



**Frühjahrstagung 2016
des Arbeitskreises Kohlenstoff**

26. April 2016, Meitingen

**Herstellung und Bewertung
mechanisch gerundeter Graphite
als Anodenmaterial für Lithium-Ionen-Batterien**

Manfred Rapp¹✉, Manuel Mundszinger², Sarvenaz Farsi¹, Ute Golla-Schindler², Ute Kaiser² und Mario Wachtler¹

¹ Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg, Helmholtzstraße 8, 89081 Ulm, Germany

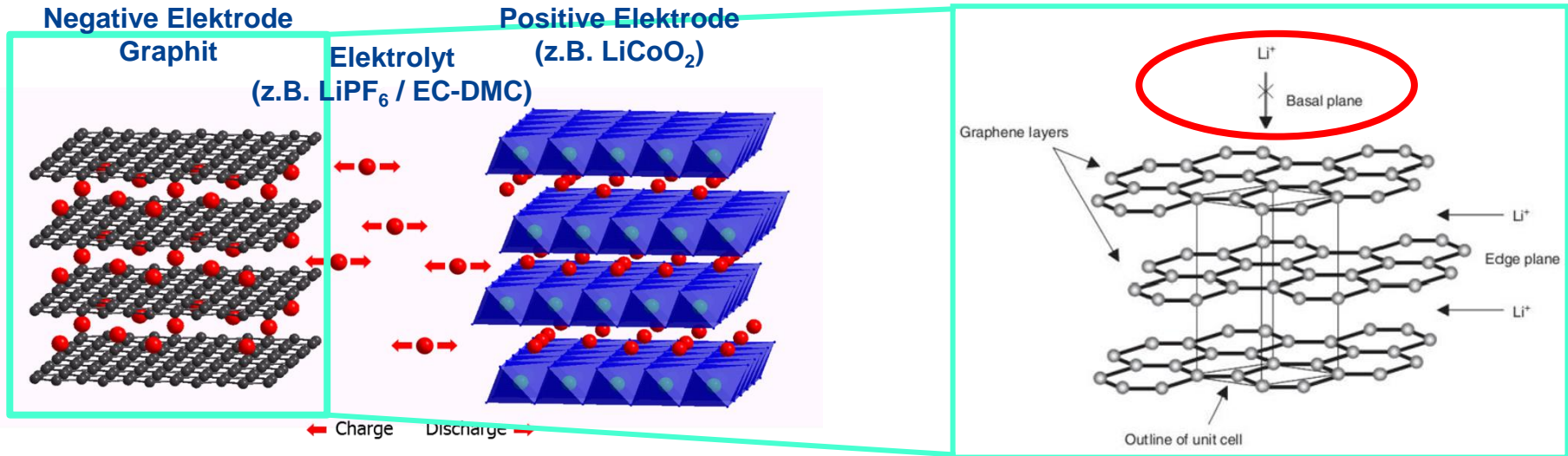
² Materialwissenschaftliche Elektronenmikroskopie, Universität Ulm, Albert-Einstein-Allee 11, 89081 Ulm, Germany

✉ manfred.rapp@zsw-bw.de

Gliederung der Präsentation

- Mechanisch gerundeter Graphit für LIB
(Partikeldesign, Entwicklung, Prozess, Herausforderungen)
- Herstellung mechanisch gerundeter Graphite im Labormaßstab
- Methoden zur Bewertung gerundeter Graphite für LIB

Mechanisch gerundeter Graphit für LIB – Prinzip der Lithium-Interkalation in Graphit



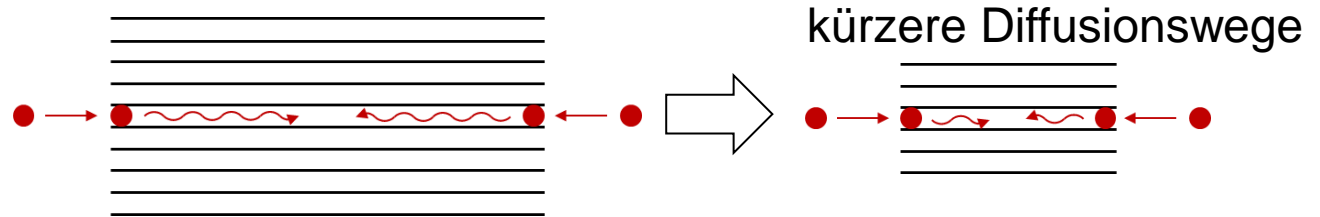
M. Inaba, "Secondary batteries - Lithium rechargeable systems - Lithium-Ion Negative electrodes: Graphite," *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, J. Garche et al., Eds. Elsevier: Amsterdam, 2009; pp. 198–208.

Für Graphitanoden-Performance kritische Faktoren: **Größe + Zugänglichkeit** des **stabilen** graphitischen Kristallgitters.

