Reaktionen zu initiieren oder zu beschleunigen. Die Mechanochemie ist eine umweltfreundliche Alternative zu den lösungsmittelbasierten klassischen Syntheseverfahren und Teil der so genannten "grünen Chemie". Kugelmühlen eignen sich hervorragend für mechanochemische Anwendungen, da sie einen hohen Energieeintrag und eine reproduzierbare Parametereinstellung ermöglichen.

Die mechanochemische Synthese hat sich insbesondere im Bereich der Festkörperbatterien durchgesetzt, um innovative Elektrolyte, Separatoren oder mehrphasige Verbundstoffe von hoher Reinheit herzustellen oder deren Mikrostruktur zu optimieren. Da viele der in Frage kommenden Chemikalien luftempfindlich und teuer sind, ist die chargenweise Verarbeitung in kleinvolumigen Gefäßen von Vorteil. Die größte Herausforderung besteht in der vollständigen Klärung, wie die Mahlparameter den chemischen Reaktionsmechanismus beeinflussen. Eine Änderung des Bewegungsmusters, der Geschwindigkeit, der Kugelgröße, der chemischen Menge, der Kugelfüllung oder der Temperatur kann die mikrostrukturelle Beschaffenheit der entstehenden Batteriematerialien beeinflussen, die letztlich deren Stabilität und Ionentransporteigenschaften bestimmen. Wie wirken sich Art, Intensität und Anzahl der mechanischen Einwirkungen auf die Reaktion aus? Werden die gleichen Ergebnisse mit geringerem Energieeinsatz, aber längerer Prozessdauer erzielt? Die Beantwortung dieser Fragen ist entscheidend für die Skalierung eines Prozesses. Es folgt das Beispiel einer mechanochemischen Synthese von Festelektrolyten.

### Anwendungsbeispiel 6: Synthese von Festelektrolyten

Lithiumleitende Halogenide, wie z. B. Seltenerdhalogenide, werden als Festelektrolyte oder Verbundwerkstoffe zur Verbesserung der Leistung und Stabilität von Festkörperbatterien in Betracht gezogen. Durch mechanochemische Synthese und anschließende schnelle Kristallisation kann eine Mikrostruktur erzielt werden, die im Vergleich zu Materialien, die durch klassische Festkörpersynthese gewonnen werden, bessere Transporteigenschaften aufweist.

**Mahlparameter:** Für die Synthese des Nitridhalogenids  $Li_5NCl_2$  wird eine Planeten-Kugelmühle verwendet. Für die Reaktion werden  $LiCl$  und  $Li_3N$  in stöchiometrischen Mengen in ein Zirkonoxid-Gefäß gegeben. Das Massenverhältnis von Kugeln zu Material beträgt 13:1. Der Kugeldurchmesser beträgt 10 mm. Alle Präparationsschritte werden in einer Argon-Atmosphäre durchgeführt. Die Kugelmühle läuft bei 600 U/min für 10 Stunden mit Zyklen von 5 Minuten Vermahlung und 5 Minuten Pause. Falls erforderlich, kann zwischendurch eine manuelle Homogenisierung zur Auflockerung des angebackenen Pulvers durchgeführt werden.

## RANDNOTIZ MM 400 FÜR MECHANOHEMISCHE ANWENDUNGEN

Die Schwingmühle MM 400 ist die erste Kugelmühle, die eine Kalibrierung von Zeit und Geschwindigkeit ermöglicht. Dies gewährleistet eine hohe Genauigkeit und Reproduzierbarkeit, wie sie für mechanochemische Anwendungen erforderlich sind. Die Mühle ermöglicht Prozesszeiten von bis zu 99 Stunden und programmierbare Zyklen für lange Reaktionszeiten. Darüber hinaus wird eine breite Palette von Bechergößen und Materialien angeboten, darunter z. B. ein Adapter für 4 x 5 ml Edelstahl-Mahlbecher für 8 Reaktionen in einem Durchgang. Im Gegensatz zu einer Planeten-Kugelmühle ermöglicht die horizontale Bewegung der Mahlgefäße die Durchführung von In-situ-Spektroskopie und die Untersuchung der Kinetik sowie die Ermittlung der besten Ausbeute einer mechanochemischen Reaktion während des Prozesses. Für die Spektroskopie stehen transparente Becher zur Verfügung, die Bodenplatte des Geräts ist abnehmbar.



