

# **Experimentelle und numerische Untersuchung der Beanspruchungsvorgänge beim Trockenmischen von Kathodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines  
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)

von der KIT-Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik  
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)  
genehmigte

## **DISSERTATION**

von  
Clemens Lischka, M.Sc.  
aus Berlin

Tag der mündlichen Prüfung: 20.10.2025

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. habil. Hermann Nirschl

Zweitgutachter: Prof. Dr.-Ing. habil. Arno Kwade



# Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der modellbasierten Analyse und Beschreibung des Trockenmischprozesses für die Herstellung von Lithium-Ionen-Batterien. Vor dem Hintergrund der steigenden Nachfrage nach leistungsfähigen und kostengünstig produzierten Batteriezellen gewinnt die Optimierung verfahrenstechnischer Teilprozesse zunehmend an Bedeutung. Insbesondere der Mischprozess stellt dabei einen kritischen Fertigungsschritt dar, da hier bereits wesentliche Produkteigenschaften wie die elektrische Leitfähigkeit und Homogenität des Kathodenmaterials beeinflusst werden.

Ziel dieser Arbeit ist es, die mechanischen Beanspruchungs- und Mischvorgänge während des Trockenmischens systematisch zu untersuchen und eine modellhafte Beschreibung zu entwickeln. Hierzu wurde ein Simulationsmodell auf Basis der Diskreten-Elemente-Methode (DEM) erstellt und mit experimentellen Daten validiert. Untersucht wurden verschiedene Mischertypen und Prozessparameter, um deren Einfluss auf die Zerkleinerung des Leitadditivs Carbon Black sowie die Homogenität des Mischgutes zu bewerten.

Neben umfangreichen experimentellen Untersuchungen zur Charakterisierung der Partikelgrößenverteilung, Schütt- und Stampfdichte sowie elektrischen Leitfähigkeit des Pulvers wurden DEM-Simulationen durchgeführt, um die Partikelbewegung und die Beanspruchungsintensität innerhalb der verschiedenen Mischaggregate zu analysieren. Die Simulationen erlauben eine detaillierte Betrachtung von Kollisionsraten, Energieeinträgen sowie der Mischungshomogenität.

Ein wesentliches Ergebnis dieser Arbeit ist die Herleitung dimensionsloser Kennzahlen zur Beschreibung des Zerkleinerungsprozesses sowie die quantitative Korrelation der Leitadditivzerkleinerung mit der Pulverleitfähigkeit. Darüber hinaus konnten durch die simulative Analyse verschiedene Einflussparameter identifiziert werden, die eine gezielte Optimierung des Mischprozesses ermöglichen.

Die gewonnenen Erkenntnisse leisten einen Beitrag zum vertieften Prozessverständnis und bilden eine Grundlage für zukünftige Optimierungsansätze und Scale-Up-Betrachtungen in der industriellen Batterieherstellung.



# Abstract

This work deals with the model-based analysis and description of the dry mixing process for the production of lithium-ion batteries. Given the increasing demand for high-performance and cost-effectively produced battery cells, the optimization of individual production steps is becoming increasingly important. The mixing process, in particular, represents a critical manufacturing step, as it influences key product properties such as the electrical conductivity and homogeneity of the cathode material.

The aim of this work is to systematically investigate the mechanical stress and mixing behaviour during dry mixing and to develop a model-based description. For this purpose, a simulation model based on the Discrete Element Method (DEM) was created and validated with experimental data. Various mixer types and process parameters were investigated to evaluate their influence on the comminution of the conductive additive carbon black and the homogeneity of the mix.

In addition to extensive experimental investigations to characterize the comminution degree, bulk densities, and electrical conductivity of the powder, DEM simulations were conducted to analyze particle movement and stress intensity within various mixing units. The simulations allow a detailed analysis of collision rates, energy inputs, and mixing homogeneity.

A key result of this work is the derivation of dimensionless parameters to describe the comminution state and the quantitative correlation of conductive additive comminution with powder conductivity. Furthermore, the simulation analysis enabled the identification of various influencing parameters that enable targeted optimization of the mixing process. The findings contribute to a deeper understanding of the process and form a basis for future optimization approaches and scale-up considerations in industrial battery production.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1 Motivation und Zielsetzung</b>	<b>1</b>
1.1 Einleitung . . . . .	1
1.2 Stand der Forschung . . . . .	2
1.3 Zielsetzung . . . . .	5
<b>2 Theoretische Grundlagen</b>	<b>7</b>
2.1 Herstellungsverfahren von Li-Ionen-Batterien - nass vs. trocken . . . . .	9
2.2 Mischprozesse . . . . .	12
2.2.1 Trockenmischprozesse . . . . .	12
2.2.2 Zerkleinerungsvorgänge bei der Kathodenfertigung . . . . .	13
<b>3 Material und Methoden</b>	<b>19</b>
3.1 Aktivmaterial NMC-622 . . . . .	19
3.2 Leitadditiv Carbon Black . . . . .	21
3.3 Untersuchte Mischaggregate . . . . .	22
3.4 Partikelgrößenmessung Lumisizer . . . . .	24
3.5 Bestimmung der Schütt- und Stampfdichte . . . . .	25
3.6 Messung der Pulverleitfähigkeit - Zwei-Punkt-Methode . . . . .	27
3.7 Ringscherzellenmessung . . . . .	28
3.8 REM - Rasterelektronenmikroskopie . . . . .	31
3.9 TGA - Thermogravimetrische Analyse . . . . .	31
3.10 PEPT - Positron-Emittierendes-Partikel-Tracking . . . . .	33
3.11 ICP-OES - Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy . .	36
3.12 DEM - Diskrete-Elemente-Methode . . . . .	37
3.12.1 Modellierungsansatz und Vereinfachungen . . . . .	38
3.12.2 Modellierung und Erhaltungsgleichungen . . . . .	40
3.12.3 Kontaktmodellierung nach Hertz-Mindlin . . . . .	41
3.12.4 Modellierung der Kohäsionskraft nach Jensen-Kendell-Roberts . .	43
3.12.5 Kohäsionszahl nach Behjani et al. . . . . .	45
3.12.6 Verschleißmodelle . . . . .	46

3.12.7 Modell nach Archard . . . . .	47
3.12.8 Modell nach Oka-Okamura-Yoshida . . . . .	47
3.13 CFD - Computational Fluid Dynamics . . . . .	49
3.14 Mischgüte . . . . .	52
3.14.1 Berechnung des Variationskoeffizienten . . . . .	53
3.14.2 Segregations-Index nach Marigo . . . . .	55
3.15 Kalibrierung des DEM-Simulationsmodells . . . . .	57
3.15.1 Messung des statischen Schüttwinkels Partikel-Partikel . . . . .	57
3.15.2 Messung des dynamischen Schüttwinkels Partikel-Partikel . . . . .	59
3.15.3 Bestimmung der Partikel-Wand-Wechselwirkungsparameter . . . . .	61
3.15.4 Simulation der Ringscherzelle . . . . .	63
3.15.5 Simulationsparameter . . . . .	65
<b>4 Ergebnisse</b>	<b>67</b>
4.1 Experimentelle Ergebnisse . . . . .	67
4.1.1 Messung und Charakterisierung des Zerkleinerungsvorganges während des Mischens . . . . .	67
4.1.2 Herleitung einer dimensionslosen Kennzahl zur Beschreibung des Zerkleinerungszustandes . . . . .	72
4.1.3 Ergebnisse der elektrischen Pulverleitfähigkeit . . . . .	73
4.1.4 Modellierung der Werkzeugeleistung im EL1.0 . . . . .	76
4.1.5 Dimensionslose Beschreibung der Werkzeugeleistung . . . . .	77
4.1.6 Ergebnisse der Ringscherzellmessungen . . . . .	80
4.1.7 Ergebnisse zur Mischguterwärmung . . . . .	82
4.1.8 Experimenteller und simulativer Vergleich - Mischungshomogenität RV02 . . . . .	83
4.2 Simulative Ergebnisse für Eirich EL1.0 . . . . .	92
4.2.1 CFD-Ergebnisse zur Beschreibung der Luftbewegung . . . . .	92
4.2.2 Vergleich der Partikelströmung zwischen PEPT und DEM . . . . .	92
4.2.3 Simulation der Vormischung ohne Mischwerkzeug . . . . .	96
4.2.4 Bestimmung des Leistungseintrags vom Mischwerkzeug . . . . .	98
4.2.5 Änderung des Leistungseintrags bei fortschreitender Zerkleinerung .	99
4.2.6 Bestimmung von Kollisionsfrequenz- und energie . . . . .	101
4.2.7 Einfluss der Werkzeuggeschwindigkeit . . . . .	104
4.2.8 Einfluss des Coarse-Graining-Faktors . . . . .	106
4.2.9 Einfluss der Behältergeschwindigkeit . . . . .	108
4.2.10 Einfluss der Drehrichtung . . . . .	109
4.2.11 Einfluss der Behälterneigung . . . . .	110
4.2.12 Einfluss der Werkzeuggröße . . . . .	111

4.2.13 Einfluss des Füllgrades . . . . .	113
4.2.14 Zusammenfassung . . . . .	114
4.3 Geometrische Optimierung der Werkzeuggeometrie . . . . .	114
4.4 Spezifische Kollisionsfrequenz zum Vergleich der Prozessparameter . . . . .	117
4.5 Massenspezifische Energiedissipation & Dissipationseffizienz . . . . .	118
4.6 Überschlägige Beschreibung der zu erwartenden Werkzeugleistung . . . . .	120
4.7 Ermittlung von Verschleißraten . . . . .	122
4.8 Simulativer Vergleich zwischen Eirich EL0.1, EL1.0, RV02 und Netzsch PMH-10 . . . . .	125
4.8.1 Gemittelte Partikelgeschwindigkeiten im Mischbehälter . . . . .	125
4.8.2 Kollisionsenergien . . . . .	128
4.8.3 Spezifische Werkzeugleistung . . . . .	129
4.8.4 Mischungshomogenität . . . . .	131
4.9 Zusammenfassender Vergleich zwischen allen Mischertypen . . . . .	132
4.10 Auslegungsempfehlungen für den Intensivmischprozess im Eirich . . . . .	134
<b>5 Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>137</b>
<b>Anhang</b>	<b>143</b>
<b>Symbol- und Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>143</b>



# Kapitel 1

## Motivation und Zielsetzung

### 1.1 Einleitung

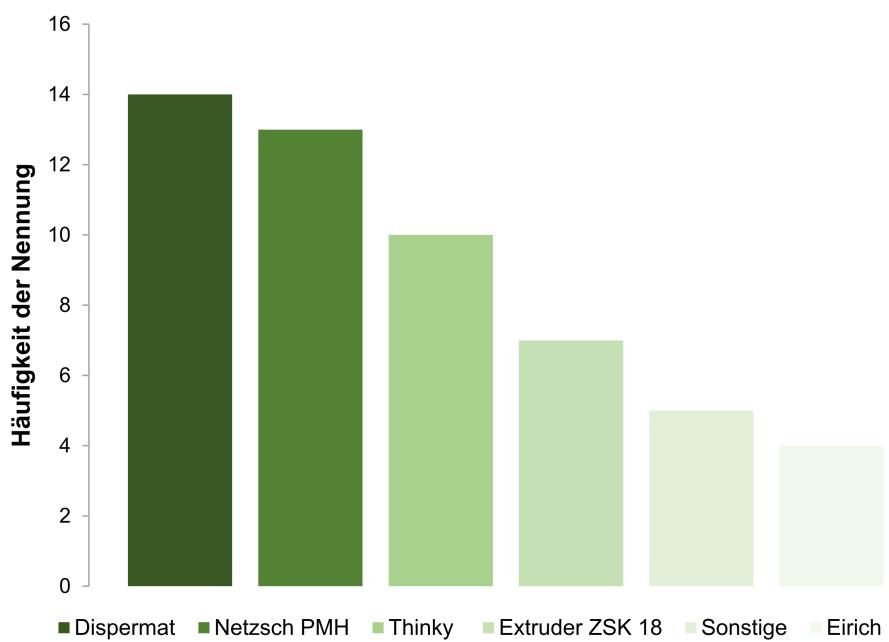
Die Nachfrage für batterieelektrische Fahrzeuge hält trotz kurzfristiger Stagnation in einigen Ländern wie Deutschland, weltweit gesehen, an. Sind im Jahr 2019 global knapp 0,5 Mio. Fahrzeuge mit reinem Batterieantrieb verkauft worden, ist diese Zahl bis auf 9,5 Mio. Fahrzeuge im Jahr 2023 angestiegen. China hielt mit 5,4 Mio. Fahrzeugen den mit Abstand größten Marktanteil, gefolgt von den USA mit 1,1 Mio. Fahrzeugen und Deutschland mit 0,5 Mio. reinen Elektroautos. Laut aktuellen Prognosen wird dieses Wachstum bis zum Jahr 2030 weiterhin mit 34 % pro Jahr geschätzt.<sup>1</sup> Bei 80 Mio. abgesetzten Fahrzeugen weltweit betrug der Anteil der Elektrofahrzeuge knapp 12 % was das Potenzial einer weiteren Marktdurchdringung aufzeigt. Der Grund für rückläufige Absatzzahlen in Deutschland liegt bei der Einstellung staatlicher Kaufprämien, was Konsumenten in Anbetracht hoher Anschaffungskosten zu Zurückhaltung bewogen hat. Es wird geschätzt, dass die Preisparität zwischen Fahrzeugen mit herkömmlicher Verbrennertechnologie und Elektroautos erst um das Jahr 2030 erreicht werden kann und dann im wesentlichen auf eine signifikante Kostenreduktion des Batteriespeichers zurückzuführen ist. Treiber für den erwarteten Rückgang der Herstellungskosten sind die Einführung neuer Batterietypen, z.B. Festkörperbatterien, die Anwendung besserer Zellchemien, z.B. durch einen gesteigerten Nickelanteil in Kathoden, die Entwicklung neuer Verfahrenstechniken wie der lösungsmittelfreien Produktion und nicht zuletzt eine allgemeine prozesstechnische Optimierung aller beteiligten Herstellungsschritte. Letzteres kann, unabhängig von allen anderen Entwicklungen, einen wertvollen Beitrag zur Erhöhung der Energiedichte und verringerten Herstellungskosten leisten. Etablierte großtechnische Herstellungsverfahren beruhen auf einer Vielzahl konsekutiver Teilprozesse, deren reibungsfreies Zusammenwirken für eine kontinuierliche Herstellung in großen Stückzahlen elementar ist. Untersuchungen der Teilverfahren hinsichtlich der Produktionskosten zeigen auf, dass dem ersten

Prozessschritt des Mischens neben einer eigenschaftsbestimmenden Relevanz auch ein hoher Anteil an den Gesamtproduktkosten obliegt. Zwar ist der Energieeinsatz beim Mischen mit wenigen Prozent<sup>2</sup> vergleichsweise gering, dennoch werden hier bereits 40 % der gesamten Herstellungskosten allein auf Grund des Materialhandlings erzeugt.<sup>3</sup> Entsprechend hoch sind die Anforderungen an einen optimierten und störungsfreien Mischprozess. Qualitätsschwankungen können hier zu einer erheblichen Fehlerfortpflanzung in allen Folgeschritten der Produktion führen. Gleichzeitig ist man bei der Herstellung an der optimalen Zellfertigung interessiert, so dass die Ausschussrate minimiert und der Durchsatz bei bestmöglicher Energiedichte maximiert werden kann. Um diesem Ziel näher zu kommen ist neben der Betrachtung der gesamten Prozesskette, vor allem auch die detaillierte Teilprozessanalyse notwendig, damit die eigenschaftsbestimmenden Mechanismen besser verstanden werden können. Einflussfaktoren werden dabei zunächst im Labormaßstab unter deutlich verringertem Materialaufwand erforscht. Sind die wesentlichen Zusammenhänge verstanden, kann eine Skalierung (engl. Scale-Up) in den Technikumsmaßstab für eine Validierung und letztlich in den Produktionsmaßstab für die Serienfertigung erfolgen. Gerade beim Scale-Up ergeben sich dabei aber besondere Herausforderungen, da der geänderte Produktionsmaßstab durch nicht-lineare Wirkzusammenhänge, z.B. bei der Materialbeanspruchung oder Wärmeentwicklung eine unvorhergesehene Anpassung der Betriebsparameter notwendig machen kann. In dieser Arbeit soll mit Hilfe eines Simulationsmodells für den Trockenmischprozess ein Beitrag zum gesteigerten Verständnis der Vorgänge beim Scale-Up geleistet werden. In den folgenden Abschnitten wird daher auf den Stand der Forschung und die Zielsetzung dieser Arbeit eingegangen bevor eine Schilderung der verwendeten Methoden erfolgt. Im Auswertungsteil werden die erarbeiteten Ergebnisse vorgestellt und die wichtigsten Erkenntnisse anschließend zusammengefasst, sowie ein Ausblick für mögliche zukünftige Untersuchungen gegeben.

## 1.2 Stand der Forschung

Es liegen experimentelle Ergebnisse von Autoren wie Bockholt, Mayer und Bauer vor, die das Trockenmischen bei der Kathodenherstellung untersucht haben. Alle Autoren betonen die Wichtigkeit, den Zerkleinerungszustand des Carbon Black-Leitadditivs während des Mischprozesses zu kennen. So zeigte sich, dass der Dispersionsgrad die spätere Zellperformance wesentlich beeinflusst.<sup>4-9</sup> Insbesondere existiert für die Porosität der gefertigten Elektrode ein Optimum, bei dem die gravimetrische Energiedichte der Zelle vergrößert wird. Hintergrund ist, dass durch den verkleinerten Porenraum zwar der Anteil des Aktivmaterials gesteigert werden kann, nichtsdestotrotz aber genug Porenraum vorhanden sein muss, um die Li-Ionen-Interkalation durch den Elektrolyten nicht zu beeinträchtigen. Die Beanspruchungsart und Intensität, die zur Zerkleinerung des Carbon Blacks und damit zu

einer Reduktion des Porenraums führt, sind dabei Maschinen- und prozessabhängige Variablen, da insbesondere auch verschiedene Mischertypen und Fertigungsskalen etabliert sind. Durch das mögliche Optimierungspotenzial und zum vertieften Verständnis der mechanischen Vorgänge während des Mischens wird in dieser Arbeit ein Simulationsmodell auf Basis der Diskreten-Elemente-Methode erarbeitet und auf verschiedene Mischaggregate unterschiedlicher Größe angewendet. Bei der Herstellung von Batterien wird eine Vielzahl unterschiedlicher Mischertypen eingesetzt. In Abbildung 1.1 ist eine Übersicht über die Anzahl der Nennungen in der Literatur gezeigt.



**Abbildung 1.1:** Übersicht über die in der Literatur verwendeten Mischertypen zur Elektrodenfertigung

Häufig vertreten ist der Typ Dissolver (Dispermat, Fa. Getzmann) der über eine Größe im Labormaßstab verfügt.<sup>4,6,9–19</sup> Er wird in erster Linie für die Erstellung von Elektrodenpasten genutzt und verfügt durch ein schnell rotierendes Mischwerkzeug mit Zähnen über genug Energieeintrag durch Scherung, um die Homogenisierung und Leitrußstrukturierung einzustellen. An nächster Stelle folgt der Typ Planetenmischer (PMH-10, Fa. Netzsch), der über ein deutlich höheres Füllvolumen von bis zu 7 Liter verfügt.<sup>6,8,20–27</sup> Er ist durch seine Größe geeignet, Chargen im Technikumsmaßstab herzustellen und wurde bereits in den Industriemaßstab mit 60 Liter Füllvolumen skaliert.<sup>28</sup> Der Aufbau ist mit zwei rotierenden Mischwerkzeugen, einem Wandabstreifer und einer nicht symmetrischen Bewegung der Einbauten im Vergleich zum Dissolver deutlich komplexer. Er kann je nach Mischaufgabe mit verschiedenen Formen von Mischwerkzeugen ausgerüstet werden und wird in der Literatur sowohl zur trockenen Vormischung als auch zur Herstellung von Elektrodenpasten durch Lösemittelzugabe eingesetzt. Die Varianz für verwendete Drehzahlen der Mischwerkzeuge, Mischdauern und Rezepturen, erschweren einen direkten Vergleich

der unterschiedlichen experimentellen Arbeiten in der Literatur. Für das reine Trockenmischen vielfach genutzt wird der intensive Ringspaltmischer Nobilta (Fa. Hosokawa). Der Energieeintrag erfolgt durch ein schnell rotierendes Flügelmischwerkzeug, wodurch die Elektrodenmaterialien einer Prall-, Druck- und Scherbeanspruchung ausgesetzt sind.<sup>29</sup> Sollte sich ein nasser Mischschritt anschließen, wird ein zweiter Dissolver-Mischschritt in einem anderen Aggregat benötigt, da eine vollständige Beanspruchung im Nobilta nur bei hohen Füllständen erreicht wird.<sup>4,5,8,9,20,30-35</sup> Häufig eingesetzt wird ebenfalls der Mischer vom Typ Thinky<sup>36-39</sup> (Fa. Thinky, Fa. Mazerustar), der im Vergleich zu allen anderen Typen ohne Einbauten auskommt. Das Mischgut wird in einem Behälter sowohl um die eigene, als auch um eine zentrale Achse rotiert, wodurch sich eine planetenähnliche Bewegung ergibt. Der Energieeintrag erfolgt durch Stöße und Reibung der Partikel untereinander. Durch die Funktionsweise und Volumen eignet sich der Mischer vor allem für die Laboranwendung zur trockenen Prozessierung, ein Scale-Up ist schwierig.

In jüngster Zeit häufiger untersucht werden Extruder (z.B. Typ ZSK18, Fa. Coperion).<sup>19,27,40-42</sup> Im Vergleich zu allen anderen Mischertypen sind sie für ein kontinuierliche Fahrweise ausgelegt, was durch die wegfällenden Stand- und Rüstzeiten für die industrielle Anwendung interessant ist. Das trocken oder nass prozessierte Elektrodenmaterial wird durch einen Verfahrensraum geleitet in dem sich zwei rotierende Schnecken befinden. Diese können durch unterschiedlich geformte Elemente entweder primär fördernde oder scherende Wirkung haben und somit das Elektrodenmaterial sowohl homogenisieren als auch beanspruchen. Da die Einflussgrößen beim Extrudieren durch die freie Konfigurierbarkeit, die Variabilität der Schneckendrehzahl oder des Durchsatzes höher als im Vergleich zu Batchmischern ist, ist ein vertieftes Verständnis über die Wirkzusammenhänge bei der Elektrodenproduktion noch erschwert. Aktuell werden daher simulative Methoden erprobt, um eine Optimierung des Herstellungsprozess zu ermöglichen.<sup>43,44</sup>

Unter sonstige Mischer fallen andere in der Literatur genannten Mischertypen, die sich nicht eindeutig einem zuvor genannten Mischprinzip zuordnen lassen. Darunter fallen z.B. auch Kugelmühlen bei denen die Beanspruchung auf das Elektrodenmaterial durch herunterfallende Mahlkörper erzeugt wird.<sup>45-49</sup> Da diese zusätzlich zum Mischgut in Bewegung versetzt werden müssen, ist dieser Mischertyp in der Skalierung nachteilig. Ein im Vergleich zu den übrigen Mischertypen im Kontext der Elektrodenfertigung in der Literatur weniger zu findende Bauart ist der Typ Intensivmischer des Typs Eirich. Diese zeichnen sich durch ein schnell rotierendes Mischwerkzeug, einen eingebauten Wandabstreifer und einen im Gleich- oder Gegenstrom rotierenden Mischbehälter aus. Mischwerkzeug und Wandabstreifer sind dabei nicht symmetrisch angeordnet und in Form und Drehzahl variabel fahrbar. Der Mischer ist für die trockene sowie nasse Prozessierung von Elektrodenmaterial einsetzbar<sup>6,8,50,51</sup> und in verschiedenen Behältervolumina vom Labor- bis Industriemaßstab erhältlich. Die kleinen Behältervolumina von einem Liter und weniger

erlauben die materialsparende Erforschung von Parametereinflüssen, sowie die Untersuchung des Scale-Up<sup>51,52</sup> bis hin zur großtechnischen Anwendung. Insgesamt zeigt die Auswertung, dass bei der Herstellung von Lithium-Ionen-Batterien eine absatzweise Produktion in Chargenmischern dominiert. Unter diesem Hintergrund werden in der vorliegenden Arbeit Mischaggregate des Typs Eirich sowie der Netzsch PMH-10-Mischer näher untersucht, da hier eine besondere Eignung für die hochintensive Mischgutbeanspruchung und eine gute Scale-Up-Fähigkeit vermutet wird.

## 1.3 Zielsetzung

Das Ziel dieser Untersuchung ist die Erarbeitung und Anwendung einer modellhaften Beschreibung der Misch- und Beanspruchungsvorgänge beim Trockenmischen von Batterie-Kathoden-Material. Damit soll ein Grundstein gelegt werden, die Vorgänge in diesem Teilprozess besser zu verstehen, das Verfahren sowie die eingesetzten Ressourcen zu optimieren und damit zu helfen die Fertigungskosten bei der Herstellung von Li-Ionen-Batterien zu senken.

Die adressierten Forschungsfragen sind im einzelnen:

- Wie lässt sich der Zerkleinerungsvorgang des Leitrusches quantitativ erfassen?

Gesucht wird eine Messgröße, die es erlaubt die dynamische Zustandsänderung des Leitadditivs während des Mischvorganges quantitativ zu erfassen. Diese Messgröße soll einfach und kostengünstig implementierbar sein und dabei zuverlässige Aussagen liefern, damit der Zerkleinerungsvorgang charakterisiert werden kann. Der Beantwortung dieser Frage widmet sich das Kapitel 4.1.1 *Messung und Charakterisierung des Zerkleinerungsvorganges während des Mischens*.

- Sind die Ergebnisse für verschiedene Mischgrößen skalierbar?

Untersucht werden soll ferner, inwieweit sich die Zerkleinerungsvorgänge in unterschiedlichen Mischgrößen gleicher Bauart, hier dem Eirich EL-Labormischer, verhalten. Ziel ist es damit die Übertragung hin zu größeren Batch-Mischern darzustellen, was letztlich der methodischen Bestätigung und einer zukünftigen Auslegung für industriell relevante Fertigungsmaßstäbe dienen soll. Ausführungen hierzu finden sich ebenfalls in Kapitel 4.1.1.

- Inwieweit kann der Trockenmischprozess als digitaler Zwilling abgebildet werden?

Kernpunkt dieser Arbeit ist die Validierung und Anwendung eines Simulationsmodells basierend auf der Diskreten-Elemente-Methode, das es ermöglichen soll den Trockenmischprozess bei der Elektrodenfertigung erstmals auf Maschinenebene abzubilden. Hierfür sind grundlegende Fragestellungen des Fließverhaltens von Kathodenmaterial zu klären, sowie ein umfangreicher Abgleich mit verschiedenen experimentellen Versuchen durchzuführen, die letztlich in einer zuverlässigen mechanistischen Darstellung und Analyse des Mischprozesses münden. Für die Beantwortung dieser Fragestellung wesentliche Ergebnisse finden sich in den Kapiteln 3.15 *Kalibrierung des DEM-Simulationsmodells* und 4.2 *Simulative Ergebnisse für Eirich EL1.0*.

- Welche Maschinenparameter des Mischaggregats beeinflussen die zu erwartende Mischungshomogenität und Zerkleinerungsleistung?

Aufbauend auf dem Simulationsmodell ist zu klären, welche Maschinenparameter die Resultate des Mischvorgangs beeinflussen. Unterschiedliche Betriebsweisen des Trockenmischers erzeugen eine Vielzahl denkbarer Prozessalternativen deren experimentelle Erfassung umfangreiche Versuche unter hohem Ressourceneinsatz erfordern. Hierfür eignet sich die modellhafte Untersuchung um gezielt dominierende Einflussgrößen zu erfassen, ein verbessertes Prozessverständnis zu erzeugen und darüber hinaus Ansätze zur Prozessoptimierung zu liefern. Der Beantwortung widmen sich unter anderem die Kapitel 4.2.7 *Einfluss der Werkzeuggeschwindigkeit* bis 4.2.13 *Einfluss des Füllgrades*, sowie 4.1.8 *Experimenteller und simulativer Vergleich - Mischungshomogenität RV02* und 4.8.4 *Zusammenfassender Vergleich zwischen allen Mischertypen - Mischungshomogenität*.

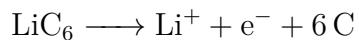
- Mit welchen Kenngrößen lässt sich der Intensivmischprozess charakterisieren?

Neben der simulativen Beschreibung sind für die Auslegung und Betriebsführung des Mischvorganges einfache und schnell anwendbare Hilfsgrößen wünschenswert. Diese beinhalten die wesentlichen Prozessparameter und erlauben eine überschlagsmäßige Erfassung der komplexen Vorgänge beim Trockenmischen. Sie sind auch geeignet den Fertigungsschritt als Short-Cut-Modellierung in spätere Prozesskettensimulationen zu integrieren. Die hierzu gewonnenen Erkenntnisse werden im Kapitel 4.1.2 *Herleitung einer dimensionslosen Kennzahl zur Beschreibung des Zerkleinerungszustandes* und 4.1.5 *Dimensionslose Beschreibung der Werkzeugleistung* erörtert.

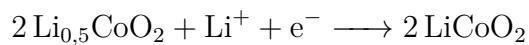
# Kapitel 2

## Theoretische Grundlagen

Die chemische Speicherung elektrischer Energie blickt auf eine lange historische Entwicklung zurück. Das zugrundeliegende Prinzip wurde bereits 1800 von Alessandro Volta durch wechselnd gestapelte Zink-Kupfer-Platten die durch einen leitfähigen Elektrolyten verbunden sind, gezeigt. Das unedlere Zink wird durch den Potenzialunterschied zum Kupfer oxidiert, so dass Zink-Ionen in den Elektrolyten übergehen. Die dabei frei werdenden Elektronen erlauben eine Reduktion von Wasserstoff-Ionen an der Kupferoberfläche. Der somit erzeugte Elektronenfluss war schwach messbar, hatte zunächst aber keine wirkliche technische Anwendung. Dies änderte sich mit der Entwicklung des *Leclanché*-Elements im Jahr 1876. In diesem wurde die Zink-Anode beibehalten, die Kathoden-Seite aber durch einfachen Kohlenstoff ersetzt. Als Elektrolyt fungierte eine Ammoniumchlorid-Lösung. Der Aufbau der Zelle war deutlich kompakter und lieferte Spannungen von 1,5 V, was eine technische Anwendung in Telegraphen und Hausklingeln ermöglichte. Seitdem werden Batterien kontinuierlich verbessert und optimiert. War das Leclanché-Element mit der vollständigen Zersetzung der Zink-Anode noch nicht wiederverwendbar, konnte durch die Einführung des Blei-Akkumulators auch eine Wiederaufladung stattfinden. Dieser Typ wird auch heute noch als Starterbatterie in Automobilen eingesetzt. Sie eignet sich auf Grund der geringen spezifischen Energiedichte von unter 30 Wh/kg jedoch nicht für den Antrieb von Elektromotoren oder den Einsatz in mobilen Telefonen oder Computern. Dieser Anwendungsbereich war der Entwicklung von Lithium-Ionen-Batterien (LIB) vorbehalten. Die japanische Firma Sony brachte 1991 das erste wiederaufladbare Modell auf den Markt, welches aus einer positiven Elektrode von Lithium-Kobaltdioxid und Kohlenstoff an der negativen Elektrode bestand. Grundsätzlich läuft innerhalb dieser LIB während des Entladevorgangs an der Anode folgende chemische Reaktion ab, die die im Aktivmaterial eingelagerten Lithium-Ionen sowie Elektronen freisetzt:



Wesentlich ist, dass die freien Elektronen nicht den direkten Weg über den Elektrolyten nehmen können, da Kathode und Anode über einen porösen Separator voneinander räumlich getrennt sind. Die freiwerdenden Lithium-Ionen bewegen sich im Elektrolyten, welche aus einem organischen Lösungsmittel (z.B. Ethylenkarbonat) und darin gelösten Lithiumsalz  $\text{LiPf}_6$  besteht, zur Kathode. Dort erfolgt die Einlagerung in das Lithiumkobaltdioxid. Chemisch läuft dort folgende Reaktion ab:



So ausgeführte und in Reihe oder parallel geschaltete Zellen liefern Spannungen von 3,6 bis 36 V, was eine breite Anwendung in Notebooks, Werkzeugmaschinen und auch elektrisch angetriebenen Automobilen ermöglicht.<sup>53</sup> Die Entwicklung der Energiedichte von LIB hat seit der ersten kommerziellen Einführung ein rasante Entwicklung hingelegt. So konnte die gravimetrische Energiedichte von knapp 100 Wh/kg im Jahr 1991 auf 400 Wh/kg im Jahr 2017 gesteigert werden, was den aktuellen kommerziellen Stand darstellt. In Laborversuchen werden zur Zeit LIB mit bis 700 Wh/kg demonstriert. Eine Überführung der Produktion in den industriellen Maßstab steht hierfür noch aus.<sup>54</sup> Die Zahlen belegen, dass sich die Steigerung der Energiedichte von LIB seit der Einführung durch verstärkte Forschungsanstrengung nochmals beschleunigt hat. Neben verbesserter Zellchemie stehen auch die Herstellungsprozesse im Fokus. Es ist davon auszugehen, dass sich damit sowohl die Reichweite als auch Kosten der Batteriespeicher in der automobilen Anwendung zukünftig noch verbessern können.<sup>55,56</sup>

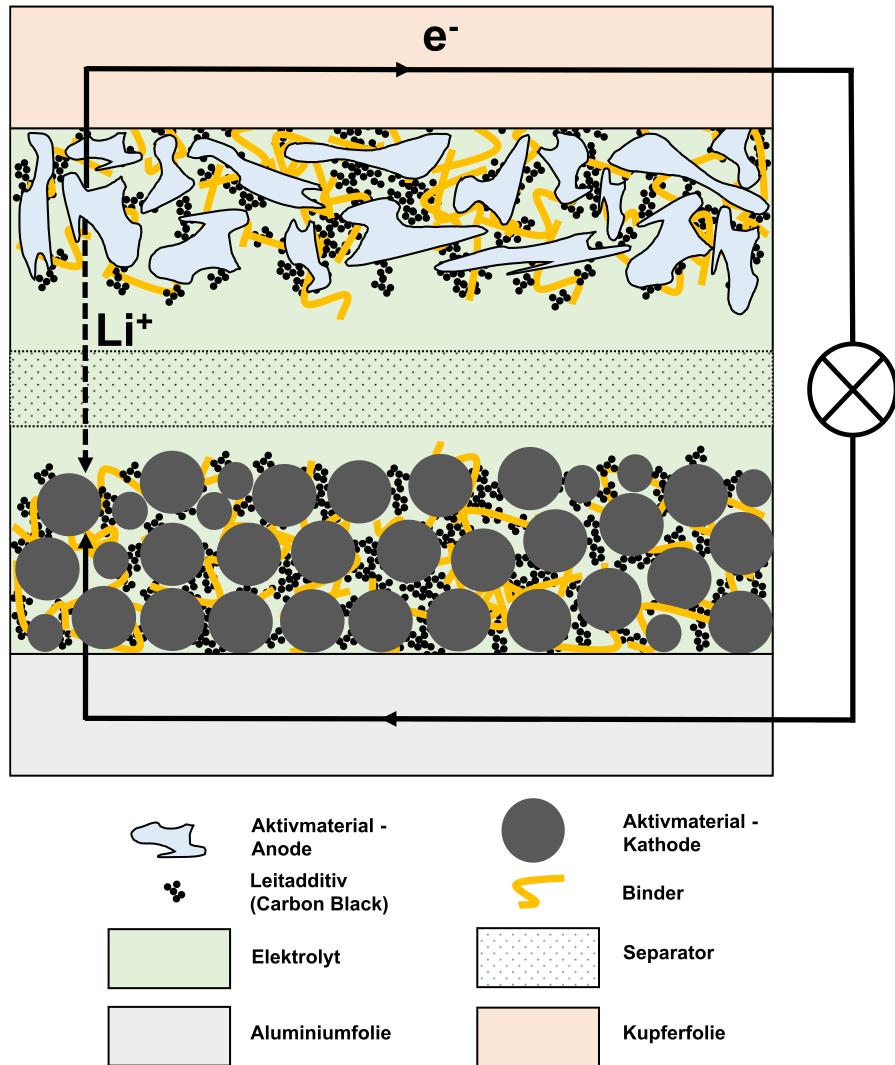
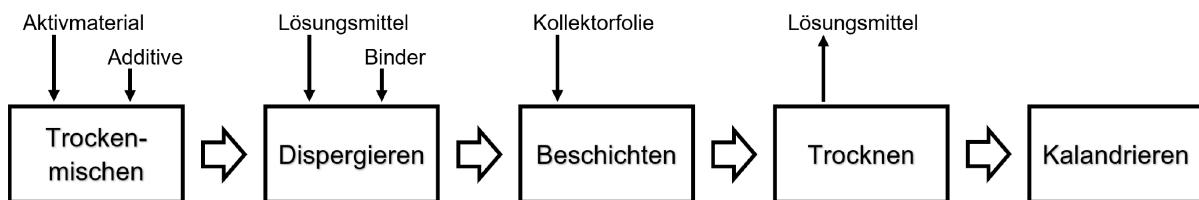


Abbildung 2.1: Aufbau einer Lithium-Ionen-Batterie beim Entladenvorgang

## 2.1 Herstellungsverfahren von Li-Ionen-Batterien - nass vs. trocken

Der aktuelle Stand der Technik bei der Herstellung einer Li-Ionen-Batterie ist das sogenannte *nasse* (engl. *wet*) Verfahren. Ein Prozessschema ist in Abbildung 2.2 gezeigt.

Der Beginn ist die Vorlage bzw. Einwaage sämtlicher Bestandteile für eine Elektrode. Um eine sicherheitstechnisch problematische Kontamination auszuschließen, werden Anode und Kathode in der Regel in getrennten Prozessstraßen produziert. Unmittelbar nach der Einwaage erfolgt der trockene Mischschritt, bei dem die Aufgabe darin besteht die Aktivmaterialien und Additivstoffe zu größtmöglicher Homogenität zu vereinen. Daneben muss durch gezielten Energieeintrag eine optimale Leitstrukturierung vorgenommen werden. Dies kann Gegenstand sowohl des trockenen, als auch des darauffolgend nass-



**Abbildung 2.2:** Prozessschritte zur Herstellung einer Li-Ionen-Batterie nach dem Nassverfahren

sen Mischschrittes sein. Bei diesem zweiten Schritt wird dem Prozess ein Lösungsmittel, etabliert ist N-Methylpyrrolidon (NMP), eine organische Flüssigkeit mit sehr guten Benetzungseigenschaften für Aktivmaterial und Carbon Black sowie ein Binder zugesetzt und der Mischprozess solange fortgesetzt bis Homogenität, optimale Leitrußzerkleinerung und Zielviskosität erreicht werden. Der zugesetzte Binder hat die Aufgabe die interpartikulären Verbindungen in der Elektrode, sowie die Haftung gegen die Ableiterfolie zu verbessern. Kathodenseitig finden Fluorpolymere wie Polyvinylidenfluorid (PVDF) oder Polytetrafluorethylen (PTFE) durch Zugabe im gelösten Zustand während des Dispergierschrittes Anwendung. Fluorhaltige Binder, so genannte per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS), befinden sich aktuell in der Diskussion hinsichtlich ihrer hohen Langzeitstabilität und der damit verbundenen potenziellen Anreicherung in Organismen und der Umwelt. Mögliche fluorfreie Alternativen zur Anwendung in Batterien werden daher zur Zeit intensiv erforscht.<sup>57–62</sup> Mit einer Umstellung auf fluorfreie Binderalternativen kann zum aktuellen Zeitpunkt allerdings noch nicht gerechnet werden. Im großtechnischen Maßstab erfolgt das Trocken- und Nassmischen im selben Mischaggregat, entweder im Batch-Prozess oder kontinuierlichen Extrudern. Das Erreichen eines engen Viskositätsfensters ist im wet process für den darauffolgenden Beschichtungsschritt wichtig, damit die Kollektorfolie, die als Stromleiter fungiert, gleichmäßig und mit möglichst hohen Massengehalt beschichtet werden kann. Der anschließende erste Trocknungsschritt zeigt einen wesentlichen Nachteil des wet process auf, da hier unter hohem energetischen und technischen Aufwand eine Lösungsmittelrückgewinnung durchgeführt werden muss.

Gegenstand aktueller Bemühung in Forschung und Industrie ist es ein *trockenes* Herstellungsverfahren (engl. dry process) zu etablieren, bei dem auf eine Lösungsmittelzugabe- und Rückgewinnung vollständig verzichtet werden kann.<sup>31,36,63–68</sup> Ein gute Übersicht über den Stand und angewendete Methoden beim dry process geben Zhang<sup>69</sup> und Bouguern<sup>70</sup>. Wurde der Lösungsmittelanteil durch den Trocknungsschritt verringert, schließt sich zur Erhöhung der Energiedichte der gefertigten Elektrode ein Verdichtungsschritt, das sogenannten Kalandrieren an. Bei diesem wird durch rotierende Walzenpaare Druck bis zu 2000 bar auf die Elektrodenschichten ausgeübt, so dass der Porenraum zwischen den Partikeln deutlich verringert wird. Eine Herausforderung besteht darin, einen Partikelbruch des Aktivmaterials zu verhindern, da dies die interpartikuläre Haftung herabsetzt und somit eine vorzeitige Zellarterierung begünstigt. Dem Kalandrierprozess schließt sich im nas-

sen Verfahren in der Regel ein weiterer Trocknungsschritt an, in dem die Restfeuchte bis auf wenige Teile einer Million (engl. parts per million - ppm) herabgesetzt wird um unerwünschte Nebenreaktionen während des Lade- oder Entladevorganges der Zelle zu verhindern. Im großtechnischen Maßstab oder der Vorserienproduktion erfolgt die Fertigung in der Regel im Rolle-zu-Rolle-Verfahren in welchem Bahnen mit einem Durchsatz bis 100 m/min kontinuierlich verarbeitet werden. Die Rollen werden anschließend in kleinere Einheiten konfektioniert und die zugeschnittenen Elektroden gestapelt, wobei zwischen einer Lage Anode und Kathode eine Lage Separator gesetzt wird. Je nach Bauform, man unterscheidet unter anderem zylindrische, prismatische oder flache Zelltypen, finden mehrere Batterielagen Platz in einem Gehäuse welches über die Anschlüsse den zu- oder abgeführten Strom leitet. Nach Einbau in das Zellgehäuse wird die Batterie mit Elektrolyten gefüllt, der den Transport der Li-Ionen zwischen den Elektroden erlaubt, den der Elektronen jedoch verhindert. Die Fertigung einer LIB ist mit der Elektrolytbefüllung soweit abgeschlossen, dass eine erste Zyklisierung (auch Formierung), das heißt der erste Lade- und Entladevorgang durchgeführt werden kann. Dabei findet an der Anode die Ausbildung einer Passivierungsschicht durch Kontakt des Graphits mit dem Elektrolyten, dem Solid-Electrolyte-Interface (SEI) statt. Sie schützt das Aktivmaterial auf Anodenseite vor einer weiteren Zersetzung durch den Elektrolyten und ist für die Langzeitstabilität der Zelle wichtig. Gleichzeitig können durch Vorgabe definierter Parameter wie Temperatur und Spannung bei der Formierung Qualitätsparameter, z.B. der Zellinnenwiderstand und die Kapazität überprüft und fehlerhafte Zellen als Produktionsausschuss entfernt werden. Die Herstellung von LIB findet heutzutage größtenteils voll automatisiert und kontinuierlich statt, so dass jährliche Produktionsraten von bis 100 GWh erreicht werden, was bei einem Energieinhalt von 15 Wh für eine Standard-Rundzelle (Format 21700) einer Produktionsleistung von rund sechs Milliarden Zellen entspricht. Hersteller sind bemüht die Kosten die sich aktuell auf etwa 100 USD pro kWh belaufen, sowie den Energiebedarf, der bei circa bei 50 - 150 kWh je kWh produzierter Zelle liegt, stetig zu senken, um eine weiter verbreitete Anwendung von LIB herzustellen. Eine der wesentlichen Herausforderungen besteht darin beim Zusammenwirken der einzelnen Prozessschritte Optimierungspotenziale und Fehlerquellen zu identifizieren. Insbesondere beim *dry process* bestehen auf Grund der geänderten Materialwechselwirkungen andere, teilweise auch höhere Anforderungen an die verwendeten Geräte. Gleichzeitig bietet dieses Verfahren das Potenzial die Fertigungskosten weiter, um bis 25 %, zu senken. Gegenstand dieser Arbeit ist es den für das nasse wie trockene Herstellungsverfahren kritischen Prozessschritt des Trockenmischens zu analysieren und damit zu einem tieferen Prozessverständnis beizutragen.

## 2.2 Mischprozesse

Unter *Mischen* wird in der Verfahrenstechnik allgemein der Vorgang verstanden, bei dem mindestens zwei Stoffkomponenten miteinander vereinigt werden, die sich in mindestens einer ihrer Eigenschaften — etwa der Dichte oder der Partikelgrößenverteilung — unterscheiden. Da die dazu notwendigen partikulären Platzwechselvorgänge in der Regel nicht von selbst ablaufen, wird durch den gezielten Energieeintrag in speziellen Mischaggregaten die gewünschte *Homogenisierung* erreicht. Diese ist gegeben, wenn sich die Zusammensetzung des Mischgutes an verschiedenen Stellen nur noch geringfügig unterscheidet und die lokale Konzentration der Komponenten dem Verhältnis der zugeführten Stoffströme entspricht. Neben dem Homogenisieren hat ein Mischer oftmals auch die Aufgabe des Zerteilens von Mischkomponenten. Dabei ist der Energieeintrag in das Mischgut so groß, dass er ausreicht eine Oberflächenvergrößerung der Partikel herbeizuführen. Dieser Vorgang wird *Dispergierung* genannt und kann z.B. über die Änderung der Partikelgrößenverteilung nachvollzogen werden. Im Kontext dieser Arbeit wird der Spezialfalls des *Trockenmischens* behandelt, weshalb dieser im folgenden kurz beschrieben wird.

### 2.2.1 Trockenmischprozesse

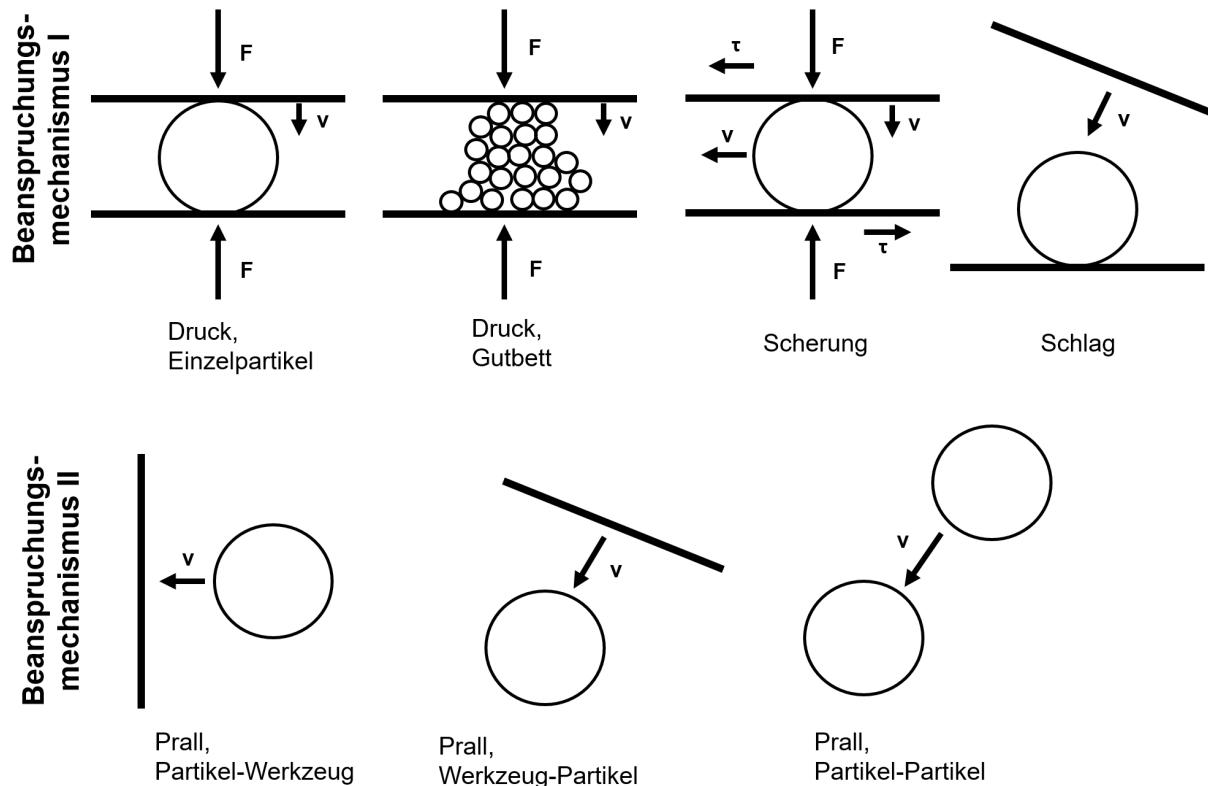
Das Trockenmischen zeichnet sich durch die Verarbeitung flüssigkeitsfreier Feststoffgüter aus. Diese werden als körniges Schüttgut in den Mischapparat eingeführt, in dem sie in möglichst kurzer Verarbeitungszeit homogenisiert und gegebenenfalls dispergiert werden sollen. Die eingebrachten Komponenten unterscheiden sich in ihren Eigenschaften hinsichtlich ihrer Dichte, der Partikelgrößenverteilung, dem Fließverhalten oder ihrer Festigkeit. Eine Auslegung des Mischers, also die Wahl der einzustellenden Intensität, Dauer oder Betriebsweise hängt wesentlich von diesen Eigenschaften ab und kann in der Regel nicht ohne weitreichende Versuche festgelegt werden. So neigen Schüttgüter unterschiedlicher Dichte oder Partikelgrößen dazu zu segregieren, so dass ab einem gewissen Energieeintrag effektiv wieder eine Entmischung stattfindet. Durch das Weglassen von Flüssigkeiten stellt Segregation im Trockenmischen für gröbere Partikel ein Problem dar. Für besonders feine Pulver (Durchmesser  $< 100 \mu\text{m}$ ) spielt das Verhältnis von oberflächenwirksamer Kohäsions- zu Gewichtskraft eine stärkere Rolle, so dass Segregation wieder in den Hintergrund tritt. Kohäsive Schüttgüter weisen in der Regel eine deutlich verschlechterte Fließfähigkeit auf, da die Möglichkeit der Relativbewegung zwischen einzelnen Partikeln gehemmt ist. Mischgüter dieser Art benötigen deshalb einen höheren Energieeintrag für eine Homogenisierung.<sup>71,72</sup> Apparativ sind in Industrie und Forschung eine Vielzahl von möglichen Mischertypen im Einsatz. Sie unterscheiden sich dabei sowohl im Aufbau, als auch der Art und Höhe der eingetragenen Energiemenge. Nach Müller<sup>73</sup> ist eine Unterteilung in sechs grundlegende Mischertypen möglich: Freifall-, Schub-, Wurf-, Fliehkraft-, Vibrations- und

Schwerkraft- bzw. pneumatische Mischer. Bei Schub-, Wurf- und Fliehkraft-Mischern wird die Energie durch direkten Kontakt mit bewegten Einbauten an das Mischgut übertragen. Für die übrigen Arten, die sich in der Regel durch geringere spezifische Leistungseinträge auszeichnen, wird durch den Mischbehälter oder ein zusätzliches Trägermedium wie Luft die notwendige Relativbewegung erzeugt. An Mischer werden hohe Anforderungen gestellt, sie sollen die gegebenen Mischaufgaben bestmöglich erfüllen und dabei kostengünstig und ressourcenschonend arbeiten. Neben der entsprechenden Prozessauslegung spielt auch die Skalierung auf größere Anlagen eine wichtige Rolle. Klassische verfahrenstechnische Auslegungsmethoden orientieren sich an Technikumsversuchen die mit Hilfe der Maßstabsübertragung skaliert werden. Zunehmend gewinnen simulative Methoden an Bedeutung mit denen sich nach erfolgreicher Validierung, wertvolle Versuchszeit und Materialien einsparen lassen. Im Kontext der Elektrodenfertigung von Lithium-Ionen-Batterien wird im folgenden auf die beim Trockenmischen ablaufenden Vorgänge näher eingegangen.

### 2.2.2 Zerkleinerungsvorgänge bei der Kathodenfertigung

Der betrachtete Mischvorgang bei der Herstellung von Kathodenmaterial umfasst neben der Anforderung nach Homogenisierung der Ausgangsmaterialien die der Leitrußstrukturierung durch Partikelzerkleinerung. Letzteres lässt sich nach Rumpf<sup>74</sup> in vier wesentlichen Grund-Beanspruchungsmechanismen unterteilen. Bei der ersten (BM-I) erfolgt die Energieeinwirkung, die letztlich zum Partikelbruch führt, als Druckbelastung zwischen kontaktierende Flächen. Dies können benachbarte Wände beim Einzelpartikel oder mehrere andere Partikel in einem Gubett sein. Der Druck-Normalkraft wird in der Realität häufig eine tangentiale Kraft überlagert vorliegen, so dass sich eine Kombination aus Druck- und Scherbeanspruchung ergibt. Üblicherweise wird bei Annäherungsgeschwindigkeiten von wenigen cm/s von reiner Druckbeanspruchung, bei höheren Relativgeschwindigkeiten bis unter 10 m/s vom sogenannten *Schlag* gesprochen.<sup>75</sup> Unter Beanspruchungsmechanismus II (BM-II) wird die Prallbeanspruchung zusammengefasst, bei der die Partikel mit hohen Relativgeschwindigkeiten auf eine rotierende oder feststehende Wand treffen und dabei die für die Zerkleinerung benötigte Energiezufuhr erhalten. Im Gegensatz zu BM-I erfolgt der Energieaustausch für die Partikel formungebunden, weshalb sie sich zum Ort des Kontaktes und von ihm weg frei bewegen können. Charakteristisch sind hohe Relativgeschwindigkeiten ab 20 m/s, die in speziellen Zerkleinerungsanlagen bis zu 200 m/s betragen. Im realen Fall des Prallvorgangs wird neben der Stoßenergie auch Reibungsenergie mit der Oberfläche entstehen, wobei beide Effekte in Realität nur schwer voneinander zu unterscheiden sind. Theoretische Überlegungen von Rumpf zeigen, dass in einem real vorliegenden Stoß ein erheblicher Anteil der Stoßenergie in Reibung dissipiert wird und somit nicht für die eigentliche Zerkleinerungsarbeit genutzt werden kann. Neben der Prallbeanspruchung mit dem Mischwerkzeug oder der Behälterwand werden auch

Partikel-Partikel-Kollisionen unter dieser Beanspruchungsart zusammengefasst. Erfolgt die Partikelbeanspruchung durch ein viskoses Medium, spricht man von Zerkleinerung in einer *Scherströmung*. Der Energieeintrag auf das Partikel findet hier durch Druck- und Zugbelastungen, verursacht durch die ihn umgebenden Geschwindigkeitsgradienten, statt. Diese dritte Beanspruchungsart ist vor allem beim Nassmischen relevant und spielt im Kontext des Trockenmischens bei der Kathodenfertigung keine Rolle. Der Vollständigkeit halber sei die vierte und letzten Beanspruchungsart genannt, bei der der Partikelbruch durch nicht-mechanischen Energieeintrag, z.B. durch thermische oder elektromagnetische Einwirkung, hervorgerufen wird. Abbildung 2.3 zeigt schematisch die für diese Arbeit grundsätzlich relevanten Beanspruchungsmechanismen I und II.

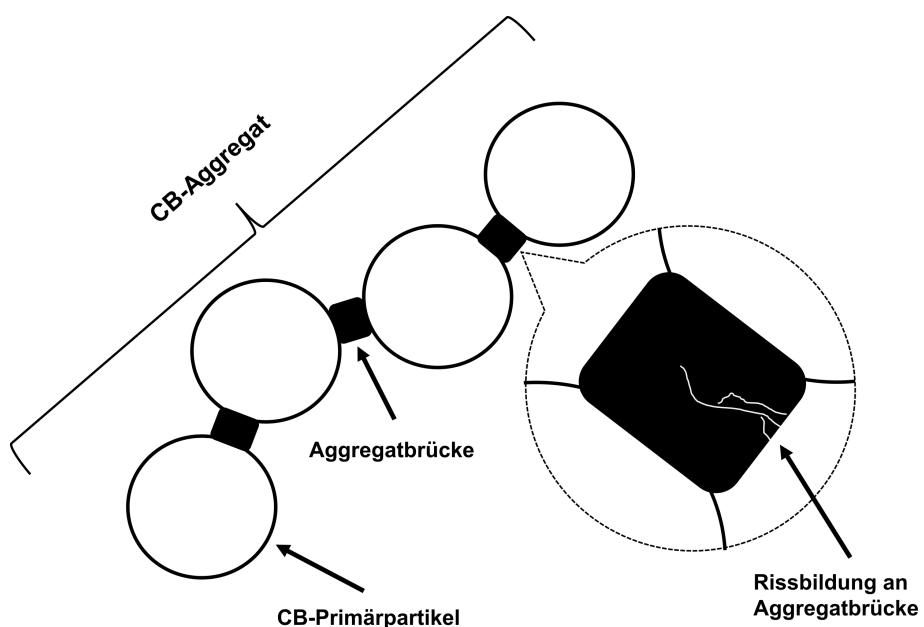


**Abbildung 2.3:** Beanspruchungsmechanismen I und II nach Habermann<sup>76</sup> und Rumpf<sup>74</sup>

Während die Druck- und Scherbelastung auf ein Einzelpartikel im untersuchten Prozess ausgeschlossen werden kann, sind die Gutbettbeanspruchung (BM-I), sowie sämtliche Formen der Prallbeanspruchung (BM-II) im untersuchten Prozess des Intensivmischens anzutreffen. Ersteres kann im Material durch die Behälterrotation hervorgerufene Dynamik Druck- und Scherung zwischen den Partikeln erzeugen, die wiederum potentiell Partikelbruch an den Carbon Black-Agglomeraten verursachen kann. Dies ist grundsätzlich in allen Zonen des Mischbehälters denkbar, in denen Partikel-Partikel-Kontakte bestehen, was den gesamten Bereich innerhalb des jeweils vorliegenden Behälter-Füllstandes

umfasst. Ausnahme hiervon bilden Bereiche, in denen sich Partikel frei bewegen und insbesondere durch hohe Relativgeschwindigkeiten eine Prallbeanspruchung (BM-II) erfahren. Die Zone höchster Intensität dieser lässt sich vor allem unmittelbar am Mischwerkzeug erwarten, sekundäre Partikel-Wand- und Partikel-Partikel-Stöße können aber auch gegen die Behälterflächen oder das umgebenden Mischgut vorliegen. Da die Prallbeanspruchung mit dem Mischwerkzeug mit dem höchsten Energieaustausch und damit der größten *potenziellen Zerkleinerungsarbeit* verbunden ist, wird dieser Vorgang in dieser Arbeit als relevanter Partikelbruch-Mechanismus für die Leitrußzerkleinerung vermutet.