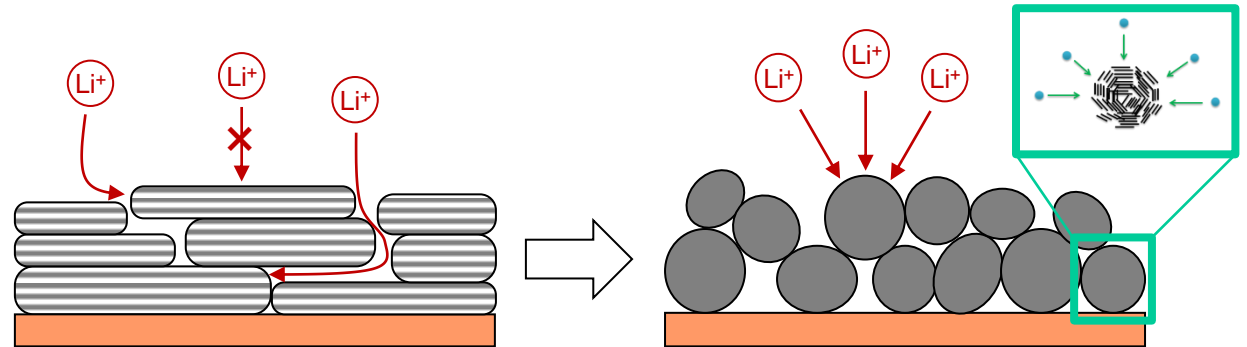
➤ Lösung: anwendungsbezogenes Graphit-Partikel-Design!

Mechanisch gerundeter Graphit für LIB – Überlegungen zum Graphit-Partikeldesign

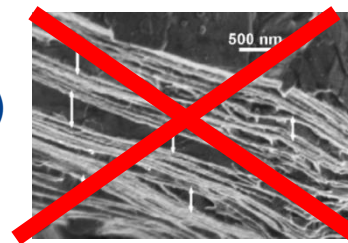
1. Kristallitgröße (a,b-Richtung)



2. Zugänglichkeit

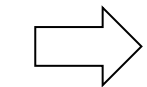


3. Stabilität (gegenüber Exfolierung) + geringe Partikeloberfläche

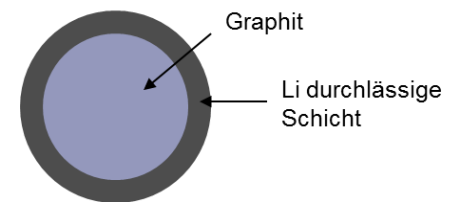


H. Buqa, A. Würsig, J. Vetter, M.E. Spahr, F. Krumeich, P. Novák, J. Power Sources 153 (2006), 385.

(carbon)

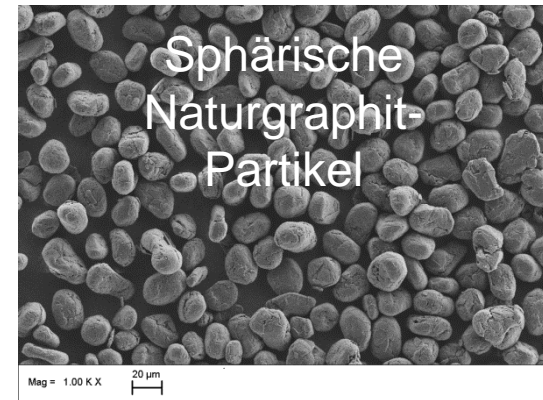
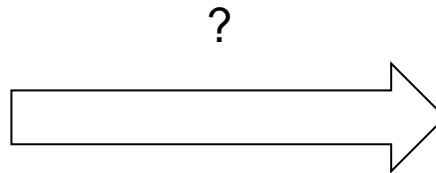
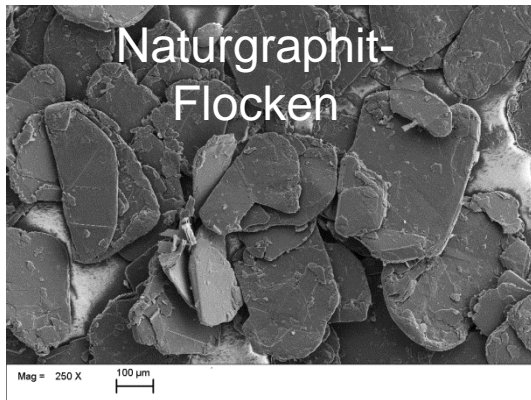


coating

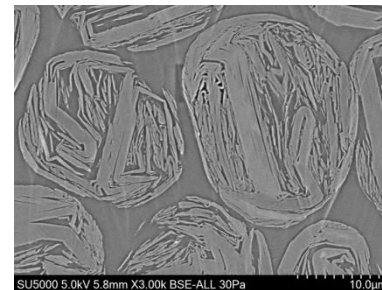


Für LIB: gerundeter, beschichteter Graphit, d=8-30 μm .