MM 400 mit 4 x 5 ml Adapter  
und Stahlröhrchen

**RANDNOTIZ**  
**METALLOGRAPHISCHE PROBEN**  
**PRÄPARATION**

Die metallographische Probenpräparation wird in der Batterietechnologie für die Analyse von Komponenten oder Batterien benötigt, um eine visuelle Inspektion unter dem Mikroskop zu ermöglichen, z. B. um sicherzustellen, dass die Elektrodenbeschichtung eine gleichmäßige Dicke, keine Risse, eine optimale Haftung auf dem Substrat und eine geometrische Ausrichtung aufweist. QATM, Teil von Verder Scientific, bietet Produkte zum Trennen, Schleifen und Polieren von Batteriekomponenten an.

**4. PROBENVORBEREITUNG FÜR DIE ANALYTIK**

Die Materialanalyse spielt bei der Entwicklung, Prüfung und Qualitätskontrolle der in der Batterietechnologie verwendeten Materialien eine entscheidende Rolle. Insbesondere die chemische Zusammensetzung und Struktur der Materialien sind wichtige Aspekte, die an zahlreichen Stellen entlang des Herstellungsprozesses analysiert werden. Ausgehend von Rohstoffen wie Erzen ist die Kenntnis ihrer mineralogischen Zusammensetzung und Reinheit erforderlich, um Verarbeitungsschritte, Marktwert und Umweltverträglichkeit zu bestimmen.

Auch Lieferanten und Hersteller analysieren die Qualität ihrer Elektrodenpulver, Separatormaterialien und Festelektrolyte sorgfältig, da jegliche Verunreinigung oder Feuchtigkeitseintritt während der Produktion oder des Transports die Qualität beeinträchtigen. Dies gilt insbesondere für Zwischenprodukte wie das gebrauchsfertig erhältliche NMC-Kathodenmaterial. Darüber hinaus werden auch im Montageprozess und im Teststadium die Materialeigenschaften solcher Komponenten sowie fertiger Zellen untersucht. Elektrodenschlämme werden z. B. getrocknet, gemahlen und auf Verunreinigungen geprüft. Auch strukturelle Phasenveränderungen in Elektroden werden über wiederholte Lade-Entlade-Zyklen überwacht, um die Degradationsmechanismen der Batterie zu untersuchen. Schließlich ist die Materialanalyse auch in der Recyclingindustrie von grundlegender Bedeutung. Hier wird sie eingesetzt, um die Reinheit der recycelten Stoffe zu bewerten, einen Recyclingprozess zu qualifizieren, den Marktwert der Recyclingfraktionen zu bestimmen und die Eignung für Second-Life-Anwendungen zu beurteilen.

Die Liste der angewandten Analysemethoden ist lang. Röntgenfluoreszenzspektroskopie (XRF), Röntgenbeugung (XRD), induktiv gekoppeltes Plasma (ICP) und Massenspektrometrie, Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR) u. v. m. werden eingesetzt, um Erkenntnisse über Materialeigenschaften zu gewinnen. Diese Analysemethoden erfordern nur eine kleine Probenmenge, die von einigen Gramm bis zu Milligramm reicht. Wird diese Menge jedoch willkürlich aus der Originalprobe entnommen, ist sie möglicherweise nicht repräsentativ. Inhomogenitäten führen zu einer Überrepräsentation oder zum Fehlen von Komponenten, und selbst wenn die Analyse korrekt durchgeführt wird, sind die Ergebnisse nicht aussagekräftig.

Um ein zuverlässiges Ergebnis zu erhalten, muss die analysierte Probe repräsentativ sein, d. h. ihre Zusammensetzung muss die der Gesamtprobe exakt widerspiegeln. Die erforderliche analytische Feinheit wird durch Partikelzerkleinerung und Homogenisierung, häufig in einer Kugelmühle, sowie sorgfältige Probenteilung erreicht. Sie liegt in der Regel zwischen 1 mm und wenigen Mikrometern.