Im folgenden soll nun der eigentliche Zerkleinerungsprozess von Carbon Black an Hand der schematischen Darstellung in Abbildung 2.5 kurz erläutert werden.



**Abbildung 2.4:** Schema des Sinterbrücken-Bruches zwischen Primärpartikeln eines Carbon Black-Aggregates während des intensiven Mischvorgangs

Grundsätzlich besteht Carbon Black aus über Feststoffbrücken verbundenen Primärpartikeln, welche eine sphärische Gestalt mit einem Partikeldurchmesser im Bereich von 10 nm bis 100 nm besitzen. Zur Entstehungsmechanik bei der Herstellung von Carbon Black wird im späteren Kapitel 3 Material und Methoden noch genauer eingegangen. Diese Feststoffbrücken stellen als Verbindungsglieder zwischen den Primärpartikeln auf Grund ihres geringeren Durchmessers potenzielle Angriffspunkte dar, die durch Druck- oder Prallbeanspruchung hoher spezifischer Belastung ausgesetzt sind. Rong<sup>77</sup> berichtet zwar, dass Aggregate allgemein eine hohe Elastizität aufweisen können, dennoch wird die Beanspruchung an empfänglichen Stellen der Feststoffbrücken zu einer beginnenden Rissbildung, das heißt einer plastischen Verformung führen, bei der die ionischen Bindungen im Feststoff permanent aufgehoben werden. Vollzieht sich die Rissbildung über den gesamten

Querschnitt der Feststoffbrücke, werden die darüber verbunden Aggregateteile voneinander getrennt und der Aggregatbruch ist an einer Bruchstelle vollzogen. Da sowohl die Struktur der im Realprozess vorkommenden Aggregate als auch die Anzahl und Ausprägung (Dicke, Form) der Feststoffbrücken variiert, ist eine Vorhersage oder gar Modellierung des Prozesses auf der Mikroebene mit erheblichen Einschränkungen und Aufwand verbunden. Arbeiten zum Aggregatbruch in einer Scherströmung wurden von Asylbekov<sup>78</sup> durchgeführt und ergaben, dass einzelne Aggregate ab einer Scherbeanspruchung von circa  $1 \cdot 10^4$  Pa zu brechen beginnen. Experimentelle Messungen an einzelnen Carbon-Black-Aggregaten von Rong<sup>77</sup> ergaben kritische Zugkräfte von  $0,1 \text{ nN}/\text{nm}^2$  ( $1 \cdot 10^8$  Pa) bezogen auf die Brückenquerschnittsfläche. Diese Ergebnisse zeigen, dass deutliche Unterschiede in der benötigten Bruchenergie zwischen nasser und trockener Zerkleinerung des Leitrußes vorzuliegen scheinen. Gleichzeitig ist eine Übertragung dieser Ergebnisse in den Realprozess schwierig, da die isolierte Betrachtung einzelner Aggregatbrüche den komplexen Wechselwirkungen im Produktionsmaßstab nicht gerecht wird. So können nach erfolgtem Bruch die entstandenen Aggregateteile im Prozess durch oberflächennahe Wechselwirkungskräfte eine erneute Anhaftung am Carbon Black oder der Aktivmaterialoberfläche erfahren. Zusätzlich ist auf Grund der komplexen Struktur des Carbon Blacks eine Richtungsabhängigkeit bei der Beanspruchung zu vermuten. Insgesamt ist eine partikelaufgelöste Mikrostrukturmodellierung des Carbon Blacks inklusive der komplexen Bruch- und Agglomerationsmechanik auf Maschinenebene mit aktuellen Berechnungsmethoden nicht darstellbar. Alternative Ansätze wie die Modellierung mittels der Populationsbilanz-Methode wurden von Asylbekov erörtert.<sup>79</sup> Grundsätzlich ist sowohl die Zerkleinerung, als auch die Verteilung des Carbon Blacks der wichtigste Zweck des Trockenmischens, daher wird die ablaufende Dynamik bei der Leitrußzerkleinerung im Intensivmischprozess anhand von Abbildung 2.5 schematisch erklärt.

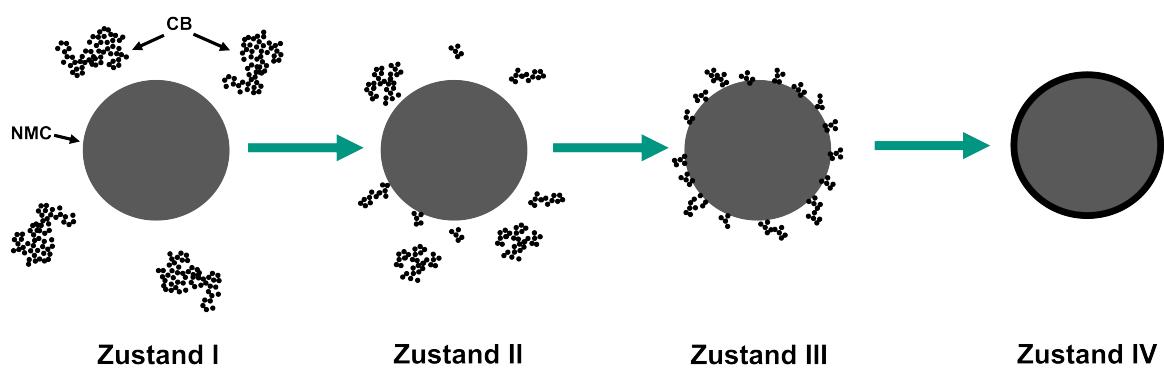


Abbildung 2.5: Schema der Leitrußzerkleinerung während des intensiven Mischens

Im Ausgangszustand I liegen das Aktivmaterial NMC und der Leitruß Carbon Black nicht homogenisiert und unbeansprucht im Mischbehälter vor. Sobald der Mischprozess durch Einschalten des Mischwerkzeuges und Behälterrotation gestartet wird, stellt sich durch die hervorgerufene Rotation eine Behälterströmung des Mischgutes ein, die durch drei wesentliche Prozessparameter verändert wird. Zum einen wird die zugegebene Mischgutmenge den dynamischen Füllgrad im Behälter und auch die Bedeckung des Mischwerkzeuges beeinflussen. Weiterhin wird die Dynamik der Partikelbewegung wesentlich von der Rotationsgeschwindigkeit des Behälters, sowie der des Mischwerkzeuges variiert. Hinzu kommen bauartbedingte Betriebsvarianten, wie die Gegenstrom- oder Gleichstromfahrweise des Mischwerkzeuges oder die einstellbare Behälterneigung, welche unmittelbare Auswirkung auf die Partikelströmung haben. Da alle diese Parameter neben den Materialeigenschaften des Mischgutes, hier insbesondere die Partikelfließfähigkeit, eine theoretische Beschreibung des Zerkleinerungsvorganges auf Prozessebene unmöglich machen, kann nur ein simulationsbasierter Ansatz grundsätzliche Einblicke in die ablaufenden Vorgänge geben. Anhand experimenteller Arbeiten, die auf Wenzel<sup>33</sup> und Bauer<sup>9</sup> zurückgehen und die sich im wesentlichen auf optische Methoden der REM beziehen, findet durch mechanischen Energieeintrag ein Partikelbruch im Leitruß Carbon Black statt, der auf das Überwinden der Van-der-Waals-Wechselwirkungen und Bruch der Sinterbrücken-Verbindungen zwischen den Primärpartikelverbindungen des Carbon Black zurückgeführt wird. Dies beschreibt den Übergang zu Zustand II, in dem die ursprünglichen Agglomeratstrukturen grob zerklüftet vorliegen. Die nun weiter beanspruchten Aggregate des Leitrußes lagern sich an den NMC-Partikeln an, was durch Oberflächenrauigkeiten dieser begünstigt wird. Der fortschreitende Energieeintrag führt zu einer wachsenden Belegung der noch freien Aktivmaterialstellen, was den Übergang zu Zustand III kennzeichnet. In diesem Stadium liegt quasi kein freies, das heißt nicht an der Oberfläche von NMC angelagertes Carbon Black im Mischgut mehr vor. Eine weitere Energiezufuhr durch zusätzliche Mischzeit führt jetzt nur noch dazu, dass von der Oberfläche des NMC abstehende Carbon Black-Strukturen entweder abgetrennt oder weiter aufgedrückt werden, so dass sich der finale Zustand IV einstellt, der auch als Filmbedeckung (engl. *coating*) bezeichnet wird. Je nach zugegebener Menge an Leitruß kann die Bedeckung des Aktivmaterials nahezu vollständig sein, was aus Sicht der elektrischen Leitfähigkeitsmaximierung vorteilhaft, aus Sicht der Li-Interkalation aber tendenziell nachteilig ist. Je nach Beanspruchungsintensität kann während des Zerkleinerungsvorganges theoretisch auch ein Partikelbruch des Aktivmaterials möglich sein, was sich durch die dadurch erhöhte Aktivmaterialoberfläche aber unvorteilhaft auf die Elektroden-Haftfestigkeit auswirkt und damit eine erhöhte Binderzugabe notwendig macht. Auf Grund der hohen Materialstabilität des verwendeten NMC-622 und die im Prozess auftretenden Beanspruchungsintensitäten wurde im Rahmen dieser Arbeit grundsätzlich kein signifikanter Aktivmaterialbruch registriert.



# Kapitel 3

## Material und Methoden

Im nachfolgenden Kapitel werden die wichtigsten Materialien und Methoden dieser Arbeit vorgestellt.

### 3.1 Aktivmaterial NMC-622

Gegenstand dieser Untersuchung ist das Mischverhalten von Lithium-Nickel-Mangan-Cobalt-Oxid (kurz NMC) mit dem Leitadditiv Carbon Black. NMC wird auf der Kathodenseite, dem Pluspol einer Batterie, als Speichermedium für Elektronen und Li<sup>+</sup>-Ionen eingesetzt. Die zusätzliche Bezeichnung 622 leitet sich von der Zusammensetzung des Kompositen ab. In seiner allgemeinen Form wird das Material über die Summenformel  $Li_aNi_xMn_yCo_zO_2$  beschrieben. Die Indizes a, x, y und z stehen für die Massenkonzentration der einzelnen Komponenten, wobei der Index für den Lithium-Anteil in der Regel weggelassen wird. Das hier untersuchte NMC-622 der BASF SE, hat demnach einen erhöhten Nickel-Anteil von 60 % gegen jeweils 20 % Mangan und Cobalt. Die kontinuierliche Erhöhung des Nickel-Anteils in Industrie und Forschung von anfänglich gleichem Anteil Nickel gegen die restlichen Bestandteile, geht mit einer Erhöhung der Speicherfähigkeit des Materials einher. NMC-622 ist der aktuelle Stand der Technik<sup>26,36,65,80</sup>, wobei eine weitere Erhöhung des Nickelanteils zu NMC-811 in absehbarer Zeit zu erwarten ist.<sup>28,67,81,82</sup> Eine verbesserte Speicherfähigkeit, sowie die Verringerung der im Zusammenhang mit der Förderung in der Kritik stehenden Komponenten Mangan und Cobalt, lassen diese Erhöhung attraktiv erscheinen. NMC-622 zeichnet sich durch seine gräulich-schwarze Erscheinung und Pulverform mit hohem Schütt- und Feststoffgewicht aus. Messungen mit Hilfe der Helium-Pyknometrie haben im Auslieferungszustand eine Feststoffdichte von  $4678 \pm 1,6$  kg/m<sup>3</sup> ergeben. Durch Lagerung an der Umgebungsluft kann eine Alterung zu Oberflächenreaktionen am Material führen, was insbesondere im Fall höheren Nickelanteils eine spezielle Aufbewahrung und Verarbeitung in inerter Atmosphäre notwendig macht, damit

die Bildung einer für  $\text{Li}^+$ -Ionen undurchdringbaren Passivierungsschicht des Aktivmaterials vermieden wird. Der  $d_{50}$ -Partikeldurchmesser von NMC-622 wird in der Literatur mit 10 µm angegeben, was durch eigene Messungen bestätigt werden konnte. Darstellungen im Rasterelektronenmikroskop (s. Abbildung 3.1) zeigen, dass NMC-Partikel eine annähernd sphärische bis leicht elliptische Form aufweisen, dabei aber eine strukturierte Oberfläche mit regelmäßigen Vertiefungen besitzen in die sich zerkleinertes Leitruß setzen kann.

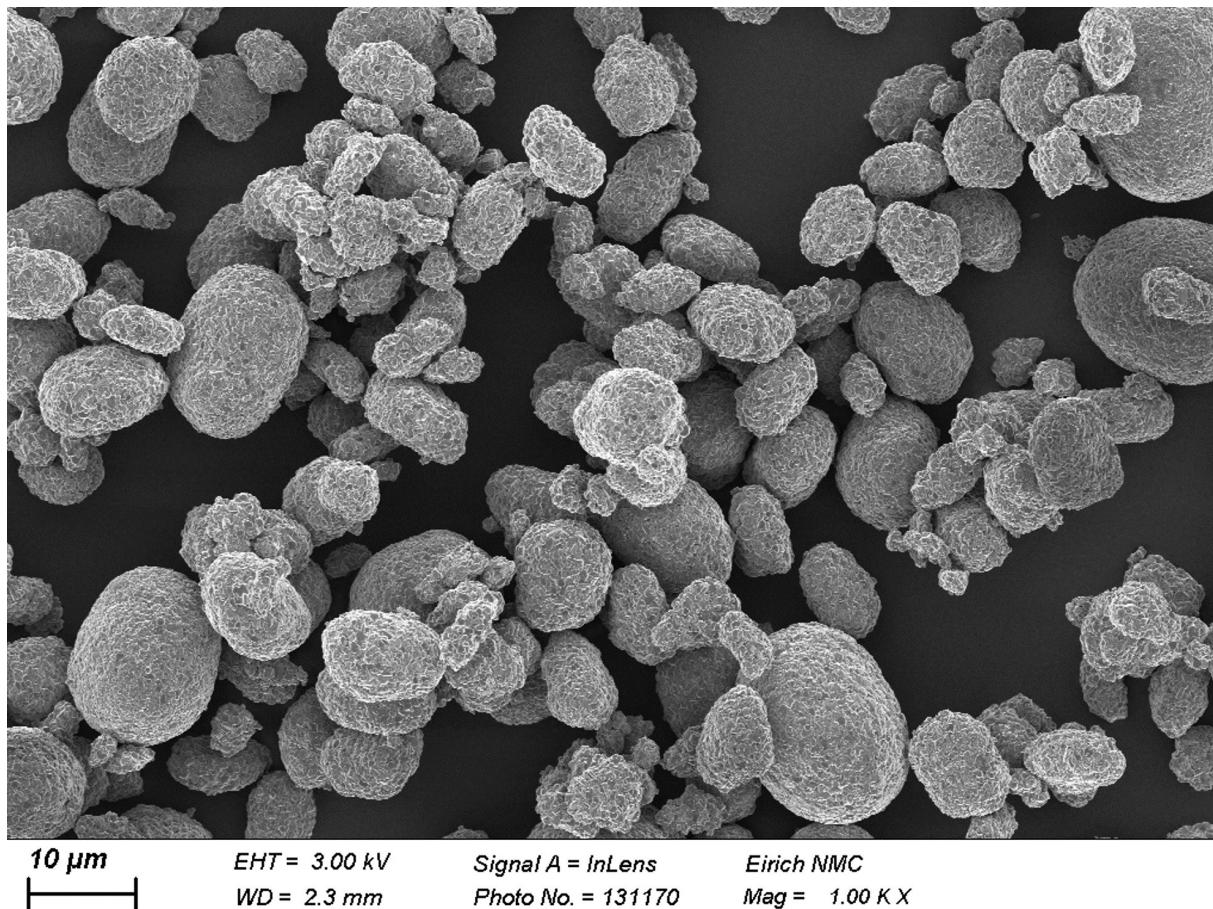
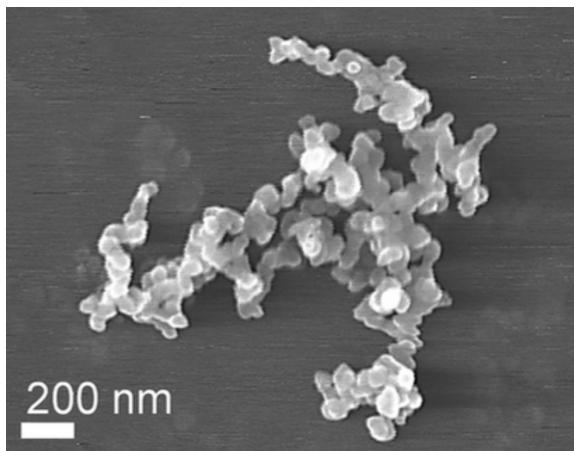


Abbildung 3.1: NMC-622 Partikel in Vergrößerung

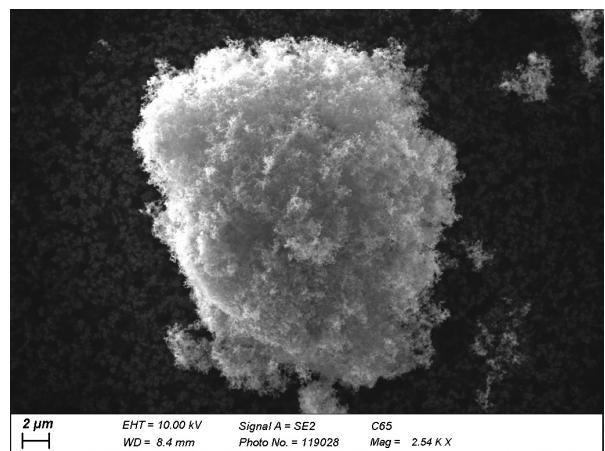
NMC-Partikel sind auf Grund ihres metallischen Ursprungs mit einem Elastizitätsmodul im Bereich von 100 bis 200 GPa<sup>83</sup> vergleichsweise hart und spröde. Letzteres kann sowohl grundsätzlich im Mischprozess, als auch bei anderen Fertigungsschritten mit hoher mechanischer Belastung z.B. der Kalandrierung, sowie bei der Zyklisierung zu unerwünschtem Materialbruch führen, was die Langlebigkeit und Performance der Zellen beeinträchtigt.<sup>83,84</sup>

## 3.2 Leitadditiv Carbon Black

Die geringe elektrische Leitfähigkeit des Aktivmaterials NMC macht den Zusatz eines Leitadditivs bei der Herstellung von Li-Ionen-Batterien notwendig. Dafür hat sich insbesondere die Zugabe von Leitruß, dem sogenannten *Carbon Black* also kostengünstige und effektive Methode etabliert. Die Herstellung erfolgt z.B. im Hochtemperatur-Verfahren in welchem Kohlenwasserstoffe (z.B. Öle oder Gase) bei Temperaturen über 1000 °C unter Luftzufuhr unvollständig verbrannt werden. Bei dem Prozess entstehen wenige Nanometer große sphärisch geformte *Primärpartikel*, die ihrerseits bei Kontakt mit anderen Primärpartikeln über Feststoffbrücken zu sogenannten *Aggregaten* versintert werden. Diese Sinterbrücken besitzen eine relativ große Festigkeit, weshalb sie nur durch hohen mechanischen Energieeintrag wieder aufgebrochen werden können. Die Größe und Form von Aggregaten variiert je nach Herstellungsart und zeigt unter Vergrößerung eine verzweigte, fraktale Ausprägung (Abbildung 3.2). Diese komplexe Struktur beeinflusst die mechanischen Eigenschaften und Fließfähigkeit in Pulvermischungen, insbesondere da sich die Aggregate durch Formschluss und oberflächennahe Kräfte kohäsiv verhalten. Im Ausgangszustand des Mischprozesses liegt das Carbon Black daher in von Aggregaten zusammen gelagerter Form, den sogenannten *Agglomeraten* (Abbildung 3.3) vor. Diese können je nach Lagerung bis zu einer Größe von einigen Millimetern betragen.



**Abbildung 3.2:** REM-Aufnahme eines Carbon Black-Aggregates<sup>7</sup>



**Abbildung 3.3:** Zusammengelagerte Carbon Black-Aggregate bilden ein großes Agglomerat

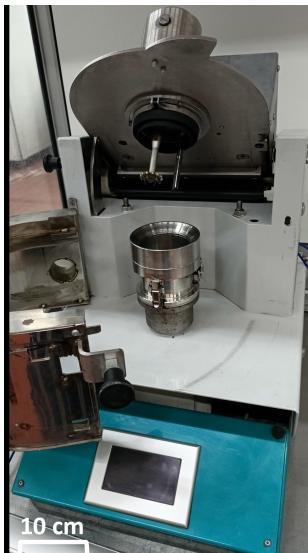
Durch seine verzweigte Struktur besitzen die Agglomerate eine signifikante innere Porosität, was sich in einer geringen Schüttdichte von unter 100 kg/m<sup>3</sup> zeigt. Gleichzeitig weist Carbon Black eine hohe spezifische Oberfläche auf, was bereits bei einer Zugabe von wenigen Gewichtsprozent der Gesamtmenge (etabliert sind bei der Herstellung moderner Zellen 1 - 3 %) zu einer exzellenten Anbindung an die Oberfläche des Aktivmaterials durch den Mischprozess führt. Da die Fließfähigkeit des Carbon Blacks durch die Formgebung einschränkt ist, werden teilweise auch Graphit oder andere Fließhilfsmittel dem Prozess

beigefügt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde hierauf allerdings verzichtet. Verwendet wurde Carbon Black *Super C65* des Herstellers Imerys. Die Feststoffdichte wurde mit Hilfe der Heliumpyknometrie auf einen Wert von  $1887 \pm 8 \text{ kg/m}^3$  bestimmt. Die Messung einer Partikelgrößenverteilung im Ausgangszustand erweist sich als schwierig, da durch gängige Methoden ein Energieeintrag bei der Probenpräparation nicht verhindert werden kann. Mit Hilfe des Laserbeugungsmessverfahrens (*Helos*, Fa. Sympatec) konnten in Abhängigkeit des für die Eindüsung in den Messspalt variierten Luftdrucks von 1 - 3 bar  $d_{50}$ -Werte von 10 µm bis 7 µm ermittelt werden. Dabei ist anzumerken, dass deutlich größere Agglomerate im Millimeterbereich im Ausgangszustand für eine Erfassung zu groß waren. Im Rahmen dieser Arbeit wurde für alle experimentellen Versuche in denen Aktivmaterial NMC-622 mit Carbon Black gemischt wurde, ein konstanter Massenanteil von 2 m% verwendet.

### 3.3 Untersuchte Mischaggregate

In der vorliegenden Arbeit wurden vier verschiedene Mischaggregate untersucht. Zum einen wurden drei Mischer des Typs Eirich mit verschiedenen Behältervolumina von 100 ml (EL0.1), 1000 ml (EL1.0) und 10.000 ml (RV02) betrachtet. Eirich-Mischer sind diskontinuierlich betriebene Intensivmischer mit einem langsam rotierenden Behälter und einem schnell rotierenden exzentrisch angeordneten Mischwerkzeug. Zusätzlich eingebaut ist ein Wandabstreifer, der Totzonen im Mischbehälter vermeiden soll, in dem das Mischgut von der Behälterwand zurück in die Beanspruchungszone um das Mischwerkzeug geführt wird. Eingesetzt werden Eirich-Mischer für eine Vielzahl von verfahrenstechnischen Anwendungen wie der Granulierung, Dispergierung und Homogenisierung.<sup>73</sup> Im Kontext der Batteriefertigung werden Eirich-Mischer für die Homogenisierung als auch Dispergierung der Elektrodenbestandteile eingesetzt.<sup>6</sup> Sie sind durch verschiedene Baugrößen für die Verarbeitung weniger Gramm bis mehrere hundert Kilo ausgelegt. Abbildung 3.4 bis 3.6 zeigen die untersuchten Eirich-Mischer. Für diese Mischer wurden neben einer simulativen Betrachtung auch experimentelle Versuch in unterschiedlichem Umfang durchgeführt. Rein simulativ betrachtet wurde das vierte Mischaggregat, der PMH-10 Intensivmischer der Firma Netzsch (Abbildung 3.7). Dieser funktioniert nach dem Planetenrührprinzip, bei dem sich drei Mischwerkzeuge mit unterschiedlichen Umfangsgeschwindigkeit um eine zentrale Achse im Mischbehälter bewegen. Dies sind ein schnell rotierendes Mischwerkzeug (Schnellläufer), ein langsam rotierendes (Langsamläufer) und ein Wandabstreifer. Zusätzlich zur Rotation um die zentrale Mischachse rotieren Schnell- und Langsamläufer um die jeweils eigene Werkzeugachse, so dass sich insgesamt ein komplexer Bewegungsvorgang aller Einbauten im Mischgut ergibt. Der PMH-10-Mischer wird im Rahmen der Batterieherstellung ebenfalls für die trockene oder nasse Verarbeitung der Elektrodenmaterialien

verwendet.<sup>6</sup> Alle Mischer können je nach Verwendungszweck mit unterschiedlichen Werkzeugen betrieben werden. Eine Übersicht der Maschinenparameter findet sich in Tabelle 3.1. Während die verwendeten Eirich-Mischer maximale Werkzeugumfangsgeschwindigkeiten von 30 m/s erreichen, ist diese im PMH-10-Mischer auf circa 13 m/s des Schnellläufers beschränkt.



**Abbildung 3.4:** Eirich EL0.1 Mischer



**Abbildung 3.5:** Eirich EL1.0 Mischer



**Abbildung 3.6:** Eirich RV02-Mischer, aus<sup>85</sup>



**Abbildung 3.7:**  
Netzsch PMH-10  
Mischer

**Tabelle 3.1:** Maschinenparameter der untersuchten Mischertypen

Mischertyp	EL0.1	EL1.0	RV02	PMH-10
Hersteller	Eirich	Eirich	Eirich	Netzsch
Behälterdurchmesser $d_b$ / m	0,065	0,164	0,235	0,235
Behälterhöhe $h_b$ / m	0,057	0,130	0,245	0,230
Mischwerkzeugdurchmesser $d_w$ / m	0,029	0,080	0,125	0,097 (SL) / 0,104 (LL)
Mischvolumen $V_b$ / l	0,1	1,0	3,0 - 5,0	3,0 - 7,0
Absolutvolumen $V_{abs}$ / l	0,19	2,75	10,63	10,00
max. Füllgewicht $m_{max}$ / kg	0,16	1,6	8,0	8,4*
Werkzeuggeschwindigkeit $w_{werkzeug}$ / $\text{m s}^{-1}$	2 - 25	2 - 30	0,5 - 30	1,27 - 12,70 (SL) / 0,11 - 1,09 (LL)
Behältergeschwindigkeit $w_{behälter}$ / $\text{m s}^{-1}$	0,3 / 0,6	0,7 / 1,4	0,4 / 0,8	-
Behältergeschwindigkeit $w_{behälter}$ / rpm	85 / 170	85 / 170	32 / 64	-
Mischwerkzeugtyp	Z-Wirbler	Z-Wirbler	Stift-Wirbler	Zahnrad / Kneter

## 3.4 Partikelgrößenmessung Lumisizer

Zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung des Leitrußes während des Mischvorgangs kommt das Messgerät Lumisizer der Firma Lum GmbH zum Einsatz. Das Messprinzip beruht auf der analytischen Zentrifugation flüssiger Proben, was voraussetzt, dass die trockenen Pulverproben aus dem Mischprozess zunächst präpariert werden. Der Vorteil der Messmethodik besteht darin, dass die Partikel durch Rotation einer Zentrifugalbeschleunigung ausgesetzt, im Trägermedium (hier Wasser) deutlich schneller sedimentieren, als sie dies durch Gravitation allein tun würden. Vorgelegt werden circa 10 ml Trägerflüssigkeit mit wenigen Gramm Pulvergut in einer transparenten Küvette. Diese wird während des Sedimentationsvorgangs mit Hilfe einer Lichtquelle durchstrahlt, so dass über die gesamte Sedimentationslänge das Transmissionsverhalten durch die Probe erfasst werden kann. Abbildung 3.8 zeigt schematisch das Prinzip der Messungen.

Zu Beginn einer Versuchsreihe  $t_0$  erzeugen die noch nicht abgesetzten Partikel eine Trübung die über den Transmissionsgrad der Lichtquelle an einem Fotosensor (engl. charge-coupled device, CCD) erfasst wird. Durch das erzeugte Zentrifugalfeld sedimentieren die Partikel, was wiederum eine charakteristische Änderung der Trübung in Abhängigkeit der Versuchszeit  $t_n > t_0$  erzeugt. Die Messung ist beendet, wenn sich alle Partikel als

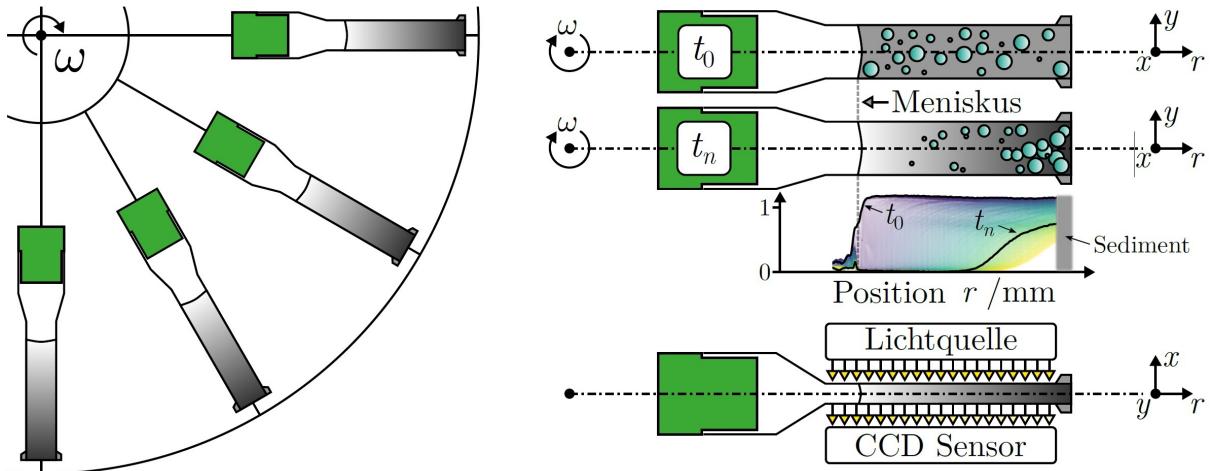


Abbildung 3.8: Messprinzip des Lumisizer nach dem Zentrifugations-Transmissions-Verfahren, aus<sup>86</sup>

Sediment im Boden der Messküvette befinden und damit die Trübung im Trägermedium minimal ist. Der Verlauf der Trübung über der Höhe der Messküvette und in Abhängigkeit der Versuchszeit ist ein Maß für die Partikelgröße, da kleinere Partikel entsprechend langsamer und große Partikel schneller absedimentiert werden. Eine Rückrechnung der so bestimmbaren Partikeldurchmesser erfolgt stets unter Berücksichtigung der gewählten Feststoffkonzentration, Viskosität und Dichtedifferenz. Da sich die Form der Carbon Black Partikel von der perfekt sphärischer Kugeln unterscheiden, sind der Genauigkeit der ausgegebenen Partikeldurchmesser Grenzen gesetzt, weshalb die Ergebnisse in erster Linie qualitativer Natur sind und hier im weiteren Verlauf nur von einem Äquivalentdurchmesser gesprochen werden kann. Im späteren Teil dieser Arbeit werden die mit dem Lumisizer-Gerät gemessenen Äquivalentdurchmesser des Leitroßes genutzt, den durch die Messung der Schüttdensität charakterisierten Zerkleinerungsfortschritt während des Trockenmischens zu validieren.

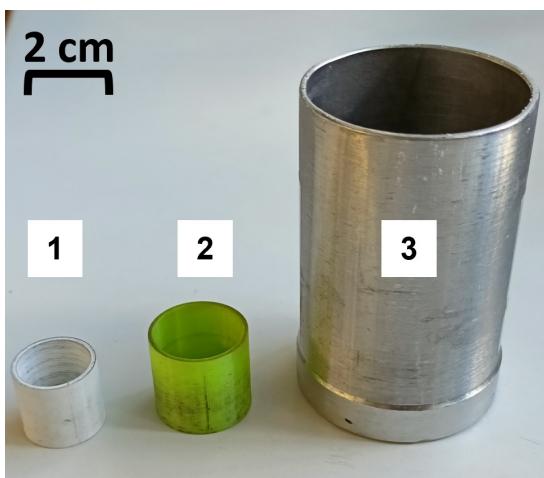
## 3.5 Bestimmung der Schütt- und Stampfdichte

Ein wesentliches Ziel dieser Arbeit ist es, die Nutzung der Schüttdensität als Gradmesser für den Zerkleinerungsfortschritt des Leitadditivs Carbon Black zu validieren. Alternative Verfahren, wie die Messung der Äquivalentdurchmesser mit der Lumisizer-Methode haben den Nachteil, dass sie zeitlich und messtechnisch aufwändig durchzuführen und mit methodenbedingten Unsicherheiten behaftet sind. Neben der vom sphärischen Typen abweichenden Partikelform kann auch die Probenpräparation für einen zusätzlichen unerwünschten Energieeintrag sorgen. Gleichzeitig kann die Anhaftung zerkleinerter Carbon Black-Partikel an der Oberfläche des Aktivmaterials zu einer schnellen Sedimentation führen, was wiederum eine effektive Messung der Partikelgrößen verhindert. Die direkte

Messung der Schüttdichte im trockenen Pulverzustand hat demgegenüber den Vorteil, dass diese schnell und kostengünstig durchführbar ist. Eine Probenpräparation ist nicht notwendig und der Messwert ist eine integrale Größe, die den Zerkleinerungsgrad aller Partikel erfassen kann. Die Messung erfolgt durch Befüllen eines zylindrischen Probenkörpers mit bekanntem Füllvolumen und anschließenden Wägung der eingefüllten Probenmenge. Die Schüttdichte berechnet sich dann über die Formel 3.1:

$$\rho_{\text{schütt}} = \frac{m_{\text{probe}}}{V_{\text{probe}}} \quad (3.1)$$

Die Messung lässt sich prinzipiell in verschiedenen großen Probenbehältern durchführen, so dass diese der zur Verfügung stehenden Probenmenge entsprechend angepasst werden können. Abbildung 3.9 zeigt verschiedene untersuchte Probenbehältnisse zur Messung der Leitruszzerkleinerung in dieser Arbeit. Eine Erweiterung der Schüttdichte-Messung stellt die Ermittlung der Stampfdichte dar. Dabei wird das Material nach Befüllung eines speziellen Messzyinders (s. Abb. 3.10) durch mehrfache vertikale Bewegung, das sogenannte Stampfen, verdichtet, was zu einer Verringerung des gemessenen Volumens und damit einer Erhöhung der Probendichte führt. Das Stampfen erfolgt einer festgelegten Anzahl (meist 1000 - 2000 Wiederholungen) damit unterschiedliche Pulverzustände miteinander verglichen werden können.



**Abbildung 3.9:** Verschiedene Probenbehälter zur Ermittlung der Schüttdichte, Probenvolumen: 1) 6 ml, 2) 12 ml und 3) 195 ml



**Abbildung 3.10:** Stampfdichte-Zylinder unterschiedlicher Volumina

Die Stampfdichte  $\rho_{\text{stampf}}$  erlaubt eine Einschätzung, wie gut sich ein Material durch mechanische Einwirkung verdichten lässt, sie ist somit ein direktes Maß für die Fließfähigkeit des Pulvers. Über den Hausner-Faktor  $H = \frac{\rho_{\text{schütt}}}{\rho_{\text{stampf}}}$  kann durch die Bestimmung der Stampfdichte eine Einteilung der Fließfähigkeit nach folgender Kategorisierung erfolgen:

**Tabelle 3.2:** Einteilung der Fließfähigkeit von Schüttgütern durch Bestimmung des Hausner-Faktors

Fließverhalten	Hausner-Faktor
sehr frei fließend	1,00 - 1,11
frei fließend	1,12 - 1,18
leicht fließend	1,19 - 1,25
passabel fließend	1,26 - 1,34
kohäsiv	1,35 - 1,45
sehr kohäsiv	1,46 - 1,59
nicht fließend	> 1,6

Die Bestimmung des Hausner-Faktors erfolgte im Rahmen dieser Arbeit zur Einschätzung der Kohäsivität der untersuchten Pulverschüttungen. Dies ist insbesondere für die Kalibrierung des verwendeten Simulationsmodells von Bedeutung. Grundsätzlich spielt eine möglichst gute Fließfähigkeit auch für die auf den Mischprozess folgenden Schritte des Beschichtens und Verdichtens eine wesentliche Rolle, da der Materialeinzug in die verwendeten Walzenapparate wesentlich über die innere Reibung des Pulvermaterials beeinflusst wird.

## 3.6 Messung der Pulverleitfähigkeit - Zwei-Punkt-Methode

Für die Messung der elektrischen Leitfähigkeit wird jeweils 1 Gramm Probe in die Versuchsapparatur (s. Abb. 3.11) gegeben. Die Probe wird anschließend über eine Kraftmessdose auf einen Wert von 80 N verdichtet. Auf Grund unterschiedlicher Kompressibilitäten, je nach Zerkleinerungszustand, ergeben sich unterschiedliche Verdichtungshöhen  $h_p$ , weshalb eine Messung derselben erfolgen muss. Die mit der Probe in Kontakt stehenden Materialien des Versuchsaufbaus sind aus Kupfer gefertigt und über eine Spannungsquelle elektrisch verbunden, so dass durch das Pulver Strom fließen kann. Der so messbare elektrische Widerstand  $R$  ist proportional zur Probenfläche  $A$  und erlaubt die Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit  $\gamma$  nach Gleichung 3.2.

$$\gamma = \frac{h_p}{R \cdot A} \quad (3.2)$$

Grundsätzlich ist die gemessene Leitfähigkeit auch abhängig vom Verdichtungsdruck, so dass die Angabe derselben nur mit Nennung der entsprechenden Verdichtungskraft bzw. Drucks vergleichbar ist. Da ein zunehmender Druck auf die Probe in den aller meisten Fällen, durch die Zunahme der Kontaktierung, auch einer proportionalen Zunahme der bestimmten Leitfähigkeit  $\gamma$  entspricht, wurde auf eine Variation des Verdichtungsdruckes verzichtet.

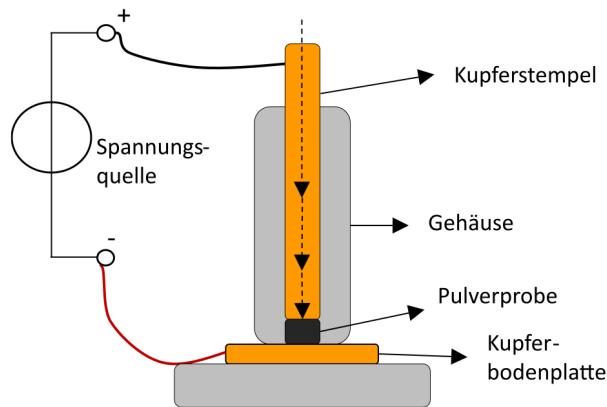


Abbildung 3.11: Versuchsaufbau der Zweipunkt-Pulverleitfähigkeits-Messzelle

## 3.7 Ringscherzellenmessung

Die Ringscherzelle dient der Bestimmung der Fließeigenschaften verfestigter Schüttgüter. Insbesondere ist es mir ihr möglich, quantitative Aussagen über die innere Reibung eines Pulvers, aber auch der Reibung eines Partikels gegen ein Wandmaterial zu treffen. Der Aufbau einer Ringscherzelle ist in Abbildung 3.12 dargestellt. Die Kraft die in Normalrichtung auf die Probe wirkt, kann über ein mit dem Deckel verbundenes Gegengewicht im Bereich von 1000 Pa bis 250.000 Pa eingestellt werden. Das Gerät ist damit in der Lage, die Fließeigenschaften hoch verdichteter Pulvergüter zu bestimmen. Es ist auf Grund seiner Messgenauigkeit im Bereich niedriger Normalspannung eingeschränkt.

Die Messprozedur wird im folgenden anhand von Abbildung 3.13 kurz erläutert.

Das Pulvergut wird zu Beginn in den Bodenring der Scherzelle gefüllt und eingewogen. Nach Zusammenbau der Zelle mit Deckel und Zugstangen erfolgt das Einstellen der Anschernormalspannung  $\sigma_{an}$  als größte aufgebrachte Normalspannung. Der Versuch startet mit der Rotation des Bodenringes, welche eine Kraftübertragung durch die Pulverprobe an den Scherdeckel ausführt. Diese wird als Schubspannung  $\tau$  über die Zugstangen an Kraftmessdosen übertragen. Die Schubspannung wird sich solange erhöhen, bis das Material nach Konsolidierung, das heißt Umordnung und zusätzlicher Verdichtung, zu fließen beginnt. Der Punkt des *stationären Fließens* ist erreicht, wenn der Verlauf der Schubspannung  $\tau$  über der Versuchszeit konstant wird. Das so gemessene Werte-Paar  $\tau_{an}-\sigma_{an}$  stellt

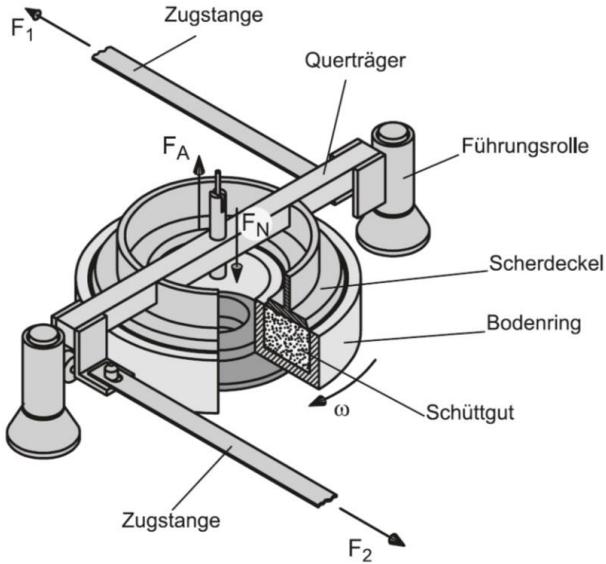


Abbildung 3.12: Schematischer Aufbau der Ringscherzelle RST Fa. Schulze, aus<sup>87</sup>

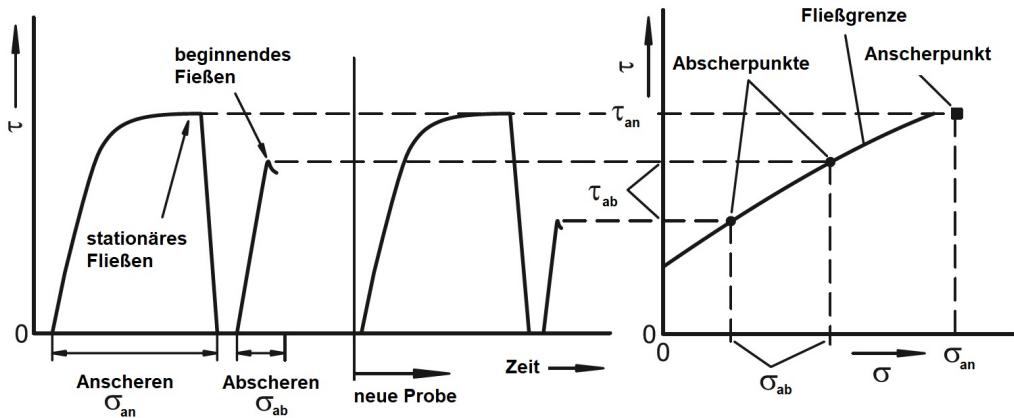
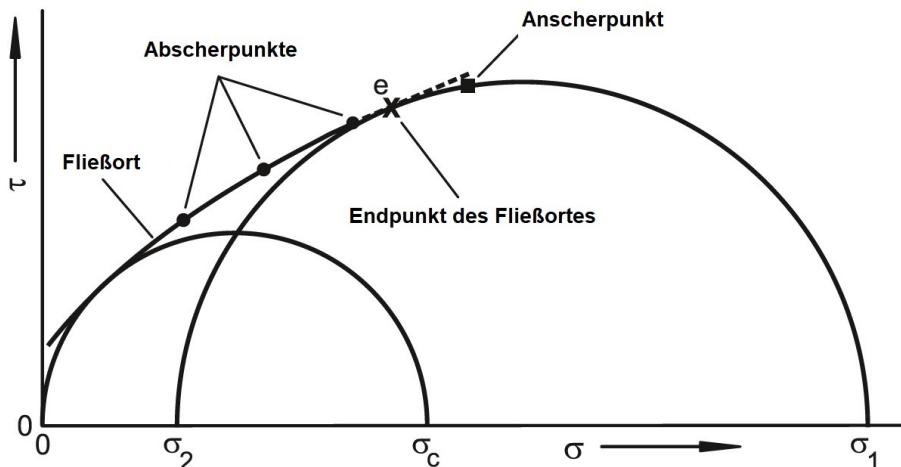


Abbildung 3.13: Prinzip der gemessenen Schubspannungen  $\tau$  über verschiedene Normalspannungen  $\sigma$  in einer Ringscherzelle

den ersten Messpunkt im  $\tau$ - $\sigma$ -Diagramm dar. Das Anscheren hat den Sinn, das Pulvergut in einen definierten und reproduzierbaren Ausgangszustand zu überführen. Damit ist gewährleistet, dass die folgenden Messungen immer von einem ähnlichen Verfestigungszustand aus starten. Es schließt sich die Messung der ersten Abschernormalspannung mit  $\sigma_{ab} < \sigma_{an}$  an. Dazu wird die Probe erneut mit der geringeren Normalspannung belastet und die Bewegung des Bodenringes gestartet. Da die Probe durch das Anscheren bereits verdichtet ist, man spricht von *Überfestigung*, wird sich die gemessene Schubspannung  $\tau$  solange erhöhen, bis das Pulvergut versagt und wiederum zu fließen beginnt. Diese Schubspannung ist als Maximum im zeitlichen Verlauf zu erkennen und wird als Abscherschubspannung  $\tau_{ab}$  bezeichnet. Sie bildet mit der eingestellten Abschernormalspannung  $\sigma_{ab}$  den zweiten Punkt im  $\tau$ - $\sigma$ -Diagramm. Das Vorgehen wird für weitere Abschernormalspannungen wiederholt, wobei vor jedem weiteren Messpunkt das Einstellen des überfestigten

Pulverzustandes durch Anscheren mit der selben AnscherNormalspannung, gewährleistet wird. Mehrere so gemessene Abscherpunkte bilden den *Fließort* des Systems. Der gemessene Fließort erlaubt die Konstruktion des Mohr'schen Spannungskreises (s. Abbildung 3.14). Dieser enthält alle Spannungszustände an verschiedenen Schnittebenen im Pulvergut. Sie wird als derjenige Kreis konstruiert, welcher sowohl den Anscherpunkt als auch die Fließgrenze als tangentialen Berührungs punkt enthält. Ihr äußerster Schnittpunkt mit der x-Achse wird als größte Hauptspannung  $\sigma_1$  bezeichnet. Sie wird als relevante Bezugsgröße zu allen gemessenen Pulverguteigenschaften genannt. Die Fließfähigkeit wird u.a. durch die Neigung der Fließgrenze gegen die  $\sigma$ -Achse definiert. Da diese nicht immer eine Gerade bildet, wird vielfach eine linearisierte Form verwendet. Je höher die gemessene Schubspannung  $\tau$  gegen die jeweilig eingestellte Normalspannung  $\sigma$  ist, desto höher ist die innere Reibung und entsprechend schlechter die Fließfähigkeit des Pulvergutes.



**Abbildung 3.14:** Konstruktion der Mohr'schen Spannungskreise aus der gemessenen Fließgrenze

Die Ringscherzelle wird auf Grund der guten Reproduzierbarkeit der Messungen in dieser Arbeit genutzt, um den Einfluss der Leitrußzerkleinerung auf die Pulverfließfähigkeit zu untersuchen.

### 3.8 REM - Rasterelektronenmikroskopie

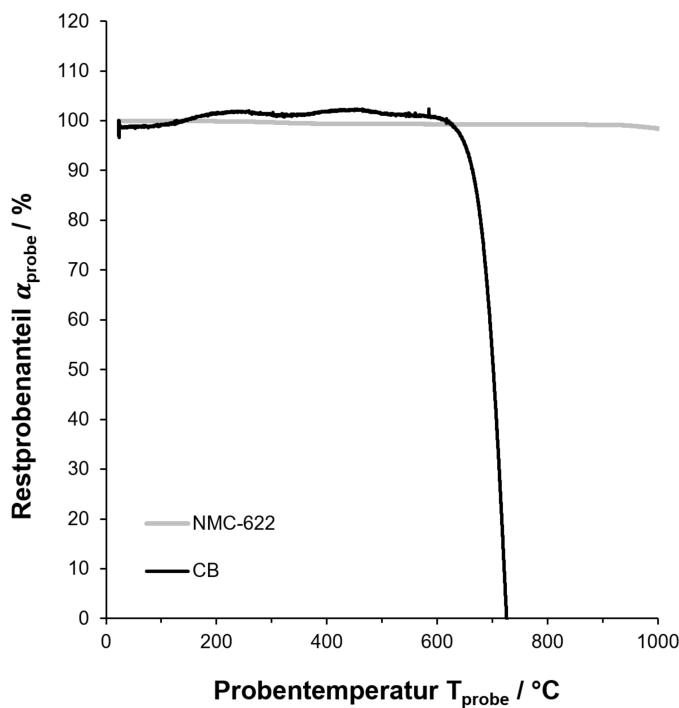
Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) ist ein bildgebendes Verfahren, das durch seine hohe Auflösung eine Betrachtung einzelner Partikel geringen Durchmessers erlaubt. Das Grundprinzip besteht in der Bestrahlung der Probe durch einen fokussierten Elektronenstrahl von wenigen Nanometer-Durchmesser. Dieser Strahl wird durch Magneten zeilenweise über die Probenfläche geführt (sog. Rastern) und die Atome der Probe so in unterschiedlicher Weise angeregt. So kann unter anderem über die Erfassung der erzeugten Sekundärelektronen die Oberfläche der untersuchten Partikel dargestellt werden. Durch die Bestrahlung emittierte Röntgenstrahlen können darüber hinaus Aufschluss über die elementare Zusammensetzung geben. Das in dieser Arbeit verwendete Rasterelektronenmikroskop der Marke *Supra 55* (Fa. Carl Zeiss Microscopy Deutschland GmbH) verfügt über eine Beschleunigungsspannung von 3 kV und erlaubt eine Vergrößerung bis 20.000 was eine hoch aufgelöste Betrachtung einzelner Aktivmaterialpartikel erlaubt. Das REM wird für Betrachtung von Einzelpartikel, insbesondere auch der Anhaftung von Leitrußstrukturen auf der Oberfläche der NMC-Partikel, aber auch zur allgemeinen Beurteilung der Leitrußstrukturierung während des Mischprozesses verwendet. Da durch den Bildausschnitt die maximale Anzahl der auszuwertenden Partikel eingeschränkt und zudem eine quantitative Beurteilung z.B. der Partikelgrößen nicht möglich ist, wird die Methodik hier in erster Linie für eine qualitative Analyse herangezogen.

### 3.9 TGA - Thermogravimetrische Analyse

Die thermogravimetrische Analyse (TGA) beruht auf der temperaturspezifischen Zersetzung unterschiedlicher Materialien. Dazu kann in einem entsprechendem Gerät mit Heizfunktion eine bestimmte Temperierung angefahren und über längere Zeit gehalten werden. Zugeführter Sauerstoff führt so z.B. zur Oxidierung von Kohlenstoff, so dass über eine gekoppelte Feinwaage eine entsprechende Massenabnahme der Probe erfasst werden kann. Bockholt verwendet in ihrer Arbeit<sup>6</sup> die TGA zur Charakterisierung des Leitrußzerkleinerungsgrades sowohl für Elektrodenpulver, als auch gefertigter Elektroden, nach dem Intensivmischen in einem Nobilta-Mischer. Dabei kam sie zum Ergebnis, dass sich die mittlere Zersetzungstemperatur mit steigendem Zerkleinerungsgrad verringert. Dies konnte auf die höhere spezifische Oberfläche des Leitrußes und der damit verbundenen schnelleren thermischen Zersetzung zurückgeführt werden. Die TGA wird im Kontext dieser Arbeit nicht zur Beschreibung der Leitrußzerkleinerung, sondern der experimentellen Bestimmung der Mischungshomogenität, genutzt. Diese waren die Grundlage zur Validierung des durch das Simulationsmodell vorhergesagten Mischgüte. Die verwendeten Daten stammen aus einer Arbeit von Weber<sup>85</sup>, in welcher die Mischzeiten von NMC-Aktivmaterial mit Carbon

Black in einem Eirich RV02-Mischer betrachtet wurden. Dazu werden die Massenanteile des Carbon Blacks in verschiedenen Proben analysiert und über die Betrachtung der Probenvarianz ausgewertet. Diese Methode kann im Vergleich zu der Arbeit von Bockholt dann angewendet werden, wenn nicht die Zersetzungstemperaturen ausgewertet, sondern die absoluten Massenverringerungen in den jeweiligen Proben betrachtet werden. Anhand der im folgenden beschriebenen eigenen Messung, wurde die Validität der Methode überprüft.

Verwendet wurde das Messgerät STA 449 F3 der Firma Netzsch. Die Heizrate betrug 20 K/min. Das gewählte Temperaturprofil lag bei 200 °C/500 °C/700 °C mit einer Haltedauer von jeweils 60 min/30 min/60 min. Die in der Literatur genannte Zündtemperatur von Carbon Black liegt bei etwa 600 °C, so dass mit einer vollständigen Verbrennung des Kohlenstoffs erst im dritten Temperaturfenster von 700 °C zu rechnen ist. Für NMC wird von Hanisch<sup>88</sup> berichtet, dass für Temperaturen unter 900 °C keine nennenswerte thermische Zersetzung stattfindet. Um diese Annahmen zu prüfen, wurden die Reinstoffe NMC-622 und Carbon Black Super C65 bei einer Heizrate von 10 K/min bis zu Temperaturen von 1000 °C erprobt. Die Temperatur- und Massenverläufe sind in folgender Abbildung 3.15 gezeigt.



**Abbildung 3.15:** Bestimmte Restmassenanteile über Probentemperatur für das Aktivmaterial NMC-622 und das Leitadditiv Carbon Black (CB)

Es kann bestätigt werden, dass die thermische Zersetzung des Leitadditivs Carbon Black Super C65 bei einer Probentemperatur von knapp über 600 °C einsetzt und vollständig

erfolgt. Ähnlich wie bei Hanisch ist ein leichter Anstieg der Restmasse auf einen Wert größer als das Ausgangsgewicht erkennbar, was auf eine Messungenauigkeit, hervorgerufen durch die geringe Schüttdichte bzw. hohe Porositäten des Carbon Blacks, zurückzuführen ist. Für NMC-622 können bei Probentemperaturen bis 900 °C keine nennenswerten Zersetzungseffekte beobachtet werden. Die Restmasse lagen bis 900 °C bei über 99 % der Ausgangsmasse, der geringe Abfall kann auf im Pulver enthaltene Feuchte deuten. Erst ab einer Temperatur von über 900 °C kann ein Anstieg des Massenverlustes registriert werden, was auf eine beginnende thermische Zersetzung hinweist. Insgesamt ist damit bestätigt, dass sich die thermogravimetrische Analyse eignet eine Beurteilung der Massenanteile einer Mischung von NMC-622 und Leitadditiv Carbon Black durchzuführen.

## **3.10 PEPT - Positron-Emittierendes-Partikel-Tracking**

Die Verwendung numerischer Methoden zur Beschreibung von Mischprozessen erfordert im allgemeinen eine sorgfältige Validierung der Berechnungsergebnisse. Im vorliegenden speziellen Fall des trockenen Feststoffmischens von Kathodenmaterialien ergibt sich im Kontext der Diskreten-Elemente-Methode darüber hinaus die Schwierigkeit, mit einer begrenzten Rechenkapazität den äußerst dynamischen Mischprozess für Partikel von wenigen Mikrometern Durchmesser realistisch abzubilden. In dieser Arbeit wird gezeigt werden, dass sich dies nichtsdestotrotz mit guter Genauigkeit darstellen lässt. Der Mischvorgang ist auf Grund der erforderlichen hohen Mischwerkzeuggeschwindigkeiten zudem für eine optische Prozessverfolgung ungeeignet. Staubentwicklung und der opake Mischbehälter verhindern so zum Beispiel die Nutzung der Partikel-Image-Velocimetry (PIV), bei welcher Tracer-Partikel mit einer Hochgeschwindigkeitskamera verfolgt werden. Folgende Abbildungen 3.16 und 3.17 veranschaulichen, dass eine optische Messmethode ab geringen Werkzeuggeschwindigkeiten von über 1.5 m/s auf Grund der Staubentwicklung nicht mehr eingesetzt werden können.