Mechanisch gerundeter Graphit für LIB – Entwicklung

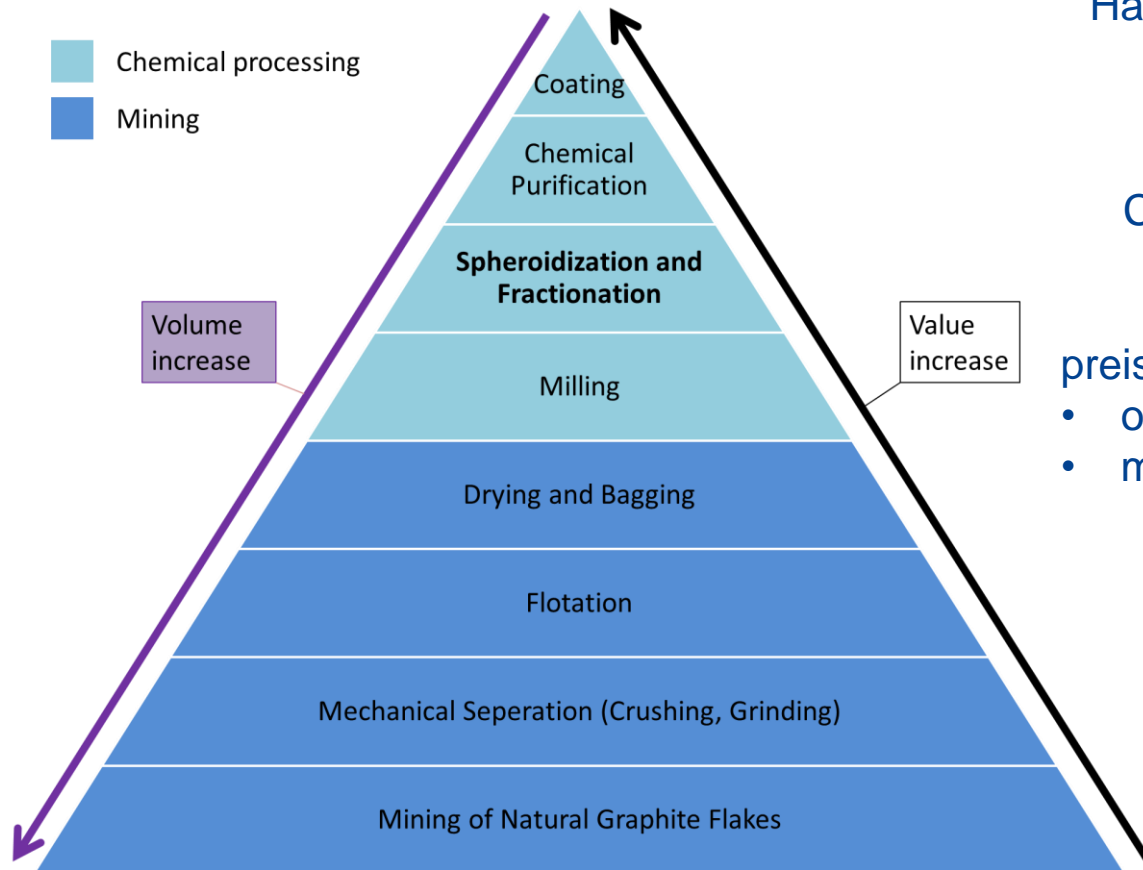


- Unabhängige Prozessentwicklung der mechanischen Naturgraphit-Flocken-Rundung im industriellen Maßstab für LIB-Anwendung in den Jahren 2001 bis 2003 in China (Luoyang Guanqi) und Deutschland (Graphit Kropfmühl).
- Patente zur mechanischen Graphitrundung:
NG: CA 2246953 C, 2001 (applied 1998) Kubota et al. (Kansai Netsukagaku Kabushiki Kaisha).
NG/SG: EP 1240103 B1, 2007 (applied 2000) Spahr et al. (Timcal).
- Verrundung von Naturgraphit: Faltungsprozess („Blatt Papier“ → geknüllt + verdichtet).



Querschnittsanalyse
sphärischer
Naturgraphit.

Mechanisch gerundeter Graphit für LIB – Prozess (chinesisch, für NG)



Hauptproduzent gerundeter Graphit:
China mit ~95%(!) Marktanteil.
(Export 2015: 30.000 Tonnen)

Carbon-Coating hauptsächlich in
Japan/Südkorea.

preisliche Größenordnung:

- ohne Coating: 2-4.000 \$ pro Tonne,
- mit Coating: 7-10.000 \$ pro Tonne.

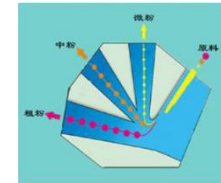
nach: <http://www.indmin.com/downloads/IM%20Data/SphericalGraphiteIMData.pdf>

Mechanisch gerundeter Graphit für LIB – Prozess (Fortsetzung)



Luoyang Guanqi, Produktion Teilausschnitt.

- **Rundung** in Hammer-/Prallmühlenserien
- **Abtrennung** der sphärischen Partikel durch Sichtermühle, Zyklone und Coanda-Separatoren



Bildmaterial und Informationen zur Naturgraphit-Rundung wurden freundlicherweise von Herrn Werner Handl (H.C. Carbon) zur Verfügung gestellt.

Reinigung (Abrieb, ect.)

- chemisch (HF, oxidierende Säuren)
 - Thermisches Ausheizen (> 2000 °C)
 - Thermochemisch
- Verunreinigung: < 500 ppm.

Carbon Coating

aus flüssiger Phase

- Peche
- etc.