Im Aufbereitungsprozess dürfen die zu untersuchenden Materialeigenschaften nicht verändert werden. Ein wichtiger Aspekt ist das Einbringen von unerwünschtem Material in die Probe. Solche Verunreinigungen können durch den Abrieb von Mahlwerkzeugen verursacht werden. Wird z. B. der Schwermetallgehalt untersucht, kann die Verwendung von  $ZrO_2$ -Mahlbechern und -kugeln anstelle von rostfreiem Stahl eine Lösung sein. Darüber hinaus müssen die Mahlwerkzeuge gründlich gereinigt werden, um eine Kreuzkontamination durch zuvor verarbeitete Proben zu vermeiden. Auch die beim Mahlen entstehende Wärme muss berücksichtigt werden, insbesondere wenn es sich um temperaturempfindliche Materialien handelt.

Ein weiteres wichtiges Thema in diesem Zusammenhang ist der Einsatz von Mahlhilfen. Je nach dem zu verarbeitenden Material und den spezifischen Anforderungen können unterschiedliche Hilfsmittel eingesetzt werden. Feste, flüssige oder gasförmige Stoffe wie Talkum, Alkohol oder Argon können den Mahlprozess verbessern. Auch das Trocknen oder Temperieren der Probe kann sinnvoll sein, insbesondere wenn diese feucht, weich oder elastisch ist. Beispielsweise werden polymere Batteriekomponenten bei sehr niedrigen Temperaturen versprödet, um eine effektive Zerkleinerung sicherzustellen.

Eine besondere Herausforderung bietet der Umgang mit Metallen wie Aluminium und Kupfer, die sich u. a. in Recyclingprodukten, Batteriegehäusen und Elektroden finden. Laborkugelmühlen können Metalle in der Regel nicht zerkleinern, oder, wie bei sehr dünnen oder dehnbaren Metallteilen, nur bis zu einem gewissen Grad. Makroskopische Metallbestandteile sollten in der Regel vor dem Mahlprozess, eventuell mithilfe von Magneten, aus der Probe extrahiert und bei Bedarf separat analysiert werden.

## RANDNOTIZ PROBENTEILUNG

Probenmaterialien sind oft makroskopisch heterogen und liegen in großen Mengen vor. Da die meisten Verfahren nur eine kleine Analysenprobe benötigen, ist es notwendig, die Ausgangsprobe zu teilen. Auch wenn ein zweistufiges Mahlverfahren mit Vor- und Feinzerkleinerung erforderlich ist, wird oft nur ein Teil der Gesamtmenge verarbeitet. In jedem Fall muss durch die Teilung der Probe sichergestellt werden, dass die Teilprobe immer noch repräsentativ ist und die gleichen Eigenschaften aufweist wie die Originalprobe, um zuverlässige Analyseergebnisse zu erhalten. Für eine Teilung sollten immer Probenteiler verwendet werden. Für trockene, frei fließende Proben sind auch automatische Probenteiler erhältlich. Diese verwenden ein Zuteilgerät, um gleichmäßige Teilproben zu generieren.



Tablettenpresse

Der folgende Abschnitt stellt vier Beispiele für die Probenvorbereitung vor, die für die Batterietechnik von großer Bedeutung sind. Die Anwendungsbeispiele 7 und 8 beziehen sich auf die allgemein verwendeten Techniken der Röntgenfluoreszenzspektroskopie und der Röntgenbeugung, während die Beispiele 9 und 10 die anspruchsvolle Probenvorbereitung von Elektroden- und Polymermaterialien in Kugelmöhlen beschreiben.

### Anwendungsbeispiel 7: Probenvorbereitung für die RFA-Spektroskopie

Die Röntgenfluoreszenzspektroskopie (RFA) ist ein Analyseverfahren, das zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von Materialien weit verbreitet ist. Sie wird z. B. verwendet, um

- ! die chemische Zusammensetzung von Erzen wie Nickel-Laterit zu analysieren, die einen großen Anteil an der weltweiten Nickelproduktion ausmachen
- ! Verunreinigungen wie z. B. Aluminium und Eisen in Silizium zu identifizieren und zu quantifizieren, da Silizium häufig aus recycelten Siliziumscheiben gewonnen wird
- ! die chemische Zusammensetzung von NMC-Materialien zu kontrollieren
- ! Edelmetallrückstände in der recycelten Polymerfraktion zu identifizieren, die als verlorenes Material betrachtet werden und Probleme verursachen können