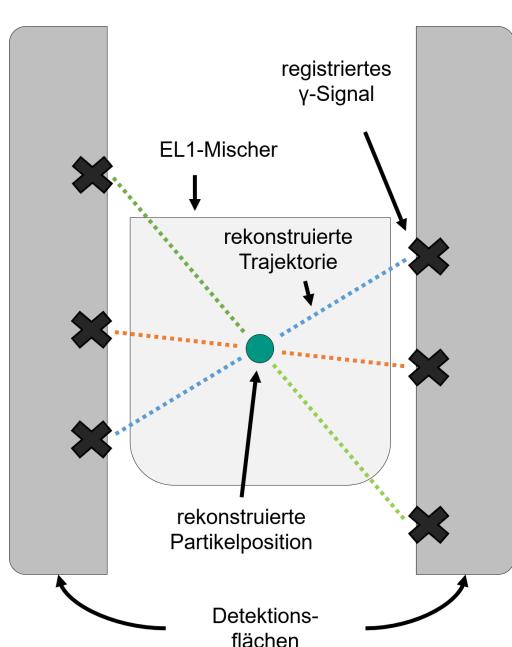


**Abbildung 3.16:** Strömung im Eirich EL1.0-Mischer bei einer Werkzeuggeschwindigkeit von 1.5 m/s

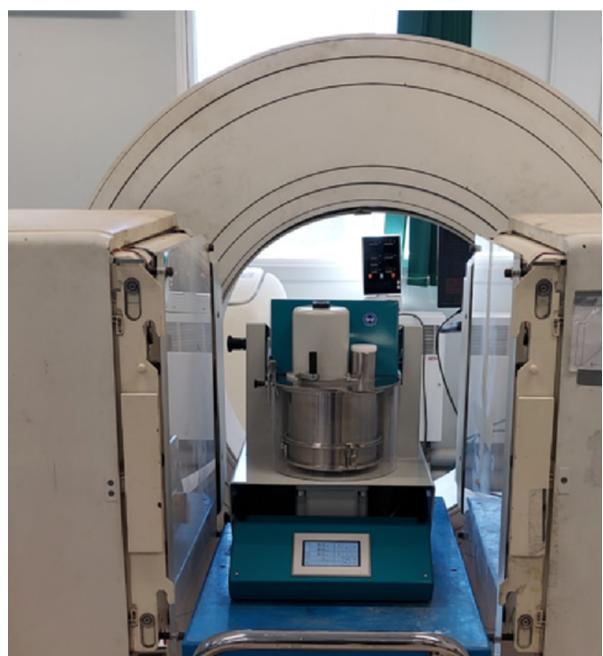


**Abbildung 3.17:** Erhöhte Staubentwicklung im Eirich EL1.0-Mischer bei einer Werkzeuggeschwindigkeit von 5 m/s

Eine geeignete Methodik stellt das Positron-Emittierende-Partikel-Tracking (engl. positron emitting particle tracking, kurz PEPT) dar, das auf der Nachverfolgung eines strahlungsaktiven Tracer-Partikels beruht. Die Methode wurde in den 1980er Jahren an der Universität Birmingham entwickelt<sup>89</sup> und findet in einer Vielzahl von Disziplinen (u.a. Medizin, Physik, Chemie) insbesondere auch in den Ingenieurwissenschaften Anwendung. Der wesentliche Vorteil liegt im nicht invasiven Versuchsaufbau und der Fähigkeit auch bei blickdichten Verfahrensräumen detaillierte Prozesseinblicke zu gewähren. Das Verfahren beruht darauf, ein schwach radioaktives Tracer-Partikel vergleichbarer Dichte und Größe in den realen Mischprozess zu geben. Der radioaktive Zerfall bewirkt dann die Emission von  $\beta^+$ -Positronen welche durch Rekombination mit freien Elektronen wiederum  $\gamma$ -Strahlung erzeugt. Der Umstand, dass die so erzeugten Photonen in einem Winkel von nahezu  $180^\circ$  vom Tracer-Partikel abstrahlen, ermöglicht die Berechnung des örtlichen und zeitlichen Ursprungs des Zerfalls und damit auch die Rekonstruktion des wahrscheinlichsten Aufenthaltsortes des Tracer-Partikels. Abbildung 3.18 zeigt schematisch den Vorgang der Rekonstruktion des Partikelortes.



**Abbildung 3.18:** Schema des Positron-Emittierenden-Partikel-Tracking (PEPT) -Verfahrens



**Abbildung 3.19:** Örtlicher Versuchsaufbau der PEPT-Messungen durchgeführt am Institut für Chemieingenieurwesen der Universität Birmingham

Ein wesentlicher Vorteil der Messmethode besteht darin, dass der gesamte Verfahrensraum ohne zusätzliche Messeinrichtungen oder sonstige Modifikationen in der Detektionsvorrichtung positioniert werden kann. Die gegenüberstehenden Detektionsflächen können mit einer üblichen zeitlichen Abtastrate im Bereich von Nano- bis Picosekunden das paarweise Auftreffen der emittierten  $\gamma$ -Photonen registrieren. Der Punkt der Überlagerung einer Vielzahl dieser so rekonstruierten Trajektorien gibt den wahrscheinlichsten Aufenthaltsort des Tracer-Partikels an. Die gute Materialdurchdringung von  $\gamma$ -Strahlung erlaubt eine zeitlich und örtlich aufgelöste Darstellung und kann darüber hinaus auch Informationen über die auftretenden Partikelgeschwindigkeiten im Prozess liefern. Die Methodik eignet sich für stationäre oder quasi-stationäre Vorgänge, insbesondere muss gewährleistet werden, dass sich während einer Messkampagne die Strömungszustand nicht signifikant ändert. Das Tracer-Partikel\* wird in der Regel über einen Zeitraum von circa einer Stunde verfolgt, woraus sich dann die Orte mit der größten Aufenthaltshäufigkeit rekonstruieren lassen. Diese Anforderung bedingt, dass im vorliegenden Fall nur das reine NMC, nicht aber der Zerkleinerungsprozess des Carbon Blacks untersucht werden kann. Die Veränderung des Füllstandes, hervorgerufen durch die Änderung der Schüttdichte, würden die zeitlich gemittelten Ergebnisse verfälschen. Trotz des relativ komplexen Messmethodik, der damit verbundenen Kosten und des begrenzten Messraums, wurde PEPT bereits in vielen Anwendungsfällen erfolgreich erprobt und wird kontinuierlich verbessert um die

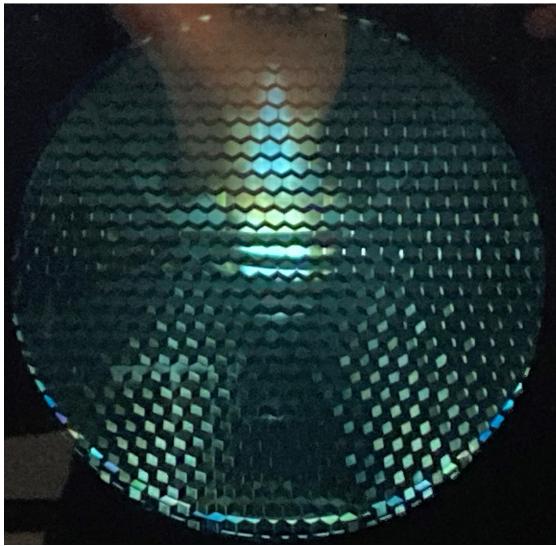
\*Im vorliegenden Fall wurde ein Tracer-Partikel mit Durchmesser 300  $\mu\text{m}$  verwendet.

Genauigkeit weiter zu erhöhen. Im Bereich der Verfahrenstechnik konnten so die Vorgänge in Pflugscharmischern<sup>90–96</sup>, Kugelmühlen<sup>97–102</sup>, Granulatoren<sup>103–105</sup>, Hochgeschwindigkeitsmischern<sup>105,106</sup> oder auch Extrudern<sup>104,107</sup> veranschaulicht werden. Es bewährte sich ebenfalls als wertvolles Werkzeug zur Validierung von simulativen Methoden wie der DEM<sup>99,100,103,106,108–113</sup>, CFD<sup>94,95</sup> oder auch der gekoppelten CFD-DEM<sup>94,95,101</sup>. Im Bereich der Batterieverfahrenstechnik wurde die Technologie erstmals 2023 bei der Herstellung von nassen Anodenpasten zur Visualisierung der Strömungsvorgänge eingesetzt<sup>114</sup>, wobei ein wie in dieser Arbeit baugleicher Eirich EL1.0-Mischer genutzt wurde. Über die Arbeit von Hare hinaus gibt es insbesondere für das Trockenmischen von Kathodenmaterial, höhere Werkzeuggeschwindigkeiten bis 30 m/s und auch für die Validierung von DEM-Simulationen die den Mischprozess abbilden, bisher keine vergleichbare Literatur. PEPT wird daher im Rahmen dieser Arbeit erstmalig genutzt, einen detaillierten Vergleich zwischen Modellierung und realen Strömungsbedingungen in einem Hochintensivmischer zur trockenen Kathodenherstellung durchzuführen.

## 3.11 ICP-OES - Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy

Die optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (engl. inductively coupled plasma optical emission spectroscopy, ICP-OES) ist ein leistungsstarkes Verfahren zur Elementaranalyse flüssiger Proben. Die Methode beruht auf der Anregung der in einer Lösung vorgelegten Ionen durch ein elektromagnetisch erzeugtes Plasma. Für die Plasma-Erzeugung wird zumeist Argon als leicht ionisierbares und chemisch inertes Gas, mittels einer Induktionsspule auf Temperaturen von 6000 °C bis 10000 °C erhitzt, was zu einer vollständigen Ionisierung und Plasma-Bildung (Abbildung 3.20) führt. Durch die extremen Temperaturen können nahezu alle Elemente des Periodensystem ionisiert werden. Dazu wird das Probenmaterial in einer starken Säure gelöst vorgelegt und mittels einer Feinzerstäubung als Aerosol in das Plasma injiziert (Abbildung 3.21).

Die Plasmatemperaturen bewirken eine Atomanregung, so dass die Elektronen auf ein höheres Energieniveau gehoben werden. Der spontan erfolgende Rückfall auf ein niedrigeres Energieniveau bewirkt eine Lichtemission mit einer elementcharakteristischen Wellenlänge. Mit Hilfe eines integrierten Emissionsspektrometers, können die verschiedenen optischen Bestandteile aufgetrennt und hinsichtlich ihrer spezifischen Wellenlängen und Intensitäten analysiert werden, wobei die Intensität des Lichtes direkt proportional zur Konzentration des jeweiligen Elementes ist. Eine korrekt quantitative Bestimmung setzt die Kalibrierung des verwendeten ICP-Gerätes voraus, was für alle Elemente des Periodensystems mit Standardlösungen erfolgt. Die Vorteile der ICP-OES liegen in seiner Schnelligkeit, Proben können innerhalb weniger Minuten gemessen werden, der quantitativen



**Abbildung 3.20:** Erzeugte Plasmaflamme im ICP-OES-Gerät



**Abbildung 3.21:** Verwendetes ICP-OES-Gerät mit angeschlossener Zerstäubungseinheit zur Aerosolbildung (grauer Bereich unten)

Genauigkeit im ppm bis ppb Bereich und einem breiten Elementarspektrum, insbesondere aller Metalle und Halbmetalle. Die Methodik wird im Bereich der Umweltanalytik, der Lebensmittelkontrolle, pharmazeutischen Analytik oder Verfahrenstechnik eingesetzt, um kleinste Spuren oder Verunreinigungen nachzuweisen. In dieser Arbeit wird die ICP-OES eingesetzt, um zu beurteilen, inwiefern der hochintensive Mischprozess zu einem prozesstechnisch relevanten Verschleiß führt. Insbesondere soll untersucht werden, ob sich die quantitative Mengen der metallischen Bestandteile der Mischereinbauten, also Elemente des verwendeten Edelstahls und weiterer Metalle, im Mischgut nachweisen lassen. Gleichzeitig dienen die gemessenen Konzentrationen der Kalibrierung eines Verschleißmodells, was auf untersuchten Mischertypen EL0.1, EL1.0, RV02 und PMH-10 angewandt wird, um so gegebenenfalls Unterschiede in der Verschleißneigung aufzuzeigen.

## 3.12 DEM - Diskrete-Elemente-Methode

Die Diskrete-Elemente-Methode (DEM) wurde erstmals von Cundall und Strack im Jahre 1979 zur Modellierung granularer Materialien vorstellt.<sup>115</sup> Diese werden dabei für eine dreidimensionale Beschreibung als Kugeln oder im zweidimensionalen Fall als Kreise dargestellt und sowohl ihre individuelle Bewegung als auch ihre Kontakte explizit aufgelöst. Die Methode erfreut sich seit seiner Einführung einer breiten Anwendung in unterschiedlichen ingenieurwissenschaftlichen Disziplinen wie Pharmazie<sup>116–118</sup>, Bergbau<sup>69,119,120</sup>, Landwirtschaft<sup>121–123</sup> und zahlreichen weiteren. Sie wird häufig bei der Modellierung von Mischprozessen partikulärer Stoffsysteme eingesetzt. So zum Beispiel in Schnecken<sup>124,125</sup>-, Schaufel<sup>126,127</sup>- oder Intensivmischern.<sup>128–132</sup> Für die in dieser Arbeit betrachteten Ei-

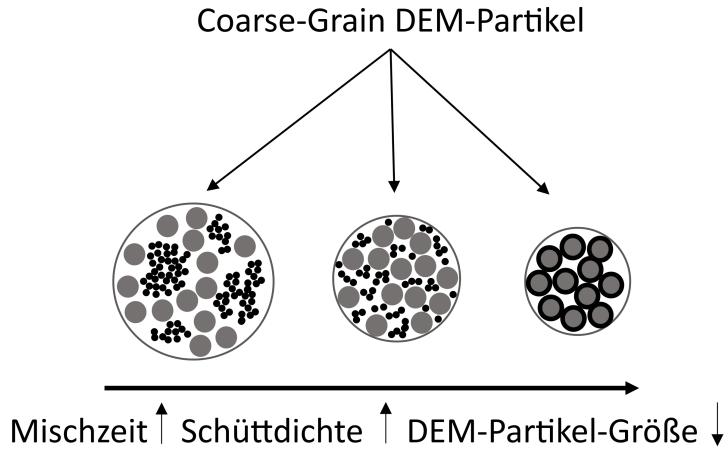
rich-Intensivmischer finden sich in der Literatur bisher Ergebnisse von Moreno-Juez<sup>133</sup> zum Mischverhalten von Beton-Aggregaten und bei Tokoro<sup>134</sup> von Bauxit-Erzen jeweils in Eirich RV02-Mischern. Darüber hinaus sind in der Literatur bisher keine Ergebnisse zu DEM-Simulationen in Eirich-Mischern, insbesondere auch den hier untersuchten EL0.1 und EL1.0, zu finden. Auch für den betrachteten Netzschi PMH-10-Mischer liegen bisher keine Erkenntnisse zum simulierten Mischverhalten trockener Materialien vor. Im Kontext der Batterie-Verfahrenstechnik wurde die DEM in jüngster Zeit vielfältig eingesetzt. Neben der Betrachtung des Beanspruchungsverhaltens in Nobilta-Intensivmisichern<sup>29,79</sup>, wird die DEM vermehrt auch zur Untersuchung anderer Fertigungsschritte, z.B. der Elektroden-Kalandrierung<sup>135–142</sup> oder Trocknung<sup>136–138,143–145</sup> genutzt. Neben der Herstellungsbetrachtung wird die DEM auch bei der Simulation vollständiger Zellen eingesetzt. Die Methode dient dabei zur Erzeugung der Elektrodenstruktur bestehend aus Aktivmaterial und Additiven und wird hinsichtlich ihrer Porosität, Tortuosität und elektrischen Leitfähigkeit parametrisiert. Anschließend können die Ladungsvorgänge, sowie der Ionentransport modelliert und beispielsweise hinsichtlich optimaler Partikelgrößenverteilung oder Morphologien analysiert werden.<sup>146–156</sup> Über diese Ansätze hinaus werden nicht DEM-basierte Simulationsansätze in jüngster Zeit verstärkt bei der Modellierung des Herstellungsprozesses angewendet. Für die Pastenproduktion werden CFD- und Monte-Carlo-Methoden beschrieben, sind aber bislang nicht im Produktionsmaßstab zu finden. Auch die Beschichtungs-, Trocknungs- oder Elektrolytfüllvorgänge werden mit diesen Methoden untersucht. Eine aktuelle Übersicht beim Stand der Digitalisierung in der Batterieverfahrenstechnik liefert Chen<sup>60</sup>.

#### 3.12.1 Modellierungsansatz und Vereinfachungen

Die Betrachtung des Mischprozesses auf Maschinenebene erfordert einige wesentliche Vereinfachung, damit eine Berechnung der Partikelbewegungen ermöglicht werden kann. Eine überschlagsmäßige Rechnung für das reale System liefert bei 700 g NMC mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 10 µm und einer Schüttdichte von 2000 kg/m<sup>3</sup> eine geschätzte Partikelanzahl von 200 Milliarden Partikel, was nach dem heutigen Stand der Technik mindestens vier Größenordnungen oberhalb der darstellbaren Anzahl liegt. Um dennoch auf technischer Ebene Simulationen durchführbar zu machen, hat sich der Ansatz der Partikelvergrößerung (engl. coarse graining) etabliert. Die Grundgedanke ist, dass mehrere Partikel zu einem Cluster mit vergrößertem Durchmesser zusammengefasst werden. Ein simuliertes Partikel steht demnach stellvertretend für eine gewisse Anzahl realer Partikel. Der Grad der Vergrößerung des Partikeldurchmessers wird über den sogenannten Vergrößerungsfaktor (engl. coarse graining factor, CGF) dargestellt. In der vorliegenden Arbeit wird mit einem Vergrößerungsfaktor zwischen 800 und 100 gearbeitet, wobei sich ein Faktor von 200, wie später noch gezeigt wird, als guter Kompromiss aus Genauigkeit

und Schnelligkeit der Simulationen erwiesen hat. Neben der Rechendauer spielt auch die erzeugte Datenmenge je Speicherpunkt eine wesentliche Rolle, da für die Simulation eines technischen Systems schnell mehrere Gigabyte pro zu speicherndem Zeitschritt entstehen können. Der Coarse-Grain-Ansatz wird in der Literatur normalerweise für eine einzelne Spezies, also im vorliegenden Fall für NMC-Partikel und Carbon Black-Partikel getrennt, gewählt. Dies würde bedeuten, dass zwei getrennte Partikelfraktionen in das Simulationsmodell eingebaut werden. Dieser Ansatz birgt jedoch folgende Nachteile: Erstens, weist die Carbon Black-Fraktion, wie oben gezeigt wurde, je nach Zerkleinerungsgrad unterschiedliche morphologische Strukturen auf, die in der Regel nicht von einer sphärischen, sondern einer fraktalen Ausprägung sind. Dies macht eine vereinheitlichte Modellierung als sphärisches Partikel unrealistisch. Weiterhin können Größenunterschiede im Partikeldurchmesser zwischen NMC und Carbon Black-Fraktion zu unrealistischen Segregationseffekten während des Mischprozesses führen. Zusätzlich sind durch Einführung einer weiteren Spezies in der Simulation weitere Wechselwirkungsparameter zu definieren, die durch eine experimentellen Ermittlung nur unzureichend erfasst werden können. So erhöht sich die Anzahl der anzugebenden Wechselwirkungsparameter für Reibung, Kohäsion und Restitution durch eine zusätzliche Spezies um den Faktor neun. Diese Umstände steigern die Komplexität der Randbedingungen enorm, so dass eine vereinfachte Modellierung durchgeführt wird, bei der ein einzelnes Simulationspartikel sowohl NMC-, als auch Carbon Black enthält. Die Bestandteile eines Modellpartikels wird dabei als perfekt durchmischt angenommen und erhält kalibrierte Wechselwirkungsparameter die stets den idealisierten Mischungszustand repräsentieren. Dies bedeutet auch, dass die Modell-Partikel die Schüttichte der Mischung und nicht die der Reinstoffe erhalten. Durch die Zugabe von Carbon Black mit einem Anteil von 2 m% verringert dies die Schüttichte auf Grund der hohen inneren Porosität des Carbon Blacks deutlich. Abbildung 3.22 zeigt schematisch den gewählten Modellansatz für die durchgeföhrten Simulationen.

Je nach Zerkleinerungszustand können sich der Partikeldurchmesser, die Schüttichte oder die Fließeigenschaften (Reibung, Kohäsion) der Partikel ändern, um so den Einfluss der Leitrußzerkleinerung im Simulationsmodell abzubilden. Dies wird im späteren Verlauf der Arbeit genutzt, um den Pulvergutzustand zu diskreten Mischzeitpunkten zu modellieren. Theoretisch kann ein vereinheitlichtes Modell entworfen werden, was den gesamten Mischprozess simulativ abbildet, in dem sich Partikeldurchmesser, Schüttichte und Wechselwirkungsparameter kontinuierlich je nach Beanspruchungsintensität der Partikel ändern. Für die langen Prozesszeiten von bis zu 90 Minuten bedeutet dies allerdings einen hohen simulatorischen Aufwand, so dass in dieser Arbeit durchgeföhrte Simulationen stets einen individuellen Mischgutzustand, in der Regel den zu Beginn des realen Mischprozess vorliegenden, abbildet. Für die geometrischen Randbedingungen konnten auf Grund nicht vorhandener Symmetrieebenen der verschiedenen Systeme keine Vereinfachungen



**Abbildung 3.22:** Schema des gewählten Modellansatzes zur Beschreibung einer Mischung von NMC und Carbon Black im technischen Maßstab, graue Partikel repräsentieren das Aktivmaterial und schwarze Partikel das Leitadditiv

angenommen werden. Es wurde daher stets die volle Mischergeometrie im Maßstab 1:1 simuliert.

### 3.12.2 Modellierung und Erhaltungsgleichungen

Die DEM beruht auf dem Prinzip der Impulserhaltung sphärischer Partikel. Deren Bewegung lässt sich berechnen, wenn die Summe aller auf jedes Partikel wirkenden Kräfte bekannt ist. Es gilt:

$$m \frac{du_p}{dt} = \sum_{n=1}^i F_i \quad (3.3)$$

In ihr sind  $u_p$  die translatorische Partikelgeschwindigkeit und  $m_{\text{partikel}}$  die Masse des Partikels. Für  $F_i$  können eine Vielzahl von Kräften, je nach System, in Betracht kommen. Die wichtigsten sind:

- Gravitationskraft  $F_g$ : Erzeugt eine Partikelbeschleunigung im Erdschwerefeld.
- Kontaktkraft  $F_{\text{kontakt}}$ : Diese wirkt immer dann, wenn sich Partikel berühren.
- Kohäsionskraft  $F_{\text{kohäsion}}$ : Mit ihr werden zusätzliche Partikelwechselwirkungskräfte, z.B. die van-der-Waals-Kraft abgebildet.
- Widerstandskraft  $F_d$ : Damit wird die Wirkung eines umgebenden Fluides berücksichtigt.

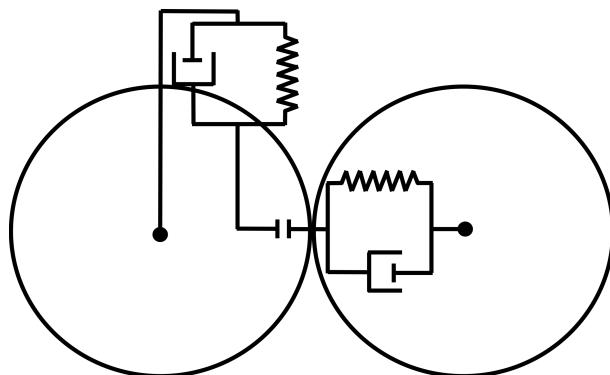
Sind die Art, Höhe und Wirkungsrichtung aller relevanten Kräfte bekannt, kann aus Gleichung 3.3 durch zeitliche Integration die resultierende Partikelgeschwindigkeit  $u_p$  und

der Aufenthaltsort berechnet werden. Zusätzlich zur translatorischen Bewegung können sphärische Partikel eine Rotationsbewegung ausführen, die über eine Drehmomentbilanz abgebildet wird:

$$I \frac{d\omega}{dt} = \sum_{n=1}^i M_i \quad (3.4)$$

In dieser sind  $I$  das Partikelträgheitsmoment und  $\omega_{\text{partikel}}$  die Winkelgeschwindigkeit und  $M_i$  alle relevanten wirkenden Momente, verursacht z.B. durch Reibung.

Für die Darstellung der während eines Kontaktes mit anderen Partikeln oder Oberflächen ablaufenden Vorgänge wurde von Cundall und Strack<sup>115</sup> das *Feder-Dämpfer*-Modell eingeführt. Abbildung 3.23 zeigt, dass der Kontakt in eine normale und eine tangentiale Komponenten zerlegt werden kann. Die elastisch reversiblen Anteile werden dabei im Feder-Term für die Dauer des Kontaktes gespeichert und anschließend in Bewegungsenergie zurückgewonnen. Die dissipativen, irreversiblen Kraftanteile werden hingegen durch das Dämpfungsglied beschrieben und führen zu einem dauerhaften Energieverlust. Sie stellen die Verlustanteile dar, die physikalisch der Reibung oder plastischen Verformungsarbeit zugeordnet werden können.



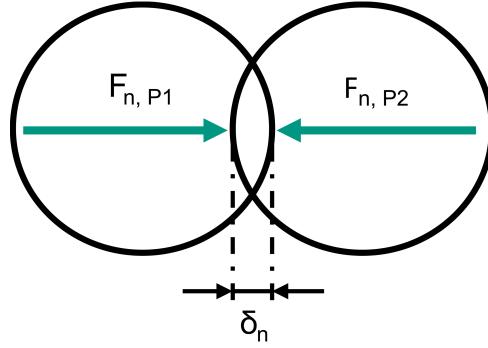
**Abbildung 3.23:** Schema des Feder-Dämpfer-Modellansatzes zur Beschreibung der normalen und tangentialem Energiespeicherung- und Dissipation während eines Partikel-Partikel-Kontaktes

Für die genaue Berechnung der in normaler und tangentialer Kontaktkebene wirkenden Kräfte und Verlustanteile wird in dieser Arbeit die Kontaktmodellierung nach Hertz und Mindlin eingesetzt, auf welche im folgenden näher eingegangen wird.

### 3.12.3 Kontaktmodellierung nach Hertz-Mindlin

Bei der Darstellung der Zustände in einem Kontakt wird in der DEM eine örtliche Überlagerung der Partikeloberflächen zugelassen. Dies wird als virtuelle normale Überlappung  $\delta_n$  bezeichnet und ist üblicherweise auf einen Abstand von wenigen Prozent der am Kontakt beteiligten Partikelradien beschränkt. Mit der Überlappung wird nicht nur die elastische

Verformung zweier Körper bei Berührung nachgebildet, sie dient auch der Berechnung der Kompression, der repulsiven Kräfte, sowie der Modellierung der Energiedissipation durch die Kollision. Abbildung 3.24 zeigt ein Schema zweier in Kontakt stehender Partikel P1 und P2, der virtuellen Überlappung  $\delta_n$ , sowie der orthogonal auf die Kontakt ebene wirkenden Normalkräfte  $F_n$ .



**Abbildung 3.24:** Schema der normalen Überlappung zweier Partikel und der im Kontakt wirkenden Normalkräfte

Die Normalkraft  $F_n$  im Partikelkontakt berechnet sich nach Hertz mit Gleichung 3.5 unter Verwendung des äquivalenten Young'schen Moduls  $E^*$  (Gl. 3.6), dem äquivalenten Partikelradius  $R^*$  (Gl. 3.7) und der normalen Überlappung  $\delta_n$ . Äquivalente Größen werden in der DEM gebildet, um die Berechnung zu vereinfachen, da nur eine effektive und nicht individuelle Gleichungen für beteiligte Partikel gelöst werden müssen.

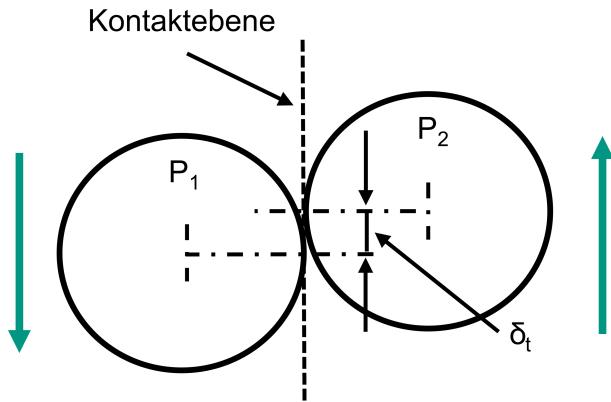
$$F_n = \frac{4}{3} E^* \sqrt{R^*} \delta_n^{\frac{3}{2}} \quad (3.5)$$

$$E^* = \frac{E_1 E_2}{(1 - v_1^2) E_2 + (1 - v_2^2) E_1} \quad (3.6)$$

$$R^* = \frac{r_1 r_2}{r_1 + r_2} \quad (3.7)$$

Abbildung 3.25 zeigt den Zustand in tangentialer Kontakt ebene zweier Partikel. Auch für diesen Fall wird eine Überlappung  $\delta_t$  definiert, die allerdings keine geometrisches Eindringen der Partikel ineinander mehr darstellt, sondern eine Verschiebung zur Abbildung der Reibung.

Die in dieser Ebene wirkende Kontaktkraft  $F_t$  berechnet sich nach Gleichung 3.8, mit der Kontaktsteifigkeit  $k_t$  und der Überlappung  $\delta_t$ . Sie wächst solange bis die maximale tangentiale Kraft  $F_t > \mu_h F_n$  überschritten wird und das Partikel in ein gleitende Bewegung mit konstanter Reibungskraft  $\delta_t k_t = \mu_r F_n$  übergeht, wobei  $\mu_r$  den Gleitreibungskoeffizienten darstellt. Die Energie wird daher solange elastisch in der tangentialen Überlappung gespeichert, bis die Haftkraft  $\mu_h F_n$  überschritten wird und anschließend während des



**Abbildung 3.25:** Schema der tangentialem Verschiebung zweier Partikel,  $\delta_t$  beschreibt die tangentiale Überlappung

Gleitvorgangs in Reibungsenergie dissipiert wird. Die tangentiale Steifigkeit  $k_t$  (Gl. 3.9) ist wiederum vom äquivalenten Schermodul  $G^*$ , dem äquivalenten Partikelradius  $R^*$  und der normalen Überlappung  $\delta_n$  und somit auch der Normalkraft  $F_n$  im Kontakt selbst abhängig. Während Partikel mit hoher tangentialer Steifigkeit schneller in gleitende Bewegung geraten, speichern Partikel mit einem geringeren Wert mehr Energie während des Kontaktes.

$$F_t = \min(k_t \delta_t, \mu F_n) \quad (3.8)$$

$$k_t = 8G^* \sqrt{R^* \delta_n} \quad (3.9)$$

Im folgenden soll eine Beschreibung des verwendeten Kohäsionskraftmodells erfolgen.

### 3.12.4 Modellierung der Kohäsionskraft nach Jensen-Kendell-Roberts

Für den Fall kleiner Partikel  $< 50 \text{ } \mu\text{m}$  werden im Verhältnis zur Gewichtskraft oberflächenwirksame Adhäsionskräfte relevant.<sup>157</sup> Diese als van-der-Waals-Kräfte bekannten Wechselwirkungen sind im vorliegenden Fall des NMC-622 ( $d_{50} \approx 10 \text{ } \mu\text{m}$ ) und Leitruß für das kohäsive Fließverhalten verantwortlich. Sie werden durch kurzfristig induzierte Dipole, auf Grund von Elektronenfluktuation in Atomen, hervorgerufen. Elektrostatische Wechselwirkungen werden erst ab Partikeldurchmessern  $> 50 \text{ } \mu\text{m}$  einflussreicher.

Jensen, Kendell und Roberts (JKR) haben in ihrer Arbeit<sup>158</sup> einen Ansatz vorgestellt, mit der vom Partikelabstand abhängige Einfluss der kohäsiven Kraft berücksichtigt werden kann. Die Kontaktkraft  $F_{JKR}$  berechnet sich nach Gleichung 3.12. Darin enthalten sind das äquivalente Young'sche Modul  $E^*$ , die Oberflächenenergie  $\gamma$  in  $\text{J/m}^2$ , der äquivalente

Partikelradius  $R^*$ , sowie die Kontaktfläche  $a$  in Meter.

$$F_{\text{JKR}} = \frac{4E^*}{3R^*}a^3 - \sqrt{16\pi\gamma E^*a^3} \quad (3.10)$$

Durch die Kohäsionskraft ist die im Kontakt erzeugte Fläche größer als im Fall eines reinen Hertz-Kontaktes. Die normale Überlappung  $\delta_n$  steht über folgende nicht-lineare Beziehung zur Kontaktfläche  $a$ :

$$\delta_n = \frac{a^2}{R^*} - \sqrt{\frac{4\pi\gamma a}{E^*}} \quad (3.11)$$

Zur Berechnung der entsprechenden Kontaktfläche  $a$  hat Parteli<sup>159</sup> über eine Taylorreihen-Approximation vierter Ordnung folgende analytische Lösung angegeben.

$$\begin{aligned} a &= \frac{1}{2}(w + \sqrt{w^2 - 4(c_2 + s + \lambda)}) \\ c_0 &= R^*\delta_n^2 \\ c_1 &= -8(1 - \nu^2) \frac{\pi\gamma R^{*2}}{E^*} \\ c_2 &= -2R^*\delta_n \\ P &= -\frac{c_2^2}{12} - c_0 \\ Q &= -\frac{c_2^3}{108} + \frac{c_0 c_2}{3} - \frac{c_1^2}{8} \\ U &= \left( -\frac{Q}{2} + \sqrt{\frac{Q^2}{4} + \frac{P^3}{27}} \right)^{\frac{1}{3}} \\ s &= \begin{cases} -\frac{5c_2}{6} + U + \frac{P}{3U}, & \text{für } P \neq 0 \\ -\frac{5c_2}{6} - Q^{\frac{1}{3}}, & \text{für } P = 0 \end{cases} \\ w &= \sqrt{c_2 + 2s} \\ \lambda &= \frac{c_1}{2w} \end{aligned} \quad (3.12)$$

Für den Fall  $\gamma = 0$  geht die JKR-Kraft-Berechnung über in einen reinen Hertz-Kontakt, so dass  $a = \sqrt{\delta_n}R^*$  gesetzt werden kann.

## Berechnungsverlauf

Die zuvor beschriebenen Modelle werden genutzt, um eine vollständige Kräftebilanzierung für jedes Partikel durchzuführen. Für die Kontaktkraftberechnung wird eine effiziente Nachbarschaftsanalyse angewendet, die nur die unmittelbare Partikelumgebung auswertet. Anschließend können die Bewegungsgleichungen zeitlich integriert werden, um so die neue Partikelgeschwindigkeit und Ort zu speichern. Trotz der relativ einfachen Methodik, ist die DEM in praktischen Anwendungen in der Regel noch auf wenige 100.000 bis 1.000.000 Partikel begrenzt. Vor allem die komplexen Interaktionen und Kontaktkraftberechnungen wirken limitierend. Sie erfordert kleine Zeitschrittweiten, damit auch hoch energetische Wechselwirkungen vollständig aufgelöst werden. Der kritische Zeitschritt  $\Delta t_{\text{krit}}$  wird mit Hilfe der Rayleigh-Zahl berechnet. Diese gibt an wie lange eine elastische Stoßwelle benötigt, um durch ein Partikel hindurch zu propagieren, das heißt, wie lange eine Stoßinformation braucht, um sich durch den Partikel auf ein in Kontakt stehendes anderes Partikel zu übertragen. Sie wird über die folgende Gleichung 3.13 berechnet, darin sind der Partikelradius  $r_p$ , die Partikeldichte  $\rho_p$ ,  $G$  das Schermodul,  $\nu$  die Poisson-Zahl und  $\pi$  die Kreiszahl enthalten.

$$\Delta t < \Delta t_{\text{kritisch}} = t_{\text{Rayleigh}} = \frac{\pi \cdot r_p \cdot \sqrt{\frac{\rho_p}{G}}}{0,1631 \cdot \nu + 0,8766} \quad (3.13)$$

Der Rayleigh-Zeitschritt gibt die theoretische obere Grenze eines möglichen Zeitschrittes an. In der Regel werden aus Stabilitäts- und Genauigkeitsgründen kleinere Zeitschritte verwendet, um bei der Kontaktauflösung nicht zu große Überlappungen zu erlauben. In dieser Arbeit wird stets ein Zeitschritt von  $\Delta t = 0,2 \cdot t_{\text{Rayleigh}}$  verwendet, was einen in der Literatur etablierten Wert darstellt.

### 3.12.5 Kohäsionszahl nach Behjani et al.

Der Coarse-Graining-Ansatz macht es notwendig, eine Skalierungsvorschrift für die kohäsiven Partikelwechselwirkungskräfte einzuführen. Das Problem besteht darin, dass sich mit der Änderung des Partikeldurchmessers, sowohl die spezifische Oberfläche, als auch das Partikelgewicht nicht linear ändert und somit auch das Verhältnis aus oberflächenaktiver Kohäsionskraft zu Gewichtskraft verändert wird. Behjani<sup>160</sup> führte in seiner Arbeit daher die *Kohäsionszahl* als Quotient von Kohäsionsarbeit zu potentieller Energie ein (Formel 3.14).

$$\text{Kohäsionszahl} = \frac{\text{Kohäsionsenergie}}{\text{Gravitationsenergie}} \quad (3.14)$$

Dies erlaubt eine partikeldurchmesserabhängige Beschreibung der notwendigen Kohäsionsenergie für verschiedene Coarse-Graining-Faktoren. Im Kontaktmodell nach Johnson-Ken-

dell-Roberts (JKR) wird die Kohäsionsarbeit über den Ausdruck  $7.09(\frac{\gamma^5 \cdot R^{*4}}{E^{*2}})^{\frac{1}{3}}$  berechnet. Darin ist  $\gamma$  die Oberflächenenergie zwischen den interagierenden Materialien in J/m<sup>2</sup>,  $R^*$  der Äquivalenterdurchmesser der beiden in Kontakt stehenden Partikel, welcher mit  $R^* = (\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2})^{-1}$  berechnet wird. Darüber hinaus ist  $E^*$  das äquivalente Young'sche Modul, was mit  $E^* = (\frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2})^{-1}$  ( $E$  ist das Young'sche Modul und  $\nu$  die Poisson-Zahl des jeweiligen Partikels) berechnet wird und  $g$  die Gravitationskonstante. Die potenzielle Energie der Partikel lässt sich über  $mgR^*$  bzw.  $\rho R^{*3}gR^*$  errechnen. Damit ist der finale Ausdruck für die Kohäsionszahl folgende Gleichung:

$$Coh = \frac{1}{\rho g} \left( \frac{\gamma^5}{E^{*2} R^{*8}} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.15)$$

In Abbildung 3.26 ist die Änderung der Partikel-Partikel-Kohäsionsenergie über dem gewählten Partikeldurchmesser gezeigt, welche sich aus dem nach Behjani gewählten Ansatz für den kalibrierten Wert bei 2 mm Partikeln ergibt.

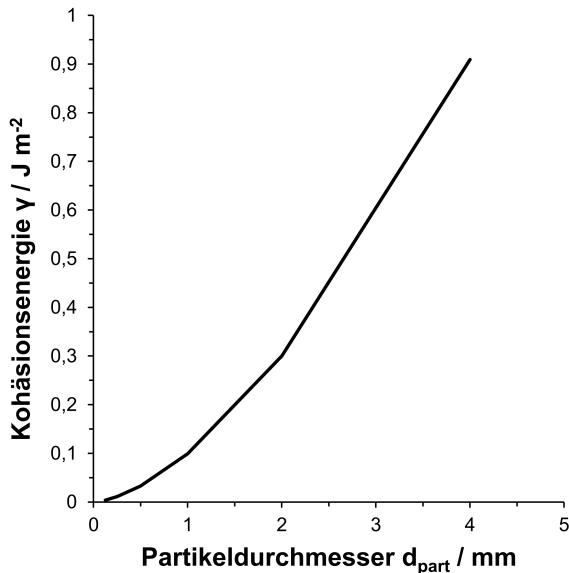


Abbildung 3.26: Wert der Partikel-Partikel-Kohäsionskraft über gewähltem Partikeldurchmesser

### 3.12.6 Verschleißmodelle

Die hohen Umfangsgeschwindigkeiten beim trockenen, intensiven Mischen führen zu einer mechanischen Belastung der Partikel und der Mischereinbauten. Während die Prallbeanspruchung mit dem schnell rotierenden Mischwerkzeug für die Zerkleinerung des Leitrohrs ein erwünschter Effekt ist, kann verstärkter Energieeintrag selbst bei harten Partikeln wie NMC zu Bruch führen, was prinzipiell einen unerwünschten Qualitätsmangel darstellt, da sich die Partikelgrößenverteilung unvorhersehbar ändert. Ebenfalls proble-

matisch ist der durch den Partikel-Aufprall verursachte mechanische Verschleiß an den Bauteilen des Mischers. Dieses lässt sich in der Regel durch die Verwendung verschleißfester Materialien zeitlich verzögern aber nicht grundsätzlich vermeiden. Aus Disziplinen wie dem Bergbau<sup>161</sup>, der chemischen Industrie<sup>162</sup> und der Luft- und Raumfahrt<sup>163</sup> stammen Arbeiten die den Erosionsvorgang modellhaft beschreiben. Eines der bekanntesten Modelle stammt von Archard, welches das abgetragene Volumen durch Verschleiß aus den Reibkräften der über die Geometrie streifenden Partikeln berechnet. Die einfache Implementierbarkeit macht es zu einem häufig verwendete Modell, was jedoch experimentelle Versuche zur Bestimmung des Materialkoeffizienten erfordert. Im folgenden soll auf das Modell von Archard und ein weiteres Verschleißmodell, welches den Erosionsbruch durch Partikel-Einschlag beschreibt, näher eingegangen werden.

### 3.12.7 Modell nach Archard

In einer Arbeit von Archard<sup>164</sup> aus dem Jahr 1953 wurde der abrasive Verschleiß durch metallische Partikel-Wand-Kontakte untersucht. Als wesentlicher Mechanismus wurde das Gleiten der Partikel auf Oberflächen identifiziert, bei dem Oberflächenrauigkeiten die Angriffspunkte für den Materialabtrag darstellen. Überschreitet die Normalkraft im Kontaktpunkt die kritische Druckfestigkeit des Materials, findet ein Abtrag statt der direkt proportional zur Gleitlänge  $L$ , der Normalkraft  $F_n$  und der Härte des Materials  $H_v$  ist. Mit Gleichung 3.16 lässt sich das abgetragene Volumen  $E$  aus diesen Bezugsgroßen unter Einbeziehung eines materialabhängigen Faktors  $K$  berechnen.

$$E = \frac{K}{H_v} \cdot F_n \cdot L \quad (3.16)$$

Üblicherweise wird die Abtragstiefe  $d_w$  implementiert, wodurch das abgetragene Volumen  $E$  auf die Elementfläche  $A$  der simulierten Geometrie bezogen wird, so dass  $d_w = \frac{E}{A}$  ist. Wie sich aus Gleichung 3.16 ersehen lässt, ist die Verschleißmenge eine lineare Funktion der Normalkraft, so dass eine Berücksichtigung der Auftreffgeschwindigkeit indirekt über den Anstieg der Kontaktkräfte abgebildet wird. Im verwendeten Simulationsprogramm EDEM wird mit dem Archard-Beiwert  $w_{\text{Archard}} = \frac{K}{H_v}$  das Verhältnis aus Verschleißbeiwert  $K$  und der Vickers-Härte  $H_v$  in GPa angegeben, weshalb letztlich Kalibrierungsexperimente zur Bestimmung dieses Verschleißbeiwertes durchgeführt werden müssen. Für die Vickers-Härte kann auf tabellierte Werte der verwendeten Materialien zurückgegriffen werden.

### 3.12.8 Modell nach Oka-Okamura-Yoshida

Oka und Kollegen<sup>165,166</sup> haben einen Ansatz zur Berechnung des lokalen Verschleißes an Bauteilen von partikelberührten Geometrien vorgeschlagen. Unter der Annahme, dass sich

der Materialverlust auf Partikeleinschlag gegen die Oberfläche zurückführen lässt, erlaubt dieses Modell eine Vorhersage der abgetragenen Materialmenge. Die Autoren untersuchten Partikeltypen mit Median-Partikelgrößen zwischen 49 µm und 428 µm, Partikeldichten zwischen 2600 kg/m<sup>3</sup> und 3200 kg/m<sup>3</sup> und Einschlaggeschwindigkeiten zwischen 50 m/s und 167 m/s. Damit liegen diese Parameter außerhalb der in dieser Arbeit untersuchten Wertebereiche, was eine Anpassung der Modellparameter notwendig macht. Für die untersuchten Geometrien geben die Autoren verschiedenste Materialien von Aluminium, Kupfer, Eisen, und Edelstählen an. Die Modellannahme beruht darauf, dass Partikel mit einer gewissen kinetischen Energie auf die Bauteilgeometrie auftreffen und dort durch Impulsaustausch den entsprechenden Verschleiß, hervorrufen. Ein Teil der Energie wird jedoch auch in elastische Verformungsarbeit umgewandelt, was durch das Modell berücksichtigt wird. Die Verschleißrate wird über das Verhältnis  $E_{90}$  von abgetragenem Geometrievolumen zu Partikelmasse ausgedrückt. Die Verschleißrate  $E_{90}$  ist eine Funktion der Auftreffgeschwindigkeit  $v_{\text{einschlag}}$ , des Partikeldurchmessers  $d_p$ , sowie der Partikelhärte nach Vickers  $H_V$ .

$$E_{90} = K(H_V)^{k_1} (v_{\text{einschlag}})^{k_2} (d_p)^{k_3} \quad (3.17)$$

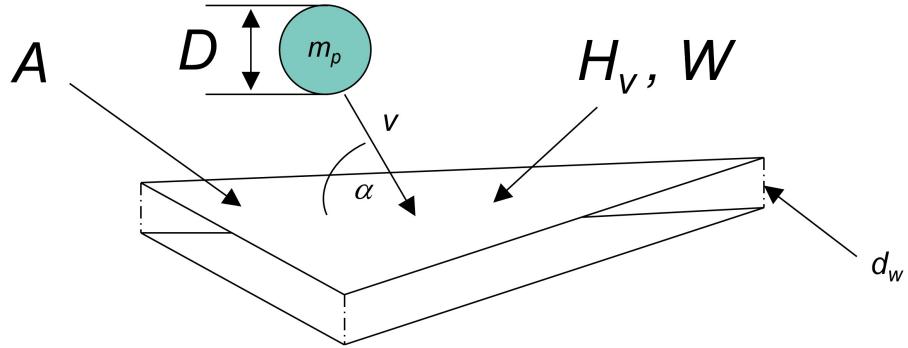
Über die Exponentialparameter  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  wird das entsprechende Partikelmaterial charakterisiert, wobei für  $k_2$  Werte im Bereich zwischen 2 und 3 in der Literatur zu finden sind.<sup>165,167</sup> Für den Einfluss des Partikeldurchmessers sind in der Literatur Werte um 3 angegeben.<sup>167</sup> Die Gleichung 3.17 drückt aus, dass sich die Verschleißrate grundsätzlich proportional zur Partikelauf treffgeschwindigkeit  $v_{\text{einschlag}}$  verhält, was erwarten lässt, dass hohe Werkzeugumfangsgeschwindigkeiten  $w_{\text{werkzeug}}$  einen entsprechend gesteigerten Materialabtrag bedeuten. Letzteres kann problematisch sein, da eine Verunreinigung des Mischgutes mit abgetragenen Metallpartikeln im wesentlichen zwei Resultate haben kann. Erstens die Verringerung der massenspezifischen Aktivmaterialanteils in der Kathode und zweitens die Gefahr einer Thermal-Run-Away-Reaktion, sollten sich kathoden- und anodenseitig verunreinigungsbedingte Kurzschlussreaktionen ergeben. Letzteres kann durch seine Sicherheitsrelevanz das größere Problem darstellen, während ersteres vor allem ein Qualitätsmangel bedeutet. Inwiefern beide Szenarien signifikant sein können, wird mit Hilfe der Verschleißmodellierung in den verwendeten Mischapparaten untersucht.

#### **EDEM-Implementierung des Oka-Verschleißmodells**

Die Implementierung des zuvor beschriebenen Verschleißmodells in EDEM umfasst die folgenden Gleichungen zur Beschreibung der Verschleißtiefe  $D_w$  in mm:

$$D_w = \frac{g(\alpha)E(\alpha)m_p}{A} \quad (3.18)$$

Darin sind  $g(\alpha)$  der Einfluss des Partikelauf treffwinkels  $\alpha$ ,  $E(\alpha)$  das Verschleißvolumen pro Partikelmasse,  $m_p$  die Partikelmasse und  $A$  die Fläche des durch Partikelaufprall betroffenen Flächenelements der Geometrie (siehe Abbildung 3.27).



**Abbildung 3.27:** Auf treffen eines DEM-Partikels auf einem Flächenelement der beanspruchten Geometrie.

$E_\alpha$  ist mit folgender Gleichung implementiert:

$$E_\alpha = 65W^{-k_1} \cdot \left(\frac{v_{\text{einschlag}}}{104}\right)^{2,3H_v^{0,038}} \cdot \left(\frac{d_p}{0,326}\right)^{0,19} \quad (3.19)$$

Darin sind  $W$  die durch den Nutzer variierbare Geometriever schleißkonstante,  $HV$  die Materialhärte nach Vickers,  $d_p$  wiederum der Partikeldurchmesser und  $v_{\text{einschlag}}$  die Auf treffgeschwindigkeit. Der Koeffizient  $k_1$  ist mit -0,12 implementiert worden und lässt sich vom Nutzer standardmäßig nicht ändern. Der Einfluss des Auftreffwinkels  $g_\alpha$  ist durch die Formel:

$$g_\alpha = \sin(\alpha)^{0,71H_v^{0,14}} \cdot (1 + H_v(1 - \sin(\alpha)))^{2,4H_v^{-0,94}} \quad (3.20)$$

abgebildet. Eine Anpassung des Modells ist nutzerseitig über die Parameter für Vickershärte  $HV$  des Materials und die Verschleißkonstante  $W$  möglich. Als Ausgangswerte wurden die in EDEM angegebenen Werte für Edelstahl von  $HV = 1,77$  GPa und  $W = 10$  verwendet. Für die übrigen im Mischer vorkommenden Materialien (Wolfram-Carbid und Messing) sind für die Verschleißkonstante  $W$  keine Literaturwerte bekannt, weshalb diese über eine Parameterstudie abgeschätzt werden müssen.

## 3.13 CFD - Computational Fluid Dynamics

Zur simulativen Beschreibung von kontinuierlichen Medien wie Gasen und Flüssigkeiten in bewegten Mischersystemen ist die numerische Strömungsmechanik (engl. Computational Fluid Dynamics, CFD) etabliert. Darin werden die von Navier und Stokes hergeleiteten

Erhaltungsgleichungen für Masse und Impuls auf einem finiten Berechnungsgitter gelöst. Das System nichtlinearer partieller Differentialgleichungen kann so vereinfacht werden, dass die numerische Lösung für den stationären Strömungszustand erfolgt. Stochastische Strömungsanteile verursacht durch Turbulenzen werden durch entsprechende Modellgleichungen berücksichtigt. Für die vorliegende Arbeit wurde die Software *Ansys Fluent* verwendet die Luftströmung im EL1.0-Mischer zu berechnen.

Um zu beurteilen, ob von einer grundsätzlichen Beeinflussung der Partikel durch die Luftströmung im Mischbehälter auszugehen ist, wird zunächst eine Abschätzung mit Hilfe der Stokes-Zahl vorgenommen. Als Voraussetzung dafür muss eine Partikel-Reynoldszahl  $Re_p$  von kleiner eins gegeben sein, was mit Hilfe der simulierten Luftgeschwindigkeiten im Spalt zwischen Werkzeug und Abstreifer von maximal circa 2 m/s wie folgt bestätigt werden kann:

$$Re_p = \frac{\rho_f \cdot d_p \cdot u_p}{\mu_f} = \frac{1 \text{ kg/m}^3 \cdot 2 \text{ m/s} \cdot 0,00001 \text{ m}}{3,2 \text{ kg/ms}} = 0,625 \quad (3.21)$$

Mit Hilfe der Stokes-Zahl (3.22) lässt sich nun abschätzen, in wie weit ein Partikel auf Grund seiner Trägheitskraft einer aufgeprägten Luftströmung folgen kann oder sich unabhängig davon bewegt. Sie wird aus dem Verhältnis der charakteristischen Partikelzeit  $\tau_p$  und der charakteristischen Fluidzeit  $\tau_f$  berechnet. Die Herleitung der Stokes-Zahl ergibt sich aus der Betrachtung der Sedimentation eines Einzelpartikels im Stokes-Regime ( $Re_p < 1$ ). Die charakteristische Partikelzeit  $\tau_p$ , die mit Hilfe der Partikeldichte  $\rho_p$ , dem Partikeldurchmesser  $d_p$ , sowie der dynamischen Viskosität  $\mu_f$  berechnet wird ist dann diejenige Zeit, die ein Partikel benötigt die Geschwindigkeit des umgebenden Fluides anzunehmen. Für die charakteristische Fluidzeit wird wiederum die Fluidgeschwindigkeit  $u_f$  in das Verhältnis einer charakteristischen geometrischen Länge  $L$ , z.B. die Distanz zwischen Mischwerkzeug und Wandabstreifer gesetzt, um zu bestimmen, welche Distanz den Partikeln zu Änderung ihrer Strömungsrichtung zur Verfügung steht. Bleibt auf Grund einer hohen Geschwindigkeit oder einer geringen Distanz wenig Raum die Richtungsänderung auszuführen, verharren Partikel länger in gleicher Strömungsrichtung. Sie verhalten sich träger, was durch eine Stokes-Zahl größer eins ausgedrückt wird.

$$St = \frac{\tau_p}{\tau_f} = \frac{\rho_p \cdot d_p^2}{18 \cdot \mu_f} \cdot \frac{u_f}{L} \quad (3.22)$$

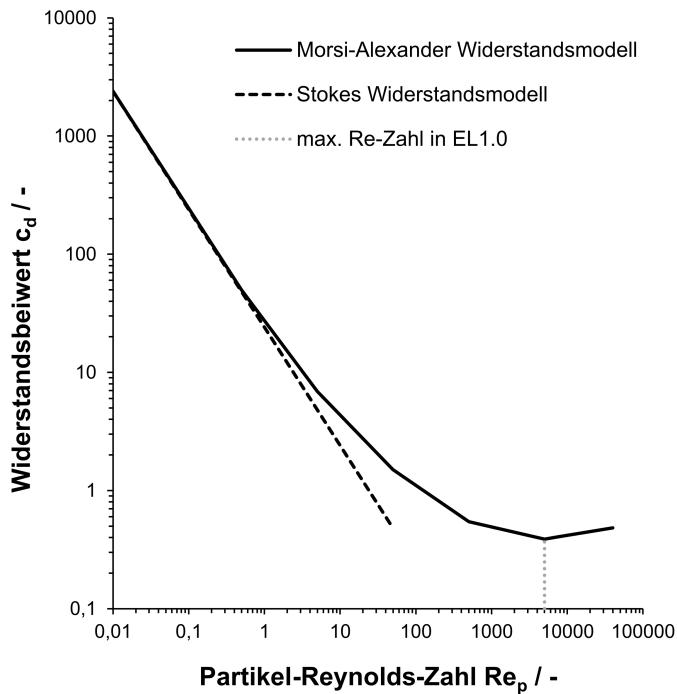
Für 10 µm NMC-Partikel mit einer Dichte von circa 4650 kg/m<sup>3</sup> wird bei Luftgeschwindigkeiten zwischen 0,7 m/s und 2 m/s Stokes-Zahlen von 0,014 bis 0,04 abgeschätzt. Es kann daher unter Umständen mit einer Beeinflussung der Partikelströmung durch die Luftströmung im System gerechnet werden, was eine Berücksichtigung bei der simulativen Beschreibung des Mischers erfordert. Hierzu stehen zwei verschiedene Ansätze zur Verfügung. In einem vereinfachten Modell wird die Strömung der Luftzirkulation im Mischer

mit Hilfe der CFD ohne Rückkopplung der partikulären Phase berechnet. Das errechnete Strömungsfeld kann anschließend in die DEM-Simulation als richtungsabhängiges Kraftfeld integriert werden. Diese Methode hat den Vorteil eines geringeren Rechenbedarfes, da die Änderung der Luftströmung durch Partikelwechselwirkungen nicht abgebildet wird. Ein zweiter Ansatz, der in der Literatur als gekoppelte CFD-DEM-Simulation bezeichnet wird, löst den Einfluss der Partikel auf die Strömung explizit für jeden Zeitschritt auf, was die Berechnung sehr aufwändig macht. Im vorliegenden Fall wurde von der ersten, nicht gekoppelten Methode Gebrauch gemacht. Die CFD-Simulationen erfolgten für den EL1.0 Mischer im Software-Paket *Ansys Fluent*. Anschließend wurde das stationäre dreidimensionale Strömungsfeld für drei verschiedene Werkzeuggeschwindigkeiten in *EDEM* integriert um eine Berechnung der Partikelbewegung unter Einfluss der Luftzirkulation vorzunehmen. Zur korrekten Beschreibung der Partikelgeschwindigkeiten mit überlagerter Luftströmung wird neben den Beschleunigungskräften der Luft die Partikel-Widerstandskraft in der DEM-Simulation berücksichtigt. Dafür wurde das geschwindigkeitsabhängige Drag-Modell für sphärische Partikel nach Morsi-Alexander angewendet, welches einer Korrekturterm zur Berücksichtigung des Coarse-Graining-Faktors enthält. Der Widerstandsbeiwert  $c_d$  sphärischer Partikel kann bei einer Partikel-Reynoldszahl  $Re_p$  kleiner eins mit dem Stokes-Gesetz  $c_d = \frac{24}{Re_p}$  abgeschätzt werden. Die Bedingung ist allerdings nur für Partikel-Relativgeschwindigkeiten kleiner 2 m/s gegeben. Für größere Relativgeschwindigkeiten ist die Umströmung der Partikel nicht mehr laminar, so dass auftretende Turbulenzen der Widerstandbeiwert, wie Morsi und Alexander gefunden haben, vergrößert. Der empirische Ansatz erlaubt eine Abschätzung des realen Widerstandsbeiwertes für Partikel-Reynoldszahlen  $Re_p$  bis 50000. Im hier auftretenden Fall von maximal zu erwartenden Relativgeschwindigkeiten zwischen Luft und Partikeln von 30 m/s ergeben sich für 10 µm große NMC-Partikel Partikel-Reynoldszahlen von  $Re_p = 20$ , für die vergrößerten Modell-Partikel von 2 mm Durchmesser, Reynoldszahlen von bis circa 4000. Die durch die Relativgeschwindigkeiten zwischen Luft und Partikeln verursachte Beschleunigung kann als zusätzliche Widerstandskraft  $F_d$  in die DEM-Bilanzierung eingehen. Sie wird über die Gleichung 3.23 für ein sphärisches Partikel berechnet und enthält neben den geschwindigkeitsabhängigen Widerstandbeiwert  $c_d$ , die Luftdichte  $\rho_f$ . Die Zahlenwerte der Koeffizienten  $C_1$ ,  $C_2$  und  $C_3$  wurden von Morsi und Alexander<sup>168</sup> tabelliert.

$$F_d = \frac{1}{2} \rho_f v_{rel}^2 c_d \pi r_p^2 \quad (3.23)$$

$$c_d = \frac{C_1}{Re_p} + \frac{C_2}{Re_p^2} + C_3 \quad (3.24)$$

Abbildung 3.28 zeigt den Verlauf des Widerstandbeiwertes  $c_d$  über der Partikel-Reynoldszahl  $Re_p$  für den Stokes-Ansatz und das Modell von Morsi-Alexander.