aus Gasphase

- CVD

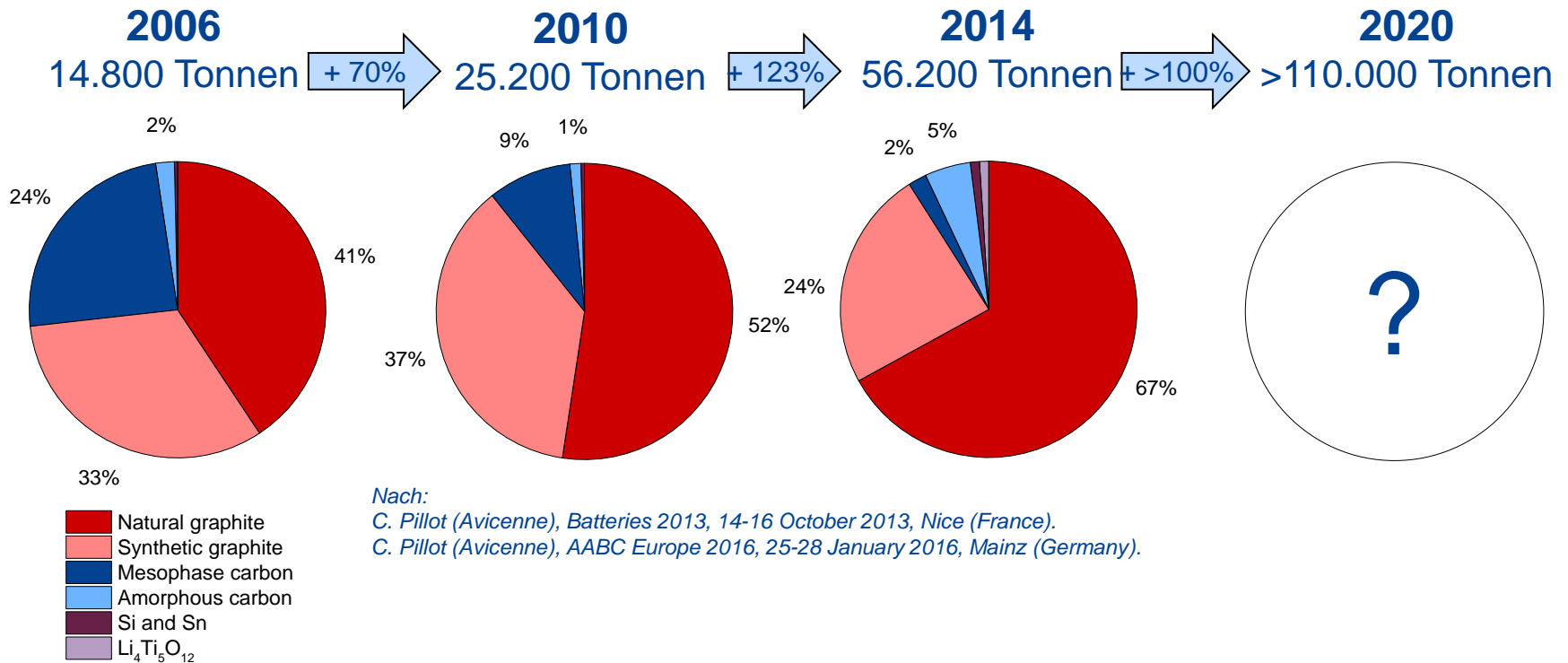
Mechanisch gerundeter Graphit für LIB – Herausforderungen

Mechanische Naturgraphit-Flocken-Rundung

- Ausbeute von **30-50%**
 - Anfallende Nebenprodukte meist für niederpreisige Produkte (z.B. Bleistifte).
 - Anstrengungen zur Prozessoptimierung laufen (Verringerung Nebenprodukt).
 - Anstrengungen zur Nebenprodukt-Veredelung für Anwendungen in der Energiespeicherung (ZSW in BMBF-Projekt Li-EcoSafe)

- Ausreichende **Verfügbarkeit** in den kommenden Jahren?

Mechanisch gerundeter Graphit für LIB – Marktwachstum Anodenmaterialien für LIB



Bedarf 2020 – Beispielrechnung “Tesla”

- pro „2013 Tesla Model S“ Batterie (85 kWh; 530 km) **>50 kg gerundeter NaturGraphit.**
(Annahme: Gewicht Panasonic 18650-LIB-Zelle (~12 Wh) = 45 g → davon ~16 Gew.-% Graphit)
- ab 2020: 500.000 Elektrofahrzeuge pro Jahr (a) → **>25.000 Tonnen_{gerundeter NG} / a.**
- Materialverlust während Rundungsprozess: 50-70 %! → **50 – 80.000 Tonnen_{Roh-NG} / a.**

Mechanisch gerundeter Graphit für LIB – Verfügbarkeit

Gibt es zukünftig genügend Naturgraphit?

- Weltweite Anstrengungen für Erschließung neuer Quellen werden unternommen. (auch um mögliche (künstliche) asiatische Engpässe zu überwinden) (im Jahr 2014: über 20 Graphit-Großprojekte von 16 Firmen in 8 Ländern).
- Alternativen? Hohes Potential für synthetischen Graphit!
→ seit 2010: Trend in Richtung Verrundung von synthetischem Graphit.

Zwei Herausforderungen:

1. Evaluierung Rohmaterialien:

(Eignung neuer NG- und SG-Materialien für LIBs und Rundungsprozess?)

→ Kosten- und zeitgünstige Rundung und Materialanalyse z.B. im Labormaßstab.

2. Batteriehersteller:

Gleiche Materialqualität trotz unterschiedlicher Rohstoffquellen, Zulieferer?