Die Probenvorbereitung für die RFA-Spektroskopie erfordert große Sorgfalt, da die Laborprobe von wenigen Gramm eine Gesamtmenge von mehreren Tonnen repräsentieren muss. Insbesondere bei inhomogenen oder beschichteten Materialien muss die Probe gründlich homogenisiert werden, um sicherzustellen, dass jede Materialfraktion gemessen wird. Darüber hinaus ist für diese Analysemethode eine bestimmte Partikelgröße erforderlich, die innerhalb der Sättigungstiefe der Röntgenstrahlen liegt, um aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten. In der Regel sind für die RFA Partikelgrößen <100 µm erforderlich, um zuverlässige Ergebnisse für Elemente, die leichter als Kalium sind, zu gewährleisten.

Vor der Analyse werden die vorbereiteten Proben zu Tabletten gepresst. Eine Tablette besteht aus verdichtetem Probenmaterial mit einer ebenen Oberfläche, was die Empfindlichkeit und Genauigkeit der Röntgenfluoreszenz erhöht. Die Qualität der Probenvorbereitung hat einen großen Einfluss auf die Analyseergebnisse der Röntgenfluoreszenzspektroskopie. Mangandioxid zum Beispiel, ein Kathodenmaterial für verschiedene Batterietypen, wird in einer Planeten-Kugelmühle PM 100 homogenisiert und für die RFA-Spektroskopie zu einem Pellet gepresst, siehe Mahlparameter und Abbildung 12.

**Mahlparameter:** 360 g Manganoxidpulver werden zusammen mit ca. 200 Zirkonoxidkugeln mit einem Durchmesser von 5 mm in einen 500 ml EasyFit-Zirkonoxidmahlbecher gegeben, der mit einem Sicherheitsverschluss für den sicheren Transport ausgestattet ist. Die Zerkleinerung erfolgt in einer Planeten-Kugelmühle PM 100 bei 350 U/min für 30 Minuten auf  $d_{90} = 50 \mu\text{m}$ . Höhere Drehzahlen würden die Zerkleinerung beschleunigen, doch es besteht die Gefahr, dass das Material an der Wand des Bechers und an den Mahlkugeln klebt. Nach dem Mahlen wird die Probe geteilt und mit der RETSCH Tablettenpresse PP 40 zu einem Pellet gepresst.



Abbildung 12: Probe von Manganoxid vor (a) und nach dem Mahlvorgang in der PM 100 (b). Für die RFA wird die Probe zu einem Pellet gepresst (c).

## RANDNOTIZ

### HERSTELLUNG VON PELLETS FÜR DIE RÖNTGENFLUORESCENZSPEKTROSKOPIE

Für die RFA-Spektroskopie bietet die Verwendung von pelletiertem Probenmaterial Vorteile. Im Gegensatz zu losem Pulver weist eine Tablette eine hohe Elementkonzentration innerhalb des verdichteten Probenmaterials und eine glatte Oberfläche auf, wodurch Elemente besser mit Röntgenstrahlen detektiert werden können. Die Tablettenpresse PP 40 von RETSCH ist ein Tischmodell mit hohen Presskräften bis zu 40 Tonnen, die in bis zu drei Schritten automatisch aufgebaut werden.

## RANDNOTIZ

### ELEMENTARANALYSE

ELTRA, ein Unternehmen von Verder Scientific, bietet eine Reihe von Verbrennungsanalytoren für die Bestimmung des Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Stickstoff-, Schwefel- und Sauerstoffgehalts in Batteriematerialien an.



Die Röntgenbeugungsanalyse (XRD) ist eine Technik zur Bestimmung der atomaren und molekularen Struktur kristalliner Materialien. XRD wird zum Beispiel angewandt bei

- | Kontrolle der Kristallitgröße in Elektrodenmaterialien auf Siliziumbasis, um zu verstehen, wie die Lithiumionen während der Aufladung untergebracht werden
- | Analyse des Festphasenübergangs des NMC-Kathodenmaterials, um sein elektrochemisches Verhalten zu verstehen
- | Quantifizierung des Graphitisierungsgrades in Kohlenstoffmaterialien, um die Batteriekapazität zu optimieren
- | Untersuchung der kristallinen Struktur von Festelektrolyten zur Verbesserung ihrer Ionenleitfähigkeit
- | Charakterisierung von Elektrodenbeschichtungen zur Entwicklung verbesserter Batterieleistung
- | Quantifizierung der Phasenreinheit von Batteriekomponenten für die Qualitätskontrolle