**Abbildung 3.28:** Verlauf des Widerstandsbeiwertes  $c_d$  für sphärische Partikel nach Stokes und Morsi-Alexander über der Partikel-Reynoldszahl  $Re_p$

### 3.14 Mischgüte

Für die verfahrenstechnisch wichtige Beurteilung der Homogenität eines Zwei-Komponenten-Gemisches gibt es in der Literatur zahlreiche beschriebene Ansätze. Allen gemein ist die Frage, wann ein Mischprozess als abgeschlossen betrachtet werden kann. Dabei ist zwischen einer makroskopischen Durchmischung, bei der eine im Volumen sorgsam gewählte Anzahl an Proben die geforderte Konzentrationsverteilung der Komponenten aufweist und einer mikroskopischen Durchmischung, bei der die Verteilung z.B. des zerkleinerten Leitadditivs Carbon Black auf der Partikeloberfläche des Aktivmaterials NMC näher betrachtet werden muss. Letzteres ist von einem besonderen Aufwand geprägt, da allein bildgebende Verfahren wie die Rasterelektronenmikroskopie und computergestützte Bildauswertung statistisch signifikante Aussagen erlauben. In dieser Arbeit wurde sich mit der Betrachtung der makroskopischen Mischgüte begnügt\*, da diese ausreicht um eine qualitative Aussage über den Mischungsverlauf zu treffen und insbesondere auch eine Vergleichbarkeit mit den durchgeführten Simulationsstudien möglich wird. Der beschriebene Coarse-Graining-Ansatz verhindert zudem eine detailliertere Betrachtung auf Einzelpartikel-Ebene. Gebräuchliche Ansätze zielen darauf ab die Varianz der Partikel-Konzentration

\*Aussagen zur mikroskopischen Durchmischung erfordern eine kompliziertere Betrachtung auf Einzelpartikel-Ebene. Diese kann mit Hilfe von REM-Aufnahmen und computergestützter Auswertung erfolgen, wurde im Kontext dieser Arbeit jedoch nicht verfolgt.

in verschiedenen, zufällig gewählten Proben zu bestimmen. Auf diesem Prinzip basieren der Ansatz nach Lacey<sup>169</sup>, die Berechnung der relativen Standardabweichung oder die Mischungseffizienz. Eine Übersicht der Vielzahl mittlerweile existierender Ansätze zur Beschreibung der Mischgüte findet sich bei Bhalode<sup>170</sup>. Im folgenden sollen zwei Methoden, die Berechnung des Varianzkoeffizienten, sowie der Segregationsindex nach Marigo<sup>171</sup>, welcher eine Alternative zu den vorgenannten Ansätzen darstellt, näher beschrieben und deren Eignung für den vorliegenden Anwendungsfall diskutiert werden.

### 3.14.1 Berechnung des Varianskoeffizienten

Die Bestimmung Mischungshomogenität mittels der Berechnung des Varianzkoeffizienten erfolgt über die mehrfache Probennahme und Analyse. Die Zusammensetzung der jeweiligen Teilmenge erlaubt dann zunächst die Berechnung der *empirischen Varianz*  $s^2(t)$  mit Hilfe der mittleren quadratischen Abweichung über Gleichung 3.25. Dabei wird die Differenz der gemessenen Probenkonzentration  $x_i$  und Sollkonzentration  $x_{\text{soll}}$  quadriert und deren Mittelwert mit Hilfe der Gesamtprobenanzahl  $n_p$  bestimmt. Es ist direkt ersichtlich, dass der Mittelwert eine direkte Abhängigkeit zur untersuchten Teilmenge aufweist und daher die hinreichende Anzahl der Proben diskutiert werden muss.

$$s^2(t) = \frac{1}{n_p} \sum_{i=1}^{n_p} (x_i - x_{\text{soll}})^2 \quad (3.25)$$

Bei vollständiger Entmischung, also zu Beginn des Mischvorgangs, liegt die Varianz einer Nullmischug  $\sigma_0^2$  vor. Sie lässt sich aus der geforderten Sollkonzentration  $x_{\text{soll}}$  berechnen zu:

$$\sigma_0^2 = x_{\text{soll}} \cdot (1 - x_{\text{soll}}) \quad (3.26)$$

Die bestmögliche Varianz wird bei *stochastischer Homogenität* der Mischung erreicht. Sie stellt den realen Mischungsendzustand dar und repräsentiert eine untere Grenze für die minimale Abweichung aller untersuchten Proben zueinander. Es ist einsichtig, dass auf Grund der zufälligen Natur der Partikelbewegung auch im Endzustand durch Fluktuation Abweichungen in der Probenkonzentration existieren müssen. Die Berechnung der stochastischen Homogenität  $\sigma_z^2$  erfolgt mit Gleichung 3.27 und ist eine Funktion der gesamten Probenmenge  $m_{\text{probe}}$  und der Masse eines einzelnen Partikels  $m_{\text{partikel}}$ .

$$\sigma_z^2 = x_{\text{soll}} \cdot (1 - x_{\text{soll}}) \cdot \frac{m_{\text{partikel}}}{m_{\text{probe}}} \quad (3.27)$$

Zur Beurteilung der Mischgüte wird die Probenvarianz auf die Sollkonzentration bezogen, so dass sich der Vorteil ergibt, direkt unterschiedliche Sollkonzentration vergleichen zu können. Die Kennzahl wird als *Varianskoeffizient* (engl. relative standard deviation,

RSD) bezeichnet und ändert sich in Abhängigkeit der Mischzeit, so dass der zeitabhängige Fortschritt mit Gleichung 3.28 beurteilt werden kann. Liegt eine ausreichend kleine Änderung des Variationskoeffizienten zwischen verschiedenen Zeitschritten vor, wird der Mischprozess hinsichtlich seiner Mischungshomogenität als beendet betrachtet. Nicht immer muss dabei der Wert der stochastischen Homogenität erreicht werden da Phänomene wie Entmischung oder Agglomeration zu Abweichungen führen können. Wichtig ist daher neben der theoretischen, stochastischen Homogenität, auch eine anwendungsbezogene Zielhomogenität zu definieren, damit ein übermäßiger Energieaufwand vermieden werden kann. Letztlich ist es oftmals angemessen diejenige Mischzeit als Zielwert zu definieren, laut der 95 % Endhomogenität erreicht worden sind. Dies wird auch als  $t_{95}$ -Kriterium bezeichnet, bei höherer Anforderung ist auch ein 99 %-Wert gebräuchlich.

$$RSD(t) = \frac{\sqrt{\sigma^2(t)}}{x_{\text{soll}}} = \frac{\left(\frac{1}{n_p} \sum_{i=1}^{n_p} (x_i - x_{\text{soll}})^2\right)^{0,5}}{x_{\text{soll}}} \quad (3.28)$$

Nun soll noch kurz die benötigte Probenzahl und notwendige Probenmenge abgeschätzt werden, da ersichtlich ist, dass die Schwankungen der gemessenen Konzentrationen von der Anzahl der untersuchten Teilmengen abhängen muss. Die Extremfälle, nämlich, dass das gesamte Mischgut mit nur einer Probe untersucht wird oder, dass eine Probe so klein ist, dass nur ein Partikel erfasst wird, verdeutlichen, dass die Genauigkeit der Berechnung des Variationskoeffizienten im hohen Maße von statistischen Überlegungen beeinflusst wird. Unter der Annahme, dass die Probennahme einer Gleichverteilung unterliegt, ergibt sich für die Mindestprobenmenge mit Gleichung 3.30.

$$Z = \left(\frac{Z(S)}{y}\right)^2 \cdot \frac{1 - x_{\text{soll}}}{x_{\text{soll}}} \quad (3.29)$$

Darin sind  $y$  die geforderte maximale Abweichung der gemessenen Konzentration vom wahren Wert der Probenkonzentration,  $x_{\text{soll}}$  die Sollkonzentration und  $Z(s)$  ein aus der  $\chi^2$ -Verteilung stammender Wert zur Verknüpfung mit der Aussagesicherheit. Werte für  $Z(s)$  zu einer geforderten Genauigkeit sind z.B. in Stieß tabelliert. Grundsätzlich nehmen sowohl die benötigte Probenmenge als auch Anzahl mit der geforderten maximalen Abweichung und Genauigkeit der Vorhersage stark zu. Im Kontext der hier durchgeföhrten Simulationsarbeiten werden daher mit einer 95 % Wahrscheinlichkeit die vorhergesagte Probenvarianzen um maximal 5 % vom Sollwert abweichen, wenn:

$$Z = \left(\frac{Z(S)}{y}\right)^2 \cdot \frac{1 - P}{P} = \left(\frac{1,65}{0,05}\right)^2 \cdot \frac{1 - 0,5}{0,5} \approx 1000, \quad (3.30)$$

mindestens 1000 Partikel in jeder untersuchten Probe vorliegen. Die Einschränkung der maximal simulierbaren Partikelanzahl beschränken die darstellbare Genauigkeiten. Im vorliegenden untersuchten Fall können im Eirich RV02-Mischer maximal 180 Proben die

Bedingung für die Mindestpartikelanzahl von 1000 erfüllen, so dass der Vertrauensbereich für die berechnete Mischgüte abgeschätzt werden kann. Dazu wird die Bedingung:

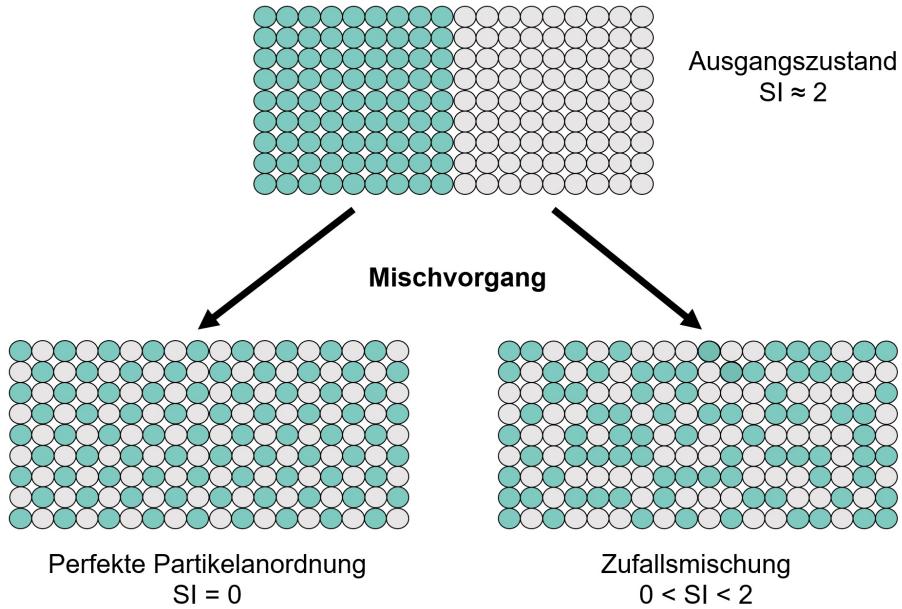
$$\frac{f}{\chi^2(S; f)} > \frac{1}{\delta}, \quad (3.31)$$

ausgewertet. Darin ist  $f$  die Probenanzahl von 180,  $\chi^2(S; f)$  der tabellierte Wert der  $\chi^2$ -Verteilung für die vorgegebene Wahrscheinlichkeit von 95 % und  $\delta$  die maximale Abweichung der errechneten Varianz von der wahren Varianz der Mischung. Mit einem tabellierten Wert für  $\chi^2(95\%, 180) = 204,7$  ergibt sich somit ein Vertrauensbereich von  $\pm 14\%$ . Die trotz hoher Probenanzahl und Partikelmenge deutliche Streuung der Vorhersage-Güte verdeutlicht, dass für eine höhere statistische Aussagekraft nur sehr große Mischgutmengen oder sehr kleine Partikeldurchmesser simuliert werden müssten. Insbesondere sind die berechneten Mischgüten bei unterschiedlichen Größen der Mischaggregate nicht ohne deutliche Abweichung der Genauigkeiten untereinander vergleichbar. Aus diesem Grund wird in dieser Arbeit eine alternativer Ansatz zur Beschreibung der Mischungshomogenität untersucht, der nicht auf der Analyse von Probenzusammensetzungen beruht, sondern eine integrale Betrachtungsweise des Durchmischungsvorganges darstellt. Dieser erlaubt es auch für kleine Mischgutmengen, z.B. im Eirich EL0.1, zu belastbaren Aussagen zum Verlauf der Mischguthomogenität zu gelangen.

### 3.14.2 Segregations-Index nach Marigo

Auf die Arbeit von Marigo<sup>171</sup> geht die Entwicklung einer alternativen Beschreibung des Fortschritts der Durchmischung zurück. Hierbei werden die Anzahl der Partikel-Partikel-Kontakte zweier verschiedener Partikelspezies betrachtet und diese ausgewertet. Abbildung 3.29 verdeutlicht den Ausgangszustand: Wenn das Partikelgut komplett entmischt vorliegt, ist die Anzahl der Partikel-Partikel-Kontakte  $C_{AB}$  zwischen den beiden Spezies minimal, die Kontakte der Partikel selber Spezies  $C_{AA}$  und  $C_{BB}$  hingegen maximal. Mit dem Start des Mischvorgangs ändern sich die Verhältnisse entsprechend, bis sich ein stationäres Gleichgewicht einstellt, woran erkannt werden kann, dass der Mischvorgang seine Endhomogenität erreicht hat.

Die Berechnung des Segregations-Indexes SI (engl. segregation index) erfolgt nach der Gleichung 3.32. Der Wert liegt für den Ausgangszustand bei nahezu 2 und kann mit zunehmender Mischzeit Werte zwischen 2 und 0 annehmen, wobei der Wert  $SI = 0$  für eine perfekte Anordnung der Partikel in technischen Prozessen keine Rolle spielt. Werte größer 1 zeigen eine Zufallsmischung an, wobei auch Werte kleiner 1 auftreten können und in jedem Fall die Stationarität und nicht der Absolutwert des SI-Wertes als Entscheidungskriterium für den Endpunkt des Mischvorganges herangezogen werden muss.



**Abbildung 3.29:** Zur Beschreibung der Mischhomogenität über die Partikel-Partikel-Kontakte zweier identischer Spezies. Darstellung nach Marigo<sup>111</sup>

$$SI = \frac{C_{AA}}{C_{AA} + C_{AB}} + \frac{C_{BB}}{C_{BB} + C_{AB}} \quad (3.32)$$

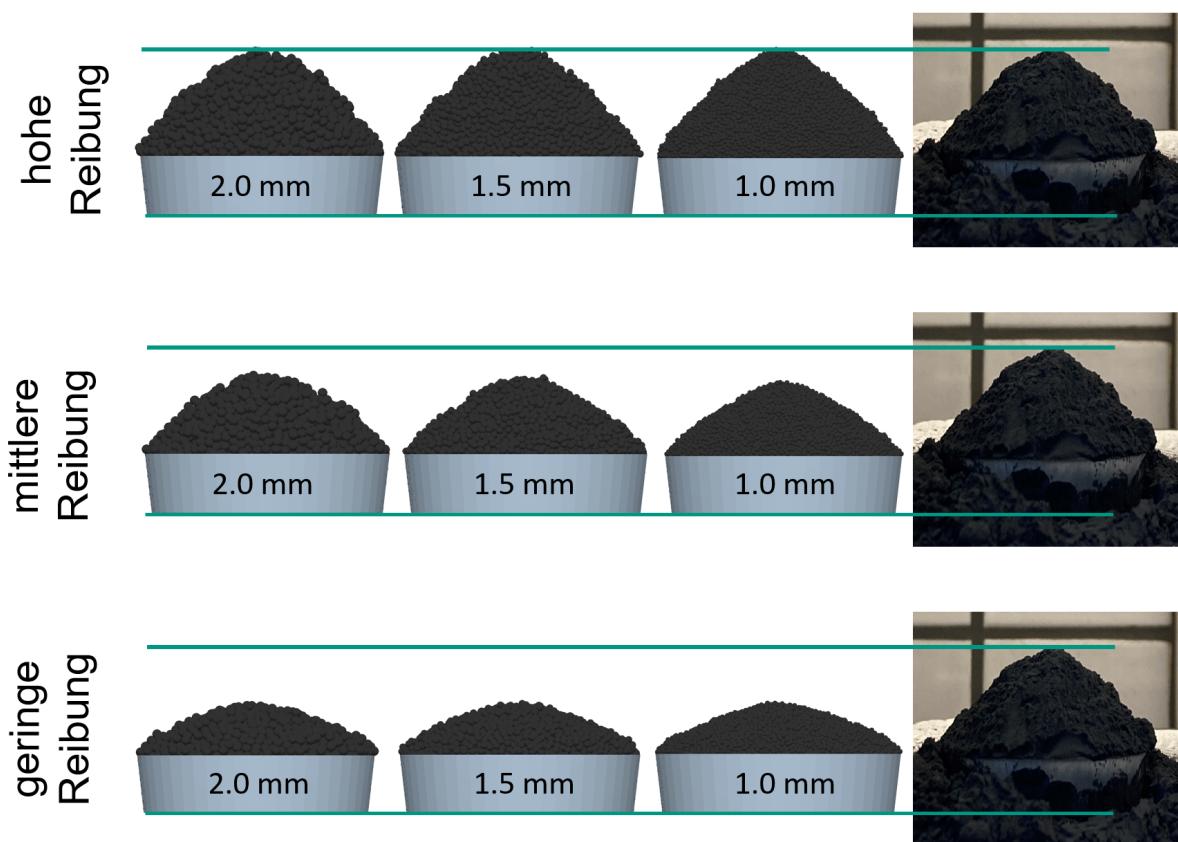
Der Vorteil dieser Methodik im Vergleich zur relativen Konzentrationsabweichung liegt darin begründet, dass sich der Segregationsindex nach oder während der Simulation berechnen lässt und keine Auswertungsvolumina (engl. bins) erfordert. Zudem hängt der errechnete RSD-Wert wesentlich von der Größe und Anzahl der gewählten bins ab und erfordert bei geänderter Partikelgröße zudem eine Änderung dieser Werte was dann z.B. die Beurteilung des Coarse-Graining-Faktors wesentlich erschwert.

## 3.15 Kalibrierung des DEM-Simulationsmodells

Im folgenden werden die verwendeten Methoden zur Kalibrierung des DEM-Simulationsmodells vorgestellt.

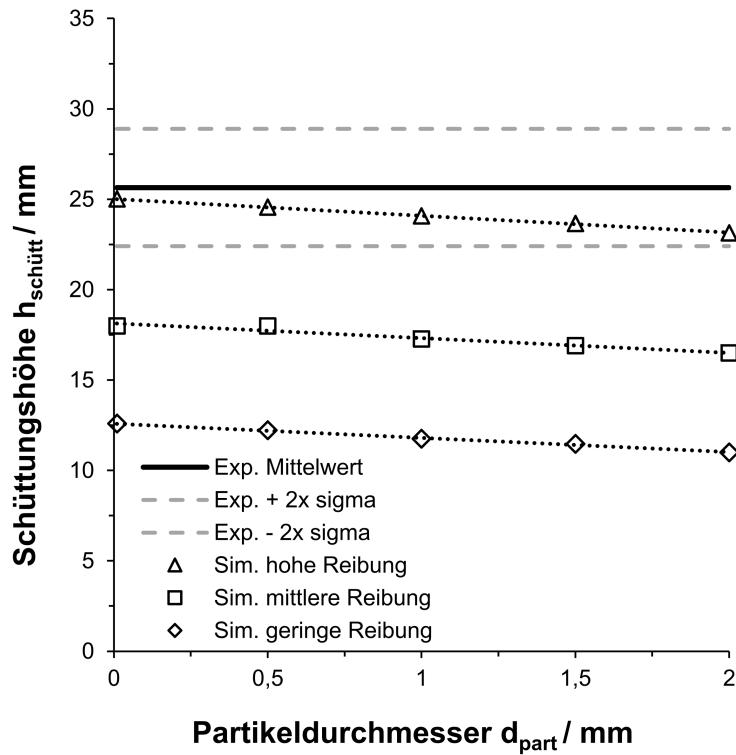
### 3.15.1 Messung des statischen Schüttwinkels Partikel-Partikel

Zur Evaluierung der Reibungskräfte wird in der Literatur vielfach die Messung des statischen Schüttwinkels verwendet. Häufig beschrieben wird das Ausfließen des zu charakterisierenden Materials aus einem Zylinder, in dem dieser mit einer konstanten Geschwindigkeit in vertikaler Richtung bewegt wird. Nachdem der Ausfließvorgang beendet ist, bildet sich durch das Material ein Haufwerk, dessen Form charakteristisch für die innere Reibung, insbesondere für den statischen Schüttwinkel und im Falle kohäsiver Partikel auch für die Oberflächenenergie, ist. Dieses Vorgehen wird von verschiedenen Autoren<sup>172–174</sup> beschrieben und ist auch durch kommerziell verfügbare Messgeräte automatisierbar. Das Vorgehen ist allerdings auf Grund der Interaktion des Pulvers mit dem Bodenmaterial beeinflusst. Hier kann ein entsprechend raues oder glattes Material zu unterschiedlichen Werten für den Schüttgutwinkel führen, was eine simulative Beschreibung erschwert, da nicht nur die Partikel-Partikel-Wechselwirkungsparameter, sondern zusätzlich die Partikel-Wand-Wechselwirkungsparameter gesucht werden. Es wird daher folgendes Vorgehen durchgeführt. Die Entleerung des zu untersuchenden Pulvers erfolgt aus einem Gefäß in eine Schale mit flachen Rand, so dass diese vollständig gefüllt wird. Es entsteht wiederum ein charakteristischer Schüttwinkel, der nun größtenteils vom Material unterhalb des Schalenrandes und somit vom untersuchten Material selbst abhängt. Damit kann der Einfluss des Bodenmaterials weitestgehend eliminiert werden. Für die Schalen haben sich Laboraluminium-Schalen mit einem Durchmesser von 54 mm bewährt. Die Einfüllung des Materials erfolgte von Hand aus einem Abstand von circa 65 mm zum Schalenoberrand. Der sich einstellende Schüttwinkel wurde mit einer Fotokamera dokumentiert. In Abbildung 3.30 ist die experimentell bestimmte Schüttung für NMC-622 Aktivmaterial und simulative Ergebnisse für drei verschiedene Partikeldurchmesser  $d_p$  von 2,0 mm, 1,5 mm und 1,0 mm dargestellt. Für alle drei Partikeldurchmesser ergab sich eine optisch gute Übereinstimmung mit dem Ergebnis des Experiments. Eine detaillierte Auswertung der simulierten Schüttungshöhen findet sich in Abbildung 3.31.



**Abbildung 3.30:** Simulativ und experimentell bestimmte Schüttungshöhe für geringe, mittlere und hohe Partikel-Partikel-Reibung und drei verschiedene Partikeldurchmesser  $d_p$  von 2,0 mm, 1,5 mm und 1,0 mm.

Der Mittelwert der experimentellen Schüttungshöhe liegt bei 25,7 mm mit einer Standardabweichung von  $\pm 1,6$  mm. Die simulativ bestimmten Schüttungshöhen zeigen einen linearen Trend, wobei die Höhe mit sinkendem Partikeldurchmesser steigt. Eine Extrapolation der simulierten Ergebnisse auf einen Wert von 10  $\mu\text{m}$  des realen Stoffsystems zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit dem experimentell bestimmten Mittelwert für den Zustand mit *hoher* Partikel-Partikel-Reibung. Auch der für die späteren Simulationen hauptsächlich verwendete Partikeldurchmesser von 2,0 mm liegt für die errechnete Schüttungshöhe innerhalb des 95 %-Konfidenzintervalls der Messwerte, was in Anbetracht der eingesparten Rechenzeit als ausreichend gute Übereinstimmung erachtet wird. Im Vergleich dazu liegen die Schüttungshöhen für die untersuchte *mittlere* und *geringe* Partikel-Partikel-Reibung für alle Partikeldurchmesser deutlich unterhalb der experimentell bestimmten Werte, was bestätigt, dass das Stoffsystem durch hohe innere Reibung und Kohäsion gekennzeichnet ist. In Tabelle 3.3 ist die Übersicht der wichtigsten DEM-Simulationsparameter dargestellt. Für alle Versuche wurde ein Restitutionskoeffizient von 0,5, eine Partikeldichte von 2000 kg/m<sup>3</sup> und eine Poisson-Zahl von 0,25 angenommen.



**Abbildung 3.31:** Simulativ bestimmter Schüttwinkel für Partikeldurchmesser von 2,0, 1,5 und 1,0 mm im Vergleich zum Experiment.

**Tabelle 3.3:** Verwendete DEM-Parameter zur Kalibrierung des Pulvermaterials

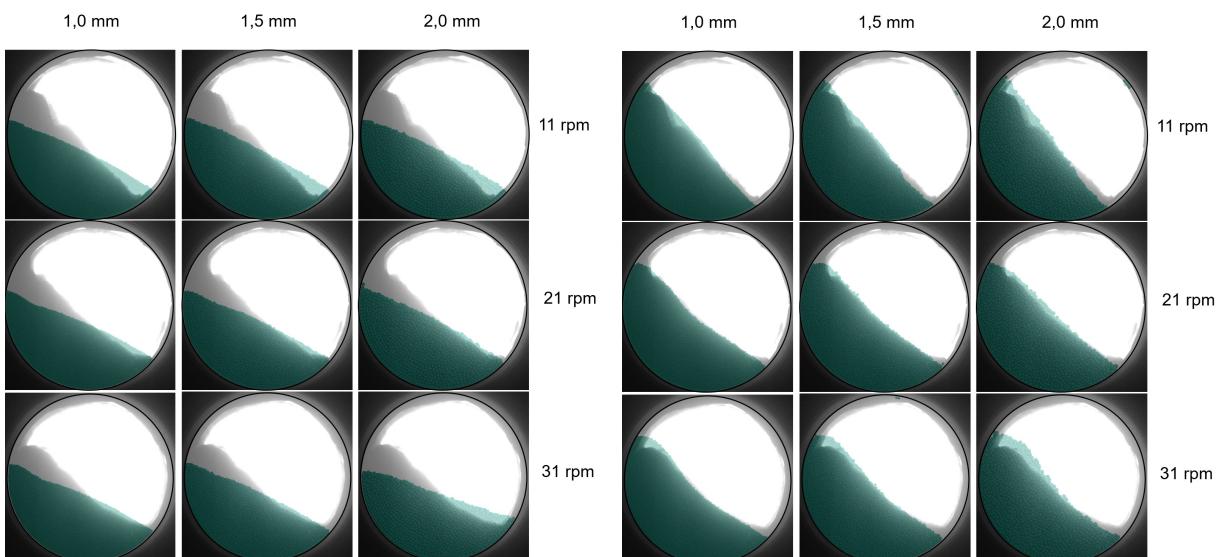
DEM-Parameter	stat. Reibungs- koeff. P-P	dyn. Reibungs- koeff. P-P	Kohäsion P-P	stat. Reibungs- koeff. P-W	dyn. Reibungs- koeff. P-W	Kohäsion P-W
	–	–	/ J m <sup>-2</sup>	–	–	/ J m <sup>-2</sup>
hohe Reibung	0,9	0,1	0,3	0,53	0,46	0,05
mittlere Reibung	0,45	0,05	0,15	0,53	0,46	0,025
geringe Reibung	0,1125	0,0125	0,0375	0,53	0,46	0,00625

### 3.15.2 Messung des dynamischen Schüttwinkels

#### Partikel-Partikel

Neben der statischen Schüttwinkelmessung ist die Beurteilung des dynamischen Bewegungsverhaltens des verwendeten Schüttgutes von Bedeutung. Auch hier wirkt sich die innere Reibung auf das Fließverhalten aus. Etabliert hat sich ein Messverfahren, bei dem das Material in eine rotierende Bewegung versetzt wird, wobei sich durch die Reibung der Partikel eine Neigung gegenüber den ruhenden Ausgangszustand ergibt. Der maximale Winkel, bevor das Material die aufgebaute potenzielle Energie in einer lawinenartigen

Bewegung abgibt, wird als *dynamischer Schüttgutwinkel* bezeichnet. Für den experimentellen Aufbau hat sich bewährt den Vorgang mit einer Fotokamera aufzuzeichnen, um die Bewegung entsprechend der auftretenden Frequenz und des Schüttgutwinkels zu dokumentieren. Zum Einsatz kam ein Gerät das den Prozess vollautomatisiert analysiert, der *Revolution Powder Analyzer* (Fa. PS Prozesstechnik GmbH, Basel). Das Gerät verfügt über eine durchsichtige Trommel mit einer Tiefe von 35 mm und einem Durchmesser von 100 mm. Das untersuchte NMC-622 wurde mit 230 g in die Trommel eingewogen und der Deckel verschraubt. Die Trommel wird anschließend in das Gerät gestellt und das Versuchsprogramm gestartet, wobei verschiedene Drehzahlen abgefahren und Schwarz-Weiß-Bilder der Trommel gespeichert werden. Die Rückseite ist beleuchtet, so dass sich ein guter Kontrast zum Hintergrund ergibt. Die Trommel ist so beschaffen, dass der Material berührte Rand aufgeraut ist. Dies hat den Hintergrund, dass sich Partikel in die raue Oberfläche legen und somit eine Schicht bilden, die wiederum mit dem übrigen Material in Kontakt steht. Damit weist der Wandkontakt nahezu die selben Reibungseigenschaften wie die der Partikel untereinander auf. Für das Simulationsmodell kann entsprechend angenommen werden, dass die Wechselwirkungsparameter zwischen Wand und Pulvergut denen der Partikel-Partikel-Wechselwirkung entspricht. In Abbildung 3.32 und 3.33 sind Ergebnisse von Experiment und Simulation für den dynamischen Schüttwinkel bei drei verschiedenen Rotationsgeschwindigkeiten von 11 rpm, 21 rpm und 31 rpm gezeigt.



**Abbildung 3.32:** Experimentelle und simulative Ergebnisse bei verschiedenen Trommeldrehzahlen und Partikelgrößen mit *geringer* Partikelreibung

**Abbildung 3.33:** Experimentelle und simulative Ergebnisse bei verschiedenen Trommeldrehzahlen und Partikelgrößen mit *hoher* Partikelreibung

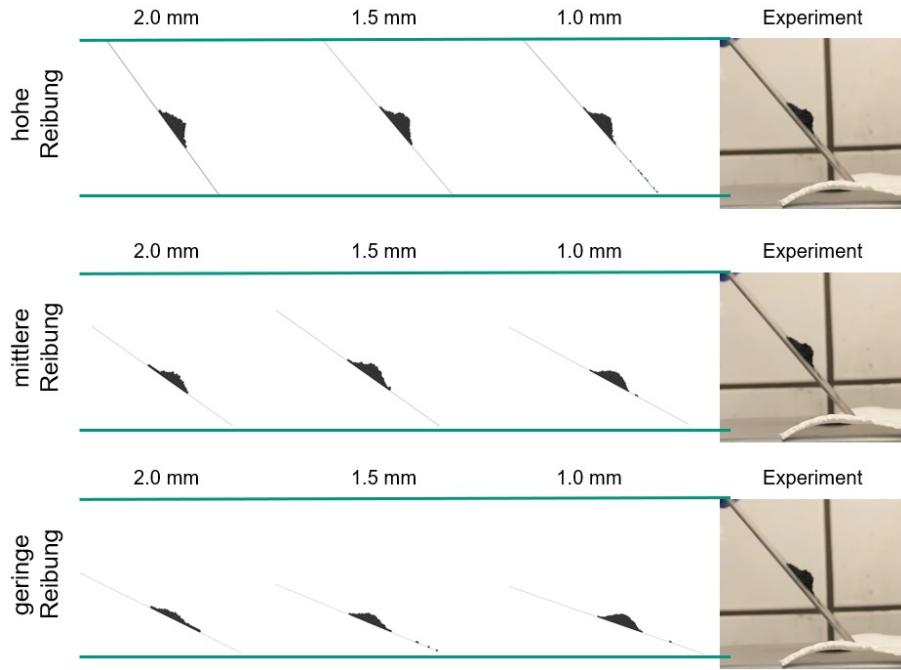
Die Bilder zeigen in schwarz denjenigen Winkel der sich kurz vor dem Abgang einer Lawine einstellt, was dem maximalen dynamischen Schüttwinkel entspricht. In türkis-transparent darüber gelegt sind die jeweiligen Ergebnisse der Simulation bei verschiedenen Partikel-durchmessern von 2,0 mm , 1,5 mm und 1,0 mm. Wie aus Abbildung 3.32 ersichtlich

sind allen sechs Fällen die Reibungswinkel für die *geringe* Partikel-Partikel-Reibung unterschätzt, wohingegen bei *hoher* Partikel-Partikel-Reibung der dynamische Reibungswinkel in allen Fällen in guter Übereinstimmung abgebildet werden kann. Die Unterschiede zwischen den Partikeldurchmessern sind vernachlässigbar, so dass die durch die verringerte Partikelgröße einhergehende erhöhte Berechnungsduer nicht durch einen verbesserten Genauigkeit der Schüttwinkelberechnung aufgewogen wird. Durch die durchgeführten Experimente und Simulationen konnte wiederum bestätigt werden, dass sich auch das dynamische Schüttgutverhalten mit den Parametern der *hohen* Partikel-Partikel-Reibung abbilden lässt.

### 3.15.3 Bestimmung der Partikel-Wand-Wechselwirkungsparameter

Die Interaktion der Partikel mit Wandmaterial des Mischers macht es notwendig auch hierfür geeignete Werte für Reibungskoeffizienten und Oberflächenenergie abzuschätzen. Ein häufig angewendetes Verfahren ist die Messung des Neigungswinkels von Pulver gegen das betrachtete Wandmaterial auf einer geneigten Ebene. Derjenige Winkel bei welchem das Material vom ruhenden in den abgleitenden Zustand übergeht wird dabei als Schüttwinkel der Partikel gegen das untersuchte Wandmaterial bestimmt. Ein wesentlicher Vorteil dieses Experiments ist der verhältnismäßig geringe Versuchsaufwand und der Umstand, dass im Vergleich zu Scherzellenversuchen auch geringe Normalspannungen im Material, verursacht durch das Eigengewicht, vertrauenswürdig abgebildet werden können. Experimentelle Versuche wurden mit einer Wandprobe aus poliertem Edelstahl 1.4301 durchgeführt und anschließend simulativ nachgestellt. In folgender Abbildung 3.34 sind die Simulationsergebnisse dieses Versuches zusammengefasst.

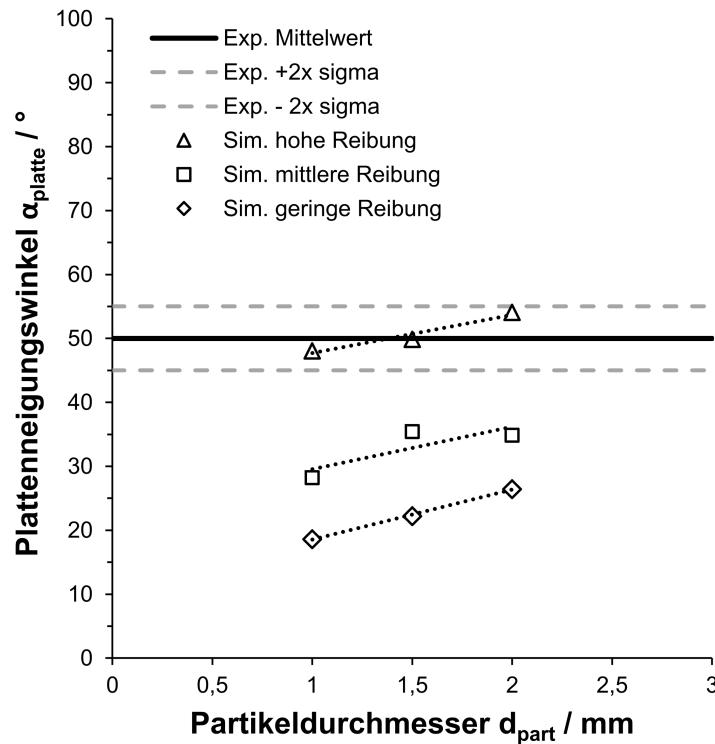
Die Simulationen erfolgten wiederum für drei verschiedene Partikeldurchmesser bzw. Coarse-Graining-Faktoren von 2,0 mm, 1,5 mm und 1,0 mm. In der obersten Reihe sind die sich ergebenden Wandreibungswinkel bei *hoher* Reibung des Materials dargestellt. Es ist erkennbar, dass für alle Partikeldurchmesser mit diesen Reibungsparametern eine qualitativ gute Übereinstimmung mit dem experimentellen Ergebnis erreicht werden kann. Eine quantitativer Vergleich der Reibungswinkel folgt in Abbildung 3.35. Aus den Ergebnissen für die *mittlere* und *geringe* Reibung ist erkennbar, dass sowohl die inneren Reibung der Partikel (s. Tab. 3.3) als auch die Wechselwirkungsparameter zwischen Partikel und Wand das Ergebnis der geneigten Ebene wesentlich beeinflussen. So ist die Anhäufung des Materials bei *geringer* Reibung mit den Materialparametern der geringsten inneren Reibung nicht mehr darstellbar, was sich auf den geringen Reibungswiderstand und den geringeren inneren Materialwiderstand zurückführen lässt. Die Simulation der *geringen* Reibung (letzte Spalte Abb. 3.34) erfolgte daher mit den *mittleren* inneren Reibungsparametern. Folgende Abbildung 3.35 zeigt die ermittelten Plattenneigungswinkel der



**Abbildung 3.34:** Simulation und Experimente der geneigten Ebene zur Bestimmung der Partikel-Wand-Wechselwirkungsparameter. Dargestellt ist der Zeitpunkt kurz bevor das Material in eine gleitende Bewegung übergeht.

Simulation (Symbole) gegen den experimentell ermittelten (Linie). Es zeigt sich, dass der Plattenneigungswinkel in guter Übereinstimmung für die Parameter der *hohen* Reibung simuliert werden kann, wobei ein leichter Trend zu höheren Reigungswinkeln bei höheren Partikeldurchmessern erkennbar wird. Das lässt sich darauf zurückführen, dass die Partikelschüttung stabiler gegen Abgleiten ist, bei geringeren Partikeldurchmessern können sich dagegen Bereiche früheren Abgleitens besser fortpflanzen, da einer Stabilisierung durch geringe Partikeloberfläche entgegengewirkt wird.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass auch für die Wechselwirkungsparameter zwischen NMC und Edelstahl mit einer *hohen* Reibung und Kohäsion gerechnet werden muss, was wiederum auf die kleine Partikeldurchmesser und die sich daraus ergebenden Van-der-Waals-Kräfte zurückgeführt werden kann. Die Bestimmung der Wandwechselwirkung ist im Vergleich zur inneren Materialreibung, ermittelt durch den statischen und dynamischen Schüttwinkel, mit einer größeren Unsicherheit behaftet. Dies liegt darin begründet, dass das gewählte Wandmaterial ein idealisierter Vergleich mit dem im realen Mischer auftretenden Material ist. Da sich insbesondere durch die fortschreitende Abnutzung des Mischermaterials eine geänderten Reibung ergeben kann, ist eine Nachstellung dieser denkbaren Materialveränderung schwierig umsetzbar. Des weiteren können verschiedene Abnutzungsbereiche im Mischer eine lokal geänderte Wandreibung erzeugen, so dass sich die hier vorgestellten Wechselwirkungsparametern nur um eine idealisierte Betrachtung handeln kann. Wie später im Kapitel Validierung gezeigt wird, lassen sich trotz dieser



**Abbildung 3.35:** Simulation und Experimente der geneigten Ebene zur Bestimmung der Partikel-Wand-Wechselwirkungsparameter

Unsicherheiten gute Übereinstimmungen zwischen Experiment und Simulation erzeugen.

### 3.15.4 Simulation der Ringscherzelle\*

Die zuvor gezeigten Kalibrierungsversuche bildeten insgesamt das Materialverhalten von NMC-622-Pulver in unverdichtetem Zustand ab. Um den Einfluss einer Materialverfestigung zu untersuchen wurde mit Hilfe von Ringscherzellmessungen das auftretende Pulverfließverhalten unter zum Eigengewicht zusätzlich aufgebrachter Normalspannung untersucht. Die Versuche wurden parallel simulativ abgebildet. Abbildung 3.36 zeigt die mit Pulvermaterial gefüllte Ringscherzelle und das dazugehörige Simulationsmodell. Die aufgebrachte Normalspannung  $\sigma_n$  wurde zwischen 3000 Pa und 10.000 Pa variiert und experimentell dreifach wiederholt.

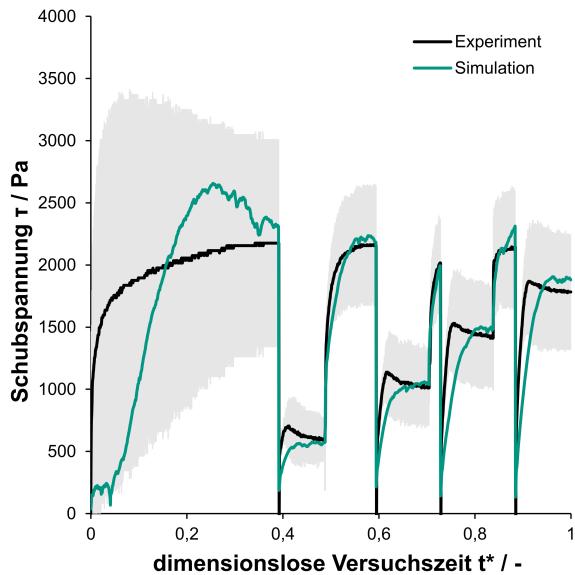
In Abbildung 3.37 ist beispielhaft für eine Anschnernormalspannung  $\sigma_n$  von 3000 Pa der zeitliche Verlauf der gemessenen Schubspannung  $\tau$  dargestellt. Es zeigen sich insbesondere für geringe Normalspannungen breite Bereiche der gemessenen Schubspannung und damit insgesamt eine hohe Schwankungsbreite in der Wiederholbarkeit. Für die Simulationen wurde im Vergleich zu den realen Messungen eine erhöhte Rotationsgeschwindigkeit angenommen, so dass die Versuchszeit  $t^*$  entdimensioniert dargestellt wurde. Insgesamt

\*Der Inhalt dieses Kapitels wurde in modifizierter Form veröffentlicht in: Lischka et al. [2023]<sup>175</sup>

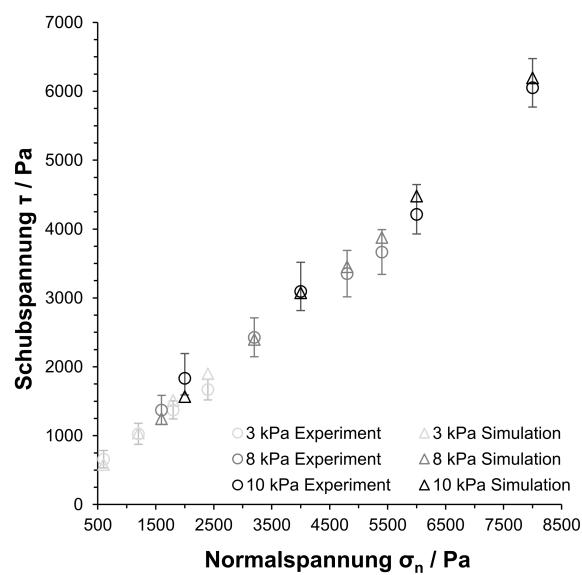


**Abbildung 3.36:** Gefüllte Ringscherzelle im Experiment (links) und in der Simulation (rechts)

zeigt sich eine gute Übereinstimmung der gemessenen und simulierten Schubspannungen  $\tau$ . Abbildung 3.38 liefert den Vergleich zwischen gemessenen und simulierten Schubspannungen bei unterschiedlichen Normalspannungen beim Abscheren. Die maximalen Anschernormalspannungen  $\sigma_n$  sind dabei jeweils 3000 Pa, 8000 Pa und 10.000 Pa. Für nahezu alle simulierten Betriebspunkte konnte eine Abweichung der maximal auftretenden Schubspannung innerhalb der Versuchsgenauigkeit nachgewiesen werden.



**Abbildung 3.37:** Verlauf der experimentellen und simulierten Schubspannung  $\tau$  über dimensionsloser Versuchszeit  $t^*$  für eine Anschernormalspannung von  $\sigma_n = 3000$  Pa. Graue Bereiche zeigen die experimentelle Standardabweichung.



**Abbildung 3.38:** Verlauf der experimentell und simulativ bestimmten Schubspannung  $\tau$  beim Abscheren für drei verschiedene Anschernormalspannungen  $\sigma_n = 3000$  Pa, 8000 Pa und 10.000 Pa

Damit ist das DEM-Simulationsmodell in der Lage auch verdichtetes NMC-622-Kathodenpulver in seinem Fließverhalten mit guter experimenteller Übereinstimmung abzubilden.

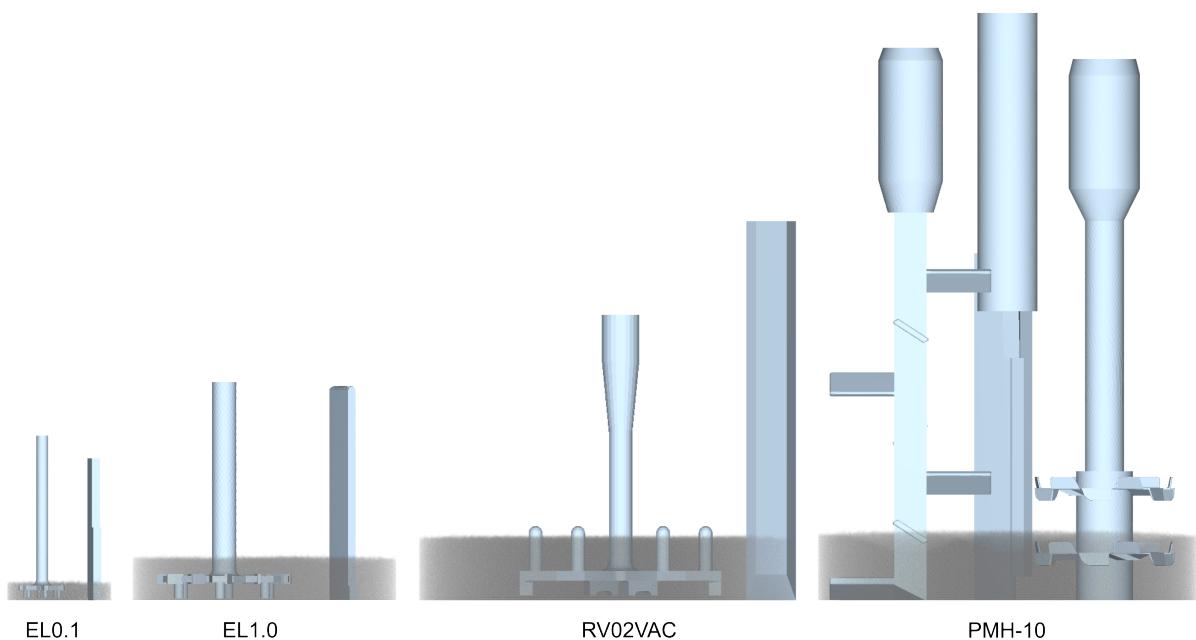
Für eine Bestimmung der Fließeigenschaften und Reibungskoeffizienten von unverdichtetem Pulvermaterial ist die Ringscherzelle auf Grund einer minimal notwendigen Normalspannung von 3000 Pa wenig geeignet. Die Schwankungsbreite der gemessenen Schubspannungen sind bei geringeren Werten der Normalspannung dann nochmals höher und führen teilweise sogar zu fehlerhaften Ausgabewerten.

### 3.15.5 Simulationsparameter

Da alle Versuche im EL1.0-Mischer mit einem Füllgewicht von 714 g durchgeführt worden sind, ergibt sich eine geschätzte Anfangsfüllhöhe  $h_f$  von 28 mm ohne Einbauten (Werkzeug und Wandabstreifer), was einem Füllvolumen von 0,6 l entspricht. Sowohl das Gewicht als auch das Volumen liegen damit unter den maximal möglichen Werten des EL1.0-Mischers, sorgen aber dennoch für einen ausreichend hohen Füllstand und insbesondere auch einer ausreichenden Überdeckung des Mischwerkzeugs. Ein zu geringer Füllstand kann dazu führen, dass das Mischgut nicht ausreichend vom Mischwerkzeug beansprucht werden kann und die Zerkleinerung des Leitrußes damit verzögert wird. Da die Abmessungsverhältnisse von Behälterdurchmesser zu Werkzeugdurchmesser bzw. Behälterhöhe in den verschiedenen Mischern nicht konstant sind, wird zum Vergleich der verschiedenen Mischertypen das Kriterium eine konstanten Füllstand-zu-Behälterdurchmesser-Verhältnisses herangezogen:

$$\frac{h_f}{d_b} = \text{konstant} \approx 0.17 \quad (3.33)$$

Damit ist gewährleistet, dass in allen Mischertypen zur Simulation ein vergleichbarer Füllstand vorgegeben wird. Durch die unterschiedlichen Höhen der Mischwerkzeuge ergibt sich dennoch eine unterschiedliche Überdeckung im Ausgangszustand, z.B. beim Vergleich EL1.0 und RV02. Abbildung 3.39 zeigt die Anfangsfüllstände der Simulationen. Die Abbildung verdeutlicht zudem die Skalierung der Mischprozesse von Labormaßstab (Füllgewicht = 44 g im EL0.1) hin zur Industrieanwendung (Füllgewicht = 2,1 kg im RV02 und PMH-10).



**Abbildung 3.39:** Vergleich der Anfangsfüllhöhen aller Mischertypen bei konstantem Füllstand-zu-Durchmesser-Verhältnis von 0,17

# Kapitel 4

## Ergebnisse

### 4.1 Experimentelle Ergebnisse

In den folgenden Abschnitten werden zunächst die experimentell erarbeitenden Ergebnisse vorgestellt die in Teilen Grundlage für die simulative Arbeit darstellen.

#### 4.1.1 Messung und Charakterisierung des Zerkleinerungsvorganges während des Mischens\*

Der Trockenmischprozess bei der Fertigung von Batterieelektroden hat neben dem Ziel einer hohen Homogenität der Komponenten, die Aufgabe der Leitrußstrukturierung, insbesondere der Verteilung und Anhaftung der Carbon Black-Partikeln an der Oberfläche des Aktivmaterials. Letzteres ist wichtig, um die elektrische Leitfähigkeit von NMC-622, welche typischerweise zwischen  $10^{-4}$  bis  $10^{-2}$  S/m liegt, zu steigern und damit die Leistungseigenschaften der gefertigten Elektrode zu erhöhen. Der Mischprozess stellt sich dabei als besonders wichtig heraus, da hier ein gezielter Energieeintrag sowohl Homogenität, als auch Leitrußzerkleinerung bewirken, in der Regel aber nicht unabhängig voneinander erreicht werden können. Zur Beurteilung des Grades der Zerkleinerung werden vor allem optische Methoden der Partikelmesstechnik, z.B. Laserbeugung oder die Zentrifugalseimentation eingesetzt. Diese erlauben eine Messung der Partikelgrößenverteilung sind jedoch zeitaufwändig und in der Regel *off-line* durchgeführt.

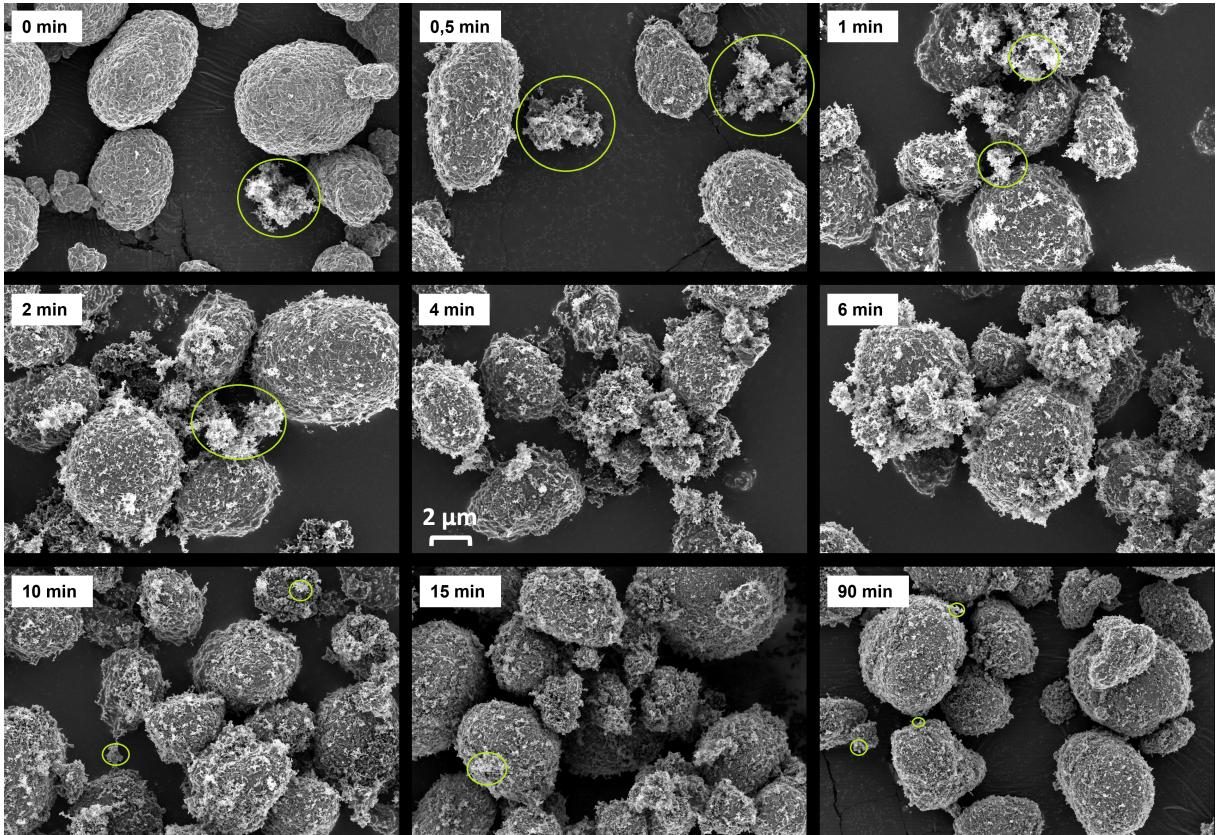
Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine einfache Methodik angewandt, die schnellere Ergebnisse liefert und dabei kostengünstig *at-line* eingesetzt werden kann. Mit Hilfe der Messung der Schüttdichte des Pulvermaterials kann die Zerkleinerung des Leitrußes während des Mischvorgangs gemessen werden. Im Ausgangszustand verfügt die Mischung aus Aktivmaterial und Leitruß durch dessen Morphologie eine geringere Schüttdichte als im

---

\*Der Inhalt dieses Kapitels wurde in modifizierter Form veröffentlicht in: Lischka et al. [2024]<sup>51</sup>

beanspruchten Zustand. Durch die Trennung der Feststoffbrücken zwischen den Primärpartikeln des Carbon Blacks entstehen immer feinere Partikel, die sich in den Zwischenräumen des Aktivmaterials und im Endzustand auch auf der Oberfläche des Aktivmaterials absetzen. Dieser Effekt ist als Erhöhung der Schütttdichte oder äquivalent der Verringerung der Schüttungsporosität messbar. Für die hier durchgeführten Versuche wurden für zwei verschiedene Mischgrößen, den EL0.1 und den EL1.0, Experimente zur Messung des zeitlichen Verlaufs der Schütttdichte für verschiedene Mischwerkzeuggeschwindigkeiten durchgeführt. Die Messung erfolgte dabei in einem Zylinder mit Volumen von 12 ml. Durch Bestimmung des Gewichtes kann anschließend die Schüttungsdichte mit der Formel  $\rho_{\text{schütt}} = \frac{m_{\text{schütt}}}{v_{\text{schütt}}}$  berechnet werden. Für die beiden Mischaggregate EL0.1 und EL1.0 zeigte sich der in Abhängigkeit von Werkzeuggeschwindigkeit und Mischzeit dargestellte Verlauf in Abbildung 4.5. Nach einem kurzen Abfall der Schütttdichte, welcher aus einer Auflockerung verfestigter Carbon Black-Partikel beruht, steigt die Schütttdichte mit zunehmender Mischdauer an, wobei sie sich dem Zustand maximaler Zerkleinerung asymptotisch annähert. Dieser Endzustand ist durch eine regelmäßige Bedeckung des Aktivmaterials mit Leitruß gekennzeichnet, was als *coating* bezeichnet wird. Das eine Erhöhung der Schütttdichte mit einer Zerkleinerung des Leitrußes einhergeht, kann auch visuell über Raster-elektronenmikroskopie-Messung nachvollzogen werden. Abbildung 4.1 zeigt am Beispiel einer Messreihe im EL1.0 bei konstanter Geschwindigkeit von 20 m/s die kleiner werdenden Rußstrukturen mit zunehmender Mischdauer. Nach 90 minütiger Beanspruchung befindet sich das Carbon Black vollständig auf der Oberfläche des NMC-Aktivmaterials. Eine Beurteilung wie sich die einzelnen Zerkleinerungszustände auf die mögliche Zellperformance auswirken können, findet sich in einem späteren Kapitel bei der Betrachtung der elektrischen Schüttgut-Leitfähigkeit.