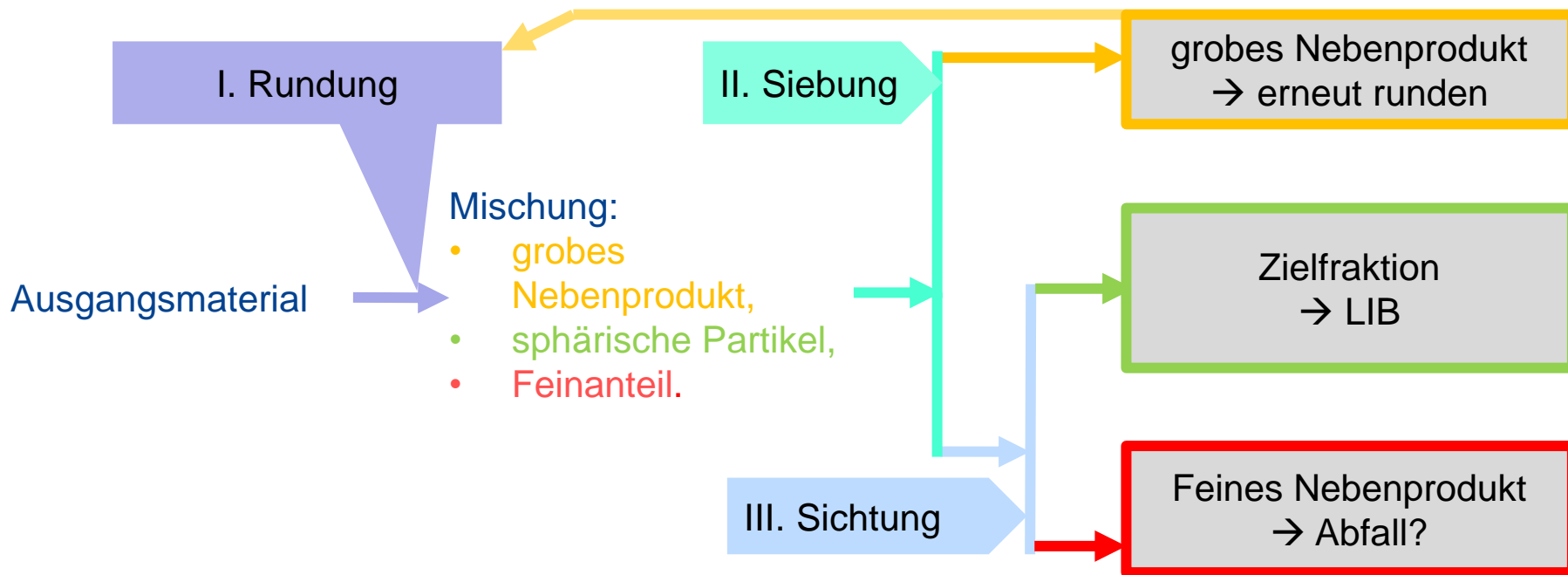
→ Einheitliche und aussagekräftige Methoden der Material-Bewertung.

Quellen:
<http://seekingalpha.com/article/3297795-tesla-has-a-graphite-problem/>
<http://www.mining.com/web/battery-grade-graphite-set-for-record-year/>
<http://www.techmetalsresearch.com/2014/03/going-natural-the-solution-to-teslas-graphite-problem/>

Gliederung der Präsentation

- Mechanisch gerundeter Graphit für LIB
- Herstellung mechanisch gerundeter Graphite im Labormaßstab
(Anlagen, Rundung von NG und SG)
- Methoden zur Bewertung gerundeter Graphite für LIB

Herstellung mechanisch gerundeter Graphite im Labormaßstab – Anlagen (ZSW)



Partikeldesign-Mühle



Luftstrahlsieb

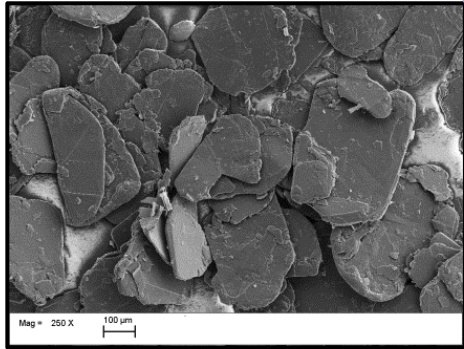


Multiprozessmühle mit Sichtermodul

GERÄTE

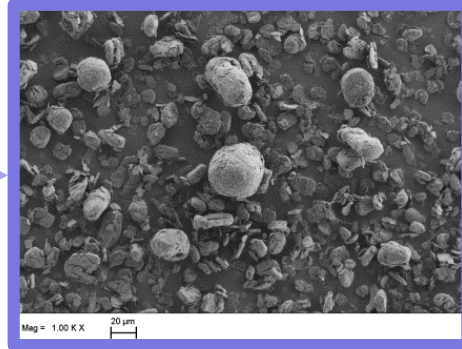
Herstellung mechanisch gerundeter Graphite im Labormaßstab – Naturgraphit

I. Rundung

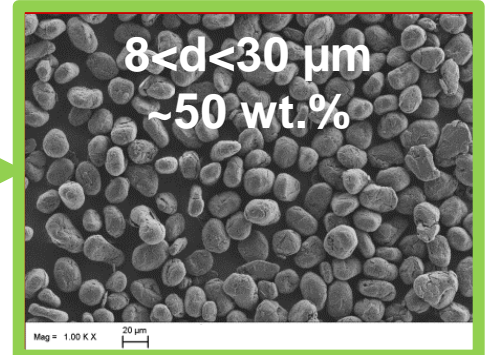


NG-Flocken
d = 100–500 µm
(Graphit Kropfmühl)

II. Siebung



grobes Nebenprodukt
($d_{50} > 30 \mu\text{m}$; ~25 wt.%)