Bei der XRD-Analyse haben die Partikelgröße und die Partikelgrößenverteilung einen erheblichen Einfluss auf die Ergebnisse. Die Partikelgröße sollte idealerweise weniger als 10 µm betragen; eine enge Partikelgrößenverteilung ist erforderlich, um genaue Informationen über die Kristallstruktur zu erhalten. Große Partikel können dazu führen, dass das Vorhandensein oder die Konzentration bestimmter Inhaltsstoffe mit höherer Röntgenabsorption unterschätzt wird.

Aber selbst wenn die erforderliche analytische Feinheit erreicht werden kann, ist nicht jede Kugelmühle für die XRD-Probenvorbereitung geeignet. Schwingmühlen oder Planeten-Kugelmühlen können Defekte, Versetzungen und Korngrenzen in das Material einbringen, da sie mit hoher Energie arbeiten. Die XRD-Mühle McCrone hingegen homogenisiert die Probe schonend und bewahrt die Kristallgitterstruktur. Diese Mühle ist mit einem Becher ausgestattet, der fast vollständig mit Mahlzylindern gefüllt ist und mit minimalen Bewegungen arbeitet. Dies ermöglicht eine schonende, auf Reibung beruhende Vermahlung, die die Schädigung der Kristallstrukturen reduziert. Ein typisches Beispiel ist die Probenpräparation von Kupfererz, siehe Abbildung 13. XRD wird hier zur Mineralienbewertung eingesetzt, um z. B. die Nachhaltigkeit von Rohstoffen zu beurteilen.

**Mahlparameter:** Ein Polypropylen-Mahlbecher für die XRD-Mühle McCrone mit einem Fassungsvermögen von 125 ml wird mit einer Anordnung von 48 identischen zylindrischen Zirkonoxid-Mahlelementen gefüllt und 1 g des Probenmaterials wird hinzugefügt. Vor der Feinvermahlung wurde das Originalgestein in einem Backenbrecher vorzerkleinert, um eine Partikelgröße von 500 µm zu erreichen. Zusätzlich werden 14 ml Ethanol in den Becher gegeben, um die Probe in Bewegung zu halten und Anbackungen zu vermeiden. Die Mühle wird 3 Stunden lang mit maximaler Geschwindigkeit betrieben, um eine Endfeinheit von  $d_{90} = 5 \mu\text{m}$  mit einer engen Partikelgrößenverteilung zu erhalten. Infolgedessen sind die Signale im Röntgenbeugungsmuster peak-förmig, mit kleinen Halbwertsbreiten, was eine sehr gute Phasenanalyse ermöglicht.

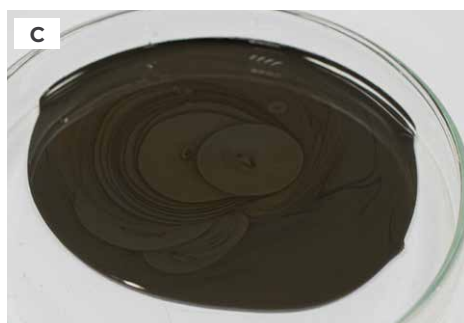


Abbildung 13: Bild einer Kupfererzprobe im Originalzustand (a), vorzerkleinert in einem Backenbrecher (b) und aufbereitet mit der XRD-Mühle McCrone für die Analyse der Molekularstruktur mit Röntgenbeugung (c).

### Anwendungsbeispiel 9: Probenvorbereitung von Elektroden für die Analyse

Die Materialanalyse von Anoden und Kathoden ist ein grundlegendes Element in Qualitätskontrolle und Forschung. Das Verständnis von Zusammensetzung, Struktur und Eigenschaften ist für die Optimierung der Batterieleistung, der Kapazität und der Langlebigkeit von entscheidender Bedeutung. In einer Lithium-Ionen-Batterie besteht eine Elektrode aus einem aktiven Material, wie Metalloxid oder eine Kohlenstoffverbindung, welches auf einem Stromkollektor aufgetragen ist. Dieser besteht üblicherweise aus dünnen Aluminium- oder Kupferfolien, die als elektrische Leiter fungieren. Die Metallanteile von Elektroden erschweren die Zerkleinerung in einer Kugelmühle. Eine Homogenisierung von Folien oder Elektroden aus Recyclingprozessen ist nur in begrenztem Umfang möglich. Abbildung 14 zeigt ein Beispiel: Anoden- und Kathodenfolien werden in der Schwingmühle MM 400 auf eine Korngröße von  $d_{90} = 1$  mm vermahlen.