Neben der visuellen Bestätigung für die Validität der Schütttdichte als Maß für den Grad der Leitrußzerkleinerung wurde mit Hilfe des Zentrifugalsedimentationsverfahrens Messungen der Carbon Black-Partikeldurchmesser durchgeführt. Dabei wurden verschiedene Proben der EL0.1 und EL1.0 Messreihen untersucht und jeweils ein  $d_{50}$ -Äquivalendurchmesser bestimmt. Durch den hohen Dichteunterschied zwischen Aktivmaterial und Leitruß konnte sichergestellt werden, dass NMC unter Einfluss der Zentrifugalbeschleunigung deutlich schneller sedimentiert und somit das Ergebnis der Carbon Black-Partikel wenig beeinflusst. Der in Abbildung 4.2 gezeigte Verlauf bestätigt durch einen zunehmenden Abfall der gemessenen Partikelgrößen mit zunehmender Schütttdichte, dass die Änderung dieser einen direkten Auswirkung der Leitrußzerkleinerung darstellt. Die Messungen der Partikelgrößen nach diesem Verfahren sind neben dem apparativen und zeitlichen Aufwand mit einiger Ungenauigkeit behaftet, was sich in einer größeren Streuung der Messwerte in Abbildung 4.2 bemerkbar macht. Zum einen ist der zurückgerechnete Äquivalendurchmesser, der sich aus der Messung der Sedimentationsfronten bei ungleichmäßig geformten



**Abbildung 4.1:** Darstellung des zeitlichen Verlaufs der Leitrußzerkleinerung für unterschiedliche Mischzeiten im EL1.0 bei einer konstanten Werkzeuggeschwindigkeit von 20 m/s

Partikeln wie Carbon Black in seinen verschiedenen Formen ergibt, möglicherweise verfälscht. Zum anderen wird mit zunehmender Anlagerung des Leitrußes auf der Aktivmaterialoberfläche eine Teil der zur messenden Partikel bereits mit den schwereren Partikeln absedimentiert und kann somit durch die Messung selbst nicht erfasst werden. Im Ergebnis bestätigen aber sowohl REM-Aufnahmen, als auch Partikelgrößenmessungen die Annahme, dass sich die Leitrußzerkleinerung über die simple Messung der Schüttdichte erfassen lässt.

Dass die Änderung der Schüttdichte als Maß für die Leitrußzerkleinerung eine direkte Folge der durch den Mischprozess eingetragenen Energie darstellt, wird bei einer Betrachtung des spezifischen Energieeintrags deutlich. Abbildung 4.3 zeigt die gemessenen Energien des Mischwerkzeuges aller durchgeföhrten Versuche im EL0.1 und EL1.0-Mischer. Der benötigte spezifische Energieeintrag des Mischwerkzeuges kann über die Funktion  $e_{werkz.} = 1,64 \cdot \rho_{schütt}^{8,4}$  in guter Näherung abgeschätzt werden, was eine schnelle Auslegung des Trockenmischprozesses hinsichtlich des Zerkleinerungsgrades erlaubt. Abbildung 4.3 verdeutlicht auch, dass der Zustand größtmöglicher Zerkleinerung des Carbon Blacks, das *coating*, nur durch hohen energetischen Aufwand erreicht werden kann. Somit ist die Maximierung der elektrischen Leitfähigkeit auch eine Frage der Abwägung zwischen den

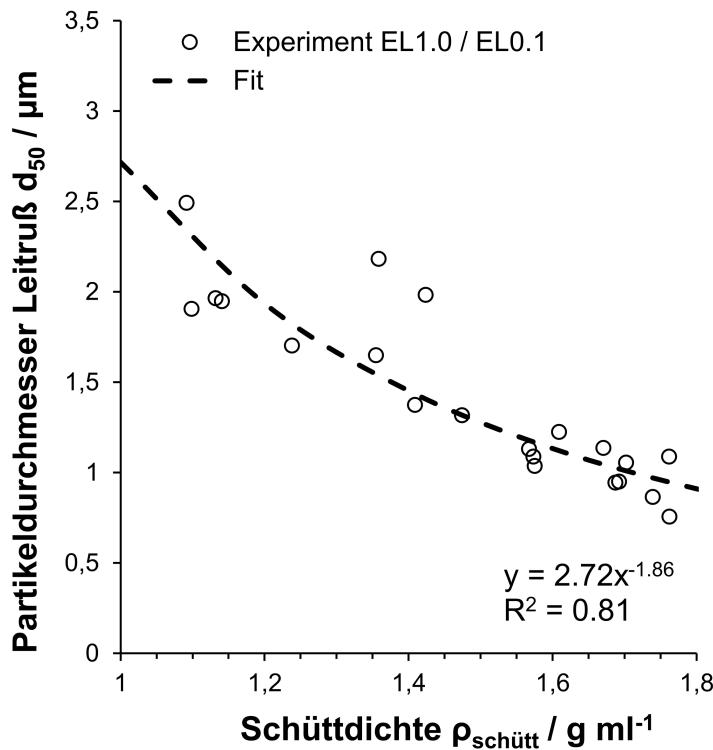


Abbildung 4.2: Bestimmte  $d_{50}$ -Partikeldurchmesser über Schüttichte aus EL1.0 und EL0.1 Versuchen

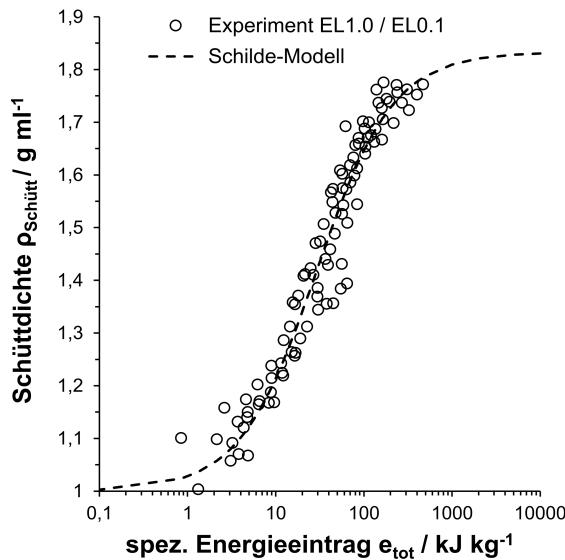
entstehenden Prozesskosten (Mischdauer und Energieaufwand) und erreichbarer Performanceverbesserung.

Der Verlauf der Leitrußzerkleinerung in Abhängigkeit des Energieeintrags  $e_{\text{tot}}$  des Mischwerkzeuges kann mit Hilfe des Dispersionsmodells von Schilder<sup>176</sup> angenähert werden (Abbildung 4.3).

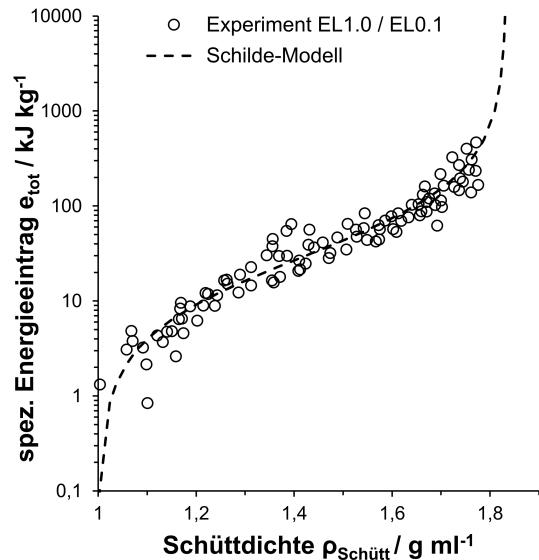
Im Rahmen dieser Arbeit erfolgte eine Anpassung der ursprünglichen Modell-Gleichung, die eigentlich die Median-Partikelgröße von zerkleinerten Aluminium-Oxid-Partikeln in drei verschiedenen Mischapparaten (Drei-Walzen-Mühle, Kneter und Dissolver) erfasst hat. Nach Gleichung 4.1 ist demnach die maximal erreichbare Schüttichte im hier untersuchten Zerkleinerungsprozess  $\rho_{\text{Schütt},t \rightarrow \infty}$  dann eine Funktion der Ausgangsschüttichte  $\rho_{\text{Schütt},t=0}$  zu Beginn des Mischtorgangs, des massenspezifischen Netto-Energieeintrags  $e_{\text{tot}}$  des Mischwerkzeuges, sowie eines konstanten Koeffizienten  $K_e$ , der den Energiewert, bei der die Hälfte der Endschüttichte  $\rho_{\text{Schütt},t \rightarrow \infty}$  erreicht wird, darstellt.

$$\rho_{\text{schütt}}(e_{\text{tot}}) = \rho_{\text{schütt},t=0} + (\rho_{\text{schütt},t \rightarrow \infty} - \rho_{\text{schütt},t=0}) \frac{e_{\text{tot}}}{e_{\text{tot}} + K_e} \quad (4.1)$$

Eine Suche der unbekannten Endschüttichte und des Modell-Koeffizienten  $K_e$  mit Hilfe der kleinsten Fehlerquadrate liefert bei einer Güte von  $R^2 = 0,94$  die Werte  $\rho_{\text{Schütt},t \rightarrow \infty} = 1,83 \text{ g/ml}$  und  $K_e \approx 29 \text{ kJ/kg}$ . Demnach liegt die experimentell gefundene, maximal er-



**Abbildung 4.3:** Verlauf der experimentell bestimmten Schüttdichte über spezifischen Werkzeugenergieeintrag in EL1.0 und EL0.1, sowie des angepassten Schilde-Modells



**Abbildung 4.4:** Experimenteller Verlauf des spezifischen Werkzeugenergieeintrags über der gemessenen Schüttdichte im EL1.0 und EL0.1 Mischer

reichbare Schüttdichte nur etwa drei Prozent unter der vom Modell vorhergesagten. Dies bestätigt, dass der Zerkleinerungsprozess als nahezu vollständig abgeschlossen angesehen werden kann. Eine weitere Zerkleinerung des Carbon Blacks ist nur noch durch einen deutlich verlängerten Mischprozess auf Grund des exponentiell gesteigerten Energiebedarfs, zu realisieren. Für die schnelle Auslegung des Zerkleinerungsprozesses ist die in Gleichung 4.2 gezeigte Formulierung zweckmäßiger.

$$e_{\text{tot}} = K_e \frac{\rho_{\text{schütt},t=0} - \rho_{\text{schütt}}}{\rho_{\text{schütt}} - \rho_{\text{schütt},t \rightarrow \infty}} \quad (4.2)$$

Es kann dann diejenige Energiemenge  $e_{\text{tot}}$  abgeschätzt werden, die zum Erreichen einer gewünschten Schüttdichte  $\rho_{\text{schütt}}$  benötigt wird. Eine Darstellung des Verlaufs findet sich in Abbildung 4.3.

Die experimentell gefundenen Ergebnisse bestätigen im Einklang mit dem angepassten Dispersionsmodell nach Schilde, dass der Zerkleinerungsprozess selbstähnlich in beiden Mischgrößen abläuft und nur eine Funktion der eingetragenen Energiemenge, also nicht beispielsweise abhängig von der gewählten Werkzeuggeschwindigkeit oder Füllmenge ist. Diese Erkenntnisse motivieren im folgenden die Herleitung einer dimensionslosen Mischer-Kennzahl, die alle Prozessparameter mit dem Zerkleinerungsgrad, dargestellt über die Schüttdichte, in Verbindung setzt.

### 4.1.2 Herleitung einer dimensionslosen Kennzahl zur Beschreibung des Zerkleinerungszustandes\*

Die im vorherigen Abschnitt gezeigte gute Übertragung der Ergebnisse vom kleinen EL0.1 Mischer in den größeren Maßstab des EL1.0-Mischer legen nahe, dass sich die beiden Mischertypen selbstähnlich verhalten.<sup>\*\*</sup> Das heißt, dass sich durch die Kenntnis des Zusammenhangs zwischen den Prozessparametern wie (Werkzeuggeschwindigkeit, Mischdauer etc.) und dem Zustand der Leitruszzerkleinerung, beschreibbar über die Schüttichte, unter Umständen eine Vorhersage des Mischergebnisses treffen lässt. Um diese Annahme zu überprüfen, wurde mittels der Dimensionsanalyse auf Grundlage des Buckingham-Pi-Theorems eine Kennzahl entwickelt die den Trockenmischprozess abbilden kann. Als Ausgangspunkt wurde zunächst alle auf die Zielgröße der Schüttichte gerichteten Einflussgrößen bestimmt. Diese sind die Werkzeuggeschwindigkeit  $w_{\text{werkzeug}}$ , die Mischzeit  $t_{\text{misch}}$ , die Masse des Mischgutes  $m_{\text{gesamt}}$ , sowie der relative Füllstand im Mischer (als Verhältnis des Füllstands zum maximalen Füllstand) zum Beginn des Mischvorgangs  $h_f$ . Es haben somit vier unterschiedliche Variablen  $n$  Einfluss auf die resultierende Größe der Schüttichte. Über die Anzahl  $r$  der auftretenden Basiseinheiten, hier Länge, Zeit und Masse, ergibt sich über die Gleichung  $k = n - r$ , dass insgesamt  $k = 1$  viele dimensionslose Kennzahlen das Problem beschreiben. Die Variablen werden miteinander multipliziert und deren Exponenten können mit Hilfe eines linearen Gleichungssystems unter der Nebenbedingung gelöst werden, dass die resultierende Kennzahl  $\Pi$  selbst einheitenlos ist. Die folgende Gleichung erfüllt diese Bedingung:

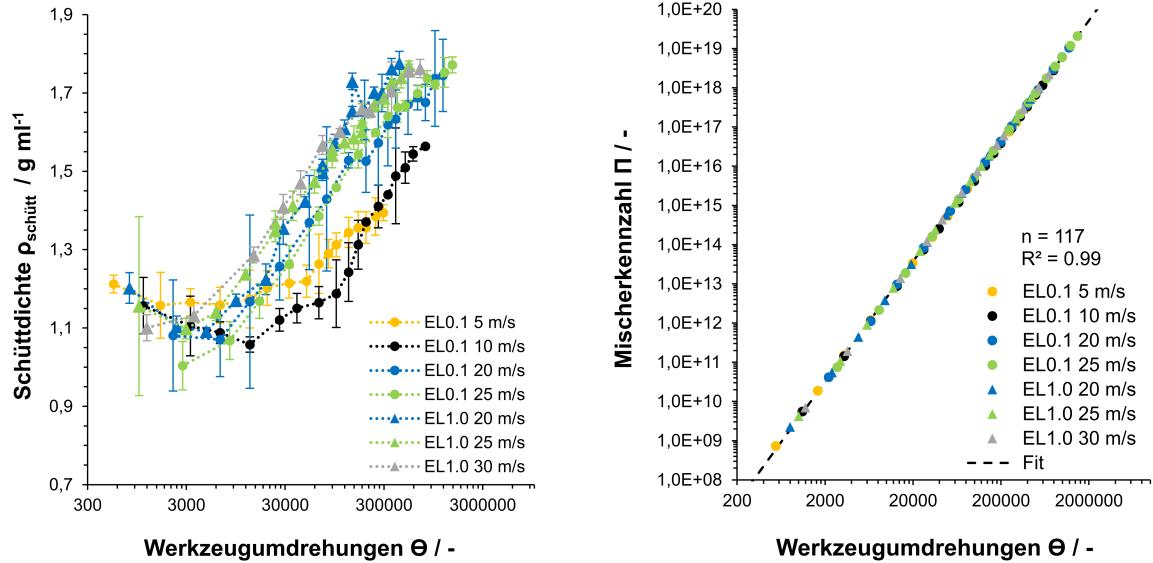
$$\Pi = \rho_{\text{schütt}} \cdot w_{\text{werkzeug}}^3 \cdot t_{\text{misch}}^3 \cdot m_{\text{gesamt}}^{-1} \cdot h_{f,t=0}^3 \quad (4.3)$$

Wird eine weitere dimensionslose Kennzahl für die Mischzeit eingeführt als  $\Theta = \omega_{\text{werkzeug}} \cdot t_{\text{misch}}$  lässt sich der gesamte Mischprozess unabhängig davon, ob es sich um den EL0.1 oder EL1.0-Mischer handelt, über die Veränderung der Schüttichte in Abhängigkeit der Prozessparameter vollständig dimensionslos darstellen. Abbildung 4.6 zeigt, dass sich alle Versuchspunkte auf einer Geraden befinden und der Prozess damit selbstähnlich verläuft. Die doppel-logarithmische Darstellung in Abbildung 4.6 legt nahe, dass eine Potenzfunktion der Art  $\Pi = a \cdot \Theta^b$  den Verlauf eindeutig abbilden kann. Die Parameter dieser Potenzfunktion können mit einer Güte von  $R^2 = 0,99$  zu  $a \approx 2,05$  und  $b \approx 3,08$  abgeschätzt werden. Damit ist es möglich über folgende Gleichung eine Vorhersage der gesuchten Schüttichte vorzunehmen:

\*Der Inhalt dieses Kapitels wurde in modifizierter Form veröffentlicht in: *Lischka et al. [2024]*<sup>51</sup>

\*\*In der Literatur findet sich zum Thema Scale-Up von Eirich-Mischer bislang eine Diplomarbeit von Bunjaku<sup>52</sup>, in der die Übertragbarkeit mit Hilfe von Partikelgrößenmessungen bei der Granulation untersucht wurde.

$$\rho_{\text{schütt}} = \frac{a \cdot (\omega_{\text{werkzeug}} \cdot t_{\text{misch}})^b}{w_{\text{werkzeug}}^3 \cdot t_{\text{misch}}^3 \cdot m_{\text{gesamt}}^{-1} \cdot h_f^3} \quad (4.4)$$



**Abbildung 4.5:** Experimentell bestimmte Verläufe der Schüttdensität über dimensionsloser Mischzeit  $\Theta$ . **Abbildung 4.6:** Dimensionslose Mischerkennzahl über dimensionsloser Mischzeit  $\Theta$

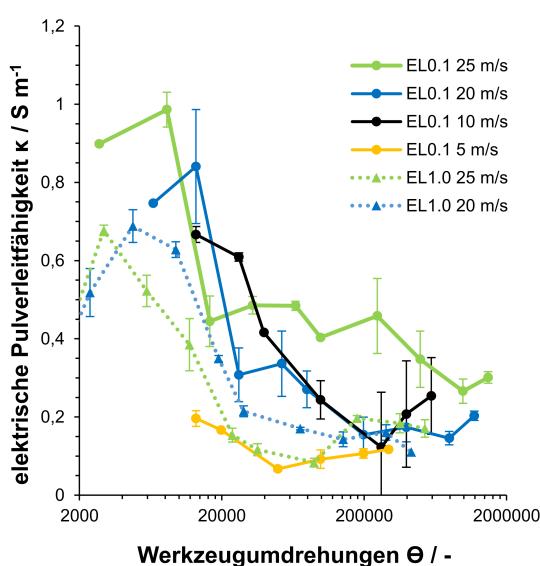
Ebenso ist es möglich Gleichung 4.4 unter Vorgabe einer gewünschten Schüttdensität  $\rho_{\text{schütt}}$  und weiterer Parameter so umzustellen, dass sich ein freier Parameter, beispielsweise die benötigte Mischdauer oder Werkzeuggeschwindigkeit ergibt, was für eine schnelle Auslegung des Mischprozesses hilfreich und großenordnungsmäßig genau genug ist. Diese Kennzahl ist strenggenommen nur für die Randbedingungen einer konstanten Behälterdrehzahl, Betriebsweise im Gleichstrom etc. gültig, da hierfür eine Datenbasis aus den durchgeführten Versuchen vorlag. Die Gleichung kann, unter weiterem Abgleich mit entsprechenden Versuchen, aber um entsprechende Einflussparameter erweitert werden. Als besonders hilfreich kann sich eine solche Kennzahl im Hinblick auf die Modellierung des Trockenmischprozesses in einer kompletten Prozesskettensimulation erweisen<sup>177–180</sup>, da hier die Berechnung des Mischungszustandes sofort als Short-Cut-Modellgleichung hinterlegt werden kann und im Vergleich zu einer DEM-Simulation des Mischprozesses quasi keinen Berechnungsaufwand und Speicherbedarf erfordert.

#### 4.1.3 Ergebnisse der elektrischen Pulverleitfähigkeit\*

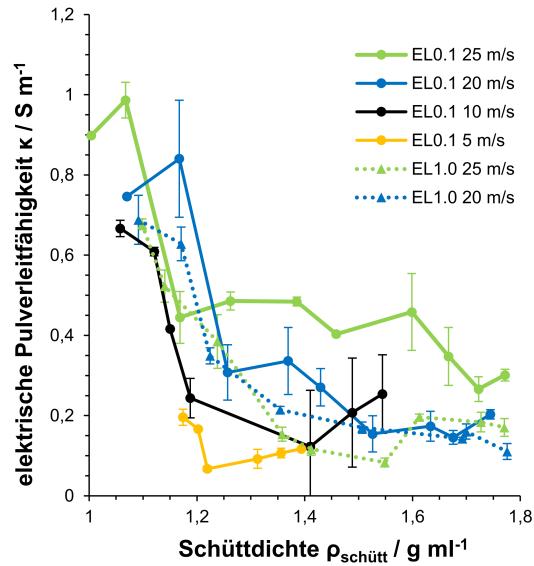
Die Messungen des spezifischen Energieintrages, der Schüttdensität sowie der Rußpartikelgrößen haben gezeigt, dass ein direkter Zusammenhang zwischen diesen Parametern

\*Der Inhalt dieses Kapitels wurde in modifizierter Form veröffentlicht in: Lischka et al. [2024]<sup>51</sup>

mit dem Grad der Zerkleinerung des Leitruß existiert und dieser somit sowohl qualitativ als auch quantitativ beschrieben werden kann. Offen ist hingegen die Frage, wie sich dieser auf die zu erwartende Zellperformance auswirkt, bzw. welcher Zerkleinerungsgrad im Trockenmischprozess angestrebt werden sollte. Nicht zuletzt wirkt sich dies auf die Mischzeit und die damit verbundenen Energiekosten aus. Dieser Frage soll mit Hilfe der Messungen zur elektrischen Pulverleitfähigkeit nachgegangen werden. Die elektrische Pulverleitfähigkeit von reinem NMC ist mit Werten von  $10^{-4}$  bis  $10^{-2}$  S/m so gering, dass durch Zugabe von Leitruß von wenigen Massenprozent eine signifikante Verbesserung erreicht wird. Der Einfluss des Mischprozesses auf die Pulverleitfähigkeit wurde daher für Proben aus Mischversuchen des EL0.1 und EL1.0 analysiert, wobei verschiedene Werkzeuggeschwindigkeiten untersucht wurden. Bei einer Auftragung der Pulverleitfähigkeiten über der Schüttdichte, was dem Zerkleinerungsgrad des Carbon Blacks entspricht, zeigt sich der in Abbildung 4.8 dargestellte Verlauf.



**Abbildung 4.7:** Ermittelte Pulverleitfähigkeiten über der Anzahl der Werkzeugumdrehungen in EL1.0 und EL0.1



**Abbildung 4.8:** Verlauf der ermittelten Pulverleitfähigkeit über der Schüttdichte für unterschiedliche Werkzeuggeschwindigkeiten in EL1.0 und EL0.1

Es zeigt sich, dass sich durch die Zugabe des Carbon Blacks eine bis zu fünfhundertfach verbesserte elektrische Leitfähigkeit gegenüber reinem NMC erreichen lässt. Jedoch ist in allen Fällen eine Abnahme der Leitfähigkeit mit zunehmender Schüttdichte erkennbar ist. Dies mag zunächst verwundern, da mit zunehmenden Grad an Bedeckung des Aktivmaterials eine Zunahme der Leitfähigkeit des Aktivmaterials einhergeht, wie REM-Aufnahmen bestätigt haben. Da die Messmethodik jedoch nicht einzelne Partikeln betrachtet, sondern die gesamte Schüttung, liegt die Erklärung in einer Verringerung der weitreichenden Leitfähigkeitspfade in der Pulverschüttung. Da bei hoher Schüttdichte das

zerkleinerte Carbon Black fein verteilt an der Oberfläche des Aktivmaterials gebunden ist, liegt in den Porenräumen zwischen verschiedenen Aktivmaterialpartikeln weniger freies Leitruß vor, was die Netzwerkverbindungen zwischen diesen herabsetzt. Insgesamt ist die elektrische Leitfähigkeit bei hoher Schüttdichte zwar immer noch signifikant oberhalb einer reinen NMC-Schüttung, eine maximale elektrische Leitfähigkeit lässt sich aber vor allem bei 1) hoher Werkzeuggeschwindigkeit und 2) kurzer Mischzeit bzw. geringem Zerkleinerungsgrad beobachten. Die Ergebnisse zeigen auch, dass eine alleinige Beschreibung der Mischqualität über die Schüttdichte nicht ohne Einschränkung gelingt. Die Unterschiede der elektrischen Leitfähigkeiten bei gleicher Schüttdichte (vgl. 1200 kg/m<sup>3</sup>) und unterschiedlichen Werkzeuggeschwindigkeiten (z.B. 5 m/s und 25 m/s) zeigen, dass die Zerkleinerung des Leitrußes nicht allein die Änderung in der Leitfähigkeit beschreiben kann. Als Erklärungsansatz könnte die vermuteten hohen Kollisionsenergien bei höheren Werkzeuggeschwindigkeiten dienen, die es ermöglichen die Leitrußstrukturen nicht nur zu zerkleinern, sondern gleichzeitig mit hoher kinetischer Energie auf das Aktivmaterial zu schleudern. Kleinere Kollisionsgeschwindigkeiten vermögen demgegenüber zwar Agglomeratstrukturen aufzubrechen, diese allerdings nicht ausreichend auf der Oberfläche des Aktivmaterials anzuhafsten. Zur Überprüfung der Theorie könnte der Bedeckungsgrad des Aktivmaterials mit Carbon Black mit Hilfe geeigneter Methoden, z.B. der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (engl. EDX), in Abhängigkeit der Werkzeuggeschwindigkeit überprüft werden.

Der obige Befund, dass kurzes und intensives Mischen zu einer optimierten elektrischen Pulverleitfähigkeit und damit auch zu einer vermuteten verbesserten Zellperformance führt, zeigt sich auch in einer Arbeit von Mayer.<sup>8</sup> In dieser wurde die elektrische Leitfähigkeit in gefertigten Elektroden ausgewertet. Es wurde beobachtet, dass für den hoch-intensiven Mischprozess im Nobilta geringe Beanspruchungsintensitäten, die durch eine vergleichsweise hohe Rußporosität gekennzeichnet sind, die geringsten elektrischen Leitfähigkeits- und Kapazitätsverluste der finalen Elektroden aufwiesen. Die Leitrußmassenanteile waren dabei mit 1,5 m% mit denen dieser Arbeit vergleichbar. Bei Bockholt<sup>6</sup> findet sich eine ähnliche Untersuchung im Nobilta für einen höheren Leitrußanteil von 6 m%. In dieser wurde jedoch eine Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit in den Elektroden mit steigendem Energieeintrag nachgewiesen. Diese widersprüchlich erscheinenden Befunde, lassen sich über den freien Massenanteil des Leitrußes erklären. Bei Bockholt stand bei intensiver Beanspruchung noch genug freies Leitruß für die Bildung weitreichender elektrischer Leitpfade zur Verfügung, so dass intensives Mischen in erster Linie zu einer Verbesserung des Aktivmaterialleitfähigkeit geführt hat. Wird der Leitrußanteil deutlich reduziert, was aus Herstellersicht gewünscht ist, ist ein bedacht dosierter Energieeintrag der zusätzlich zu einer Reduktion der Mischzeit führt, vorteilhafter. Insgesamt konnte

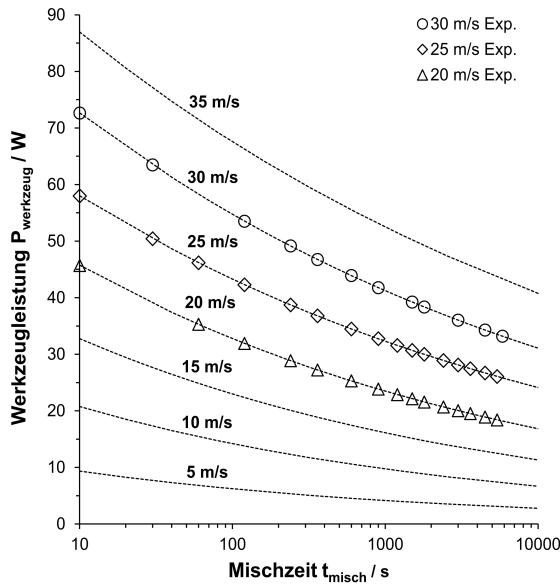
mit den hier vorgestellten Ergebnissen gezeigt werden, dass die Pulverleitfähigkeit bereits während oder direkt nach dem Trockenmischprozess als wertvoller Prädiktor für die zu erwartenden spätere Zellperformance betrachtet werden kann.

#### 4.1.4 Modellierung der Werkzeugleistung im EL1.0

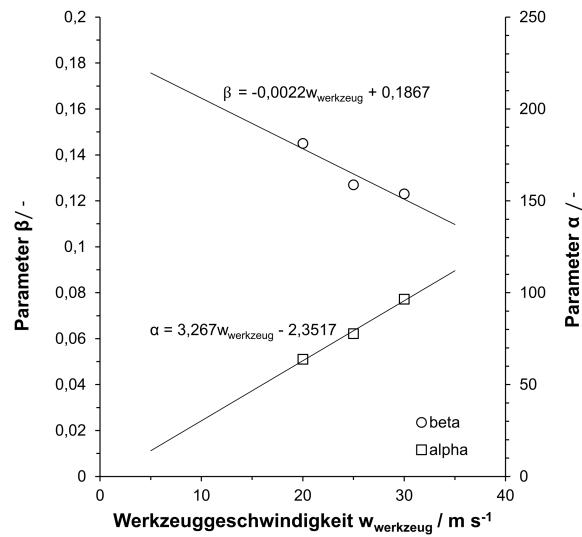
Die Betrachtung der zeitlichen Ableitung der eingetragenen Werkzeugenergie  $e_{\text{tot}}$  offenbart, dass die Leistung des Mischwerkzeuges kontinuierlich mit der Mischzeit sinkt. Dies zeigt, dass während des Mischvorganges nicht mit einem konstanten Energieeintrag gerechnet werden kann. Der Zerkleinerungsprozess im Eirich-Intensivmischer muss daher als dynamischer Prozess angesehen werden, bei dem sich die Parameter, welche den Energieeintrag beeinflussen, kontinuierlich ändern. Als die wesentlichen Einflussfaktoren werden vermutet:

- Mit Erhöhung der Schüttdichte verringert sich das effektive Füllvolumen im Mischbehälter und führt damit zu einer verringerten Umströmung und damit Belastung des Mischwerkzeugs.
- Das Anfahren des Prozesses benötigt eine höhere Leistung, da das Pulvergut in Bewegung versetzt werden muss. Die Leistung ist damit zu Beginn des Prozesses zwangsläufig höher. Der Anfahrprozess selbst kann allerdings nach wenigen Sekunden, sobald eine ausgebildete Strömung vorliegt, als beendet angesehen werden.
- Die Änderung der Schüttdichte durch Zerkleinerung führt zu einer geänderten Fließfähigkeit des Mischgutes.

Insgesamt zeigen die Ergebnisse, dass mit zunehmender Mischzeit nicht nur der Energieaufwand für eine Zerkleinerung des Mischgutes signifikant steigt, sondern auch, dass der Mischprozess selbst weniger effektiv abläuft, da ein geringerer spezifischer Energieeintrag über das Mischwerkzeug stattfindet. Die bestimmten Werkzeugeleistungen für 20 m/s, 25 m/s und 30 m/s im EL1.0-Mischer lassen sich mit einer Potenzfunktion der Form  $P_{\text{werkzeug}}(t_{\text{misch}}) = \alpha \cdot t_{\text{misch}}^{-\beta}$  beschreiben, wobei die Koeffizienten  $\alpha$  und  $\beta$  selbst Funktionen der Werkzeuggeschwindigkeit sind. Abbildung 4.9 zeigt den zeitlichen Verlauf der gemessenen, modellierten und zu erwartenden Werkzeugeleistungen. Für die Parameter  $\alpha$  und  $\beta$  wird eine lineare Anpassung über der Werkzeuggeschwindigkeit vorgeschlagen. Diese ist in Abbildung 4.10 gezeigt.



**Abbildung 4.9:** Experimentell bestimmter zeitlicher Verlauf der Werkzeugleistung  $P_{\text{werkzeug}}$  über der Mischzeit im EL1.0-Mischer, sowie modellierte Werkzeugleistungen für Geschwindigkeiten zwischen 5 m/s und 35 m/s



**Abbildung 4.10:** Angenäherte Parameter  $\alpha$  und  $\beta$  zur Beschreibung des zeitlichen Verlaufs der Werkzeugleistung im EL1.0-Mischer

#### 4.1.5 Dimensionslose Beschreibung der Werkzeugleistung

Neben der zuvor gezeigten Modellierung der individuellen Werkzeugleistung ist die Maßstabsübertragung zwischen EL0.1 und EL1.0-Mischer von Interesse. In der Literatur wurden für Feststoffmischer von Müller\* zwei dimensionslose Kennzahlen als Erweiterung der für flüssige Medien entwickelten Newton-Zahl  $Ne$  vorgeschlagen. Zum einen ist dies die Newton-Zahl unter Einfluss der Schwerkraft:

$$Ne_g = \frac{P_{\text{werkzeug}}}{\rho_{\text{schütt}} \cdot g \cdot d_w^4 \cdot \omega_{\text{werkzeug}}} \quad (4.5)$$

Zum anderen ist eine Formulierung für durch Zentrifugation dominierte Systeme angegeben mit\*\*:

$$Ne_z = \frac{P_{\text{werkzeug}}}{\rho_{\text{schütt}} \cdot d_w^5 \cdot \omega_{\text{werkzeug}}^3} \quad (4.6)$$

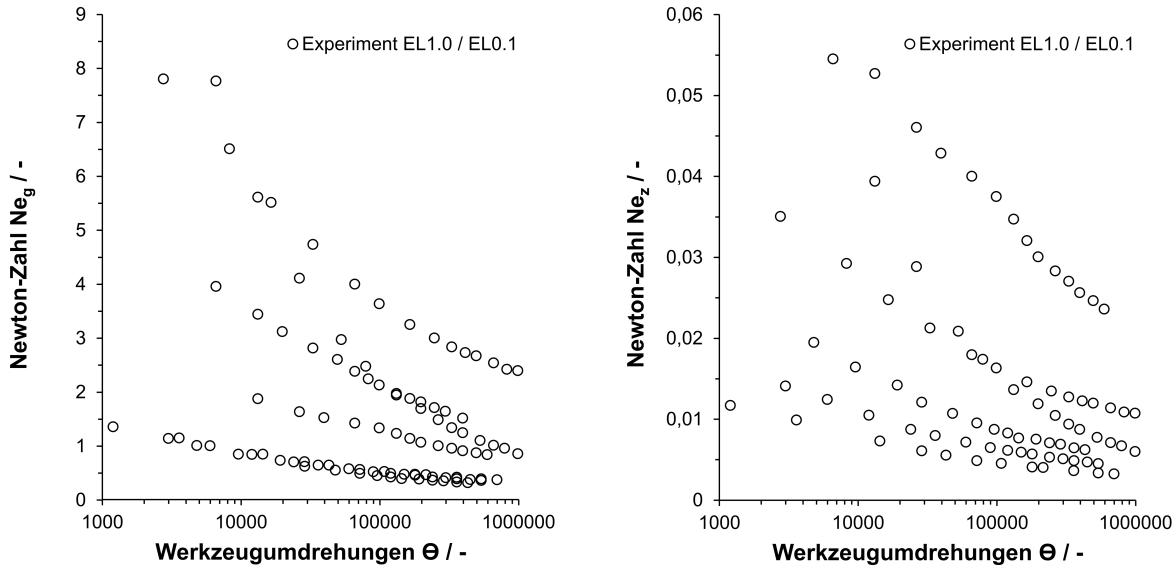
Eine Auftragung der jeweiligen Kennzahl erfolgt üblicherweise über der Froude-Zahl  $Fr_w$  als Verhältnis der im System wirkenden Trägheits- zu Schwerkraft.

$$Fr_w = \frac{4 \cdot \pi^2 \cdot \omega_{\text{werkzeug}}^2 \cdot r_{\text{werkzeug}}}{g} \quad (4.7)$$

\*Definitionen dieser Kennzahlen finden sich bei Habermann<sup>76</sup>.

\*\*Beide Formulierungen setzen ursprünglich den Behälterdurchmesser und die Behälterleistung in die jeweilige Newton-Zahl ein, was im Kontext dieser Arbeit auf die Werte für das Mischwerkzeug geändert wurde.

Da die Froude-Zahl für jede Werkzeuggeschwindigkeit nur *einen* konstanten Zahlenwert ergibt, macht eine Darstellung der Mischzeit abhängigen Leistungskennzahlen darüber keinen Sinn. In Abbildung 4.11 ist daher der Verlauf der berechneten Newton-Zahl  $Ne_g$  links und  $Ne_z$  rechts über der dimensionslosen Mischzeit  $\Theta$  gezeigt.

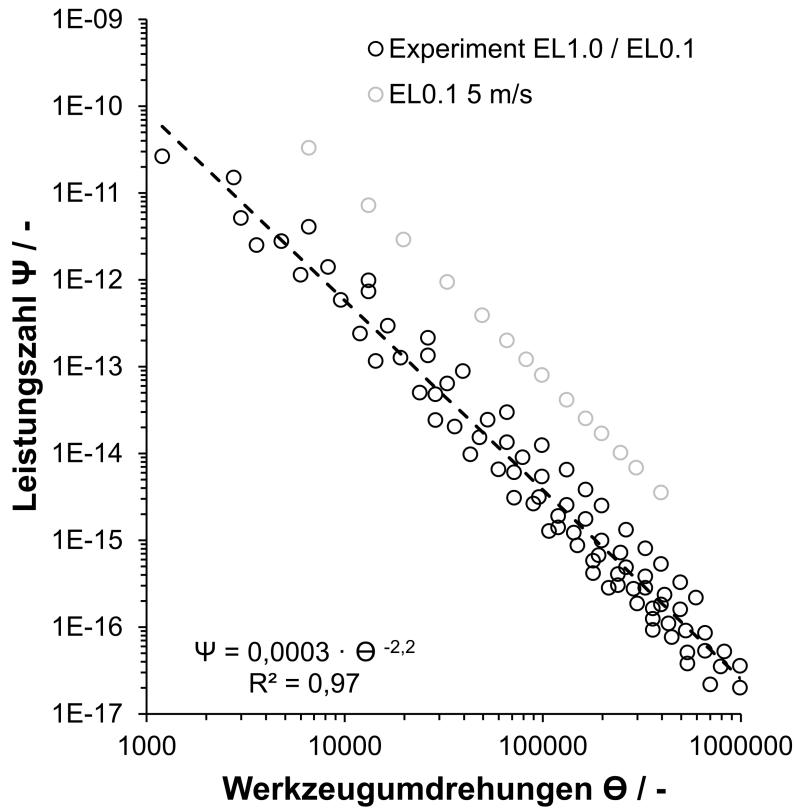


**Abbildung 4.11:** Verlauf der für EL0.1 und EL1.0-Mischer berechneten dimensionslosen Mischwerkzeugleistung  $Ne_g$  (links) und  $Ne_z$  (rechts) über der dimensionslosen Mischzeit  $\Theta$

Es zeigt sich, dass mit beiden bekannten Leistungskennzahlen eine Maßstabsübertragung zwischen den Mischern im vorliegenden Fall nicht gelingt. Insbesondere die als konstant angenommene Werkzeugleistung ist als dafür ursächlich zu vermuten. Entsprechend wurde analog zur Herleitung einer Kennzahl des Zerkleinerungszustandes  $\Pi$ , eine Kennzahl  $\Psi$  für die Beschreibung der gemessenen Werkzeugleistungen entwickelt. Diese enthält eine Abhängigkeit zur Mischzeit  $t_{\text{misch}}$  und ist in Gleichung 4.8 gezeigt.

$$\Psi = \frac{P_{\text{werkzeug}}}{w_{\text{werkzeug}}^5 \cdot \rho_{\text{schütt}} \cdot t_{\text{misch}}^2} \quad (4.8)$$

Mit dieser ergibt sich der in Abbildung 4.12 dargestellte Verlauf.



**Abbildung 4.12:** Verlauf der dimensionslosen Werkzeugleistung  $\Psi$  über der dimensionslosen Mischzeit  $\Theta$

Die Lage der berechneten Werte für die Leistungszahl  $\Psi$  zeigen insgesamt eine gute Übereinstimmung. Geringfügig oberhalb der übrigen Werte liegen die Ergebnisse der kleinsten Werkzeuggeschwindigkeit im EL0.1-Mischer. Möglicherweise ist die Erfassung der Energiewerte für geringe Umfangsgeschwindigkeiten beeinträchtigt. Grundsätzlich zeigt sich gegenüber den etablierten Leistungskennzahlen eine verbesserte Vorhersagbarkeit der zu erwartenden Werkzeugleistungen. Für eine schnelle Berechnung kann die mit Hilfe eines Potenzansatzes an die dimensionslose Mischzeit angenäherte Formulierung in Gleichung 4.9 genutzt werden.

$$P_{\text{werkzeug}} \approx w_{\text{werkzeug}}^5 \cdot \rho_{\text{schütt}} \cdot t_{\text{misch}}^2 \cdot 0,0003 \cdot (\omega_{\text{werkzeug}} \cdot t_{\text{misch}})^{-2,2} \quad (4.9)$$

Als Ursache auf die abnehmende Werkzeugleistung während des Mischvorganges ist neben der Änderung des Füllstandes durch die zunehmende Schüttdichte auch eine geänderte Fließfähigkeit des Pulvergutes zu vermuten. Um dies zu untersuchen, werden im folgenden die Ergebnisse der Ringscherzelmessungen vorgestellt.

### 4.1.6 Ergebnisse der Ringscherzelmessungen\*

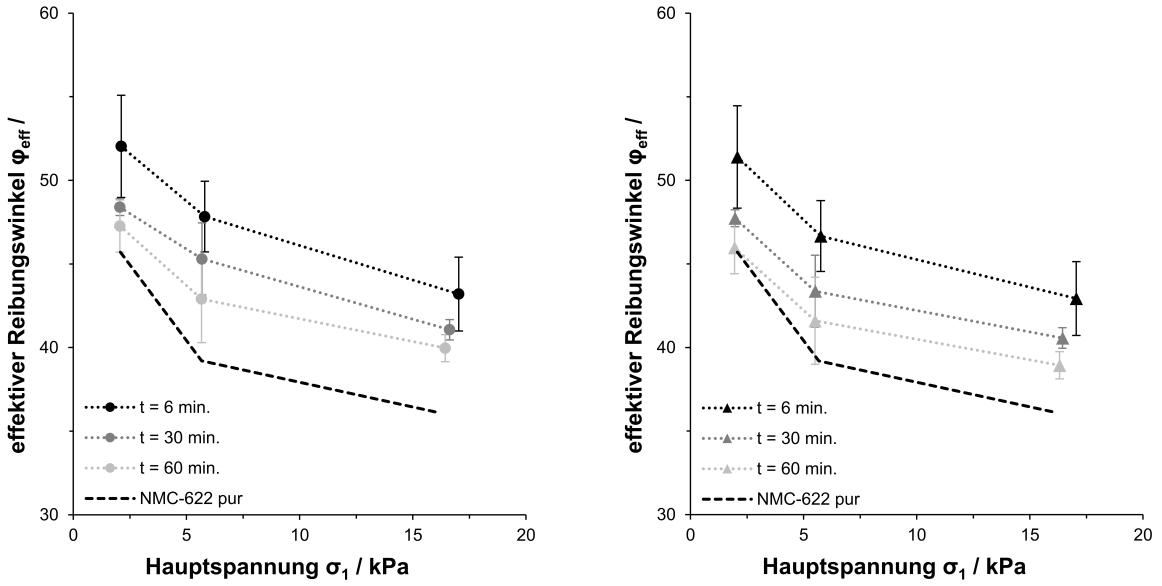
Eine Untersuchung der pulvverrheologischen Eigenschaften erfolgte mit Hilfe von Ringscherzelmessungen. Diese wurden sowohl für die Reinstoffe NMC-622, Leitruß C65, als auch für die Mischungen derselben bei unterschiedlichen Zeitpunkten und Intensitäten vorgenommen. Die Herstellung dieser Mischungen erfolgte dabei sowohl im EL0.1 als auch im EL1.0. Beide sind in der Lage ausreichend Menge (mindestens 100 g) für die Messungen in der Scherzelle  $xs$  bereitzustellen. Die Beurteilung der Fließfähigkeit der trockenen Kathodenpulver ist vornehmlich aus zwei Gründen wichtig. Zum einen ist der in der Fertigung dem Mischen nachgeschaltete Prozess des Beschichtens der Elektrodenpulver sensibel für den inneren Reibungswiderstand bei der Verarbeitung, so dass unter Umständen eine Anpassung der Fließeigenschaften des Pulvers, ähnlich wie bei der Einstellung einer hinreichenden Pastenviskosität beim *wet process*, erforderlich sein kann. Zum anderen liefern die ermittelten Reibungsparameter hilfreiche Hinweise zur Kalibrierung der Partikeleigenschaften einer DEM-Simulation. Insbesondere lässt sich mit Hilfe der Ringscherzelle der effektive Reibungswinkel  $\varphi_{\text{eff}}$  als Maß für die Fließfähigkeit des realen Schüttgutes bestimmen. Abbildung 4.13 zeigt die Verläufe dieses Wertes aus einem Versuch im EL0.1 Mischer zu unterschiedlichen Zeitpunkten, das heißt Zerkleinerungszuständen des Leitrußes. Die Auftragung erfolgt über der Hauptspannung  $\sigma_1$ . Es zeigt sich, dass sowohl die Mischzeit, als auch die Normalspannung einen Einfluss auf das Fließverhalten bzw. den inneren Widerstand der Pulvermischung haben. Während die Abnahme des Widerstandes mit zunehmender Normalspannung ein üblicher Effekt bei Schüttgütern ist, da sich die Oberflächenrauigkeiten bei höherer Normalspannung verringern können, ist die Änderung mit zunehmender Mischzeit ein komplexer Effekt der Leitrußzerkleinerung. Hier spielt insbesondere die Änderung Carbon Black-Strukturen eine Rolle. Der innere Widerstand der Pulvermischungen nimmt so zunächst mit der Mischzeit zu, was auf eine erhöhte Rauigkeit verursacht durch wenig runde Aggregat-Strukturen zurückgeführt werden kann. Mit zunehmender Mischzeit steigt der Grad der Leitrußdesagglomeration an und es findet ein Übergang in den *coating*-Zustand des Aktivmaterials statt. Die abgerundeten Rußstrukturen verursachen mit zunehmender Mischzeit dann wiederum geringere Reibungskoeffizienten und eine Annäherung an die Fließfähigkeit im Ausgangszustand, was hier über die Fließfähigkeit reinen Aktivmaterials abgebildet ist.

#### Hausner-Faktor

Bestätigt werden die Ergebnisse der Ringscherzelmessungen durch Messungen der Stampfdichte und Berechnung des Hausner-Faktors. Abbildung 4.14 zeigt links die Auftragung über der Mischdauer  $t_{\text{misch}}$  und rechts über die jeweiligen Schüttdichten  $\rho_{\text{misch}}$ . Zunächst

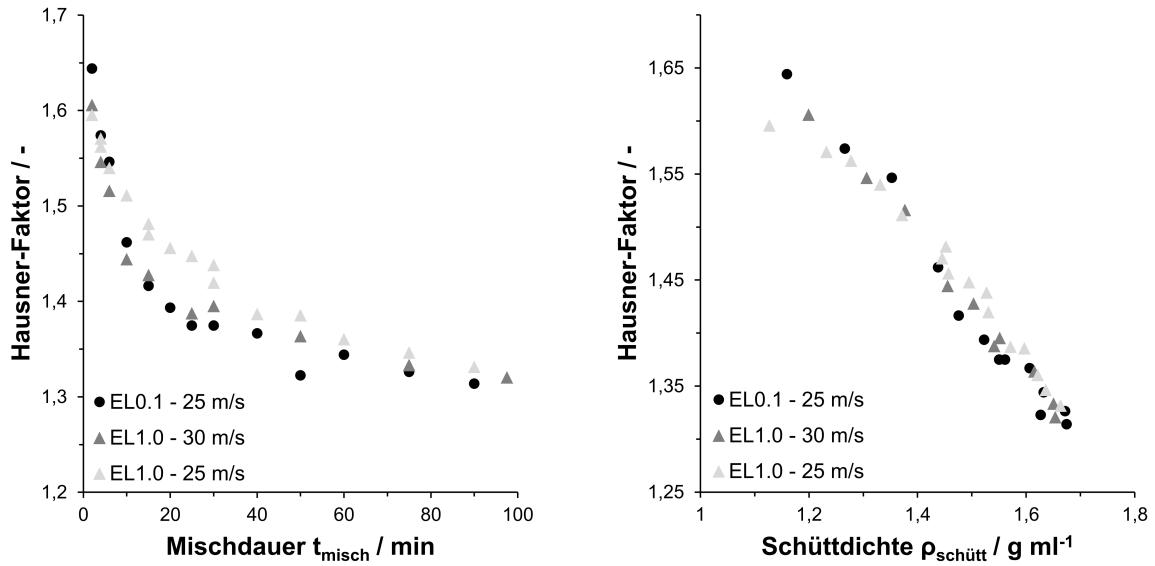
---

\*Der Inhalt dieses Kapitels wurde in modifizierter Form veröffentlicht in: Lischka et al. [2023]<sup>175</sup>



**Abbildung 4.13:** Experimentell ermittelter effektiver Reibungswinkel  $\varphi_{\text{eff}}$  über Hauptnormalspannung  $\sigma_1$  in Abhängigkeit der Mischzeit im EL0.1 (links) und EL1.0-Mischer (rechts), jeweils für  $w_{\text{werkzeug}} = 20 \text{ m/s}$

wird deutlich, dass zu Beginn des Mischprozesses mit hohen Hausner-Faktoren von circa 1,6 (*sehr kohäsiv*) zu rechnen ist. Mit fortschreitender Leitrußzerkleinerung verbessert sich die Fließfähigkeit, so dass gegen Ende der Mischdauer mit Hausner-Faktoren um 1,3 (*kohäsiv bis passabel fließend*) gerechnet werden kann. Damit stehen diese Ergebnisse im Einklang mit den Messungen der Ringscherzelle, bei welchen eine Abnahme des inneren Reibungswinkels und damit eine Verbesserung der Fließfähigkeit mit zunehmender Mischdauer, gezeigt wurden.



**Abbildung 4.14:** Experimentell ermittelte statische Reibungswinkel  $\varphi$  über Hauptnormalspannung  $\sigma_1$  in Abhängigkeit der Mischzeit im EL0.1 (links) und EL1.0-Mischer (rechts), jeweils für  $w_{werkzeug} = 20$  m/s

#### 4.1.7 Ergebnisse zur Mischguterwärmung

Der zeitliche Verlauf der Mischguttemperatur  $\vartheta$  lässt sich mit Hilfe des Newton'schen Erwärmungs-Gesetzes (Gl. 4.10) welche eine Exponentialfunktion erster Ordnung darstellt, beschreiben. Darin sind  $\vartheta_0$  die Anfangstemperatur,  $\vartheta_\infty$  die Gleichgewichtstemperatur die sich nach langer Mischzeit einstellt,  $t_{mix}$  die Mischzeit in Sekunden und der Parameter  $k$  eine systemabhängige Erwärmungs-Konstante. Für die durchgeführten Versuche bei einer konstanten Werkzeuggeschwindigkeit von 20 m/s mit reinem NMC-622 im EL1.0-Mischer ergaben sich Werte für  $k$  zwischen 0,00038 und 0,0005. Wie die gemessenen Temperaturverläufe in Abbildung 4.15 zeigen, ist der sich im Mischtiegel nach gleichen Mischzeiten einstellende Gleichgewichtszustand wesentlich durch die verarbeitete Materialmenge beeinflusst. Während bei einer Füllmenge von 0,7 kg NMC die Mischguttemperatur nur minimal oberhalb der eines leeren Mischtiegels liegt, steigt diese bei einem maximalen Füllgewicht von 1,6 kg deutlich, auf einen fast verdoppelten Wert, an. Die Differenz in der erzeugten Wärme ist dabei auf den Effekt verstärkter Partikelreibung zurückzuführen. Bei der Auslegung von temperaturempfindlichen Prozessen muss dies berücksichtigt werden, so kann sich ein Temperaturanstieg zum Beispiel auf die Fließeigenschaften und morphologischen Eigenschaften zugegebener Binder beim *dry process*-Verfahren von Batterielektroden auswirken. Die wirkungsvolle Abführung kritischer Wärmemengen kann mit Hilfe simulativer Methoden untersucht werden.

$$\vartheta(t_{misch}) = \vartheta_{\max} + (\vartheta_0 - \vartheta_{\max}) \cdot e^{-k \cdot t_{misch}} \quad (4.10)$$

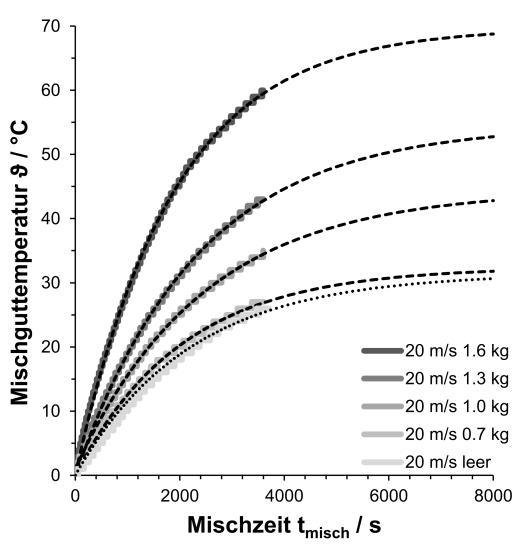


Abbildung 4.15: Zeitlicher Verlauf der Mischguterwärmung für unterschiedliche Füllgrade im EL1.0-Mischer bei einer konstanten Werkzeuggeschwindigkeit von 20 m/s

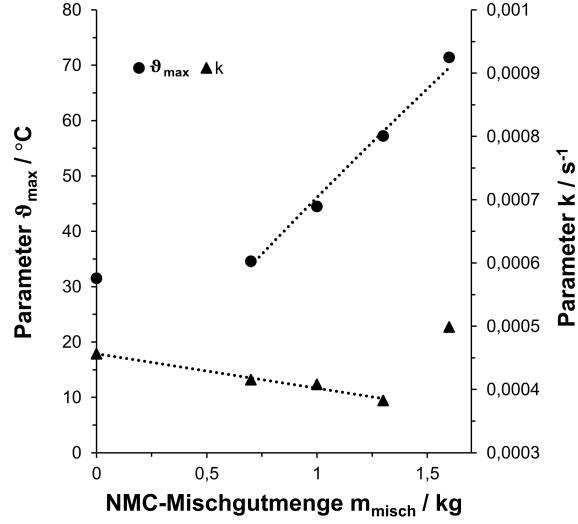


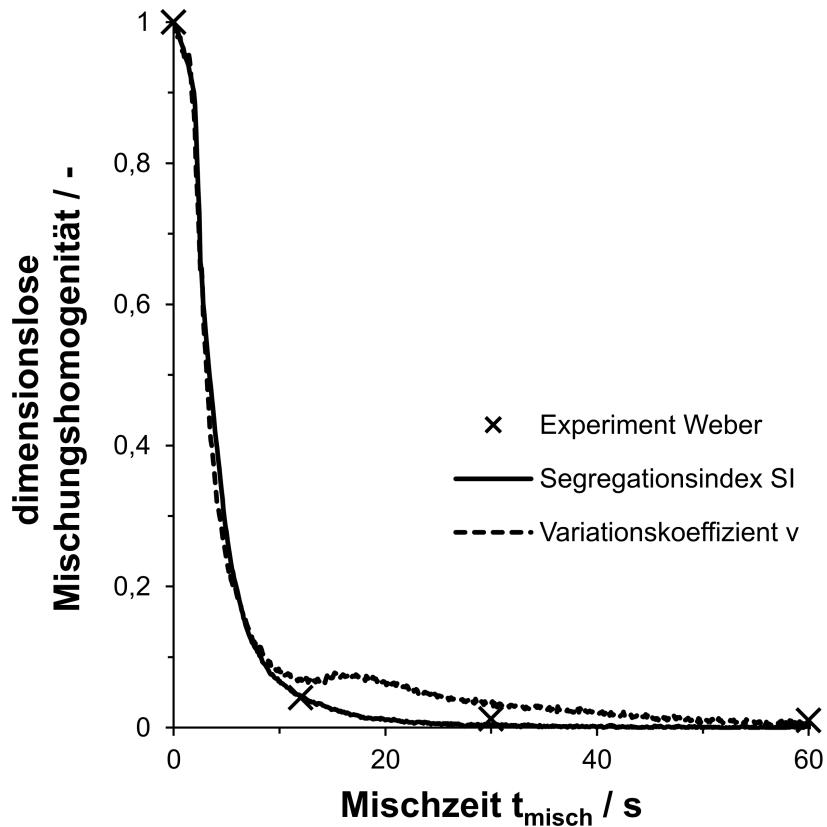
Abbildung 4.16: Abhängigkeit der Modellparameter  $\vartheta_{\text{max}}$  und  $k$  von der verwendeten Mischgutmenge NMC-622 im Eirich EL1.0-Mischer

Für die Modellierungsparameter  $\vartheta_{\text{max}}$  und  $k$  ergeben sich die in Abbildung gezeigten linearen Abhängigkeiten vom der verwendeten Mischgutmenge des reinen NMC im Behälter. Abweichungen vom linearen Verhalten ergaben sich für  $\vartheta_{\text{max}}$  bei leerem Behälter und für den Parameter  $k$  bei der höchsten Mischgutmenge von 1,6 kg. Die Ursache für dieses Verhalten an Versuchsrändern konnte nicht abschließend identifiziert werden.