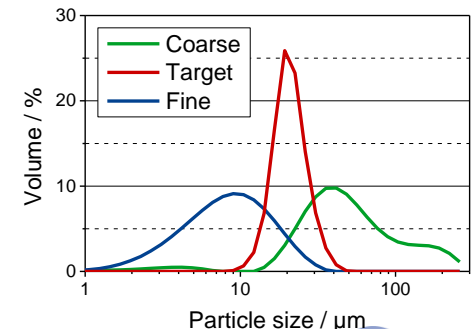
$8 < d < 30 \mu\text{m}$
~50 wt.%

III. Sichtung

feines Nebenprodukt
($d_{50} < 8 \mu\text{m}$; ~25 wt.%)

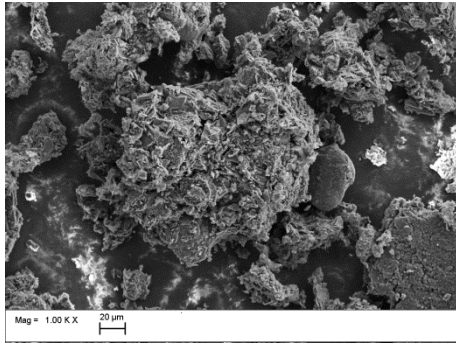
Durch Parametervariation einstellbare
Partikelgrößenverteilungen der sphärischen Zielfraktion

$d_{10} [\mu\text{m}]$	$d_{50} [\mu\text{m}]$	$d_{90} [\mu\text{m}]$
7.6	12.8	21.3
8.3	14.9	25.7
16.8	21.7	29.3



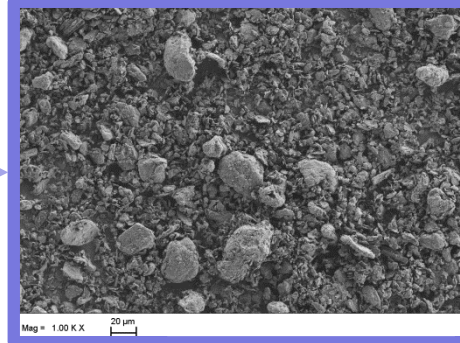
Herstellung mechanisch gerundeter Graphite im Labormaßstab – synthetischer Graphit

I. Rundung



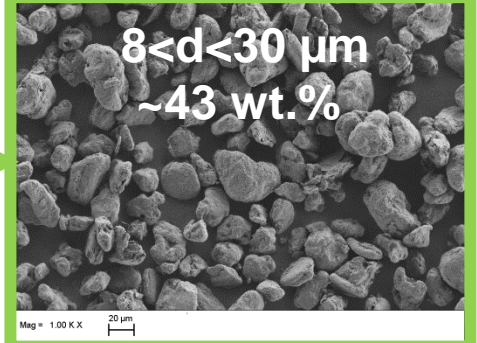
Isographit - Staub
(SGL Carbon)

II. Siebung



grobes Nebenprodukt
($d_{50} > 30 \mu\text{m}$; ~7 wt.%)

$8 < d < 30 \mu\text{m}$
~43 wt.%



III. Sichtung

feines Nebenprodukt
($d_{50} < 8 \mu\text{m}$; ~50 wt.%)

- Erfolgreiche Implementierung der Rundung graphitischer Materialien im Labormaßstab am ZSW (industrienaher Methoden und Produktausbeute).
- Materialabhängige Optimierung der Rundungs-/Fraktionierungs-Parameter erforderlich.

Gliederung der Präsentation

- Mechanisch gerundeter Graphit für LIB
- Herstellung mechanisch gerundeter Graphite im Labormaßstab
- Methoden zur Bewertung gerundeter Graphite für LIB
(industriell hergestelltes Material vs. Labormaterial)

Methoden zur Bewertung gerundeter Graphite für LIB –

1. Partikelgröße, spez. Oberfläche, Klopfdichte

Methode (Gerät/Hersteller)	industrielles NG Referenzmaterial (gereinigt, nicht beschichtet)	im Labor hergestelltes NG-Material (nicht gereinigt, nicht beschichtet)
Partikelgrößenverteilung via Laserbeugung	$d_{10} = 7,5 \mu\text{m}$ $d_{50} = 10,5 \mu\text{m}$ $d_{90} = 15,1 \mu\text{m}$	$d_{10} = 7,6 \mu\text{m}$ $d_{50} = 12,8 \mu\text{m}$ $d_{90} = 21,3 \mu\text{m}$
Spezifische Pulveroberfläche via Stickstoffsorption (BET)	9,8 m ² /g	8,6 m ² /g
Klopfdichte 2500 mal geklopft	0,92 g/cm ³	0,85 g/cm ³

Methoden zur Bewertung gerundeter Graphite für LIB – 2. Partikelform / -Größe

Via **Durchflusszytometrie** (Zell-Vermessung).