**Mahlparameter:** Anoden- und Kathodenbleche werden in der Schwingmühle MM 400 pulverisiert. Das kompakte Tischgerät kann in einem Abzug aufgestellt werden, um den Bediener vor gefährlichem Staub zu schützen. Die Becher mit Schraubdeckel lassen sich auch mit Handschuhen bedienen. Ein 35-ml-Gefäß aus Zirkonoxid wird mit einer 20-mm-Kugel und 5 g der Elektrodenprobe gefüllt. Vor der Vermahlung werden die Elektrodenfolien manuell in 1 cm<sup>2</sup> große Stücke geschnitten. Die Vermahlung läuft für 10 s bei 30 Hz, bevor weitere 5 g Probenmaterial hinzugefügt werden, um das Bechervolumen aufzufüllen. Die Zerkleinerung erfolgt 4 Minuten lang. Eine Verlängerung der Mahldauer führt nicht zu einer weiteren Reduzierung der Partikelgröße.

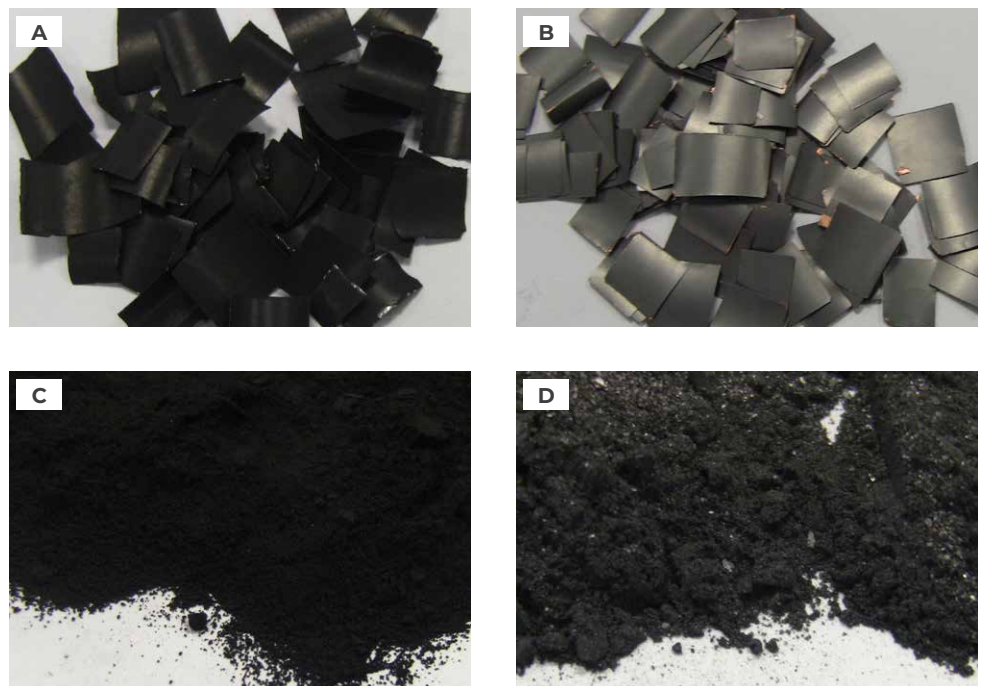


Abbildung 14: Bild der Kathoden- (links) und Anoden-Elektrodenfolie (rechts) vor und nach dem Kugelmahlen in der MM 400.

### Anwendungsbeispiel 10: Probenvorbereitung der polymeren Recyclingfraktion

Es gibt mehrere Möglichkeiten, Batterien zu recyceln, darunter mechanische und chemische Verfahren sowie hydrometallurgische und pyrometallurgische Methoden. Um das Verfahren zu qualifizieren, die Umweltauswirkungen zu minimieren und die Rückgewinnung wertvoller Komponenten zu maximieren, wird die Menge der Rückstände in den recycelten Fraktionen ermittelt. Die Herausforderung dabei ist, dass diese Fraktionen in der Regel ein heterogenes Erscheinungsbild mit einem breiten Spektrum an unterschiedlichen Materialien und Partikelgrößen aufweisen. Je nach verwendetem Verfahren enthalten die Fraktionen Metalle und Polymere mit unterschiedlichen Partikelgrößen. Die Trennung der Materialien kann auf unterschiedliche Weise erfolgen, beispielsweise durch Sieben.