#### 4.1.8 Experimenteller und simulativer Vergleich - Mischungshomogenität RV02

Aus einer Arbeit von Weber<sup>85</sup> entstammen experimentelle Ergebnisse zur Mischungshomogenität im Eirich RV02-Mischer, die mit Hilfe der thermogravimetrischen Analyse gewonnen wurden. Die Füllmenge im Experiment von 3,276 kg und die Werkzeuggeschwindigkeit von  $w_{\text{werkzeug}} = 6,6 \text{ m/s}$  (1000 rpm) wurden als Randbedingung in der Simulation hinterlegt und der zeitliche Verlauf des Segregationsindex, sowie des Variationskoeffizienten ausgewertet. Der Mischvorgang wurde von Weber bis zu einer maximalen Dauer von gut 20 Minuten ausgeführt, wobei mehrere Proben mittels TGA auf ihre Varianz untersucht worden sind. Es wurde festgestellt, dass die bestmögliche Mischungshomogenität bereits nach gut zwei Minuten Mischzeit erreicht werden konnte. Insbesondere zeigte sich auch ein schneller Abfall der ermittelten Variationskoeffizienten in den ersten Sekunden des Prozesses. Um die Vergleichbarkeit zwischen den Daten aus der Simulation und den

Experimenten herzustellen, wurden der Segregationsindex und der Variationskoeffizient jeweils mit der Formel  $y = \frac{x - x_{\min}}{x_{\max} - x_{\min}} \cdot (y_{\max} - y_{\min}) + y_{\min}$  normiert. Die Daten sind in Abbildung 4.17 gezeigt.



**Abbildung 4.17:** Simulativer und experimenteller Vergleich der Mischungshomogenität im Eirich RV02-Mischer bei einer Mischgutmasse von 3,276 kg und einer Werkzeuggeschwindigkeit  $w_{\text{werkzeug}} = 6,6 \text{ m/s}$  (1000 rpm)

Es zeigt sich, dass sowohl der schnelle Abfall in der Probenvarianz, als auch das Erreichen der stationären Mischungshomogenität durch das Simulationsmodell mit einer hohen Genauigkeit abgebildet werden kann. So konnte für den Variationskoeffizienten nach einer Mischdauer von 60 Sekunden ein Wert von 0,035 simulativ bestimmt werden. Demgegenüber stand eine experimentell gefundener Variationskoeffizient von etwa 0,039. Der Vergleich mit dem durch den Segregationsindex beschriebenen Verlauf der Mischungshomogenität zeigt, dass dieser zu einem vergleichbaren Ergebnis führt und im Bereich kurzer Mischzeiten bis 30 Sekunden sogar zu einer leicht besseren Übereinstimmung führt. Insgesamt wird die Mischungshomogenität jedoch durch beide Ansätze hinreichend genau beschrieben, weshalb im Folgenden bei Betrachtungen dieser allein auf den Segregationsindex zurückgegriffen wird, da sich mit ihm auch Systeme mit geringen Partikelanzahlen, z.B. dem EL1.0-Mischer beschreiben lassen. Der rapide Abfall innerhalb der ersten Sekunden des Mischvorganges zeigt, dass die Dispersionsleistung zur Erreichung der makrosko-

pischen Homogenität in diesem Mischertyp hoch ist und daher die Prozessanforderungen hinsichtlich einer schnellen und bestmöglichen Homogenisierungsleistung erfüllt werden.

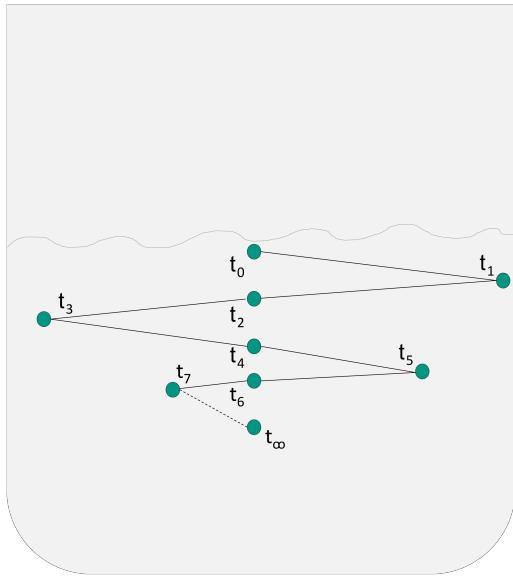
### Mittlere quadratische Partikelverschiebung

Mit Hilfe der mittleren quadratischen Verschiebung (engl. mean squared displacement)  $MSD(t)$  (Gl. 4.12) lässt sich die von jedem Partikel pro Zeitschritt zurückgelegte quadratische Strecke im Mischer berechnen und über die Anzahl der Partikel im System mitteln. Die Errechnung des MSD-Wertes ergibt sich direkt aus den Positionsdaten der Partikel zu jedem Zeitpunkt der Simulation. Am Verlauf des MSD-Wertes über der Zeit lässt sich zum Beispiel erkennen, ob die Bewegung der Partikel durch die Systemgrenzen beschränkt wird, in diesem Fall strebt der MSD-Wert über der Zeit einem stationären Grenzwert zu, oder sich die Partikel stetig von ihrer jeweiligen Ausgangsposition entfernen, in diesem Fall wächst der MSD-Wert mit der Zeit kontinuierlich an. Abbildung 4.18 veranschaulicht die Bewegung eines gedachten Modellpartikels während des Mischvorgangs. Zum Zeitpunkt  $t_0$  befindet sich das Partikel in der Ausgangsposition der den Referenzpunkt der Bewegung zum jeweiligen Zeitpunkt  $t$  darstellt. Durch den Start des Mischprozesses wird das Partikel durch die Rotationsbewegungen von Behälter und Mischwerkzeug an eine neue Position bei  $t_1$  bewegt der jedoch eine größere Entfernung zum Referenzpunkt aufweist, als der im stationären Zustand des Mischvorgangs bei  $t_\infty$ . Daher ist im zugehörigen MSD-Zeit-Diagramm (Abbildung 4.19) eine maximale quadratische Verschiebung zu Beginn des Mischvorganges erkennbar. Alle folgenden Aufenthaltspositionen weisen eine periodische Schwankung um die maximal erreichbare quadratische Verschiebung des Partikels auf. Die Frequenz dieser Schwankung fällt mit der Frequenz der Behälterrotation zusammen. Im vorliegenden Fall ergibt sich an Hand der Auswertung eine erwartbare Beschränkung der Partikelbewegung durch die angrenzende Behälterwand. Je nach Mischertyp und eingestellten Maschinenparametern ergeben sich verschiedene stationäre Endwerte für den mittleren MSD-Wert, der mit  $\overline{MSD}$  bezeichnet wird. Mit ihm lässt sich über den Zusammenhang  $D = \frac{\overline{MSD}}{2 \cdot n \cdot \tau}$  der Dispersionskoeffizient  $D$  des jeweiligen Systems angeben, wobei  $n = 3$  für Anzahl der Raumdimensionen und  $\Delta t = 0,1$  s für die Zeitschrittweite steht.

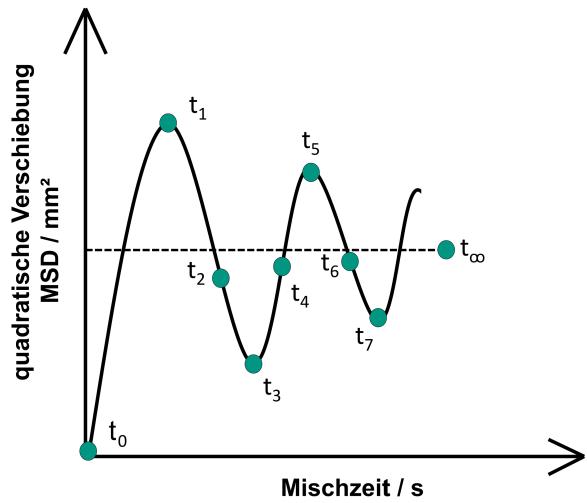
$$MSD(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N ([x_i(t) - x_i(0)]^2 + [y_i(t) - y_i(0)]^2 + [z_i(t) - z_i(0)]^2) \quad (4.11)$$

$$\overline{MSD} = 2n \cdot D \cdot \Delta t \quad (4.12)$$

Abbildung 4.20 zeigt den zeitlichen Verlauf des MSD-Wertes für das simulierte Experiment von Weber im RV02 bei einer Behältergeschwindigkeit  $w_{behälter}$  von 0,4 m/s. Wie bereits erwähnt, spiegelt sich der Anfahrprozess in den Daten des MSD-Wertes als gedämpfte Schwingung wieder. Eine Frequenzanalyse (Abbildung 4.21) ergibt, dass sich

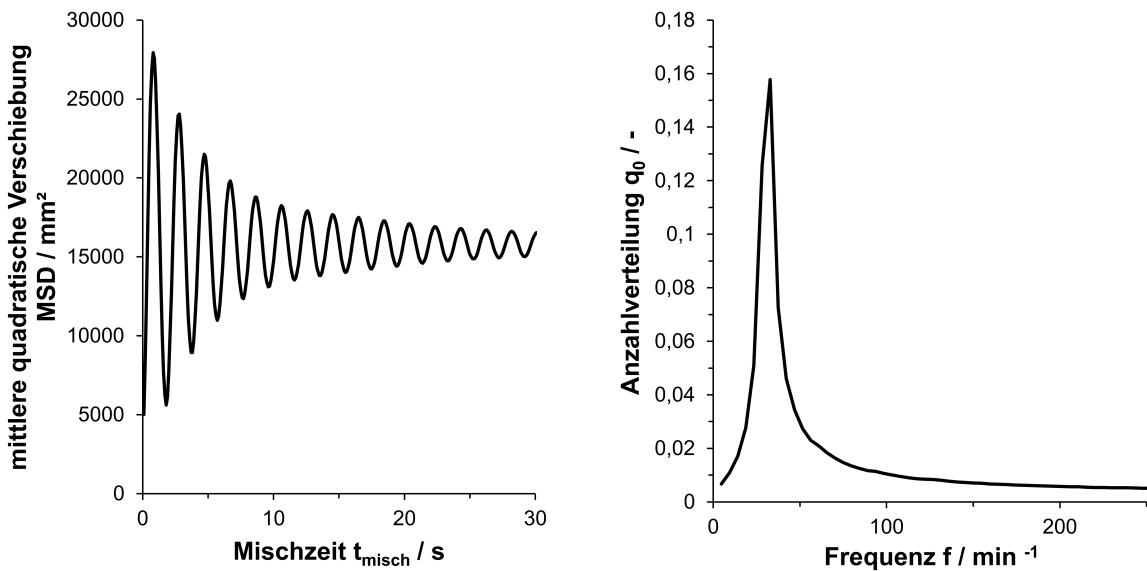


**Abbildung 4.18:** Skizze der örtlichen Veränderung eines Partikels vom Ausgangsort zum Zeitpunkt  $t_0$  bis zum stationären Endpunkt  $t_\infty$  in einem Mischbehälter



**Abbildung 4.19:** Zeitlicher Verlauf der mittleren quadratischen Verschiebung MSD

die freie Weglänge der Partikel mit einer Frequenz von 0,53 Hz, das entspricht der Umgangsgeschwindigkeit des Mischbehälters von 32 rpm, um einen stationären Endwert des MSD-Wertes von  $15811 \text{ mm}^2$  einpendelt. Höhere Frequenzanteile, insbesondere die des Mischwerkzeuges von 16,67 Hz (1000 rpm), sind im MSD-Signal nicht detektierbar, obwohl eine Abtastrate von 40 Hz nach dem *Nyquist-Shannon-Abtasttheorem* Frequenzen bis 20 Hz im MSD-Wert aufzeigen kann. Dies deutet auf einen begrenzten Einfluss des Mischwerkzeuges auf den Partikeltransport im System hin. Eine Analyse des Segregationsindex in Abhängigkeit der Behältergeschwindigkeit soll dies näher beleuchten.

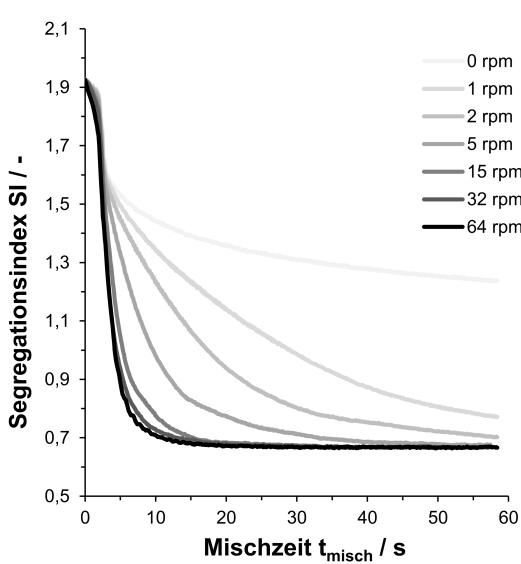


**Abbildung 4.20:** Verlauf des errechneten MSD-Wertes über der Mischzeit für eine Behältergeschwindigkeit von 0,4 m/s

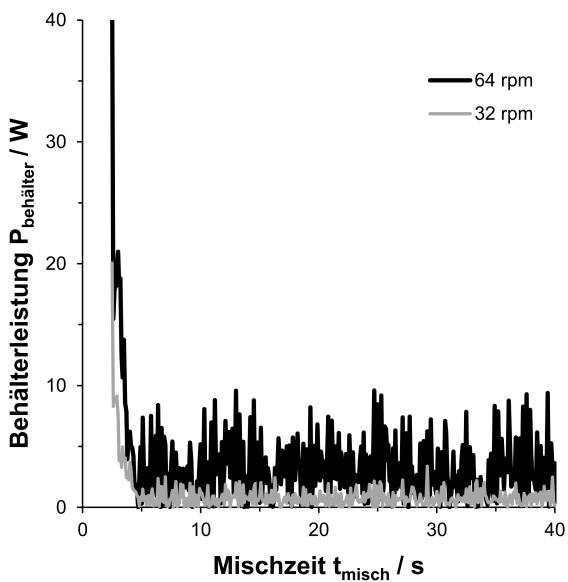
**Abbildung 4.21:** Frequenzanalyse des gedämpften Schwingungsverlaufs des zeitlichen MSD-Wertes, die ermittelte Frequenz entspricht der Behälterdrehzahl des RV02-Mischer von 32 rpm im Experiment von Weber

### Einfluss der Behältergeschwindigkeit auf die Homogenisierungsleistung

Untersucht wurde die Änderung des Segregationsindex über der Mischzeit in Abhängigkeit der Behältergeschwindigkeit, wobei Behälterdrehzahlen  $\omega_{\text{behälter}}$  von 0 rpm, 1 rpm, 2 rpm, 5 rpm, 15 rpm, 32 rpm und 64 rpm bei einer jeweils konstanten Mischwerkzeuggeschwindigkeit von  $\omega_{\text{werkzeug}}$  von 1000 rpm eingestellt worden sind. Mit Hilfe des Segregationsindexes SI über der Mischzeit  $t_{\text{misch}}$  lässt sich nun die Dauer bis zum Erreichen der maximalen Mischungsgüte erfassen, welche bei einem Wert von 0,67 liegt. Es ergeben sich die in Abbildung 4.22 gezeigten Verläufe.



**Abbildung 4.22:** Verlauf des berechneten Segregationsindex  $SI$  im RV02 über der Mischzeit  $t_{\text{misch}}$  für unterschiedliche Behältergeschwindigkeiten bei einer konstanten Werkzeugrotation von 1000 rpm



**Abbildung 4.23:** Berechnete Behälterleistung  $P_{\text{behälter}}$  im RV02 für ein Füllgewicht von 3,276 kg bei einer konstanten Werkzeugrotation von 1000 rpm

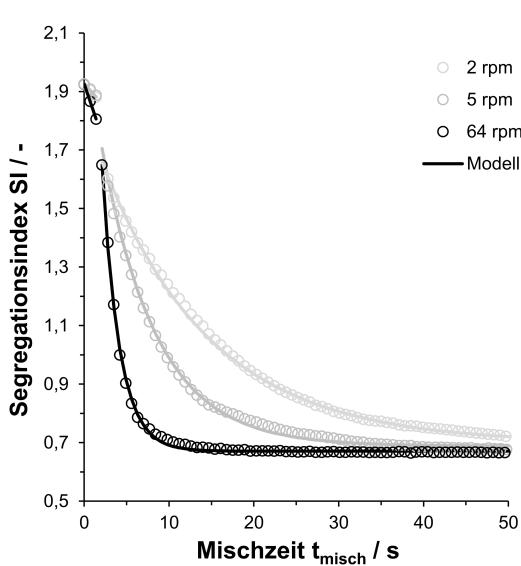
Bemerkenswert ist, dass die bestmögliche Mischungshomogenität für beide durch den Nutzer wählbaren Geschwindigkeiten von 32 rpm und 64 rpm innerhalb von 20 Sekunden Mischzeit erreicht werden.\* Die Einstellungen unterscheiden sich qualitativ wenig voneinander, so dass durch die maximale Geschwindigkeit nur ein geringfügig schnellere Homogenisierung zu erwarten ist. Allerdings unterscheiden sich die benötigten Behälterleistungen bei einer Füllmenge von 3,276 kg um den Faktor vier (Abbildung 4.23), so dass aus energetischer Sicht eine langsamere Behälterrotation mit 32 rpm zu bevorzugen ist. Die simulierten Kurvenverläufe der Mischungshomogenität lassen sich mit Hilfe einer stückweise definierten Funktion modellieren. Für geringe Mischzeiten liegt auf Grund des Anfahrvorgangs ein linear abfallender Verlauf vor. Mit Erreichen der Endgeschwindigkeit des Mischwerkzeugs, circa fünf Sekunden nach Start, geht die Mischungshomogenität in einen exponentiellen, stark abfallenden Verlauf über, um sich dann asymptotisch der maximal erreichbaren Mischungshomogenität anzunähern. Ein Modell das diesen Verlauf gut beschreibt hat der daher in Gleichung 4.13 gezeigten stückweise definierten Aufbau:

$$SI(t_{\text{misch}}) = \begin{cases} A \cdot e^{-B \cdot t_{\text{misch}}} + C, & \text{falls } t_{\text{misch}} > t_{\text{krit}} \\ -D \cdot t_{\text{misch}} + E, & \text{falls } t_{\text{misch}} < t_{\text{krit}} \end{cases} \quad (4.13)$$

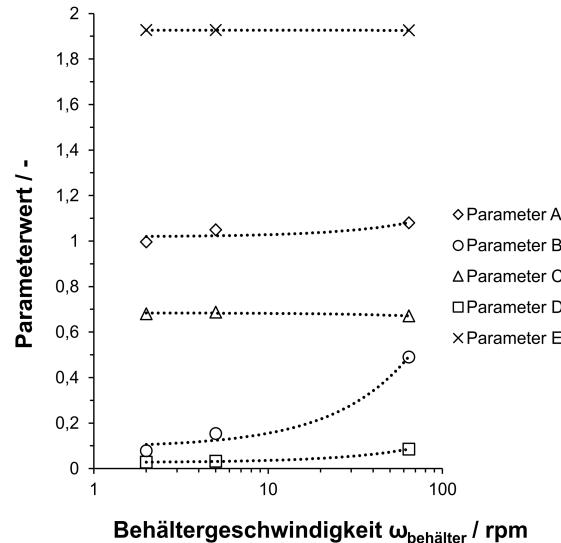
Darin sind die Größen A, B, C, D, und E anpassbare Parameter die ihrerseits teilweise von

\*Leichte Abweichungen zum zuvor gezeigten Fall von Weber liegen an einer Gleichgewichtung der Komponenten, gegenüber einem Anteil von zuvor 33 %, was die Homogenisierungsdauer verkürzt.

der Behältergeschwindigkeit abhängen. Der Parameter C stellt die maximal erreichbarer Mischungshomogenität dar und ist im vorliegenden Fall für alle Fälle konstant bei einem Wert von circa 0,69. Der Umschlagpunkt  $t_{\text{krit}}$  liegt bei circa zwei Sekunden. Der Parameter E gibt den Startwert der Mischungshomogenität bei  $t_{\text{misch}} = 0$  an und liegt in allen Fällen bei circa 1,926. Beispielhaft ist die modellierte Mischungshomogenität über der Mischzeit für drei Behältergeschwindigkeiten von 2, 5 und 64 Behälterrotationen pro Minute in Abbildung 4.24 gezeigt. Der Verlauf der verwendeten Modellparameter finden sich in Abbildung 4.25.



**Abbildung 4.24:** Vergleich der modellierten und simulierten zeitlichen Verläufe der Mischungshomogenität für drei verschiedene Behältergeschwindigkeiten von 2, 5 und 64 rpm im RV02-Mischer

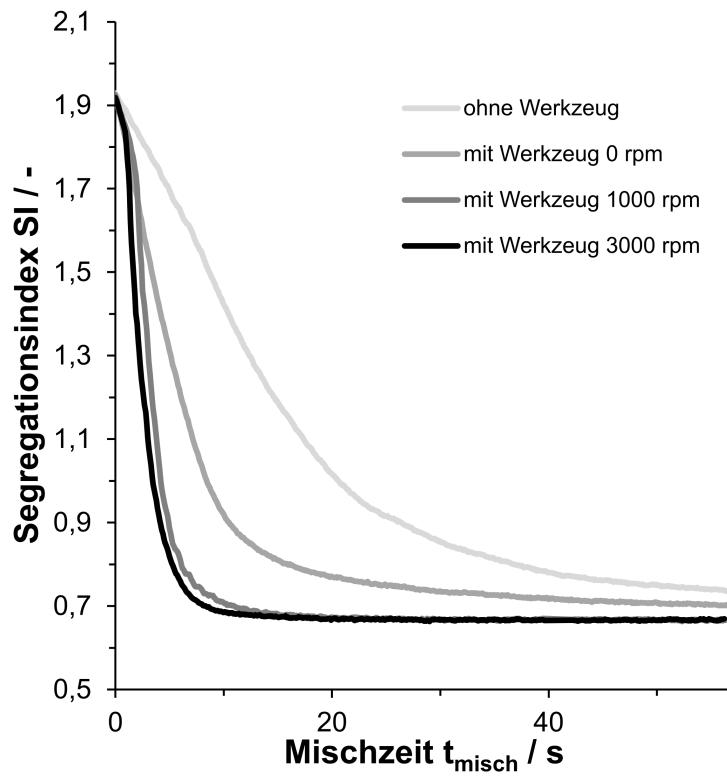


**Abbildung 4.25:** Modellparameter zu Berechnung des erwarteten Verlaufs der Mischungshomogenität im RV02-Mischer in Abhängigkeit der Behältergeschwindigkeit

Nach der erfolgten Betrachtung der Behältergeschwindigkeit ist abschließend noch der Einfluss des Mischwerkzeuges auf die Mischungshomogenität zu klären, insbesondere da durch die Berechnung der mittleren quadratischen Partikelverschiebung weiter oben nur ein Einfluss der Behälterrotation auf die Homogenisierungsleistung nahegelegt wurde.

### Einfluss des Mischwerkzeuges auf die Mischungshomogenität

Ausgehend vom einfachsten Fall, einer Behälterströmung ohne eingebautem Mischwerkzeug, kann mit Hilfe des Simulationsmodells die maximal erreichbare Mischungshomogenität im Vergleich zu einem Einbau des Mischwerkzeuges, aber ohne eingeschaltete Rotation und dem Standardfall, Einbau und Rotation, untersucht werden. Dies ist für eine in allen Fällen konstante Behältergeschwindigkeit von 64 rpm in Abbildung 4.26 gezeigt.



**Abbildung 4.26:** Berechneter Segregationsindex zum Einfluss des Mischwerkzeuges auf die erreichbare Mischungshomogenität im RV02-Mischer

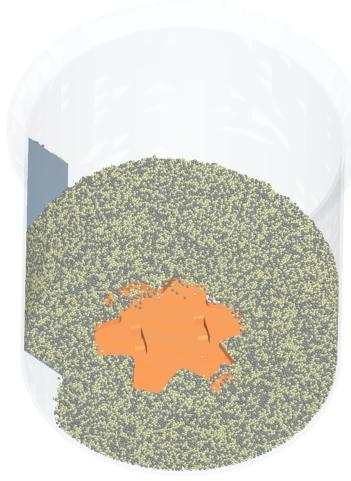
Erkennbar wird, dass im Fall des ausgebauten Mischwerkzeuges (Abbildung 4.27) mit einer deutlich langsameren Homogenisierungsleistung des Mischers zu rechnen ist, da sich in der Zentrum des Behälters Totzonen bilden, die einer effektiven Durchmischung entgegenstehen. Allein durch den Einbau des Mischwerkzeuges (Abbildung 4.28), bilden sich im Zentrum Bereiche höherer Scherung aus, die eine Vermischung begünstigen. Hier kann durch den geometrischen Widerstand des Mischwerkzeuges eine effektivere Umwälzung des Mischgutes stattfinden. Durch die ausbleibende Werkzeugrotation verleiben jedoch Bereiche schlechterer Durchmischung unterhalb des Mischwerkzeuges. Nochmals gesteigert wird die Homogenisierungsleistung dann bei eingeschalteter Werkzeugrotation (Abbildung 4.29), so dass Totzonen unterhalb des Mischwerkzeuges durch die zusätzlich eingebrachte Scherleistung vollständig beseitigt werden können. Eine Steigerung der Werkzeugrotation auf 3000 rpm führt bemerkenswerterweise nicht zu einer signifikanten Verbesserung der erwartbaren Homogenisierungsleistung, insbesondere, wenn die dafür erhöhte Werkzeugleistung berücksichtigt wird. Damit zeigt sich insgesamt, dass der Einbau und die Rotation des Mischwerkzeuges für eine Minimierung der Prozesszeiten entscheiden und eine Optimierung hinsichtlich der Werkzeug- und Behältergeschwindigkeit notwendig ist.



**Abbildung 4.27:** Erreichbare Mischungshomogenität ohne Werkzeugeinbau mit zentraler Totzone



**Abbildung 4.28:** Erreichbare Mischungshomogenität mit Werkzeugeinbau, aber ohne Rotation des Werkzeuges



**Abbildung 4.29:** Stationärer Zustand der erreichbaren Mischungshomogenität bei eingebauten Mischwerkzeug mit Rotation von 1000 rpm

## Fazit

Mit Hilfe von experimentellen Ergebnissen, die aus TGA-Analysen von Weber<sup>85</sup> stammen, konnte am Beispiel des Eirich RV02-Mischers das Simulationsmodell hinsichtlich der Mischungshomogenität validiert werden. Das Modell ist dabei sowohl bei Betrachtung des Variationskoeffizienten als auch des Segregationsindexes in der Lage, Vorhersagen über den Zustand der Durchmischung zu liefern. Die beiden Ansätze unterscheiden sich dabei qualitativ wenig voneinander, so dass aus Gründen der Darstellbarkeit bei geringen Partikelanzahlen der Segregationsindex zu bevorzugen ist. Das Simulationsmodell konnte den experimentellen Befund einer sich schnell im Prozess einstellenden Mischguthomogenität bestätigen und ist darüber hinaus in der Lage hierfür physikalische Begründungen zu liefern. So zeigte sich, dass neben der Behälterrotation auch der Einbau und die Rotation des Mischwerkzeugs wesentlichen Einfluss auf die benötigte Mischzeit ausübt. Die Behältergeschwindigkeit beeinflusst dabei in erster Linie die Großraumströmung, während die Rotation des Mischwerkzeugs Totzonen im Zentrum des Behälters effektiv verhindert. Eine Behälterrotation von 64 rpm gegenüber 32 rpm ist hinsichtlich der benötigten Mischzeit geringfügig vorteilhafter, was aber durch den deutlich höheren Leistungsbedarf nicht aufgewogen wird. Für die Rotationsgeschwindigkeit des Mischwerkzeugs konnte bereits eine deutliche Verbesserung allein durch den Einbau des Werkzeuges auf Grund der verursachten Scherwirkung festgestellt werden. Diese lässt sich bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 1000 rpm nochmals erhöhen, was aber darüber hinaus bei einer Werkzeuggeschwindigkeit von 3000 rpm nicht zu einer signifikanten Steigerung der erwartbaren Homogenisierungsleistung führt. Diese Befunde zeigen, dass eine zuverlässige und materialabhängige

Vorhersage der Mischgüte durch die vorgestellte Prozessmodellierung hinsichtlich aller denkbaren Einflussparameter gelingen kann.

## 4.2 Simulative Ergebnisse für Eirich EL1.0\*

Im folgenden Abschnitt werden die simulativen Ergebnisse am Eirich EL1.0-Mischer erörtert. Zunächst findet im Rahmen einer Validierung ein Vergleich der simulierten Partikelströmung für reines NMC-622 mit Ergebnissen der PEPT-Messungen statt. Hierfür wird der Einfluss der Luftströmung auf die Partikelbewegung untersucht. Anschließend wird die Übereinstimmung zwischen dem Modell und realen Experimenten mit NMC-Carbon Black-Gemischen hinsichtlich der Werkzeugleistung diskutiert. Es schließt sich eine simulative Betrachtung für den Einfluss der verschiedenen Maschinenparameter wie Behältergeschwindigkeit und Neigung an, wodurch eine Abschätzung des zu erwartenden Mischergebnisses gegeben werden kann.

### 4.2.1 CFD-Ergebnisse zur Beschreibung der Luftbewegung

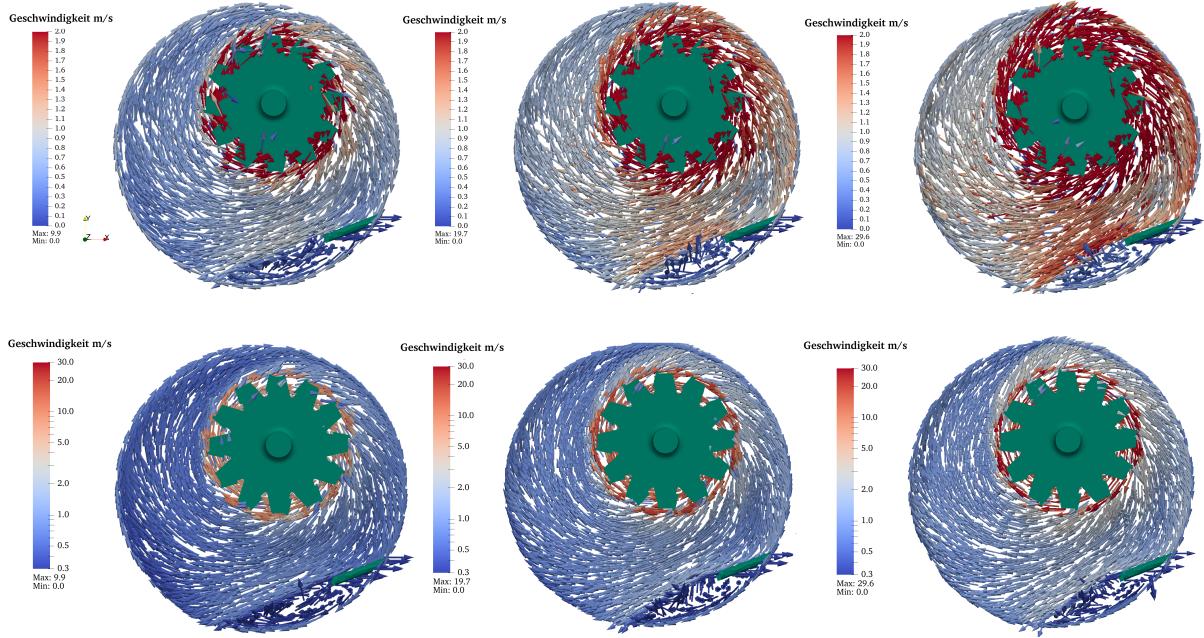
Die Simulationsergebnisse der Luftströmung innerhalb des EL1.0-Mischer zeigen auf, dass mit steigender Werkzeuggeschwindigkeit der Einfluss des Mischwerkzeuges auf die Strömung deutlich zunimmt. Während bei einer Geschwindigkeit von 10 m/s die Bereiche hoher Luftgeschwindigkeit von 2 m/s lokal in geringer Distanz zum Mischwerkzeug begrenzt sind, steigen diese für 20 m/s und insbesondere auch 30 m/s deutlich an. Bei 10 m/s ist die Strömung der Luft von der Rotationsgeschwindigkeit des Behälters dominiert, was durch eine blaue Färbung der Geschwindigkeitsvektoren erkennbar wird. Bei 30 m/s werden größere Bereiche des Mischbehälters mit Geschwindigkeiten von 1 m/s - 1,5 m/s, in unmittelbarer Umgebung zum Mischwerkzeug auch mit Geschwindigkeiten oberhalb von 2 m/s bewegt. Insbesondere an verengten Stellen zwischen Werkzeug und Wand bzw. zwischen Werkzeug und Wandabstreifer entstehen bei hohen Werkzeuggeschwindigkeiten über 10 m/s Zonen in denen das Pulvermaterial so einer zusätzlichen Beschleunigung ausgesetzt wird. Durch die gleichgerichtete Überlagerung der Behälter- und Werkzeugdrehrichtung, ergibt sich insgesamt eine geordnete Strömungsausrichtung, was durch die Orientierung der Strömungsvektoren veranschaulicht ist.

### 4.2.2 Vergleich der Partikelströmung zwischen PEPT und DEM

Die PEPT-Messungen welche durch eine zeitliche Mittlung des Aufenthaltsortes die Bereiche hoher Partikelkonzentration darstellen lassen sich mit den durch die DEM-Simulation

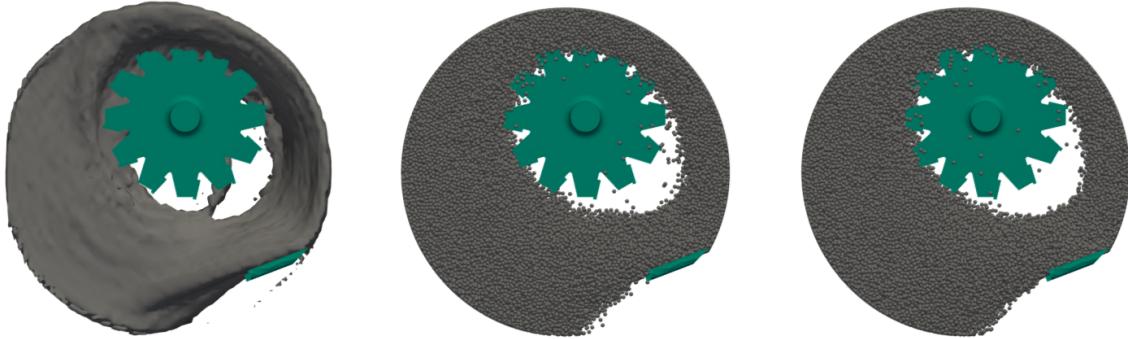
---

\*Teile dieses Kapitels wurde in modifizierter Form veröffentlicht in: Lischka et al. [2025]<sup>181</sup>.

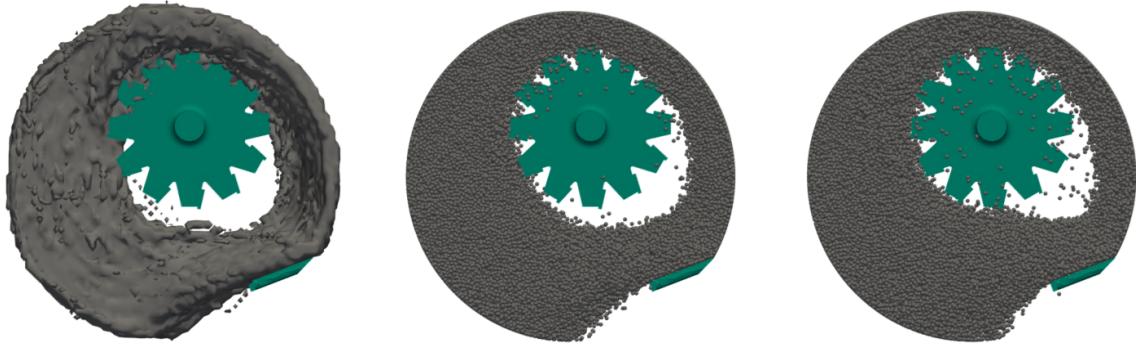


**Abbildung 4.30:** Simulation der Luftströmung mittels CFD im EL1.0 Mischer bei Werkzeuggeschwindigkeiten 10 m/s, 20 m/s und 30 m/s (von links nach rechts). Die Darstellung in der oberen Reihe folgt einer linearen Skalierung mit einem Maximum bei 2 m/s. In der unteren Reihe sind die Vektoren logarithmisch mit einem Maximum von 30 m/s.

berechneten Partikelverteilungen im Mischbehälter vergleichen. Dies ist in den Abbildungen 4.31 bis 4.33 für die zwei verschiedenen Simulationsansätze (reine DEM und gekoppelter CFD-DEM) gezeigt. Da im stationären Strömungszustand in der Simulation zwischen einzelnen Zeitschritten keine signifikante Abweichung festgestellt werden konnte, wurde auf eine zeitliche Mittlung der Partikelaufenthaltsorte verzichtet. Die Darstellung folgt daher für einen beliebig gewählten Zeitpunkt im eingefahrenen Systemzustand.



**Abbildung 4.31:** Vergleich der Partikelströmung innerhalb des Eirich EL1.0-Mischer zwischen PEPT (links), DEM mit gekoppelter CFD (mittig) und reiner DEM (rechts) bei einer Werkzeuggeschwindigkeit von 10 m/s



**Abbildung 4.32:** Vergleich der Partikelströmung innerhalb des Eirich EL1.0-Mischer zwischen PEPT (links), DEM mit gekoppelter CFD (mittig) und reiner DEM (rechts) bei einer Werkzeuggeschwindigkeit von 20 m/s

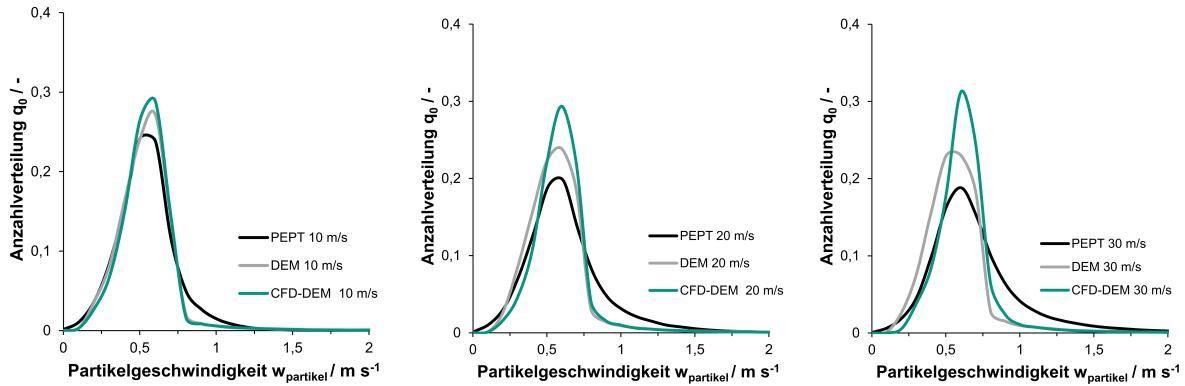


**Abbildung 4.33:** Vergleich der Partikelströmung innerhalb des Eirich EL1.0-Mischer zwischen PEPT (links), DEM mit gekoppelter CFD (mittig) und reiner DEM (rechts) bei einer Werkzeuggeschwindigkeit von 30 m/s

Für alle drei untersuchte Geschwindigkeiten zeigte sich eine sehr gute Übereinstimmung im gemessenen wie simulierten Strömungszustand des Behälters. So konnte auch der durch die Simulationen vorhergesagte Effekt der Material-Zentrifugation durch das Mischwerkzeug experimentell bestätigt werden, was sich in der Erzeugung eines verarmten Bereiches um das Mischwerkzeug mit deutlich verringriger Materialansammlung äußert. Insbesondere der bei höheren Werkzeuggeschwindigkeiten von 20 m/s und 30 m/s zunehmende Einfluss der Luftzirkulation im Mischbehälter verursacht dabei eine zusätzliche Entfernung von Pulver aus der Beanspruchungszone, was sich auch in verringerten Kollisionsraten mit dem Mischwerkzeug manifestiert. Charakteristisch für die maximale Werkzeuggeschwindigkeit von 30 m/s ist die nochmalige Vergrößerung des Leerraums um das Mischwerkzeug, was durch die CFD-Simulationsergebnisse der Luftströmung mit der erhöhten Zirkulationsgeschwindigkeit zwischen Werkzeug und Wandabstreifer erklärt werden kann.

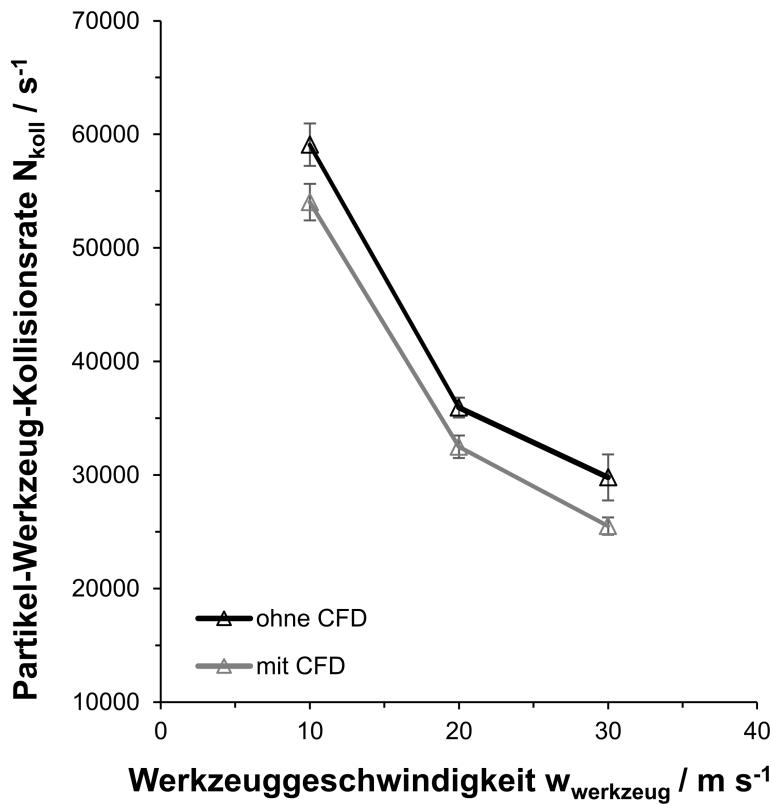
Zusätzlich zum optischen Vergleich der Partikelströmung im Mischbehälter erfolgte ein quantitativer Vergleich zwischen den mit dem PEPT-Verfahren gemessenen und den simulierten Partikelgeschwindigkeiten. Hierzu findet sich in Abbildung 4.34 die Anzahlverteilung der gemessenen und simulierten Partikelgeschwindigkeiten für drei verschiedene

Werkzeuggeschwindigkeiten.



**Abbildung 4.34:** Anzahlverteilungen für die durch die PEPT-Messungen und durch reine und gekoppelte DEM-Simulationen bestimmten Partikelgeschwindigkeiten für Werkzeuggeschwindigkeiten von 10 m/s, 20 m/s und 30 m/s

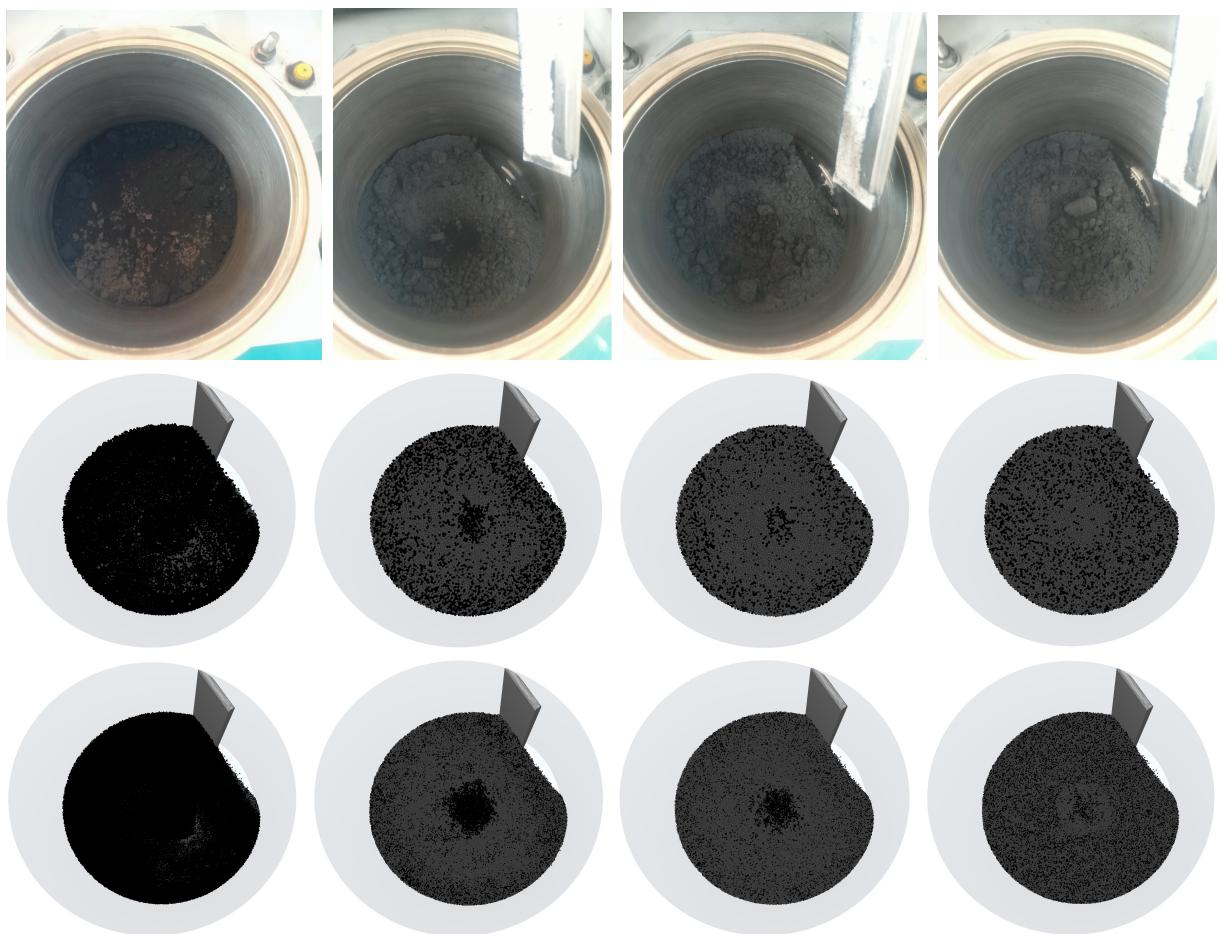
Obwohl eine leichte Verschiebung der Median-Partikelgeschwindigkeiten mit steigender Werkzeuggeschwindigkeit ermittelt werden konnte, ist der Einfluss dieser insgesamt deutlich begrenzt, was mit der Dämpfung der Partikelstöße unmittelbar nach Werkzeugkontakt begründet werden kann. Der Großteil der Partikel bewegt sich mit Geschwindigkeiten deutlich unterhalb der jeweiligen Werkzeuggeschwindigkeiten, was durch die simulativen Ergebnisse bestätigt wird und belegt, dass die Partikelbewegung im wesentlichen durch die Behälterrotation und Luftzirkulation beherrscht wird. Gleichwohl finden energetische Partikel-Werkzeugkollisionen statt, die durch die DEM-Simulation dargestellt und aufgelöst werden können. Exemplarisch sind in Abbildung 4.35 die Kollisionsraten zwischen Mischwerkzeug und Partikel für verschiedene Mischwerkzeuggeschwindigkeiten  $w_{\text{werkzeug}}$  dargestellt. Es zeigt sich, dass mit steigender Mischwerkzeuggeschwindigkeit eine abnehmende Anzahl an Partikelkollisionen mit dem Mischwerkzeug stattfindet. Durch die hohen Rotationsgeschwindigkeit werden die Partikel vom Mischwerkzeug weg beschleunigt und aus der Zone intensiver Beanspruchung, welche sich als schmaler Ring um das Mischwerkzeug definieren lässt, geschleudert. Dieser Beschleunigung ist nur eine vergleichbar langsame, durch die rotierende Behälterwand hervorgerufene, Bewegung der Partikel zurück in die Beanspruchungszone entgegengesetzt, was insgesamt in einer Reduktion der Partikelkontakte mit dem Mischwerkzeug für höhere Werkzeuggeschwindigkeiten resultiert. Beim Vergleich der Simulationsmethoden (vgl. Abb. 4.35) verringern sich die ermittelten Kollisionsrate bei Berücksichtigung der Luftströmung mit Hilfe der CFD geringfügig, zeigt aber den selben Trend abfallender Kollisionsereignisse. Die etwas realistischeren Ergebnisse bei einer Berechnung der Luftströmung stehen dem steigenden simulativen Aufwand der gekoppelten CFD-DEM-Methode gegenüber, weshalb alle folgenden Ergebnisse auf der vereinfachten, reinen DEM beruhen.



**Abbildung 4.35:** Vergleich der Kollisionsraten zwischen Partikeln und Mischwerkzeug für Simulation ohne Luftströmung (reine DEM, ohne CFD) und mit simulierter Luftströmung (CFD)

#### 4.2.3 Simulation der Vormischung ohne Mischwerkzeug

Nach Einwaage der Mischungsbestandteile erfolgte ein erster Homogenisierungsschritt, bei dem der Behälter ohne eingesetztes Mischwerkzeug bei einer Umdrehungszahl von 85 rpm und einer Behälterneigung von  $30^\circ$  genutzt wurde. Dieser Schritt hatte den Zweck einer groben Vorvermischung der Materialien. Nach 15 s, 30 s, 45 s und 60 s Mischzeit wurde eine optische Beurteilung der Homogenität von Aktivmaterial und Leitadditiv vorgenommen. Entsprechende Fotoaufnahmen sind in Abbildung 4.36 dargestellt. Die schwarzen Bestandteile zeigen die Verteilung des Leitrußes, während das gräuliche Pulver das Aktivmaterial NMC-622 repräsentiert. Das selbe Experiment wurde mit Hilfe des Simulationsmodells nachgestellt. Dabei wurden zwei verschiedene Partikeldurchmesser von 2 mm und 1 mm verwendet, um eine Erhöhung des Detailgrades zu untersuchen. Es zeigte sich sowohl in den Experimenten als auch in den Simulationen, dass eine schnelle Verteilung des Carbon Blacks erreicht wird. Durch die Behälterrotation bildet sich im Zentrum des Mischgutes ein Bereich hoher Carbon Black-Konzentration, der durch das fehlende Mischwerkzeug zunächst nicht ausreichend homogenisiert wird. Dieser Bereich ist auch in den experimentellen Versuchen erkennbar, was auf eine gute Übereinstimmung mit dem



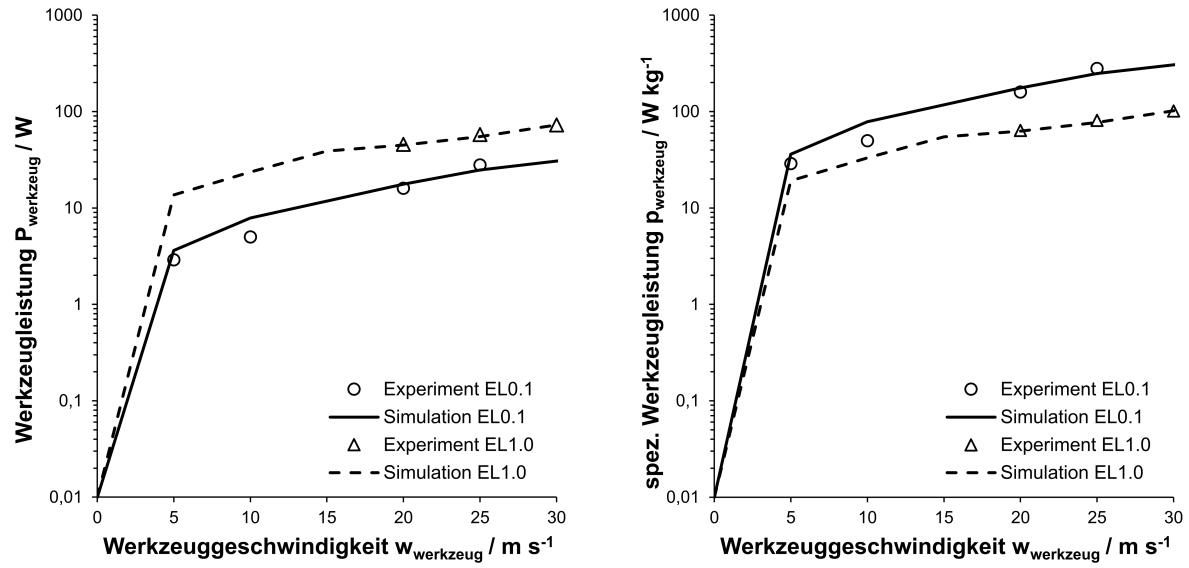
**Abbildung 4.36:** Vergleich zwischen Experiment und Simulation (2 mm Partikeldurchmesser mittig und 1 mm unten) des zeitlichen Verlaufs des optischen Homogenisierungsgrades durch die Vormischung im EL1.0 zu unterschiedlichen Zeitpunkten (von links nach rechts 0 s, 15 s, 45 s und 60 s)

Simulationsmodell hindeutet. Mit zunehmender Mischzeit wird der Bereich hoher Carbon Black-Konzentration verkleinert, bis er nach 60 Sekunden Mischzeit fast komplett verschwunden ist. Dieser optische Homogenisierungsgrad wurde in den Experimenten als ausreichend erachtet. Das Simulationsmodell offenbart, dass der Homogenisierungsgrad durch Einsatz des Mischwerkzeuges noch verbessert werden kann.

#### 4.2.4 Bestimmung des Leistungseintrags vom Mischwerkzeug

Während des Mischprozesses wird in Mischern des Typs Eirich sowohl durch Rotation des Mischwerkzeuges, als auch durch Rotation des Behälters Energie in das Mischgut einge-tragen. Während die maximale Umfangsgeschwindigkeit des Behälters bei weniger als 1,5 m/s liegt, beträgt die des Mischwerkzeuges bis zu 30 m/s, was für eine deutliche größere Beanspruchung der Partikel sorgt. Der für die Leitruszzerkleinerung notwendige Energie-eintrag findet daher in erster Linie durch Partikelkollisionen mit dem Mischwerkzeug statt, kann darüber hinaus aber auch durch Partikel-Partikel-Mahlung verursacht durch die rotierende Bewegung des Partikelbetts hervorgerufen werden. Da der Absolutwert der eingetragenen Energie durch das Mischwerkzeug deutlich oberhalb der des Mischbehälters liegt, kann davon ausgegangen werden, dass auch der Beitrag zur Zerkleinerungsleistung entsprechen höher ausfällt. Zur Validierung des Simulationsmodells wurde zunächst ei-ne Betrachtung der experimentell bestimmten und berechneten Werkzeugleistungen für die beiden Mischertypen EL0.1 und EL1.0 durchgeführt. Abbildung 4.37 zeigt die experi-mentell bestimmten Werkzeugleistungen für unterschiedliche Werkzeuggeschwindigkeiten. Diese wurden zu Beginn des jeweiligen Versuches unter Abzug der jeweiligen Leerlaufleis-tung bestimmt. Dass die Werkzeugleistung über der Mischzeit keine konstanten Werte annimmt, wird im folgenden Unterkapitel näher beschrieben. Die Daten zeigen eine erwartbare Zunahme der benötigten Leistung bei höheren Drehzahlen für beide Mischertypen, wobei das Mischwerkzeug des EL1.0 durch die größere Oberfläche und größere verarbei-tete Mischgutmenge größere Absolutwerte der eingetragenen Leistung aufweist. In guter Übereinstimmung dazu finden sich die berechneten Werkzeugleistungen des Simulations-modells, wobei die experimentellen Versuche des EL1.0 für niedrige Geschwindigkeiten ergänzt worden sind und eine logisch nachvollziehbare horizontale Verschiebung zu den bestimmten Werten des EL0.1-Mischer aufweisen.

Bei einer Auftragung der massenspezifischen Werkzeugleistung (Abbildung 4.37 rechts) wird erkennbar, dass der EL0.1-Mischer auf Grund des höheren Füllstand-zu-Durchmesser-Verhältnis spezifisch mehr Energieeintrag als der El1.0-Mischer aufweist. Da die Versuche im EL0.1 mit 100 g und im EL1.0 mit 714 g durchgeführt worden sind, ergibt sich somit eine Invertierung der Kurvenlage gegenüber der Darstellung der absoluten Werkzeugleis-tungen.