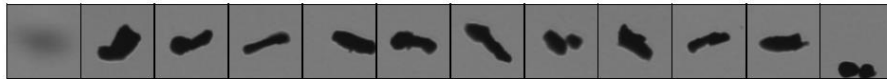
**industrielles NG Referenzmaterial
(gereinigt, nicht beschichtet)**

**im Labor hergestelltes NG-Material
(nicht gereinigt, nicht beschichtet)**

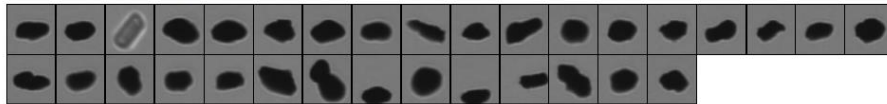
Grad der Rundheit = 0,933

Grad der Rundheit = 0,945

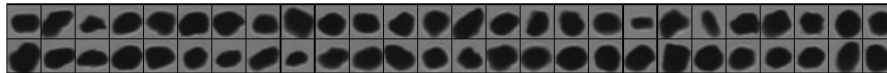
Class 4 (Detection Count : 16)



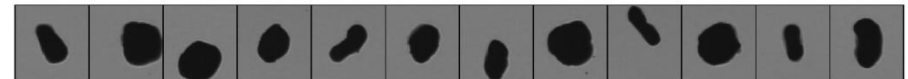
Class 5 (Detection Count : 771)



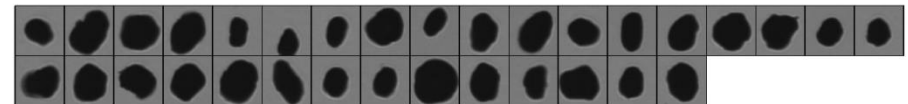
Class 6 (Detection Count : 1086)



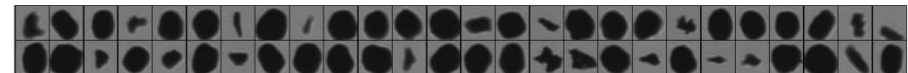
Class 4 (Detection Count : 115)



Class 5 (Detection Count : 408)



Class 6 (Detection Count : 202)



[by detected particle counts; class 4: 20-40 µm, class 5: 10-20 µm and class 6: 5-10 µm]

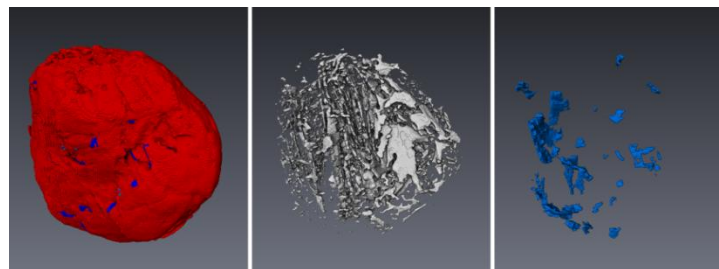
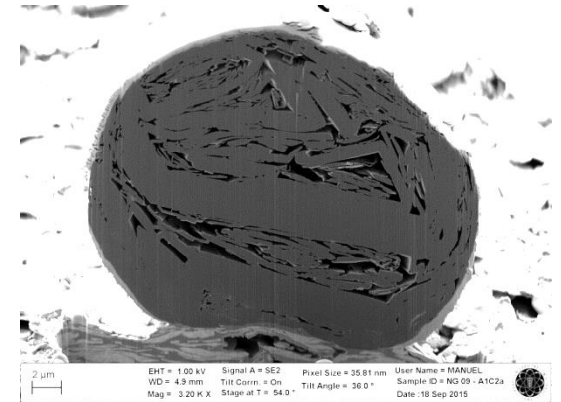
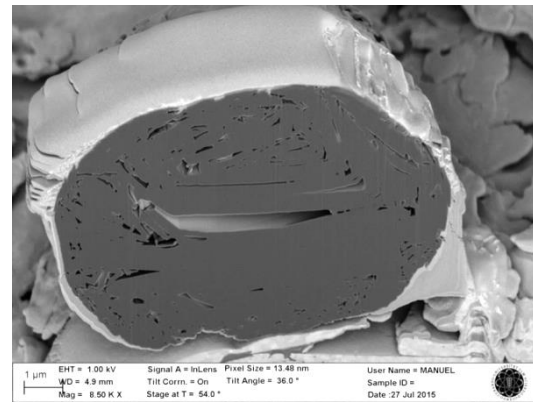
Methoden zur Bewertung gerundeter Graphite für LIB –

3. Partikelmorphologie, -Textur, -Porosität



**industrielles NG
Referenzmaterial
(gereinigt, nicht beschichtet)**

**im Labor hergestelltes NG-Material
(nicht gereinigt,
nicht beschichtet)**



Geschlossene
Porosität:
93%

Offene
Porosität:
7%

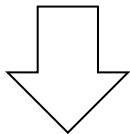


Geschlossene
Porosität:
94%

Offene
Porosität:
6%

Universität Ulm,
Materialwissenschaftliche
Elektronenmikroskopie,
AG Prof. Kaiser

Querschnittsanalyse
via REM / FIB



Tomographie

M. Mundsinger, M. Rapp, U. Golla-Schindler, S. Farsi, U. Kaiser, M. Wachtler; in preparation.

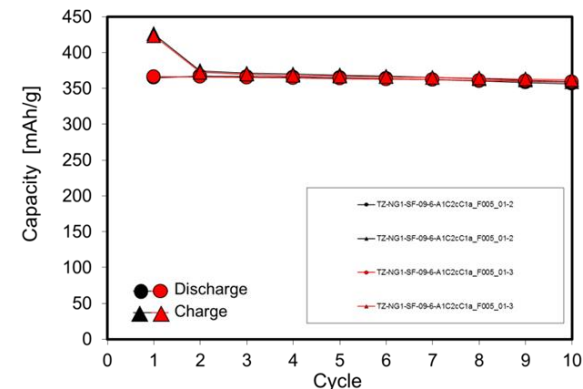
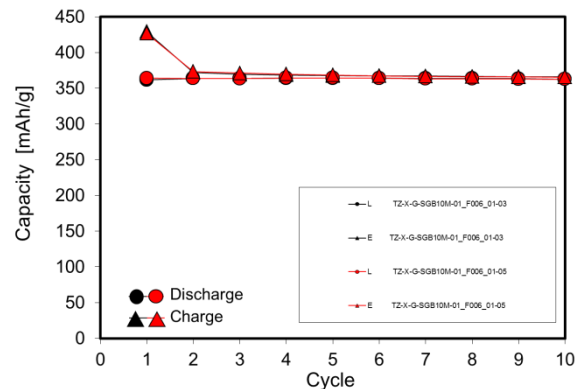
Methoden zur Bewertung gerundeter Graphite für LIB –