CryoMill mit einem 50-Liter-Tank für Flüssigstickstoff

Im Anwendungsbeispiel wird eine zurückgewonnene Polymerfraktion aus dem Recyclingprozess einer Lithium-Ionen-Batterie analysiert (siehe Abbildung 12). Die Probe besteht in erster Linie aus der Separatormembran, die üblicherweise aus Polypropylen oder Polyethylen hergestellt wird, kann aber auch Elektrodenmaterialien oder Teile des Batteriegehäuses enthalten. Die Fraktion muss auf ihre elementare Zusammensetzung und Menge analysiert werden. Die Probenvorbereitung ist anspruchsvoll, da Polymere duktil sind und sich daher nicht einfach in einer Kugelmühle zerkleinern lassen. Für duktilen Material wird die CryoMill, eine Laborkugelmühle, die speziell für die Zerkleinerung elastischer Stoffe entwickelt wurde, eingesetzt. Bei der Kryogenvermahlung wird die Probe durch Kühlung mit flüssigem Stickstoff versprödet.

Die Mühle verfügt über ein integriertes Kühlsystem, das den Mahlbecher vor und während des Mahlvorgangs kontinuierlich auf eine Temperatur von  $-196\text{ °C}$  kühlt. Mit dieser Methode kann die Polymerfraktion zerkleinert und homogenisiert werden, so dass sie z. B. für einen Mikrowellenaufschluss mit anschließender ICP-MS-Analyse geeignet ist, um die Rückstände von Metallen wie Lithium, Kobalt, Nickel und Mangan zu bestimmen.

**Mahlparameter:** Für die Homogenisierung der Recyclingfraktion einer Polymerbatterie werden Mahlwerkzeuge aus Zirkonoxid verwendet, um eine Kontamination der Probe mit Eisen zu vermeiden. Ein Becher mit einem Volumen von 25 ml wird mit einer Kugel von 20 mm Größe und 1 g Probenmaterial gefüllt. Da die Probe hauptsächlich aus dünnen, bis zu 15 mm langen Folien besteht, die bei der Pulverisierung an Volumen verlieren, wird die Probe in den Becher gepresst, erfüllt aber dennoch die Regeln für die Befüllung. Für die CryoMill sind größere Bechervolumina nur in rostfreiem Stahl erhältlich. Alternativ kann die Vermahlung auch in der Schwingmühle MM 500 control erfolgen, die ein Bechervolumen von bis zu 125 ml und eine maximale Becherkühlung von  $-100\text{ °C}$  bietet. In diesem Beispiel ist die CryoMill für 13 Minuten Vorkühlung sowie 9 Zyklen à 2 Minuten Mahlen und 1 Minute Pause programmiert. Durch die Vorkühlung und die Mahlpausen kann die Probe auf die Mindesttemperaturen für eine maximale Versprödung abkühlen. In diesem Anwendungsbeispiel wird der größte Teil der Probe auf eine Partikelgröße  $< 1\text{ mm}$  vermahlen, es bleiben jedoch einige größere Metallpartikel übrig.

## ZUSAMMENFASSUNG

Dieses White Paper gibt einen umfassenden Überblick über den allgemeinen Einsatz von Kugelmühlen und ihre Anwendung in der Batterietechnik. Es deckt das breite Spektrum von Kugelmühlenanwendungen über den gesamten Batterieherstellungsprozess ab, von den Rohstoffen bis zum Recycling. Die Vorteile des Einsatzes von Kugelmühlen werden anhand von zehn konkreten Anwendungsbeispielen aus der Forschung und Qualitätskontrolle veranschaulicht. Spezifische Informationen zu den Details des Mahlprozesses vermitteln ein umfassendes Verständnis der Möglichkeiten und Einsatzgebiete.

Weitere Informationen finden Sie unter  
[www.retsch.de](http://www.retsch.de)