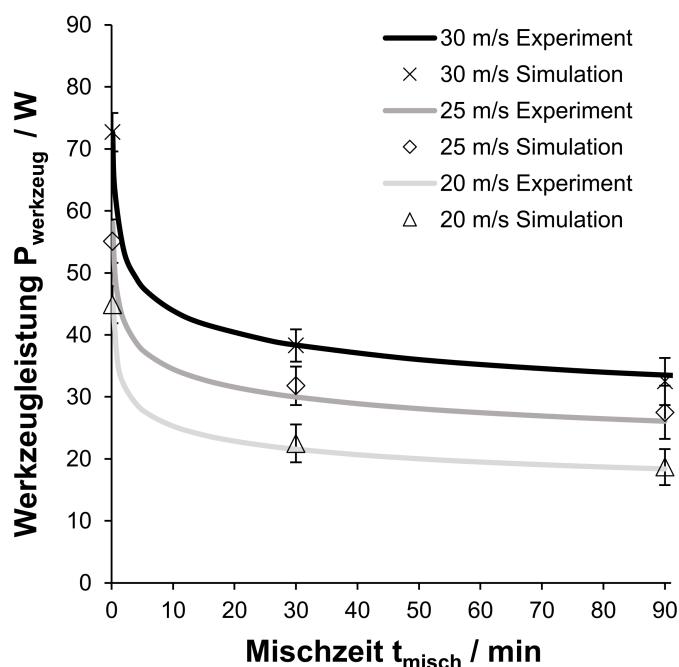


**Abbildung 4.37:** Simulierte und experimentell bestimmte absolute und spezifische Werkzeugleistungen über der Mischzeit für verschiedene Werkzeuggeschwindigkeiten im Eirich EL0.1 und EL1.0 Mischer

#### 4.2.5 Änderung des Leistungseintrags bei fortschreitender Zerkleinerung

Die Aufnahme des Energieeintrages im EL1.0-Mischer erlaubt die Untersuchung des zeitlichen Verlaufs während des Mischvorganges. Über die erste zeitliche Ableitung kann daher auch die Werkzeugleistung  $P_{werkzeug}$  berechnet werden, was hier für drei Werkzeuggeschwindigkeiten von 30 m/s, 25 m/s und 20 m/s getan wurde. Wie Abbildung 4.38 zeigt, ist diese über der Mischzeit nicht konstant, sondern fällt am Anfang stark und zunehmend flacher ab, was darauf hindeutet, dass sich während Mischprozesses wesentliche Änderungen in den Mischguteigenschaften vollziehen, die wiederum Einfluss auf die gemessene Werkzeuleistung haben. Diese Verringerung der Werkzeuleistung über der Mischzeit zeigt sich für alle drei untersuchten Werkzeuggeschwindigkeiten, so dass von einer gemeinsamen Ursache ausgegangen werden kann. Diese Änderung wird im wesentlichen auf zwei Effekte zurückgeführt. Erstens führt die Zerkleinerung der Leitrußstrukturen zu Änderung der Fließeigenschaften im Mischgut, wie im Kapitel *Ergebnisse der Ringscherzelmessungen* über die Messung der inneren Reibung für unterschiedliche Mischzeitpunkte gezeigt wurde. Damit erfährt das Mischwerkzeug durch eine geringere innere Reibung des Pulvergutes weniger Widerstand, was zu einer Abnahme der gemessenen Leistung führt. Zweitens geht die Leitrußzerkleinerung mit einer deutlichen Erhöhung der Schüttdichte im Mischgut einher, was auf die Zerstörung poröser Carbon Black-Agglomerate und der Füllung des freien Porenraums zwischen dem Aktivmaterial zurückgeführt werden kann. Diese Erhöhung der Schüttdichte verändert auch den Füllstand im Mischer, was wiederum die Bedeckung des Mischwerkzeuges und somit auch die gemessene Werkzeuleistung ver-

ringert. Beide Faktoren sollten auch im Simulationsmodell eine Veränderung in der ermittelten Werkzeugleistung bewirken, was für den EL1.0-Mischer wie folgt überprüft wurde. Da die Simulation der vollen Prozessdauer von 90 Minuten sehr lange Rechenzeiten von mehreren Wochen bedingt hätte, wurden hier neben dem Ausgangszustand zwei spätere Zeitpunkte bei  $t_{\text{misch}} = 30$  Minuten und 90 Minuten gewählt. Für jeden Zeitpunkt wurden über die gemessenen Schüttdensiteten die entsprechenden Füllstände im System abgeschätzt und die Reibungsparameter angepasst. Anschließend wurde dieser Zustand für alle drei Werkzeuggeschwindigkeiten simuliert bis sich ein konstanter Systemzustand ergeben hat. Dieser Zustand wurde für eine Ermittlung der am Mischwerkzeug anliegenden Leistung gewählt und zum Vergleich mit den experimentell bestimmten kontinuierlichen Leistungsverläufen herangezogen (Abbildung 4.38). Es zeigt sich, dass diese Änderung über die dargestellte Methode in guter Genauigkeit im Simulationsmodell abgebildet werden können, was wiederum bestätigt, dass die verringerte innere Reibung des Pulvergutes, sowie die Änderung des Füllstandes durch die Zerkleinerung des Leittrübes, als ursächlich für die abfallenden Werkzeugleistung angesehen werden kann. Ein Simulationsmodell, dass die Leittrübezerkleinerung dynamisch abbildet, kann über eine Änderung des Partikeldurchmessers, was die Verringerung des Füllstandes im Behälter nachbildet, sowie eine Anpassung der Reibungsparameter in Abhängigkeit beispielsweise der Beanspruchungshistorie der Partikel erfolgen.



**Abbildung 4.38:** Simulierte und experimentell bestimmte Änderung der Werkzeugleistung über Mischzeit für drei verschiedene Werkzeuggeschwindigkeiten im Eirich EL1.0

#### 4.2.6 Bestimmung von Kollisionsfrequenz- und energie

Die maximal eingetragene Zerkleinerungsenergie  $ZE$  ist definiert als die Summe aller durch Kollision verursachten Energieverluste  $E_{\text{diss},\text{koll}}$ . Dabei kann zwischen verschiedenen Kollisionspartnern unterschieden werden.

$$ZE = \sum_{n=1}^{N_{\text{koll}}} E_{\text{diss},\text{koll}}(n) \quad (4.14)$$

Grundsätzlich kann die Zerkleinerungsenergie sowohl über die Anzahl der Kollisionen  $N_{\text{koll}}$  als auch die beim Stoß dissipierte Kollisionsenergie  $E_{\text{diss},\text{koll}}$  beeinflusst werden. In vielen Mischertypen erhöht sich die Kollisionsfrequenz proportional mit der eingestellten Drehfrequenz des Aggregates, wie es z.B. für Kugel- oder Rührwerkskugelmühlen beschrieben<sup>182,183</sup> wird. In solchen erfolgt der Energieeintrag über schwere Kugeln die ihre, durch Rotation in einem Mischaggregat aufgebaute potenzielle und kinetische Energie durch Zusammenstoß auf das Zerkleinerungsgut übertragen. Die gesuchte Kollisionsfrequenz  $N_{\text{koll}}$  lässt sich mit Hilfe der DEM-Simulation direkt als Summe vollständiger Kontakte der Partikel mit dem jeweiligen KontaktPartner pro Zeiteinheit angeben. Für die Berechnung der gesuchten Kollisionsenergie  $E_{\text{diss},\text{koll}}$  wird die Stoßtheorie herangezogen. In ihr wird der Kontakt eines Partikels in zwei Abschnitte, auch Stoßperioden genannt, unterteilt. In der ersten ändert sich die translatorische Bewegung beider Kollisionspartner so, dass sie an ihrer Berührungsstelle die gleiche Geschwindigkeit  $v_{\text{stoss}}$  in Richtung ihrer Stoßnormalen aufweisen. Werden die Körper als vollkommen starr und unverformbar angenommen, lässt sich auf die gemeinsame Bewegung der Satz der Impulserhaltung anwenden. Die zweite Stoßperiode ist von einer Änderung der Geschwindigkeiten gekennzeichnet, sofern der Kontakt nicht vollständig *plastisch* vorliegt. In diesem theoretischen Fall würde sämtliche enthaltene kinetische Energie vor dem Stoß in Deformations-, Wärme- oder Schallenergie umgewandelt. Vom *elastischen* Stoß spricht man, wenn zumindest ein Teil der kinetischen Energie erhalten bleibt, das heißt die Partikel nach dem Kontakt eine Änderung Ihrer Geschwindigkeit erfahren. Da kein Stoßvorgang entweder vollständig plastisch oder vollständig elastisch verläuft, meint man bei einem technischen Kollisionsvorgang immer den *teil-elastischen* bzw. *teil-plastischen* oder kurz *realen* Stoß. In ihm wird ein Teil der gesamten kinetischen Energien vor dem Stoß in Zerkleinerungsarbeit und Wärme dissipiert, während der übrige Teil nach Ende der zweiten Stoßperiode wieder in Bewegungsenergie überführt wird. Die gemeinsame Geschwindigkeit  $v_{\text{stoss}}$  am Ende der ersten Stoßperiode lässt sich aus der Impulsbilanz berechnen zu:

$$m_1 \cdot v_{1,\text{vor}} + m_2 \cdot v_{2,\text{vor}} = m_1 \cdot v_{\text{stoss}} + m_2 \cdot v_{\text{stoss}}$$

$$v_{\text{stoss}} = \frac{m_1 \cdot v_{1,\text{vor}} + m_2 \cdot v_{2,\text{vor}}}{m_1 + m_2} \quad (4.15)$$

Entscheidender ist die Frage nach den Geschwindigkeiten am Ende der zweiten Stoßperiode, wenn sich die Körper nach erfolgter Kollision voneinander weg bewegen. Mit Hilfe dieser lässt sich die Erhaltungsgleichung der kinetischen Energie angeben zu:

$$\frac{m_1}{2} \cdot v_{1,\text{vor}}^2 + \frac{m_2}{2} \cdot v_{2,\text{vor}}^2 = \frac{m_1}{2} \cdot v_{1,\text{nach}}^2 + \frac{m_2}{2} \cdot v_{2,\text{nach}}^2 \quad (4.16)$$

Im Gegensatz zu den Geschwindigkeiten  $v_{1,\text{vor}}$  und  $v_{2,\text{vor}}$  sind die nach der Kollision  $v_{1,\text{nach}}$  und  $v_{2,\text{nach}}$  unbekannt und können nur über Fallexperimente bestimmt werden. Dazu werden Partikel mit einer definierten Geschwindigkeit auf den Kollisionspartner gegeben und somit die Rückprallgeschwindigkeit ermittelt. Man definiert die Stoßzahl oder auch Restitutionskoeffizienten  $k$  (engl. coefficient of restitution - CoR) aus dem Verhältnis der Relativgeschwindigkeiten vor und nach dem Stoß zu:

$$k = \frac{v_{2,\text{nach}} - v_{1,\text{nach}}}{v_{1,\text{vor}} - v_{2,\text{vor}}} \quad (4.17)$$

In der Stoßzahl, die Werte zwischen null und eins annehmen kann, ist die wichtigen Information über den Energieverlust während einer Kollision enthalten. Sie ist für jedes Materialsystem und auch Relativgeschwindigkeiten unterschiedlich. In der Regel sinkt die Stoßzahl mit höherer Kollisionsgeschwindigkeit, da der plastische Kollisionsanteil z.B. durch Partikelbruch steigt. Die experimentelle Bestimmung der Restitutionskoeffizienten für das vorliegende Stoffsystem von NMC-622 und Leitruß ist allerdings aus folgenden Gründen nicht möglich. Erstens sind die Aktivmaterialpartikel durch ihre geringe Größe zum einen durch Luftwiderstand im Fall beeinflusst, zum anderen können sie durch Gravitation allein keine hohen Auftreffgeschwindigkeiten erreichen. Ein Versuchsaufbau müsste daher im Vakuum und mit einer Beschleunigungsvorrichtung zum Erreichen hoher Relativgeschwindigkeiten von 20 bis 30 m/s erfolgen. Weiterhin stellt die Simulation eine Modellierung von Aktivmaterial-Leitruß-Gemischen dar und nicht die der Reinstoffe, was die Ermittlung eines gemeinsamen Restitutionskoeffizient zusätzliche erschwert. Für die durchgeführten Simulationsarbeiten wurde mit einem konstanten Restitutionskoeffizienten von 0,5 sowohl bei Partikel-Partikel-, als auch bei Partikel-Wand-Stößen gearbeitet. Mit Hilfe der kinetischen Energiebilanz (Gl. 4.16) und der Gleichung für die Stoßzahl (Gl. 4.17) lässt sich der Energieverlust beim Stoß  $E_{\text{diss,koll}}$  allgemein berechnen mit:

$$E_{\text{diss,koll}} = \frac{1}{2} \cdot \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \cdot v_{\text{rel,n}}^2 \cdot (1 - k^2) \quad (4.18)$$

Bei der Betrachtung der vorliegenden Kollisionsvorgänge im Intensivmischer können weiterhin zwei Spezialfälle, die der Partikel-Wand und Partikel-Partikel-Stöße berücksichtigt werden. Für den ersten Fall gilt durch den Umstand  $m_1 + m_2 \approx m_1$ , also dass die Massen des Werkzeuges und der Behälterwände  $m_1$  wesentlich größer als die eines einzelnen Partikels  $m_2$  sind und mit  $k = 0,5$ :

$$E_{\text{diss,koll,p-w}} = m_p \cdot v_{\text{rel,n}}^2 \cdot 0,375 \quad (4.19)$$

Für den zweiten Fall, gleicher Massen  $m_1 = m_2$  bei Partikel-Partikel-Kollisionen ergibt sich analog:

$$E_{\text{diss,koll,p-p}} = m_p \cdot v_{\text{rel,n}}^2 \cdot 0,1875 \quad (4.20)$$

Schon hier wird deutlich, dass bei Partikel-Wand-Kollisionen doppelt soviel Energie im Stoß dissipiert wird und damit für Zerkleinerungsarbeit zur Verfügung steht. Darüber hinaus steigt diese quadratisch mit der Relativgeschwindigkeit, so dass vor allem auch durch die hohen Umfangsgeschwindigkeiten des Mischwerkzeuges mit einem erheblichen Anstieg der Zerkleinerungsarbeit bei Partikel-Werkzeug-Kollisionen zu rechnen ist. Neben der Stoßenergie, die beim beschriebenen *geraden, zentralen* Stoß allein über den normalen Anteil der Relativgeschwindigkeit berechnet wird, tritt bei realen Kollisionen ein zusätzlicher Verlust auf, der sich aus dem tangentialem Anteil der Relativgeschwindigkeiten, also einer Geschwindigkeitskomponente die senkrecht zur Stoßnormalen wirkt, ableitet. Dieser Anteil beschreibt den Reibungsverlust der durch Gleiten oder Rollen der Partikel entlang der Oberfläche des Kollisionspartners entsteht. Dies wird als *schiefer* Stoß bezeichnet. Eine explizite Berechnung der Reibungsverluste kann über mehrere Ansätze z.B. über die Ermittlung der Kontaktzeit und wirkenden Tangentialkräfte erfolgen. Da beide Parameter grundsätzlich bei jedem Kollisionsereignis verschieden sind, ist eine Auswertung dieser aufwändiger, als eine Abschätzung über eine integrale Energiebilanz die in dieser Arbeit genutzt wird. Die über das Mischwerkzeug eingetragene Leistung  $P_{\text{werkzeug}}$  entspricht der Summe der erzeugten kinetischen Leistung durch Partikelbewegung  $P_{\text{kin}}$ , der Stoßverlustleistung  $P_{\text{diss,tot}}$  und Reibungsverlustleistung  $P_{\text{reibung}}$ . Damit lässt sich die Reibungsverlustleistung insgesamt ermitteln aus:

$$P_{\text{reibung}} = P_{\text{werkzeug}} - P_{\text{diss,tot}} - P_{\text{kin}} \quad (4.21)$$

Die vorstehenden Gleichungen werden genutzt, um die für die Zerkleinerung des Leitadditivs relevante Stoßenergie in Abhängigkeit der verschiedenen Prozessparameter wie Werkzeuggeschwindigkeit, Füllstand, Behälterneigung und weitere zu berechnen. Sie erlauben damit eine explizite Abschätzung der für die Partikelzerkleinerung relevanten Stoßenergie, der verursachten Reibungsverluste, sowie eine Berechnung der Zerkleinerungseffizienz

über die Formel:

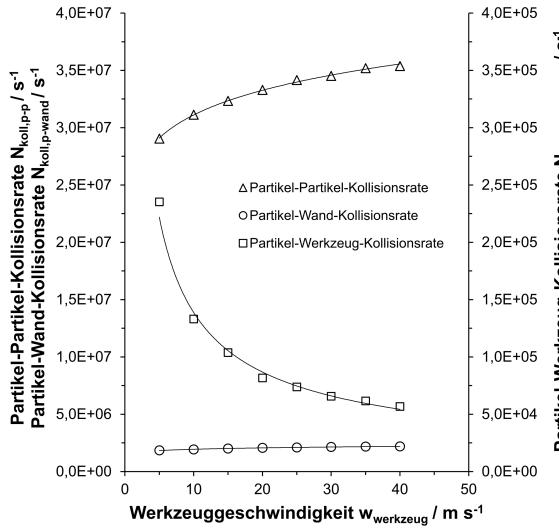
$$\eta_{\text{Zerkleinerung}} = \frac{P_{\text{diss,tot}}}{P_{\text{werkzeug}}} \quad (4.22)$$

Abschließend sei angemerkt, dass auch Reibung Zerkleinerungsarbeit bewirken kann. In der Literatur wird vielfältig angenommen, dass in erster Linie der Verlust entlang der Stoßnormalen zum Partikelbruch führt, da hier eine Konzentration der Energie in Materialrichtung vorliegen. Experimentelle Arbeiten von Samimi<sup>184</sup> und simulative Untersuchungen von Moreno<sup>185</sup> legen nahe, dass auch die tangentiale Stoßkomponente eine zusätzliche Begünstigung der Partikelzerkleinerung bewirken kann. Der Anteil dieser kann im vorliegenden Fall für Carbon Black jedoch nicht explizit angeben werden, da Informationen experimenteller Art für diese Arbeit nicht vorlagen. Daher wird angenommen, dass die Energiedissipation durch den normalen Anteil der Stoßenergie für die Leitrußzerkleinerung maßgeblich ist.

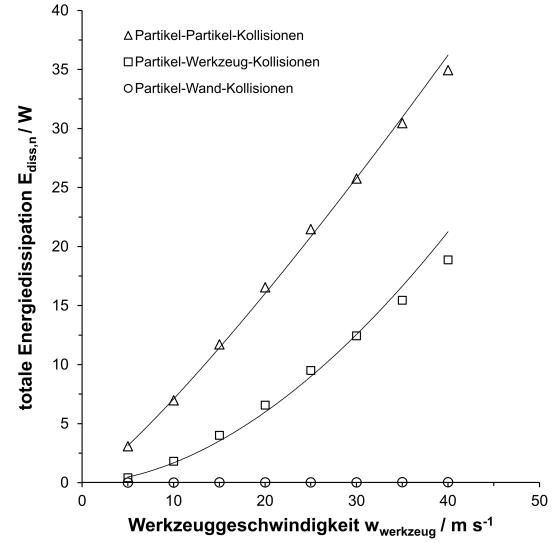
#### 4.2.7 Einfluss der Werkzeuggeschwindigkeit

Für alle experimentellen Versuche wurde der Eirich EL1.0-Mischer in der Konfiguration ohne Behälterneigung, im Gleichstrom-Betrieb und mit einer Behältergeschwindigkeit von 85 rpm gefahren. Diese Konfiguration wird im folgenden als Referenz (Standard) bezeichnet. Variiert wurde in den Versuchen die Werkzeuggeschwindigkeit  $w_{\text{werkzeug}}$ , weshalb im folgenden zunächst der Einfluss dieser auf die Kollisionsraten und Energiedissipation diskutiert wird. Abbildung 4.39 zeigt die simulierten Kollisionsraten für Partikel-Werkzeug, Partikel-Partikel und Partikel-Wand-Kollisionen. Erkennbar ist, dass die Kollisionen zwischen den Partikeln mit zunehmender Werkzeuggeschwindigkeit ansteigen, während die Kollisionshäufigkeit mit dem Mischwerkzeug deutlich abfällt. Erklärbar ist diese Zunahme mit der höheren kinetische Energie der Partikel nach erfolgter Werkzeugkollision. Diese wird anschließend in mehrfachen Kollisionen mit anderen Partikeln dissipiert.

Abbildung 4.40 zeigt, dass die in Partikel-Partikel-Kollisionen eingetragene Kollisionsenergie mit steigender Werkzeuggeschwindigkeit anwächst. Trotz sinkender Kollisionsraten für Partikel-Werkzeug-Kontakte steigt die Energiedissipation für diese ebenfalls mit steigender Werkzeuggeschwindigkeit, was auf die höheren Relativgeschwindigkeiten bei erfolgreichem Kontakt zurückgeführt werden kann. Da die in Partikel-Partikel-Stößen dissipierte Energie für alle Werkzeuggeschwindigkeiten oberhalb der Stoßenergie zwischen Partikel und Werkzeug liegt, kann daraus geschlossen werden, dass die Zerkleinerungsenergie durch zwei wesentliche Mechanismen in das Pulvergut eingebracht wird. Erstens erfolgt eine Anregung durch direkten Werkzeugkontakt, so dass im Stoß mit dieser Zerkleinerungsarbeit erbracht wird. Zweitens werden die Partikel durch die Werkzeugbeschleunigung mit hoher kinetischer Energie in das umgebende Pulvergut transportiert, wodurch weitere Stoßereignisse möglich sind.

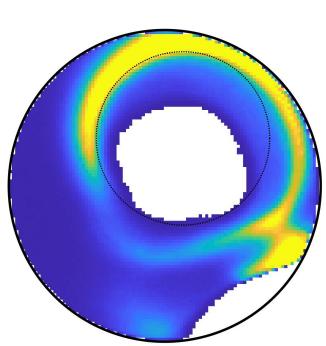


**Abbildung 4.39:** Verlauf der simulierten Kollisionsraten zwischen Partikel und Mischwerkzeug  $N_{koll,p-werkzeug}$ , Partikel und Partikel  $N_{koll,p-p}$  sowie Partikel und Behälterwand  $N_{koll,p-wand}$  über Werkzeuggeschwindigkeit im EL1.0-Mischer

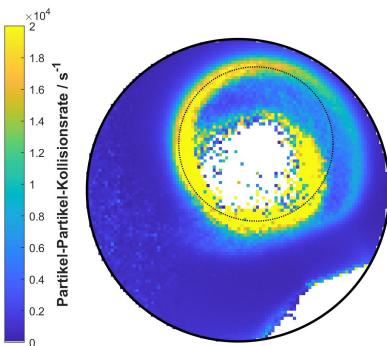


**Abbildung 4.40:** Energiedissipation durch Partikel-Werkzeug, Partikel-Partikel und Partikel-Wand-Kollisionen

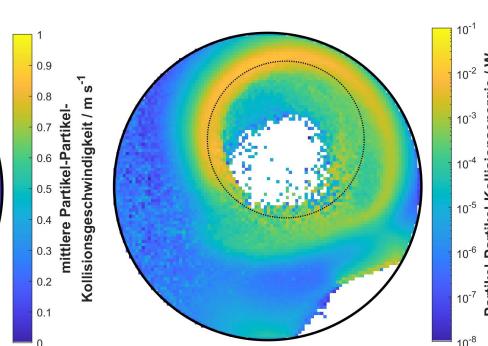
nisse zwischen den Partikeln zusätzliche Zerkleinerungsarbeit geleistet wird. Abbildung 4.41 zeigt die räumliche Verteilung der Partikel-Partikel-Kollisionsraten bei einer Werkzeuggeschwindigkeit von  $w_{werkzeug} = 40$  m/s.



**Abbildung 4.41:** Partikel-Partikel-Kollisionsrate in EL1.0-Mischer für  $w_{werkzeug} = 40$  m/s



**Abbildung 4.42:** Partikel-Kollisionsgeschwindigkeit in EL1.0-Mischer für  $w_{werkzeug} = 40$  m/s



**Abbildung 4.43:** Partikel-Partikel-Kollisionsenergie in EL1.0-Mischer für  $w_{werkzeug} = 40$  m/s

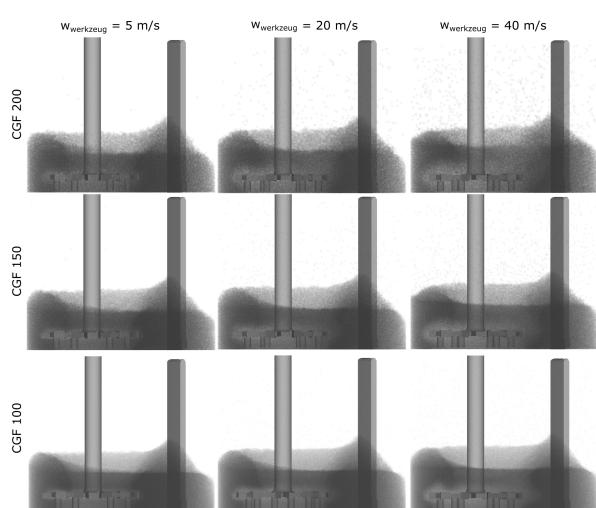
Erkennbar ist die ungleichmäßige Verteilung der Kollisionsraten in unmittelbarer Nähe zum Mischwerkzeug. So treten deutlich mehr Partikel-Partikel-Kollisionen im verengten Bereich zwischen Mischwerkzeug und Behälterwand auf, da hier eine höhere Partikel-Konzentration vorliegt. Dem gegenüber haben Partikel unterhalb des Mischwerkzeuges deutlich mehr Platz der Werkzeubewegung auszuweichen, wodurch weniger Partikel-Par-

tikel-Kollisionen stattfinden. Die räumliche Verteilung der mittleren Partikel-Partikel-Kollisionsgeschwindigkeit (Abbildung 4.42) zeigt einen noch engeren Bereich in unmittelbarer Nähe zum Mischwerkzeug, in dem relativ hohe mittlere Kollisionsgeschwindigkeiten erreicht werden. Entsprechend ergibt sich in Summe die in Abbildung 4.43 gezeigte räumliche Verteilung der Partikel-Partikel-Kollisionsenergie als sichelförmiger Bereich oberhalb des Mischwerkzeuges, in dem die wesentlich Zerkleinerungsarbeit in das Mischgut einge tragen wird.

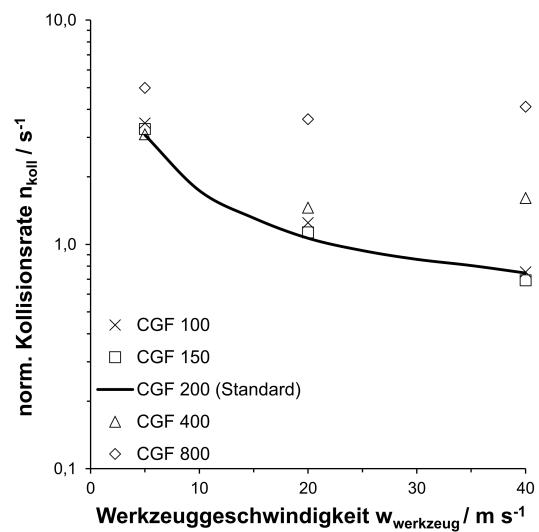
#### 4.2.8 Einfluss des Coarse-Graining-Faktors

Die Partikelgrößen des untersuchten Stoffsystems machen eine Anpassung der Durchmes ser im Simulationsmodell notwendig. Der zuvor beschriebene Ansatz der Coarse-Grain Modellierung sorgt dafür, dass der reale Prozess mit Hilfe vergrößerter Partikel realistisch abgebildet werden kann. Neben der sorgfältigen Kalibrierung der Interaktionsparameter erfordert der Coarse-Graining-Ansatz eine Untersuchung des Einflusses unterschiedlicher Partikelgrößen auf das resultierende Strömungsverhalten und die für die Auswertung des Mischprozesses relevanten Interaktionsparameter. Hierfür wird zunächst die aus gebildete Strömung im stationären Zustand und die Kollisionsraten der Partikel mit dem Mischwerkzeug betrachtet. Abbildung 4.44 zeigt für einen Vergrößerungsfaktor der Partikel von 200, 150 und 100 die sich einstellenden Behälterströmung bei drei verschiedenen Werkzeuggeschwindigkeiten  $w_{\text{werkzeug}}$  von 5 m/s, 20 m/s und 40 m/s. Es zeigt sich, dass sich für alle Geschwindigkeiten und Coarse-Graining-Faktoren (CGF) eine nahezu identische Strömung ausbildet. Die charakteristische Umströmung des Wandabstreiflers, sowie die durch die Rotation des Mischwerkzeuges erzeugte Trombenbildung werden in allen Fällen präzise abgebildet. Ein ähnliches Bild ergibt sich bei der Betrachtung der Kollisionsraten (Abbildung 4.45), wobei diese auf die unterschiedlichen Partikelanzahlen mit  $N_{\text{Koll,norm.}} = \frac{N_{\text{Kollision}}}{n_{\text{Partikel}}}$  im System normiert worden sind. Für alle Coarse-Graining-Faktoren ergibt sich der typische abfallende Verlauf der Partikel-Werkzeug-Kollisionen mit zunehmender Werkzeuggeschwindigkeit. Für Coarse-Graining-Faktoren von 200, 150 und 100 liegen die Werte für die normierte Kollisionshäufigkeit dicht beieinander. Ab einer Vergrößerung der Partikel um den Faktor 400, das entspricht im Simulationsmodell einer Partikelgröße von 4 mm gegenüber der realen Partikelgröße von 10 µm, zeigen sich größere Abweichungen in der berechneten normierten Kollisionshäufigkeit vor allem bei hohen Werkzeuggeschwindigkeiten  $> 20$  m/s. Für einen Coarse-Graining-Faktor von 800 liegen für alle Werkzeuggeschwindigkeiten deutlich höhere Kollisionsraten vor. insgesamt zeigt die Betrachtung, dass ab einem Coarse-Graining-Faktor von 200 von keinem Einfluss der Partikelgröße auf die resultierende Behälterströmung und die grundsätzlichen Wechselwirkungseigenschaften mit dem Mischwerkzeug ausgegangen werden muss. Die Verringerung der Partikelgrößen geht vor allem eine markante Erhöhung des Berechnungsaufwandes ein-

her, da sich mit jeder Halbierung des Durchmessers, die Partikelanzahl um den Faktor acht erhöht und gleichzeitig die Zeitschrittweite (s. Gleichung 3.13) verringert werden muss. Neben der erhöhten Rechenzeit ist auch der erhöhte Speicherbedarf zu berücksichtigen. Insgesamt wird daher eine Coarse-Grain-Faktor von 200 als guter Kompromiss zwischen Berechnungsaufwand und Genauigkeit angesehen, der es ermöglicht reale Mischsysteme in größtmöglicher Geschwindigkeit zu analysieren. Im folgenden beziehen sich die dargestellten weiteren Simulationsergebnisse immer auf diesen Coarse-Grain-Faktor, sofern es nicht explizit anders erwähnt wird.



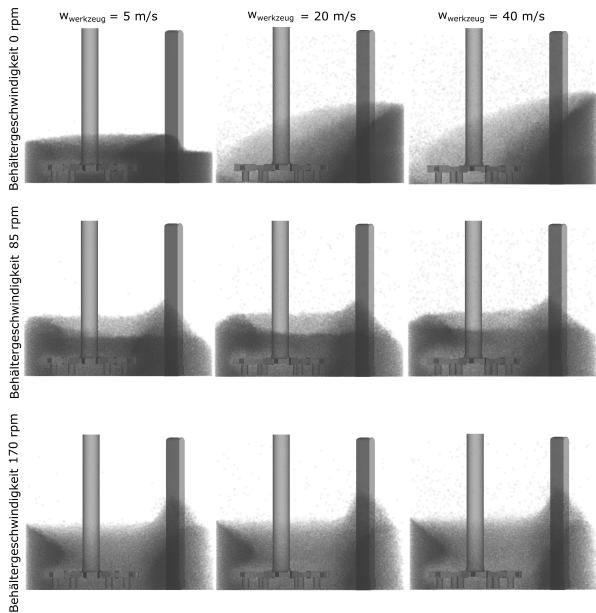
**Abbildung 4.44:** Simulativer Vergleich der Behälterströmung bei Änderung des Coarse-Grain-Faktors auf 200, 150 und 100 bei Werkzeuggeschwindigkeiten von 5 m/s, 20 m/s und 40 m/s



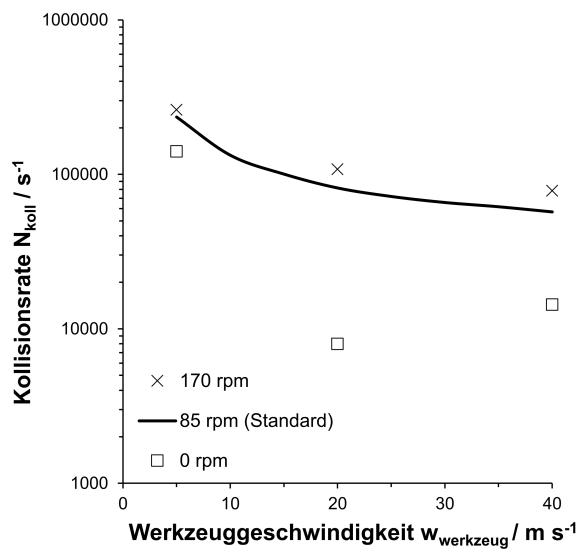
**Abbildung 4.45:** Simulativ bestimmte Kollisionsraten für Coarse-Grain-Faktoren von 800, 400, 200, 150 und 100 für verschiedene Werkzeuggeschwindigkeiten

#### 4.2.9 Einfluss der Behältergeschwindigkeit

Bei Eirich-Mischern lässt sich neben der Werkzeuggeschwindigkeit auch die des Behälters, bei denen in dieser Arbeit untersuchten Typen in zwei Stufen, einstellen. Inwiefern die Änderung dieser Behältergeschwindigkeit den Energieeintrag in das Mischgut ändern kann, wurde mit Hilfe des Simulationsmodells analysiert. Die experimentellen Arbeiten erfolgten stets bei derselben Behältergeschwindigkeit von 0,7 m/s. Simulativ untersucht wurde wie sich eine Verdoppelung auf 1,4 m/s, sowie eine Behältergeschwindigkeit von 0 m/s auswirkt. Abbildung 4.46 zeigt die sich einstellende Partikelströmung im statio-nären Zustand. Deutlich wird, dass sowohl Behälter- als auch Werkzeuggeschwindigkeiten einen großen Einfluss auf die Partikelströmung ausüben. So wird diese bei ausgeschalteter Behälterrotation mit höherer Werkzeuggeschwindigkeit deutlich unsymmetrischer, als im Falle eingeschalteter. Das Pulvermaterial wird vom Mischwerkzeug weg, gegen die Behälterwand geschleudert und kann auf Grund der begrenzten Fließfähigkeit nicht von allein in den Bereich des Mischwerkzeuges zurück gelangen, was zu einer Verarmung von Ma-terial führt. Dies macht sich einem deutlichen Abfall der Kollisionsraten im Falle hoher Werkzeuggeschwindigkeiten bemerkbar (Abbildung 4.49). Das Einschalten der Behälter-rotation führt dazu, dass das Material von der Wand weg in Richtung Mitte des Behälters geführt wird, was zu einer vergleichsweise symmetrischen Strömung bei allen Werkzeug-geschwindigkeiten führt. Charakteristisch ist der Aufstau-Effekt des Materials am Wan-dabstreifer. Der Einfluss der höheren Werkzeuggeschwindigkeit ist durch einen größeren Freiraum unmittelbar um das Mischwerkzeug herum erkennbar, da die hier vorliegende gesteigerte Energie zu einer Verarmung des Materials beiträgt. Im Vergleich zeichnet sich die maximale Behälterumfangsgeschwindigkeit von 1,4 m/s (170 rpm) durch einen hö-heren Füllstand des Materials im Behälter aus. Insgesamt liegen die Kollisionsraten in diesem Fall aber nur moderat über denen des Vergleichsfalls bei 85 rpm. Damit lässt sich festhalten, dass die Behälterrotation einen wichtigen Beitrag zur erwarteten Zerkleine-rungsleistung des Mischartaggregats liefert. Ein Betrieb gänzlich ohne Behälterrotation lässt sowohl für die Homogenisierungs- als auch Zerkleinerungsleistung signifikant schlechtere Mischergebnisse erwarten.



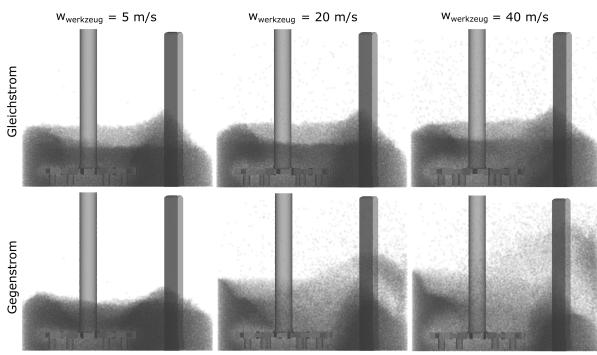
**Abbildung 4.46:** Simulativer Vergleich der Behälterströmung bei Änderung der Behältergeschwindigkeit von 0 rpm, 85 rpm und 170 rpm



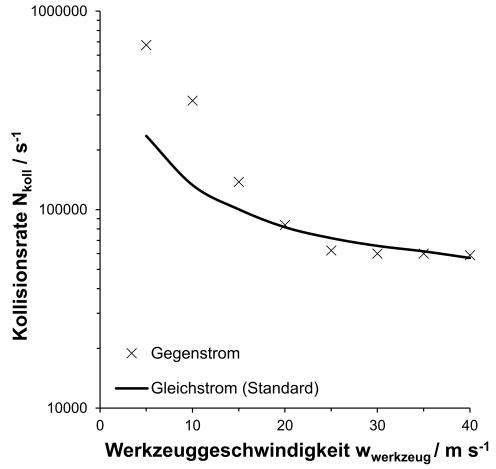
**Abbildung 4.47:** Simulativ bestimmte Kollisionsraten für Behältergeschwindigkeiten von 0 rpm, 85 rpm und 170 rpm

#### 4.2.10 Einfluss der Drehrichtung

Bauartbedingt lassen sich Mischer des Typs Eirich in Gleich- oder Gegenstromfahrweise betreiben. Die Drehrichtung des Mischbehälters liegt dabei immer im Uhrzeigersinn vor, die des Mischwerkzeuges kann entsprechend in beide Richtungen verändert werden. Die experimentellen Arbeiten wurden stets im Gleichstrombetrieb durchgeführt, allerdings erlaubt das Simulationsmodell eine Untersuchung der zu erwartenden Zerkleinerungsleistung durch eine Änderung in den Gegenstrombetrieb. Abbildung 4.48 verdeutlicht, dass die Partikelströmung durch Änderung auf Gegenstrombetrieb vor allem bei hohen Werkzeuggeschwindigkeiten  $w_{werkzeug} > 20$  m/s deutlich beeinflusst wird. Das Material wird durch Kontakt mit dem Mischwerkzeug gegen die Behälterwand geschleudert, es ist daher mit einer verstärkten Staubentwicklung zu rechnen. Gleichfalls kann das Aufschleudern des Mischgutes für Abrasionen bei Kontakt mit der Behälterwand sorgen, was möglicherweise zu unerwünschten Verschleiß führt. Bei der Analyse der Kollisionsraten mit dem Mischwerkzeug (Abbildung 4.49) zeigt sich interessanterweise, dass nur für geringe Werkzeuggeschwindigkeiten  $< 20$  m/s mit einer Verbesserung der Zerkleinerungsleistung zu rechnen ist. In diesem Fall wird eine optimale Behältergeschwindigkeit erreicht, die eine verbesserte Materialzuführung in den Bereich um das Mischwerkzeug bewirkt. Höhere Werkzeuggeschwindigkeiten führen dabei durch Schleudereffekt gegen die Behälterwand in Summe zu keiner Verbesserung bei der Rückführung in die Beanspruchungszone.



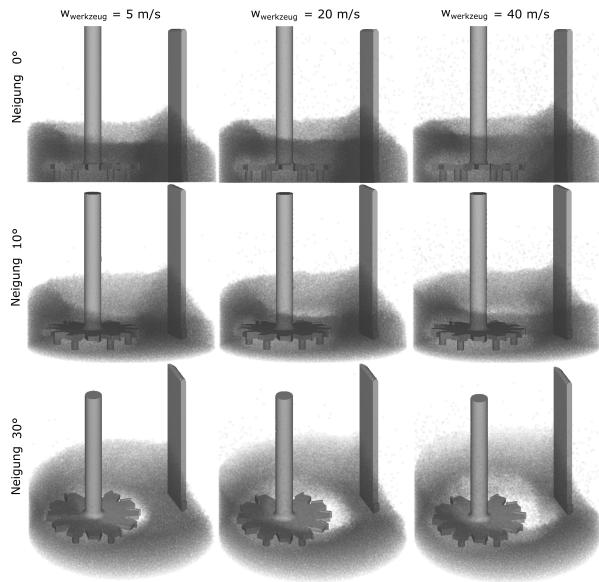
**Abbildung 4.48:** Strömung bei geänderter Operationsweise des Behälters (Gegenstrom und Gleichstrom)



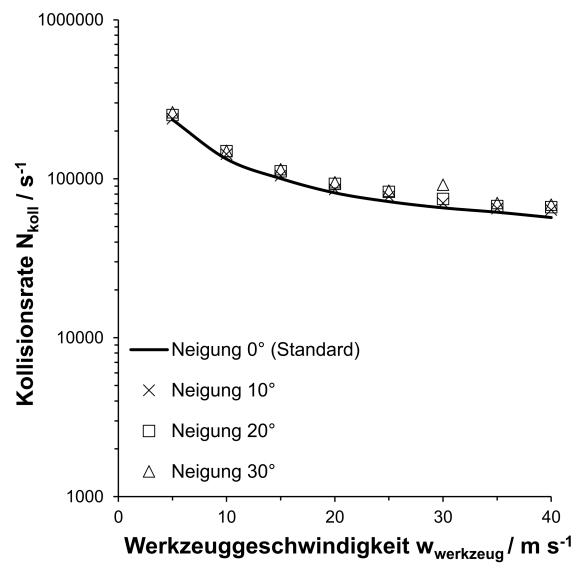
**Abbildung 4.49:** Simulativ bestimmte Kollisionsraten bei geänderter Fahrweise (Gegenstrom und Gleichstrom)

#### 4.2.11 Einfluss der Behälterneigung

Die in dieser Arbeit untersuchten Mischer vom Typ Eirich lassen eine Veränderung der Behälterneigung zu, was zu einer Verbesserung der Zerkleinerungsleistung führen kann, da das Mischgut unter Gravitationseinfluss in die Beanspruchungszone geführt wird. Der EL1.0-Mischer lässt sich dabei in vier Stufen bei  $0^\circ$ ,  $10^\circ$ ,  $20^\circ$  und  $30^\circ$  Behälterneigung betreiben, was mit Hilfe des Simulationsmodells untersucht wurde. In Abbildung 4.50 sind die sich einstellenden Partikelströmungen im Behälter für den Zustand mit dem die Experimente durchgeführt wurden bei  $0^\circ$  Neigung, sowie  $10^\circ$  und  $30^\circ$  dargestellt. Die höchste Behälterneigung führt dabei zu einer Verarmung von Material in der Nähe des Wandabstreifers, gleichzeitig bewirkt die Gravitation ein Aufstauen von Material am tiefsten Punkt des Mischbehälters. Die Auswertung der Kollisionsraten (Abbildung 4.51) offenbart dabei, dass für alle Behälterneigung eine ähnliche Anzahl an Kollisionsergebnissen vorhergesagt wird. Das bedeutet, dass durch die Behälterneigung keine nennenswerte Verbesserung der Zerkleinerungsleistung zu erwarten ist, was damit begründet werden kann, dass das Material durch die Neigung zwar räumlich verändert vorliegt, dies aber nicht dazu führt, dass es vermehrt in die Bereich hoher Beanspruchung geführt wird. Inwiefern dieser Umstand durch die Füllmenge im System beeinflusst wird, wurde im Rahmen dieser Untersuchung nicht beleuchtet.



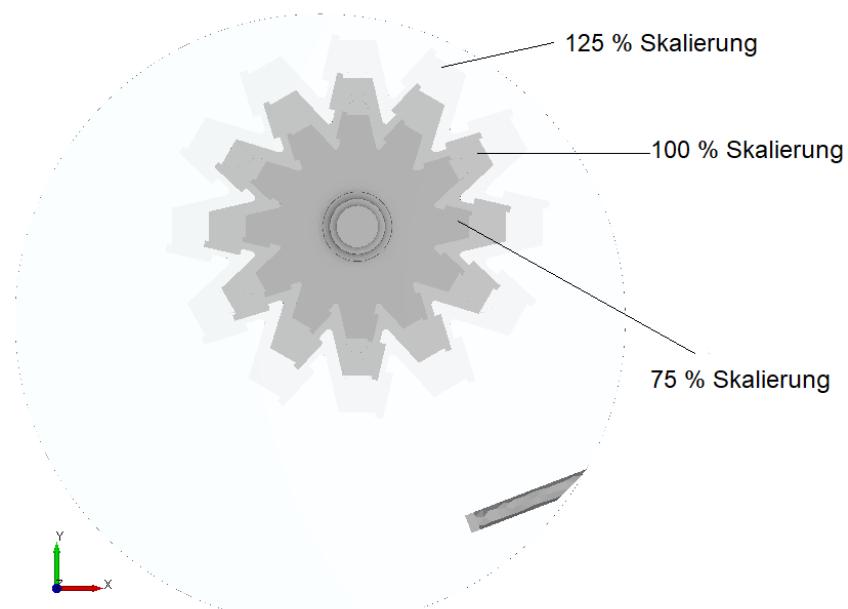
**Abbildung 4.50:** Strömung bei Behälterneigung von  $0^\circ$ ,  $10^\circ$  und  $30^\circ$



**Abbildung 4.51:** Simulativ bestimmte Kollisionsraten bei geänderter Behälterneigung von  $0^\circ$ ,  $10^\circ$ ,  $20^\circ$  und  $30^\circ$

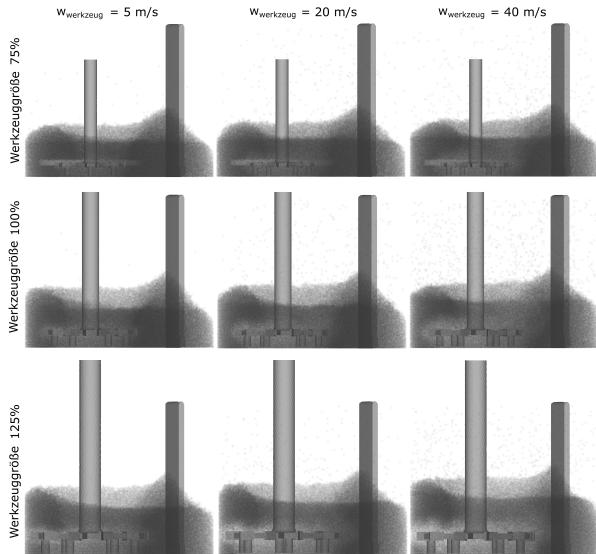
### 4.2.12 Einfluss der Werkzeuggröße

Der wesentliche Teil der in das Mischgut eingetragenen Energie erfolgt über die Partikelkollisionen mit dem Mischwerkzeug. Neben dem Einfluss der Werkzeuggeschwindigkeit ist ein Zusammenhang mit der Größe des Mischwerkzeuges zu vermuten, da eine vergrößerte Kollisionsfläche die Wahrscheinlichkeit für einen entsprechenden Kontakt erhöht. Aus diesem Grund wurde die Größe des Mischwerkzeuges über eine Skalierung der Geometrie für zwei Fälle untersucht, zum einen für einen Faktor von 75 % und 125 % der Originalgröße. Die Position des Mischwerkzeuges wurde nicht verändert, was wiederum die maximale Erhöhung des Mischwerkzeugdurchmessers durch den Abstand zur Behälterwand auf die gewählten 125 % begrenzt. Abbildung 4.52 zeigt eine Skizze aller untersuchten Mischwerkzeuggrößen.

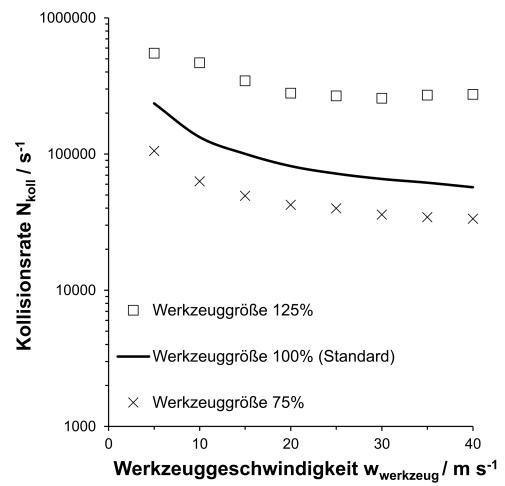


**Abbildung 4.52:** Änderung der Werkzeuggröße auf 75 % und 125 % im Vergleich zur Originalgröße

Abbildung 4.53 zeigt die sich einstellende Materialströmung im Behälter bei drei verschiedenen Werkzeuggeschwindigkeiten in Abhängigkeit der Werkzeuggröße. Es ist erkennbar, dass eine größere Mischwerkzeugfläche zu einer gesteigerten Materialaufwirbelung führt, was sich durch einen höheren Füllstand und eine größeren Freiraum um das Mischwerkzeug, gut erkennbar bei höchster Werkzeuggeschwindigkeit, bemerkbar macht. Die vergrößerte Werkzeugfläche führt darüber hinaus zu gesteigerten Kollisionsraten für alle Werkzeuggeschwindigkeiten (Abbildung 4.54). Bemerkenswert ist eine Plateau-Bildung in den ermittelten Kollisionsraten für Werkzeuggeschwindigkeiten ab 20 m/s im Vergleich zur Original- und Verkleinerungsgröße, was darauf zurückgeführt werden kann, dass mehr Partikel in den Bereich um das Mischwerkzeug zurückgeführt werden können. Bei kleineren Werkzeuggrößen kann sich das Material nach Verdrängung aus der Beanspruchungszone nicht schnell genug dorthin zurück bewegen, so dass sich für höhere Werkzeuggeschwindigkeiten der schon bekannte Abfall der Kollisionsraten ergibt. Hieraus lässt sich folgern, dass ein größeres Mischwerkzeug insgesamt zu einer Erhöhung des Energieeintrages in das Mischgut führen kann. Inwiefern dies ebenso zu einer erwartbaren Steigerung des Zerkleinerungseffizienz führt, wird in einem späteren Kapitel bei der Betrachtung der Dissipationseffizienz beleuchtet.



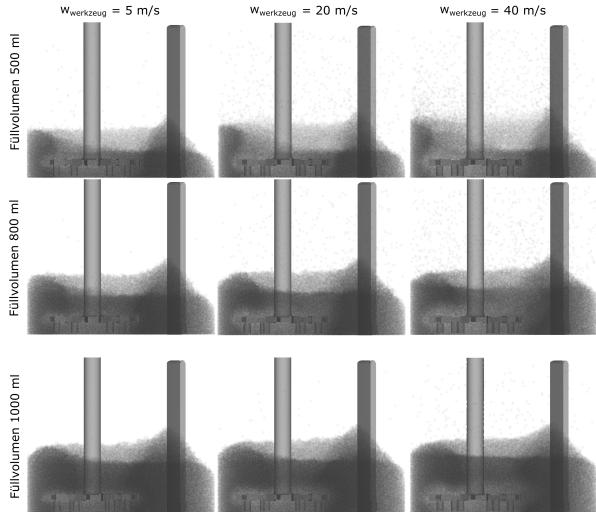
**Abbildung 4.53:** Strömung bei geänderter Werkzeuggröße auf 75 % und 125 % der Ausgangsgröße



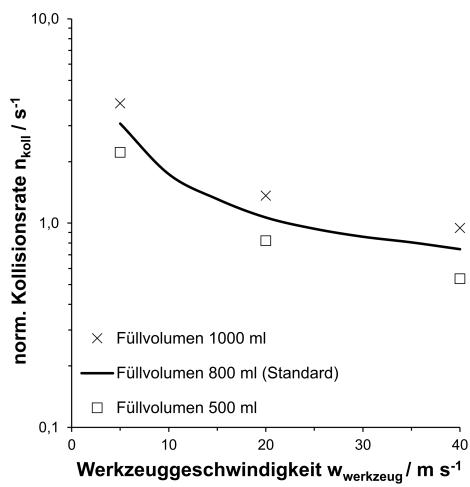
**Abbildung 4.54:** Simulativ bestimmte Kollisionsraten bei geänderter Werkzeuggröße auf 75 % und 125 % der Ausgangsgröße

### 4.2.13 Einfluss des Füllgrades

Das Mischen im EL1.0-Mischer erlaubt verschiedene Füllstände, wobei ein maximales Füllvolumen von 1000 ml nicht überschritten werden darf. Da sämtliche Experimenten im EL1.0 bei einem Füllvolumen von circa 800 ml durchgeführt worden sind, wurde simulativ untersucht, inwiefern andere Füllstände Einfluss auf die Strömung im System, sowie die Werkzeuginteraktion ausüben. Neben dem maximalen Füllvolumen, wurde eine Menge von 500 ml untersucht. Abbildung 4.55 zeigt, dass sich bei kleinerem Füllvolumen insbesondere bei hoher Werkzeuggeschwindigkeit eine größere Aufwirbelung des Materials ergibt. Dies ist auf eine geringere Dämpfung der Partikel-Werkzeug-Kollisionen im Vergleich zu höheren Füllvolumina zurückzuführen. Die Umströmung des Wandabstreifers verhält sich in allen drei Füllständen ähnlich, eine geringfügig schlechtere Bedeckung des Mischwerkzeuges bei geringeren Pulvermengen ist zu erkennen. Der Vergleich der normierten Kollisionsraten (Abbildung 4.56) offenbart eine Zunahme der Kollisionsereignisse mit steigender Füllmenge. Die Begründung findet sich darin, dass durch den höheren Behälterfüllgrad mehr Material mit der Behälterrotation in die Beanspruchungszone um das Mischwerkzeug geführt wird. Ein höherer Füllgrad kann damit durch eine höhere Beanspruchungsfrequenz mit dem Mischwerkzeug zu einer verbesserten Zerkleinerungsleistung führen. Dies wird im späteren Verlauf bei Betrachtung der Zerkleinerungseffizienz weitergehend untersucht.



**Abbildung 4.55:** Strömung bei erhöhtem Füllgrad von 1 Liter und verringertem Füllvolumen von 0,5 Liter



**Abbildung 4.56:** Simulativ bestimmte Kollisionsraten bei erhöhtem Füllvolumen von 1 Liter und verringertem Füllvolumen von 0,5 Liter

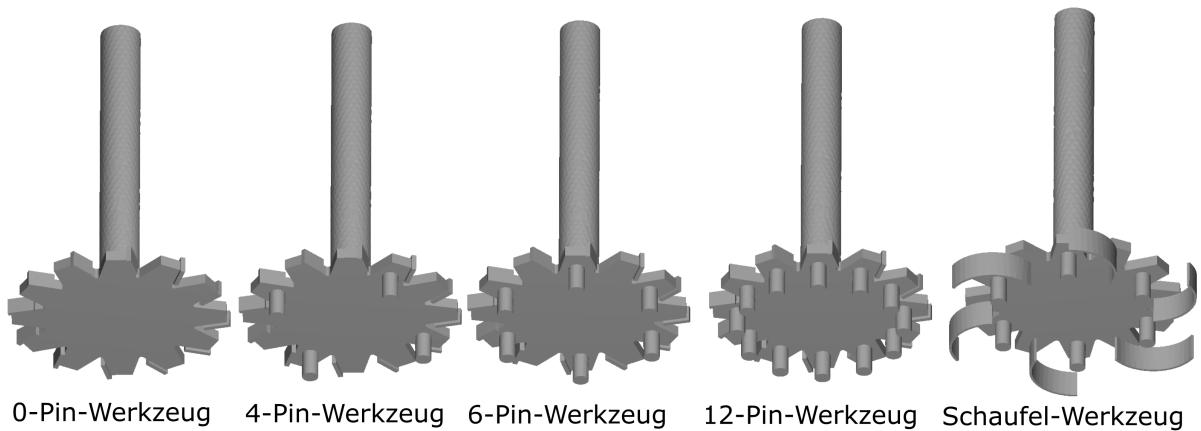
#### 4.2.14 Zusammenfassung

Bei der Betrachtung der unterschiedlichen Betriebsweisen des Eirich EL1.0-Mischer fallen grundsätzliche Gemeinsamkeiten auf. Erstens, für alle untersuchten Zustände ist ein abnehmender Zusammenhang zwischen der Anzahl der Partikelkollisionen mit steigender Mischwerkzeuggeschwindigkeit festzustellen. Als Begründung liefert das Simulationsmodell die Erkenntnis, dass ein sinkender Bedeckungsgrad durch eine Zentrifugierwirkung zu erklären ist. Die Partikel werden bei hohen Werkzeuggeschwindigkeiten schneller aus der Beanspruchungszone befördert, als sie durch die Großraumströmung des Mischbehälters wieder hinein transportiert werden können. Insgesamt sinkt damit die Anzahl zerkleinerungswirksamer Kollisionseignisse.