4. Elektrochemische Materialanalyse (einfach)

Galvanostatische Zyklisierung des gerundeten Graphits als Anodenaktivmaterial in Lithium-Ionen-Zellen.

industrielles NG Referenzmaterial
(gereinigt, nicht beschichtet)

im Labor hergestelltes NG-Material
(nicht gereinigt, nicht beschichtet)



Zyklus	reversible Kapazität [mAh/g]	irrev. Kapazität [mAh/g]
1	362	68
2	364	8

Zyklus	reversible Kapazität [mAh/g]	irrev. Kapazität [mAh/g]
1	366	59
2	366	7

Methoden zur Bewertung gerundeter Graphite für LIB –

5. Carbon-Coating

Beispiele für die Analyse von amorphen Kohlenstoff auf Graphit:

- Ramanspektroskopie → Homogenität des Coatings
 - Mapping, Verhältnis der integrierten Flächen im Spektrum unter D- und G-Bande.
- Thermogravimetrie → Masse an Coating – möglicher Rückschluss auf Schichtdicke bei homogener Partikelform
 - Verbrennung der amorphen Kohlenstoffschicht vor dem Graphitkern.
- TEM-Imaging → Aussage über Schichtdicke.

Zusammenfassung / Ausblick

- Weiterhin positive Marktentwicklung für mechanisch gerundete Graphite (NG+SG) als Anodenmaterialien für LIB erwartet.
- Optimierungen des Rundungsprozesses gerade zur Erhöhung der Ausbeute erforderlich.
- Veredelung der Rundungsnebenprodukte für LIB weiter im Fokus von F&E (z.B. als leitfähiges Additiv auf der Kathodenseite).
- Rundung und Analyse im Labormaßstab bietet Möglichkeit, kosten- und zeitgünstig:
 - Ausgangsmaterialien zu Bewerten,
 - Prozesse zu optimieren,
 - neue Materialideen zu evaluieren.

Danksagung

Förderung:



Project Li-EcoSafe (Excellent Battery), ref. 03X4636A

Bereitstellung graphitischer Materialien:



Einladung:

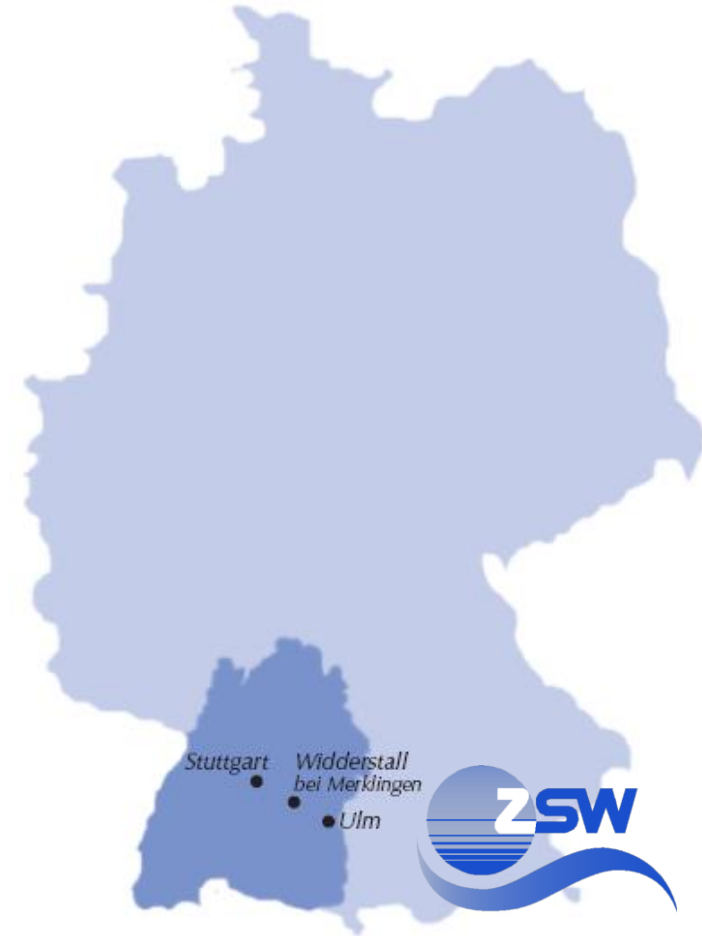


Arbeitskreis Kohlenstoff

Thank you for your attention!

manfred.rapp@zsw-bw.de
www.zsw-bw.de

Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung
Baden-Württemberg
Helmholtzstraße 8, 89081 Ulm



Stuttgart
Photovoltaics & Solab
Energy Policy & Energy Carriers

Widerstall
Solar test-field

Ulm
Electrochemical Energy
Technologies

Ulm
eLab (Battery research centre)
FPL (Battery production research)