### 4.3 Geometrische Optimierung der Werkzeuggeometrie

Das Simulationsmodell erlaubt neben der Untersuchung verbesserter Prozesseinstellungen wie der Drehzahl, auch eine Möglichkeit geometrische Bauteiloptimierung der Einbauten und insbesondere auch des Mischwerkzeugs schnell und kostengünstig durchzuführen. Neben der Anzahl der am Mischwerkzeug befestigen Pins, die für Partikelkollisionen zur Verfügung stehende Oberfläche erhöhen, können zusätzliche Design-Merkmale wie Schaufeln untersucht werden. Abbildung 4.57 zeigt verschiedene Mischwerkzeuge mit jeweiliger baulichen Veränderung. Die Anzahl der Pins wurden von 0, 4, 6 auf 12 variiert und deren Einfluss auf das Strömungsbild und die Kollisionsraten analysiert. Daneben wurde ein

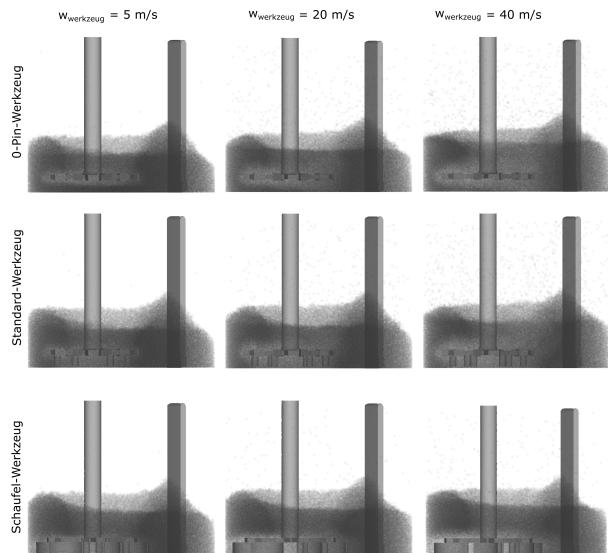
Design mit 6 Pins und 6 Schaufeln untersucht, wobei die Schaufeln durch ihre Krümmung eine Zufuhr von Partikeln in die Beanspruchungszone des Mischwerkzeuges begünstigen sollen. Für die Simulation wurde für alle untersuchten Design die selbe Umfangsgeschwindigkeiten verwendet, was im Falle des neuen Designs auf Grund des größeren Durchmessers zu geringeren Drehzahlen führt. Abbildung 4.58 stellt den resultierenden Einfluss auf das Strömungsprofil für den Fall von 0 Pins gegenüber der Standardkonfiguration mit sechs Pins und dem neuen Werkzeugdesign mit Schaufeln dar. Es ist erkennbar, dass sowohl das Weglassen der Pins, als auch das Schaufel-Design keine wesentliche Veränderung der Behälterströmung verursacht, was zeigt, dass die Großraumströmung durch Änderungen am Mischwerkzeuges wenig beeinträchtigt wird. Das Schaufel-Design hat durch den vergrößerten Durchmesser eine Erweiterung



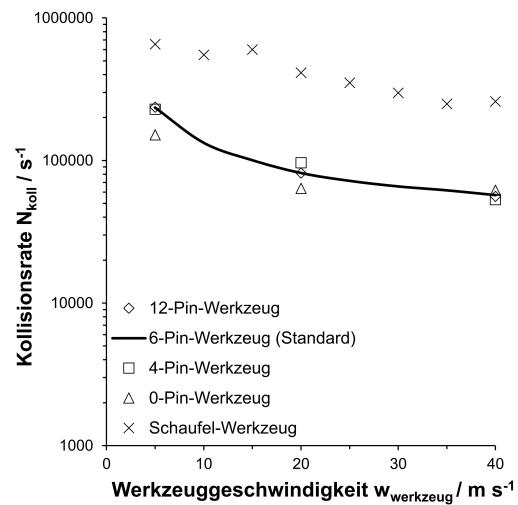
**Abbildung 4.57:** Untersuchte Designs des Mischwerkzeugs mit variierter Anzahl an Pins, sowie neuem Schaufel-Design

Abbildung 4.58 stellt den resultierenden Einfluss auf das Strömungsprofil für den Fall von 0 Pins gegenüber der Standardkonfiguration mit sechs Pins und dem neuen Werkzeugdesign mit Schaufeln dar. Es ist erkennbar, dass sowohl das Weglassen der Pins, als auch das Schaufel-Design keine wesentliche Veränderung der Behälterströmung verursacht, was zeigt, dass die Großraumströmung durch Änderungen am Mischwerkzeuges wenig beeinträchtigt wird. Das Schaufel-Design hat durch den vergrößerten Durchmesser eine Erweiterung der Beanspruchungszone Richtung Behälterwand zur Folge, ähnlich wie es auch bei der Untersuchung zum Einfluss der Skalierung des Mischwerkzeuges festgestellt wurde. Bei der Analyse der Kollisionsraten (Abbildung 4.66) lassen sich geringfügig schlechtere Kollisionsraten für den Fall mit 0 Pins erkennen, eine Erhöhung der Pin-Zahl von 0 auf 4, 6 oder 12 Pins zeigten aber keine signifikanten Steigerung in der Kollisionshäufigkeit. Dieses Ergebnis lässt sich möglicherweise auf die Lage der Pins relativ zu den Zähnen zurückführen, da diese für den Hauptteil der Kollisionen mit dem Mischgut verantwortlich sein können. Eine Erhöhung der Werkzeugoberfläche durch Hinzufügen von Pins führt daher nicht zwangsläufig zu mehr Partikelkontakte, da eine Kollision bereits mit den

exponierteren Zähnen des Mischwerkzeuges stattfindet. Bei der Betrachtung des Schaufel-Designs zeigen sich für alle Werkzeuggeschwindigkeiten deutlich erhöhte Kollisionsraten, wobei auch hier ein Abfallen mit zunehmender Umfangsgeschwindigkeit nicht verhindern werden kann. Dies zeigt, dass eine Änderung des Werkzeug-Designs auch eine potenzielle Verbesserung der Zerkleinerungsleistung bewirken kann. Dies kann auf drei wesentliche Effekte zurückgeführt werden. Erstens, die Oberfläche des Mischwerkzeuges bietet mehr Kontaktfläche mit dem Mischgut. Zweitens, durch die Verbreiterung des Mischwerkzeuges ragt dieses weiter in das Mischgut hinein, was die Kontaktwahrscheinlichkeit erhöht. Zusätzlich wird durch die Krümmung der Schaufeln mehr Material in den Bereich um die Werkzeugpins geführt und dort gehalten, was die Wahrscheinlichkeit für Mehrfachkollisionen mit dem Mischwerkzeug steigert. Inwiefern das neue Design neben der Erhöhung der Kollisionsfrequenz auch zu einer Verbesserung der Kollisionsenergie und Zerkleinerungseffizienz führt wird in folgendem Kapitel ausgeführt.



**Abbildung 4.58:** Strömung für ein Mischwerkzeug ohne Pins, der Referenz mit sechs Pins und einem neuem Design mit sechs Pins und sechs Schaufeln

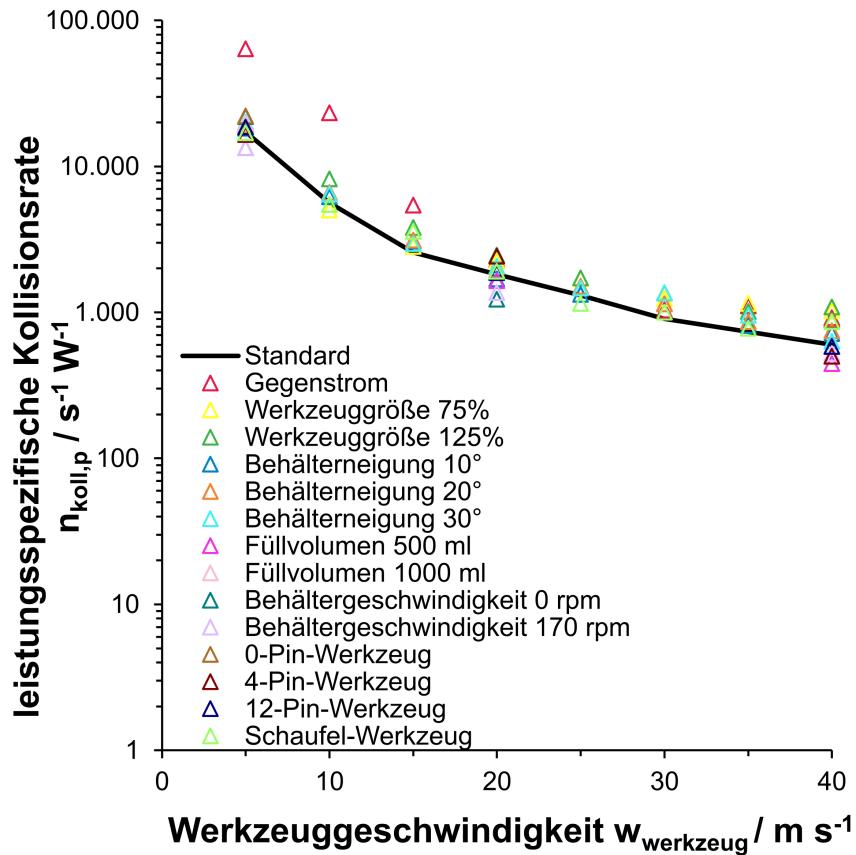


**Abbildung 4.59:** Simulativ bestimmte Kollisionsraten für ein Mischwerkzeug ohne Pins, der Referenz mit sechs Pins und einem neuem Design mit sechs Pins und sechs Schaufeln

## 4.4 Spezifische Kollisionsfrequenz zum Vergleich der Prozessparameter

Die vorhergehenden Kapitel haben gezeigt, dass die einstellbaren Maschinenparameter, die Betriebsweise und auch das Design des Mischwerkzeuges Einfluss sowohl auf das Strömungsbild im Behälter als auch die erwartbare Zerkleinerungsleistung in Abhängigkeit der Werkzeuggeschwindigkeit aufweisen. Auftretende Unterschiede sind dabei mal von größerer mal von untergeordneter Bedeutung, liefern aber in jedem Fall wichtige Erkenntnisse darüber, wie der Fahrweise des Mischprozesses optimiert werden kann. Als großer Einflussparameter auf die zu erwartende Zerkleinerungsleistung ist neben der Kollisionsenergie die Kollisionshäufigkeit mit dem Mischwerkzeug anzusehen. Letztere muss dabei aber in Relation zur aufgewendeten Werkzeugleistung gesetzt werden, damit abgeschätzt werden kann, ob mehr Kollisionsereignisse durch überproportional mehr Energieaufwand erkauft werden. Ideal ist ein Prozess, wenn Kollisionshäufigkeit maximiert und benötigte Energie minimiert werden. Aus diesem Grund findet sich im Folgenden eine vergleichende Darstellung der Ergebnisse der vorhergehenden Unterkapitel der unterschiedlichen Prozessparameter und Betriebsweisen, als Betrachtung der leistungspezifischen Kollisionsfrequenz  $n_{koll,p} = \frac{N_{koll}}{P_{werkzeug}}$  für alle untersuchten Fälle im Eirich EL1.0-Mischer. Abbildung 4.60 zeigt erstens: Für alle Betriebsweisen lässt sich ein Abfall der spezifischen Kollisionsraten mit steigender Werkzeugdrehzahl zeigen. Dies stellt eine universelle Eigenschaft des Eirich-Mischprinzips dar und kann durch die Betriebsweise, also durch die vom Nutzer einstellbaren Parameter oder auch durch Veränderung der Form des Mischwerkzeuges nicht geändert werden. Die hohen Rotationsgeschwindigkeiten des Mischwerkzeuges führen zu einer Zentrifugation des Mischgutes und damit auch zu einer Verringerung der auftretenden Stoßfrequenzen. Zweitens zeigt sich, dass alle Betriebsweisen mit einer ähnlichen leistungspezifischen Kollisionshäufigkeit einhergehen, dass heißt insbesondere auch eine Erhöhung der Kollisionshäufigkeit in der Regel durch mehr aufzubringende Werkzeugleistung erkauft wird. Aus dem Blickwinkel der Kollisionsfrequenz ist damit eine Betrieb mit geringer Werkzeuggeschwindigkeit energetisch vorteilhafter, da hier die leistungspezifische Frequenz maximiert wird. Im folgenden Kapitel wird auf Grundlage der dissipierten Energie deutlich, warum höhere Werkzeuggeschwindigkeiten dennoch vorteilhafter sein können.

Im Vergleich zu Kugelmühlen bei denen mit einer Zunahme der Behältergeschwindigkeit in der Regel auch die Kollisionsfrequenz zunimmt<sup>182,183,186</sup>, ist im Fall des Intensivmischers mit einer Abnahme der Frequenz zu rechnen.



**Abbildung 4.60:** Vergleich der spezifischen Kollisionshäufigkeit über der Mischwerkzeuggeschwindigkeit im Eirich EL1.0-Mischer für unterschiedliche Betriebsweisen

## 4.5 Massenspezifische Energiedissipation & Dissipationseffizienz

Neben der Kollisionshäufigkeit ist die bei stattfindender Kollision übertragene Energie der bestimmende Faktor für die geleistete Zerkleinerungsarbeit des Mischwerkzeuges. Die Energieübertragung kann grundsätzlich zu zwei verschiedenen Ergebnissen führen, einmal zu einer Erhöhung der kinetischen Energie des Partikels, also zu einer Zunahme seiner Geschwindigkeit oder zu einer Umwandlung der Kollisionsenergie in Dissipationsarbeit, worunter alle Effekte fallen, die nicht zu einer unmittelbaren Erhöhung der kinetischen Energie des Partikels führen. In diesen Bereich der dissipierten Energie fallen die Erzeugung von Wärme oder plastische Verformung der Partikel, worunter auch das Brechen der Sinterbrückenverbindungen zwischen den Carbon Black-Aggregat-Strukturen oder auch sonstige plastische Verformung der beteiligten Spezies fällt. Obwohl eine genaue Unterscheidung zwischen Erwärmung der Partikel und der geleisteten Zerkleinerungsarbeit auf Grund fehlender Kenntnisse über die ablaufenden Prozesse auf der Mikroskalen-Ebene

nicht möglich ist, liefert die Analyse des Kollisionsprozesses eine wichtige Information über die *maximal* zur Verfügung stehende Energiedissipation, die wiederum ein Maß für die potenzielle Zerkleinerungsenergie ist. Die Kollisionsenergie  $E_{\text{koll}}$  lässt sich über die Gleichung 4.23 berechnen. Darin sind  $m_{\text{part}}$  und  $m_{\text{werkz}}$  die Massen des bei der Kollision beteiligten Partikels und des Mischwerkzeugs. Mit  $v_{\text{rel}}$  ist die Partikelgeschwindigkeit vor und nach erfolgter Kollision bezeichnet. In dieser steckt die Information über die Änderung der kinetischen Energie während des Kontaktes. Gleichung 4.23 lässt sich unter der Bedingung  $m_{\text{part}} + m_{\text{werkz}} \approx m_{\text{werkz}}$  weiter vereinfachen zu Gleichung 4.24.

$$E_{\text{koll}} = \frac{m_{\text{part}} \cdot m_{\text{werkzeug}}}{2 \cdot (m_{\text{part}} + m_{\text{werkzeug}})} \cdot v_{\text{rel}}^2 \quad (4.23)$$

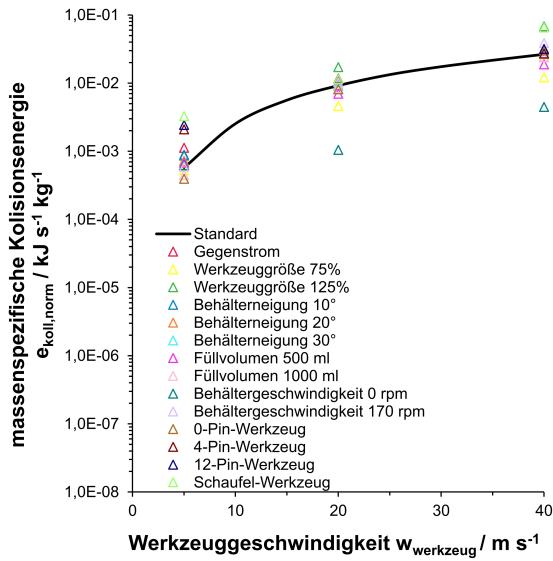
$$E_{\text{koll}} = \frac{m_{\text{part}}}{2} \cdot v_{\text{rel}}^2 \cdot (1 - k^2) \quad (4.24)$$

Eine Energiebilanz über die vom Mischwerkzeug eingetragene Energie  $E_{\text{werkz}}$  und die durch die Kollision erzeugte Änderung der kinetischen Energie  $E_{\text{koll}}$  liefert die gesuchte dissipierte Energie  $E_{\text{diss}}$  über die Formel:

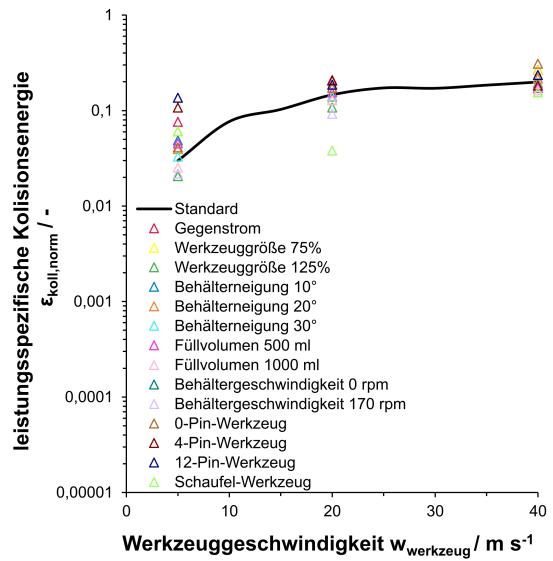
$$E_{\text{diss}} = E_{\text{werkzeug}} - E_{\text{koll}} \quad (4.25)$$

Damit ist es möglich über eine Auswertung aller stattfindenden Partikelkollisionen mit dem Mischwerkzeug und der Änderung der jeweiligen auftretenden kinetischen Energien die gesamte durch die Partikel dissipierte Energie abzuschätzen. Da die Speicherung sämtlicher Kollisionsergebnisse sehr aufwändig ist, erfolgt die Auswertung für ein begrenztes Zeitintervall von jeweils einer Sekunde im stationären Punkt bei eingefahrenem Mischzustand. Zusätzlich werden die errechneten Dissipationsenergie durch die gesamte im jeweiligen Vergleichszustand verwendete Masse im System geteilt um so eine Vergleichbarkeit zu gewährleisten. Die massenspezifische Energiedissipation über der Mischwerkzeuggeschwindigkeit ist in Abbildung 4.61 für die verschiedenen Maschinenparameter und Mischwerkzeugkonfigurationen gezeigt.

Für alle Versuche zeigt sich grundsätzlich eine Zunahme der Energiedissipation mit steigender Werkzeuggeschwindigkeit, was bedeutet, dass mehr potenzielle Zerkleinerungsarbeit geleistet werden kann. Damit steht ein direktes Maß zur Beurteilung des zu erwartenden Zerkleinerungsgrades zu Verfügung. Es kann so beispielsweise für eine gewünschte Schüttdichte die benötigte Mischzeit für unterschiedliche Fahrweisen des Prozesses mit Hilfe des Simulationsmodells abgeschätzt werden. Vergleichsweise hoch ist der Energieeintrag pro Masse für ein vergrößertes Mischwerkzeug oder auch das geänderte Design mit Schaufeln. Die zusätzliche Fläche sorgt für mehr Partikelkontakte und verbesserte Kraftübertragung. Vergleichsweise schlecht ist die erwartbare Zerkleinerungsleistung im Fall des nicht rotierenden Mischbehälters, da hier die Zufuhr des Materials in die Be-



**Abbildung 4.61:** Wert der massenspezifischen Energiedissipation für EL1.0 bei verschiedenen Maschinenparametern



**Abbildung 4.62:** Dissipationseffizienz für EL1.0 bei verschiedenen Maschinenparametern

anspruchszonen deutlich verkleinert ist. Alle anderen Konfigurationen liegen zwischen diesen Extremwerten. Für geringe Werkzeuggeschwindigkeiten ist beispielsweise eine Fahrweise in Gegenstrom gegenüber der Standard-Konfiguration verbessert. Hinsichtlich der aufzubringenden Werkzeugleistung steht mit der leistungsspezifischen Kollisionsenergie  $\varepsilon_{\text{koll},\text{norm}} = \frac{E_{\text{koll}}}{E_{\text{werkzeug}}}$ , oder auch Dissipationseffizienz, eine direktes Beurteilungsmaß zur Verfügung. Der Verlauf ist für verschiedene Werkzeuggeschwindigkeiten und alle untersuchten Konfigurationen in Abbildung 4.62 zu finden. Es zeigt sich, dass in allen Fällen nur Anteile zwischen 2% bis 20% der Werkzeugleistung für Zerkleinerungsleistung zur Verfügung stehen. Der größte Anteil wird daher in Reibungs- und kinetische Energie umgewandelt. Für kleine Werkzeuggeschwindigkeiten ergibt sich eine größere Spreizung der Effizienzen, für höhere liegen diese näher zusammen und bei etwa 15%.

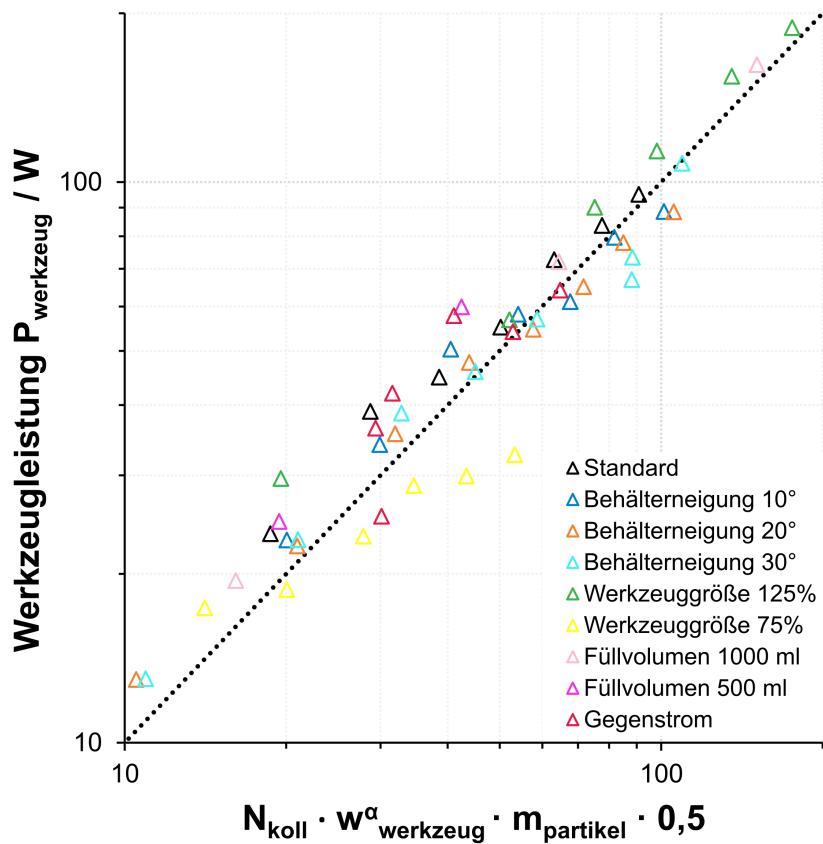
## 4.6 Überschlägige Beschreibung der zu erwartenden Werkzeugleistung

Die zu erwartende Werkzeugleistung des EL1.0-Mischers lässt sich für alle Betriebsweisen überschlagsweise mit folgender Gleichung 4.26 annähern. Dabei steht  $n_{\text{koll}}$  für die bereits beschriebene Kollisionsfrequenz der Partikel mit dem Mischwerkzeug,  $u_{\text{werkzeug}}$  für die Werkzeuggeschwindigkeit in m/s und  $m_{\text{partikel}}$  für die Partikelmasse.  $\alpha$  ist ein Anpassungskoeffizient, der für alle untersuchten Fälle bei entweder 1,65 oder 1,75 liegt. Die Gleichung erlaubt eine Annäherung an die mit dem Simulationsmodell bestimmten Werkzeugleistungen.

gen, da diese aber insbesondere eine Funktion der Anzahl der Partikelkollisionen darstellt, kann damit keine allgemeingültige Vorausberechnung der zu erwartenden Werkzeugleistung angegeben werden. Vielmehr können für geänderte Randbedingungen, z.B. geometrischen Veränderung im Mischer durch Einbauten oder anderes Materialverhalten, nur Simulationen verlässliche Abschätzungen der real zu erwartenden Leistungsbedarfs geben. Die Darstellung soll damit in erster Linie als Bestätigung dienen, dass die Werkzeugleistung direkt proportional zu den Kollisionsereignissen mit den Partikeln ist. Abweichung von einer idealen Übereinstimmung sind durch die Schwankungen der relativen Kollisionsgeschwindigkeiten zu vermuten, da stattfindende Kollisionen nicht mit einer konstanten Relativgeschwindigkeit ablaufen, sondern vielmehr mit einer stochastischen Verteilung.

$$P_{\text{werkzeug}} \propto N_{\text{koll}} \cdot w_{\text{werkzeug}}^{\alpha} \cdot m_{\text{partikel}} \cdot 0,5 \quad (4.26)$$

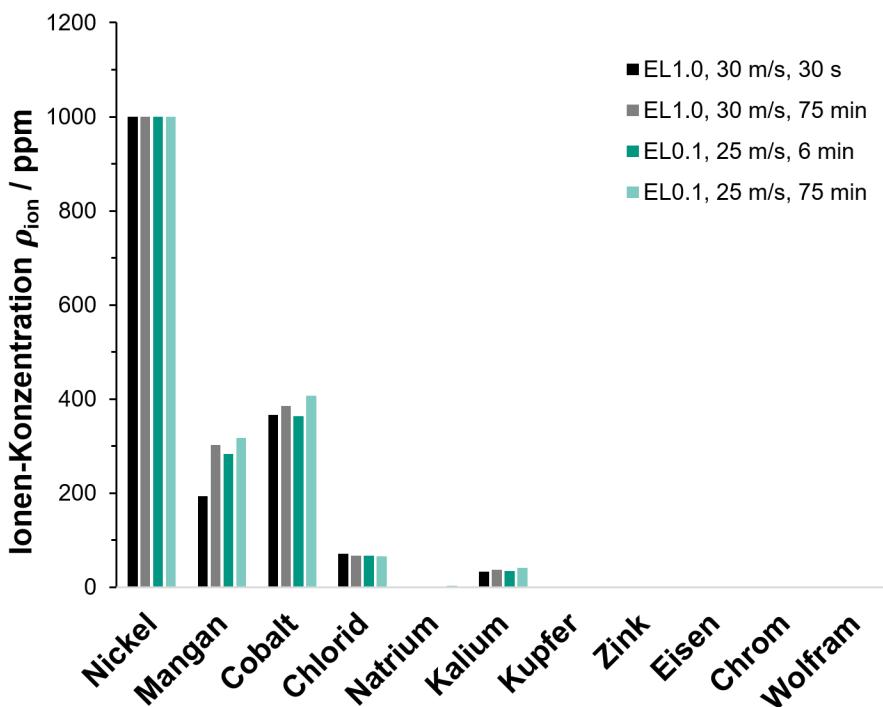
Abbildung 4.63 zeigt die mit Gleichung 4.26 berechneten und simulierten Leistungswerte des Mischwerkzeuges.



**Abbildung 4.63:** Approximierte Werkzeugeistung des EL1.0-Mischers für verschiedene Betriebsparameter

## 4.7 Ermittlung von Verschleißraten

Zur experimentellen Ermittlung des beim Trockenmischen auftretenden Verschleißes, wurden Messungen mittels ICP-OES-Verfahren durchgeführt. Dabei wurde für eine Mischwerkzeuggeschwindigkeit von 30 m/s im EL1.0 und 25 m/s im EL0.1 jeweils die Kontamination für eine maximale Mischdauer von 1,23 Stunden bzw. 1,15 Stunden untersucht. Dafür wurden circa 0,1 g Probenmenge in 10 ml vier-molarer Salzsäure verdünnt und für mindestens 24 Stunden gelagert, um eine vollständige Auflösung des Aktivmaterials herbeizuführen. Die gelösten Metallionen des Aktivmaterials, sowie metallische Fremdbestandteile aus dem Mischprozess, können anschließend quantifiziert werden. Das Leitadditiv wird durch die Säure nicht gelöst, so dass die Probe nach vollständiger Zersetzung des NMC mittels einer Spritzenfiltrierung gereinigt wurde. Die Proben wurden anschließend im ICP-OES-Verfahren auf die aus dem Mischprozess zu erwartenden Bestandteile, also insbesondere Nickel, Mangan, Cobalt, Eisen, Chrom, Zink, Kupfer und Wolfram analysiert. Abbildung 4.64 zeigt die nachgewiesenen Ionen-Konzentrationen in den jeweiligen Proben.



**Abbildung 4.64:** Gemessene Ionenkonzentration zweier Mischversuche aus EL1.0 und EL0.1-Mischer mit größtmöglicher Werkzeuggeschwindigkeit und maximaler Mischzeit

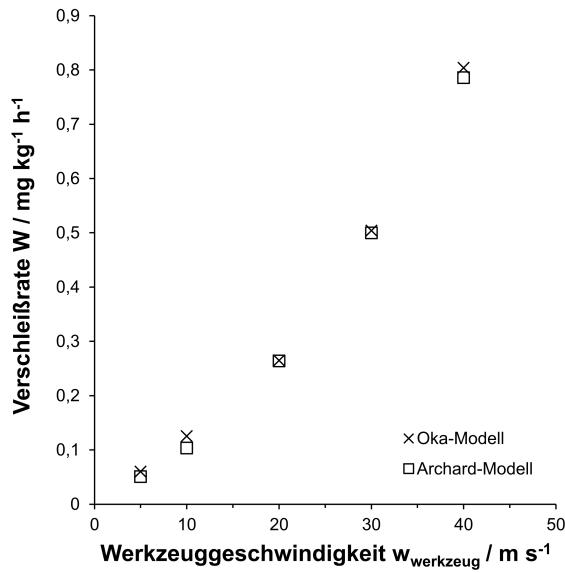
Bis auf Lithium konnten alle Komponenten des NMC-622 nachgewiesen werden. Die gemessenen Nickelkonzentrationen lagen für alle Proben zwischen 58 % und 64 % bei einer erwarteten Konzentration von 60 %. Da die Nickelkonzentrationen bei 1000 ppm das Maximum der Geräteauflösung erreicht haben, können die gemessenen Abweichung auf

diese Begrenzung zurückgeführt werden. Weiterhin konnten Bestandteile des Lösungsmittels, Chlorid-Ionen der Salzsäure, sowie mineralische Bestandteile wie Natrium, Kalium und weitere nachgewiesen werden. Nicht nachgewiesen werden konnten Bestandteile die auf eine Fremdverunreinigung aus dem Mischprozess hindeuten. Vor allem blieben die Ionen der verwendeten Mischermaterialien, also insbesondere Eisen und Chrom des verwendeten Edelstahls von Mischbehälter und Mischwerkzeug, sowie Wolfram im Fall des EL1.0-Mischers an aufgeschweißten Verschleißplatten und Stiften, sowie Kupfer oder Zink aus den Messing-Stiften des EL0.1-Mischwerkzeuges unter der Nachweisgrenze der eingesetzten Methode. Da das verwendete ICP-Gerät *Agilent Technologies 5110* eine Messauflösung von 1 ppm erreicht, lassen sich für beide Mischer die prozessbedingten Verschleißraten auf unter 0,58 mg/kgh im EL1.0 und unter 0,09 mg/kgh für den EL0.1 Mischer angeben.\* Für beide Mischertypen ist daher für die untersuchten Werkzeuggeschwindigkeiten und Mischdauern nicht von einer signifikanten durch Verschleiß verursachten Verunreinigung und damit potenzieller Beeinträchtigung der trocken gemischten Kathodenmaterialien auszugehen. Die experimentell gefundenen Verschleißraten dienen als Validierungsgrundlage für das Simulationsmodell, mit dem eine ortsaufgelöste Analyse des Mischerverschleißes durchgeführt werden kann, die vor allem hinsichtlich der Langzeitbelastung und potenzieller Verschleiß-Hot-Spots der Mischereinbauten relevant sein können.

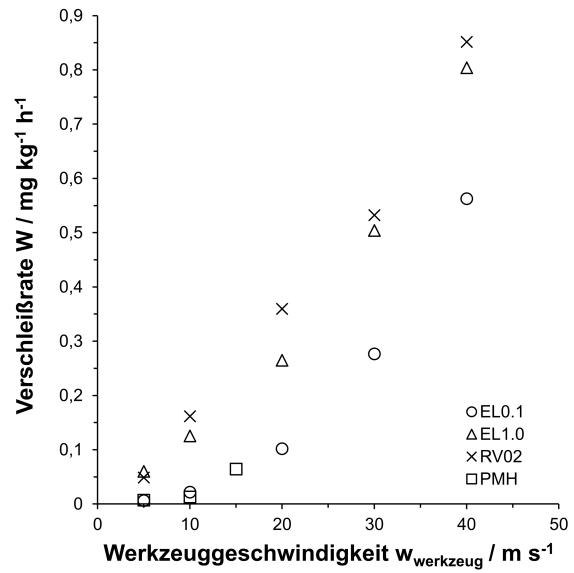
Hinsichtlich der Modellierung wurde angenommen, dass die Mischwerkzeuge in allen Mischnern aus dem selben Material mit einer Vickershärte von 21,3 GPa bestehen. Die beiden Verschleißmodelle wurden anschließend für den experimentellen Betriebspunkt bei einer Werkzeuggeschwindigkeit von 30 m/s kalibriert. Angenommen wurde dabei, dass sich in diesem Betriebspunkt eine Verschleißrate W von 0,5 mg/kgh ergibt. Mit Hilfe zweier Kalibriergeraden die die berechneten Verschleißraten in Abhängigkeit des jeweiligen Verschleißkoeffizienten setzen, konnten die freien Modellparameter zu  $K_{w,Oka} = 1,78 \cdot 10^{-33}$  und  $K_{w,Archard} = 3,97 \cdot 10^{-16}$  bestimmt werden. Ein Vergleich der errechneten Verschleißraten in Abhängigkeit der Werkzeuggeschwindigkeit ist für beide Modelle in Abbildung 4.65 gezeigt. Ersichtlich ist, dass mit zunehmender Werkzeuggeschwindigkeit mit höherem Werkzeug-Verschleiß zu rechnen ist. Die Ergebnisse zeigen eine annähernd lineare Zunahme, obwohl die Kollisionsenergie der Partikel quadratisch mit der Werkzeuggeschwindigkeit anwächst. Dies ist wiederum auf die abnehmenden Kollisionsraten mit steigender Werkzeuggeschwindigkeit zurückzuführen, so dass verringerte Kollisionsraten einen direkten Einfluss auf die Verschleißneigung des Werkzeuges aufweisen. Zwischen den beiden Modellen lassen sich hinsichtlich der ermittelten Raten keine größeren Unterschiede feststellen, so dass sich beim folgenden Vergleich der verschiedenen Mischaggregate bei der

\*Zur Validierung der Ergebnisse wurde eine Vergleichsmessung mit dem ICP-OES-Messgerät *iCAP 7000*, Fa. *Thermo-Fisher* durchgeführt. Auch dort waren die bestimmten Konzentrationen für Chrom, Kupfer und Eisen unter der Nachweisgrenze (< 6 ppm) des Messgerätes.

Darstellung auf das Oka-Modell beschränkt wurde.



**Abbildung 4.65:** Vergleich der kalibrierten Verschleißmodelle nach Archard und Oka für verschiedene Werkzeuggeschwindigkeiten im EL1.0-Mischer



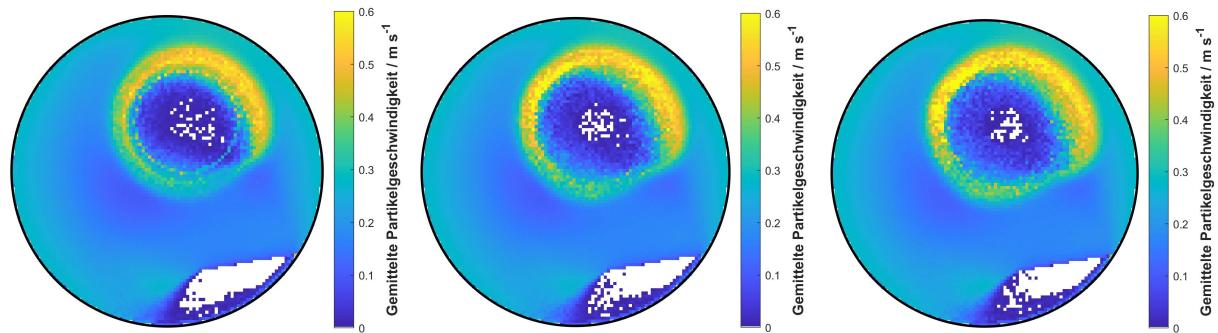
**Abbildung 4.66:** Simulativ bestimmte massenspezifische Verschleißraten in den vier Mischern EL0.1, EL1.0, RV02 und PMH-10

## 4.8 Simulativer Vergleich zwischen Eirich EL0.1, EL1.0, RV02 und Netzschi PMH-10

Im folgenden Abschnitt soll ein Vergleich der verschiedenen Mischer hinsichtlich relevanter Prozessgrößen erfolgen.

### 4.8.1 Gemittelte Partikelgeschwindigkeiten im Mischbehälter

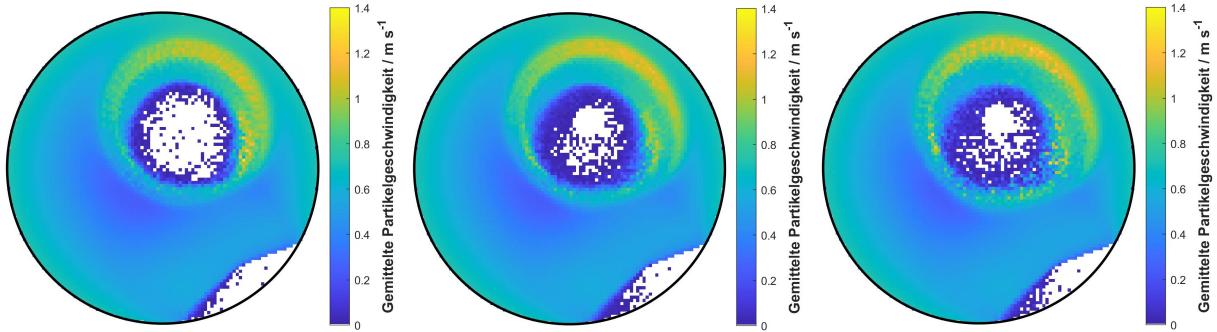
Um einen Vergleich der verschiedenen Mischaggregate hinsichtlich der räumlichen Verteilung der Partikelgeschwindigkeiten vorzunehmen, wurden diese zeitlich und über die Behälterhöhe gemittelt. Für eine bessere Vergleichbarkeit wurden die Achsen jeweils so angepasst, dass das Maximum der zweifachen Behälterrotationsgeschwindigkeit entspricht. Verglichen wurden für alle Mischer Werkzeuggeschwindigkeiten von  $w_{\text{werkzeug}} = 5 \text{ m/s}$ ,  $10 \text{ m/s}$  und  $15 \text{ m/s}$ , da es sich hierbei um die im PMH-10-Mischer maximal realisierbaren Geschwindigkeiten des Schnellläufers handelt. In Abbildung 4.67 findet sich das Ergebnis für den EL0.1-Mischer.



**Abbildung 4.67:** Zeitlich und räumlich gemittelte Partikelgeschwindigkeiten im EL0.1-Mischer für Werkzeuggeschwindigkeiten von  $w_{\text{werkzeug}} = 5 \text{ m/s}$ ,  $10 \text{ m/s}$  und  $15 \text{ m/s}$  (v.l.n.r.). Die Achenskalierung entspricht der doppelten Behältergeschwindigkeit.

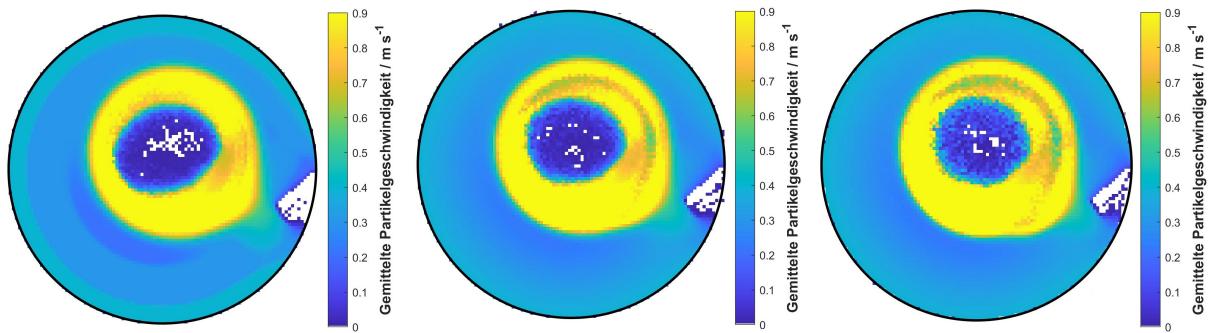
Erkennbar ist die charakteristische ringförmige Ausbildung mit hoher mittlerer Partikelgeschwindigkeit um das Mischwerkzeug. Diese ist auf Grund der Verengung zum Behälterrand nicht vollständig symmetrisch ausgeprägt. Die Partikel können in Richtung des Wandabstreifers der Beanspruchung des Werkzeuges vermehrt ausweichen, so dass die gemittelten Geschwindigkeiten hier niedriger sind. Die restliche Großraumströmung befindet sich unter dem Einfluss der Behälterrotation und der Umströmung um des Wandabstreifers. Mit Zunahme der Werkzeuggeschwindigkeit vergrößert sich der Bereich hoher Partikelgeschwindigkeiten leicht, ist aber räumlich dennoch auf die unmittelbare Werkzeugumgebung beschränkt. Dieser Befund konnte ähnlich bereits im EL1.0-Mischer mit Hilfe der PEPT-Messungen für reines NMC-622 bestätigt werden. In Abbildung 4.68 findet sich die räumliche Geschwindigkeitsverteilung bei gleichen Werkzeuggeschwindigkeiten für den

EL1.0-Mischer.



**Abbildung 4.68:** Zeitlich und räumlich gemittelte Partikelgeschwindigkeiten im EL1.0-Mischer für Werkzeuggeschwindigkeiten von  $w_{\text{werkzeug}} = 5 \text{ m/s}$ ,  $10 \text{ m/s}$  und  $15 \text{ m/s}$  (v.l.n.r.). Die Achsenkalierung entspricht der doppelten Behältergeschwindigkeit.

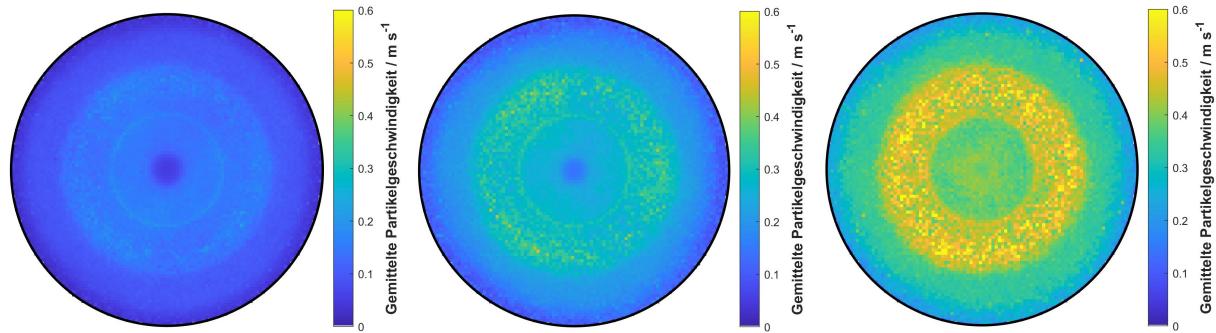
Für den EL1.0 zeichnet sich ein vergleichbares Bild der Partikelgeschwindigkeiten zum EL0.1-Mischer. Auch hier finden haben die Partikel im Bereich zwischen Wand und Werkzeug im Mittel eine höhere Geschwindigkeit. Sie können dort der Werkzeug- und Behälterbewegung weniger gut ausweichen und gelangen so vermehrt in den intensiven Beanspruchungsbereich, in dem sie eine verstärkte Beschleunigung erfahren. Die Auswertung der Kollisionsenergie für den EL1.0-Mischer hatte zuvor bereits ergeben, dass in diesem Bereich auch mit der höchsten Zerkleinerungsarbeit im Mischer gerechnet werden kann. In Abbildung 4.69 findet sich die Auswertung für RV02-Mischer, der im Vergleich zu EL0.1 und EL1.0-Mischer mit einem anderem Mischwerkzeug ausgestattet ist.



**Abbildung 4.69:** Zeitlich und räumlich gemittelte Partikelgeschwindigkeiten im RV02-Mischer für Werkzeuggeschwindigkeiten von  $w_{\text{werkzeug}} = 5 \text{ m/s}$ ,  $10 \text{ m/s}$  und  $15 \text{ m/s}$  (v.l.n.r.). Die Achsenkalierung entspricht der doppelten Behältergeschwindigkeit.

Im Vergleich zu den vorherigen Mischern zeigt sich im RV02 ein geringfügig anderes Bild. Zum einen ist der Bereich hoher Partikelgeschwindigkeiten insgesamt größer, was auf ein leicht größeres Mischwerkzeug im Verhältnis zum Behälterdurchmesser zurückgeführt werden kann. Zum anderen zeigt sich, dass durch die Form des Mischwerkzeuges die Partikel dort stärker beschleunigt werden, wo sie vom Wandabstreifer in den Einflussbereich des Werkzeuges gedrückt werden. Damit verschiebt sich die intensive Beanspruchungszone im

RV02-Mischer von der engsten Stelle oberhalb des Mischwerkzeuges in den unteren Teil, was einen charakteristischen Unterschied zu den beiden zuvor betrachteten Mischern darstellt. Da dies vor allem auf die Form und Positionierung des Mischwerkzeuges zurückgeführt werden kann, ist davon auszugehen, dass geometrische Anpassungen am Werkzeug einen maßgeblichen Einfluss auf die Lage und Ausprägung der Beanspruchungszonen im Mischgut haben. In folgender Abbildung 4.70 findet sich die Verteilung der Partikelgeschwindigkeiten für den PMH-10-Mischer.

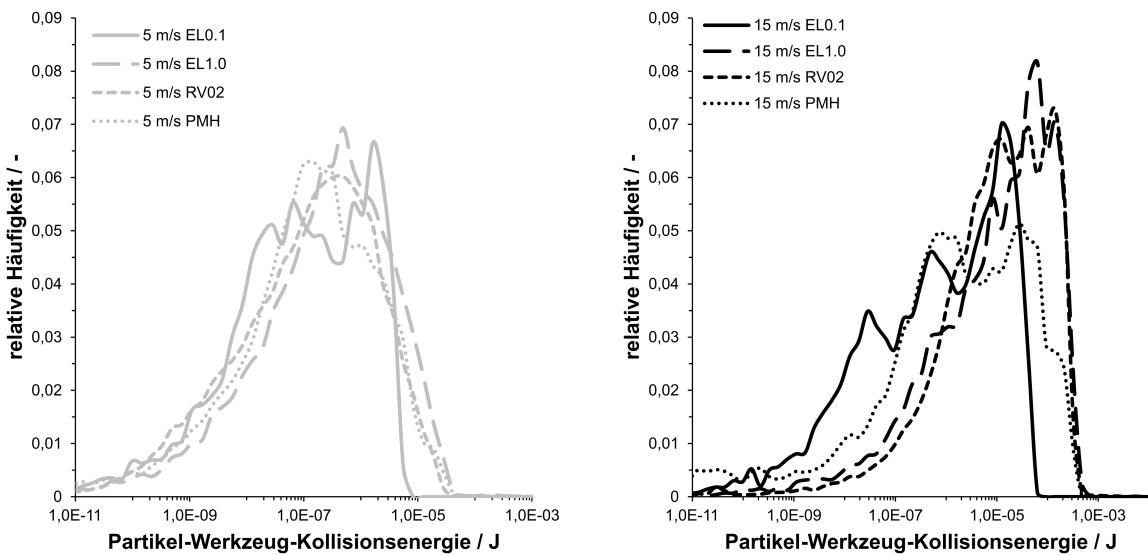


**Abbildung 4.70:** Zeitlich und räumlich gemittelte Partikelgeschwindigkeiten im PMH-10-Mischer für Geschwindigkeiten des Schnellläufers  $w_{SL}$  von 5 m/s, 10 m/s und 15 m/s (v.l.n.r.). Die Achsenkalierung entspricht der doppelten Behältergeschwindigkeit.

Im Vergleich zum Eirich-Mischer, bei dem die Partikel durch die Behälterbewegung in den Bereich hoher Beanspruchung um das Mischwerkzeug geleitet werden, findet der Kontakt mit den Mischwerkzeugen im PMH-10-Mischer durch die aktive Führung von Schnell- und Langsamläufer durch das Mischgut statt. Zur Beurteilung der resultierenden Partikelbewegung wurde die Geschwindigkeitsverteilung im Behälter für drei Werkzeuggeschwindigkeiten des Schnellläufers  $w_{SL}$  von 5 m/s, 10 m/s und 15 m/s zeitlich und über die Behälterhöhe gemittelt ausgewertet. Abbildung 4.70 zeigt die entsprechenden Verteilungen. Die Achsenkalierung wurde auf die zweifache Umdrehungsgeschwindigkeit der Mischwerkzeuge durch den Behälter festgesetzt. Erkennbar ist, dass die resultierenden Partikelgeschwindigkeiten durch die Schnellläufer-Drehzahl beeinflusst wird, aber im Mittel deutlich unterhalb der jeweils maximalen Geschwindigkeit des Mischwerkzeuges liegen. Dies lässt sich zum einen auf die hohe Energiedissipation durch Partikel-Stoß und zum anderen auf einen begrenzten räumlichen Einfluss des Schnellläufers zurückführen. Auffällig ist zudem die Ausbildung eines Geschwindigkeitsgradienten mit einer symmetrisch ringförmigen Ausprägung im Behälterzentrum für alle untersuchten Fälle. Damit erzeugt die komplexe Bewegung der Mischwerkzeuge um die jeweilige eigene, sowie zentrale Achse, im Mittel höhere Partikelgeschwindigkeiten im Bereich zwischen Rand und Zentrum des Mischbehälters.

### 4.8.2 Kollisionsenergien

Die für die Zerkleinerungsleistung eines Mischers relevante Prozessgröße ist die bei Kollision mit dem Mischwerkzeug in das Mischgut eingetragene Kollisionsenergie. Diese wird definitionsgemäß als der beim Stoß dissipierte normale Anteil der Kollisionsenergie in Abhängigkeit der jeweiligen Mischwerkzeuggeschwindigkeit aufgefasst. Für die vier untersuchten Mischer werden dabei für zwei Geschwindigkeiten von  $w_{\text{werkzeug}} = 5 \text{ m/s}$  und  $15 \text{ m/s}$  die Verteilung der Kollisionsenergie ausgewertet. Diese sind Abbildung 4.71 gezeigt.

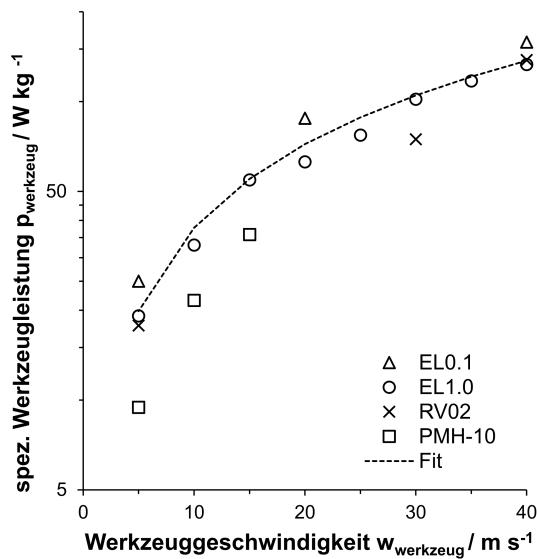


**Abbildung 4.71:** Verteilung der Kollisionsenergien zwischen Partikel und Werkzeug für die vier Mischertypen EL0.1, EL1.0, RV02 und PMH-10, links Werkzeuggeschwindigkeit  $w_{\text{werkzeug}} = 5 \text{ m/s}$ , rechts  $w_{\text{werkzeug}} = 15 \text{ m/s}$

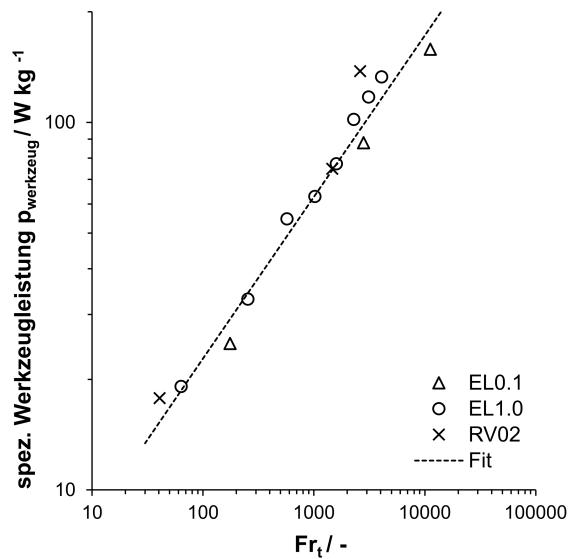
Es zeigt sich, dass für gleiche Werkzeuggeschwindigkeiten in allen Mischnern mit ähnlichen Verteilungen der Kollisionsenergien zu rechnen ist. Insbesondere für  $5 \text{ m/s}$  sind die Verläufe nahezu deckungsgleich. Für die höhere Umfangsgeschwindigkeit ergibt sich eine erwartbare Verschiebung des Peaks zu höheren Kollisionsenergien. Es kann somit erwartet werden, dass der relative Energieeintrag für alle Mischwerkzeuge großenordnungsmäßig im gleichen Umfang stattfindet. So ist weiterhin nicht davon auszugehen, dass die geometrischen Form des Mischwerkzeuges die Zerkleinerungsleistung durch Erhöhung der Reibungsverluste beeinflusst.

### 4.8.3 Spezifische Werkzeugleistung

Das entwickelte Simulationsmodell erlaubt einen quantitativen Vergleich der verschiedenen Mischergrößen bezüglich der benötigten Werkzeugleistung. Da sich die Füllmengen ändern muss hier eine massenspezifische Berechnung erfolgen, welche als spezifische Werkzeugleistung  $p_{\text{werkzeug}}$  angegeben wird. Abbildung 4.72 zeigt die ermittelten spezifischen Werkzeugleistungen der einzelnen Mischer über den Bereich verschiedener Werkzeuggeschwindigkeiten  $w_{\text{werkzeug}}$ . Zu beachten ist, dass der Bereich hoher Werkzeuggeschwindigkeiten leicht außerhalb realisierbarer Werte simuliert wurde, um auch den Bereich höherer Geschwindigkeiten abzubilden. Für alle Eirich-Mischer liegt sie bei maximal 30 m/s. Für den Netzschi PMH-10 liegt die angegebene Maximalgeschwindigkeit des Schnellläufers bei circa 13 m/s. Die spezifischen Werkzeugleistungen folgen dem Verlauf einer Potenzfunktion, was im Fall aller Eirich-Mischer mit einer Güte von  $R^2 = 0,97$  mit der Funktion  $p_{\text{werkzeug}} \approx 4,44 \cdot w_{\text{werkzeug}}^{0,93}$  beschrieben werden kann. Die spezifischen Werkzeugleistungen des Netzschi PMH-10-Mischers liegen geringfügig unter denen der Eirich-Mischer, zeigen prinzipiell aber den selben Verlauf. Die gute Approximierbarkeit für die Eirich-Mischer zeigt, dass hinsichtlich der Leistung eine gute Maßstabsübertragung von wenigen Gramm Füllgewicht im EL0.1 bis einigen Kilogramm im RV02 gelingt. Eine Auftragung der simulierten Werkzeugleistungen über der Werkzeug-Froude-Zahl  $Fr_t$  ist in Abbildung 4.73 gezeigt.



**Abbildung 4.72:** Vergleich der simulierten spezifischen Werkzeugleistungen für EL0.1, EL1.0, RV02 und PMH-10 über Werkzeuggeschwindigkeit



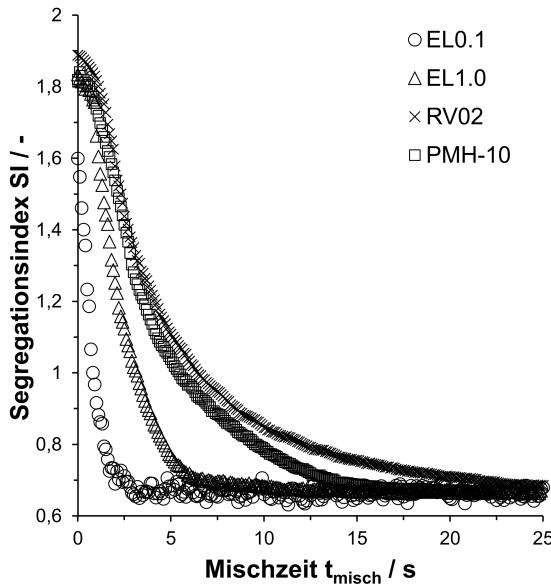
**Abbildung 4.73:** Simulierte spezifische Werkzeugleistungen  $p_{\text{werkzeug}}$  über der Werkzeug-Froude-Zahl  $Fr_t$  in den drei Eirich-Mischern

Für den spezifischen volumetrischen Leistungseintrag gibt Habermann<sup>187</sup> für Eirich-Mischertypen weniger als 335 W/l an. Dies wird im vorliegenden Fall bei einer angenommen Schütttdichte von 1200 kg/m<sup>3</sup> von allen drei simulierten Mischern bestätigt. Bei Müller<sup>73</sup> findet sich ein massenspezifischer Leistungseintrag in Eirich-Mischern von 5 W/kg bis 200 W/kg. Auch diese Abschätzung befindet sich in Einklang mit den vorliegenden Simulationsergebnissen. Der höchste ermittelte spezifische Leistungseintrag trat dabei im EL0.1-Mischer bei einer Werkzeuggeschwindigkeit von 40 m/s mit circa 160 W/kg auf. Die Auftragung über der jeweiligen Werkzeug-Froude-Zahl zeigt, dass durch die hohen Umfangsgeschwindigkeiten des Werkzeuges ein sehr breiter Bereich  $Fr_t = 30$  bis 10.000 abgedeckt wird. Für  $Fr_t > 1$  überwiegt die Zentrifugalkraft die Gravitationskraft was bestätigt, dass für Eirich-Mischer in allen Drehzahlbereichen die Partikelbewegung von radialer Beschleunigung dominiert wird. Für den PMH-10-Mischer ist die Angabe einer Froude-Zahl durch die unterschiedlichen Werkzeugdurchmesser und Geschwindigkeiten verhindert, so dass diese nicht aufgeführt werden.

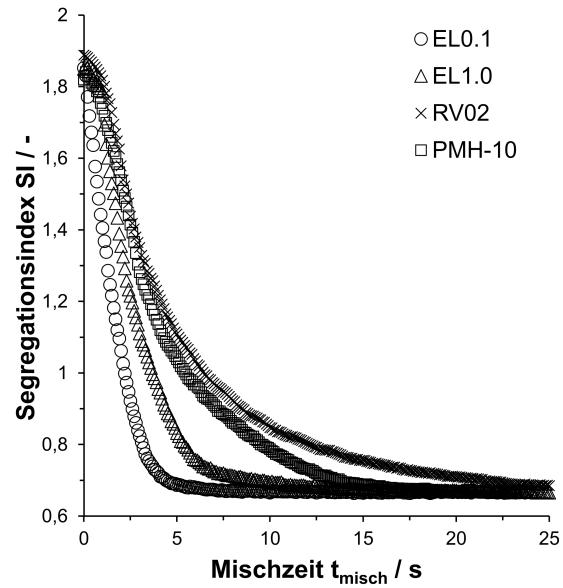
#### 4.8.4 Mischungshomogenität

Das Simulationsmodell erlaubt einen Vergleich der Mischertypen hinsichtlich der Homogenität in Abhängigkeit der Mischzeit. Die Fragestellung lautet, welcher Mischertyp in der Lage ist den bestmöglichen Homogenisierungsgrad am schnellsten zu erreichen. Dazu wird der Segregationsindex SI für alle Mischertypen bei selbem Anfangsfüllstand ermittelt, wobei zwei verschiedene Ansätze für den gewählten Partikeldurchmesser untersucht werden. Im ersten Fall haben alle Mischungen den selben Partikeldurchmesser  $d_p$  von 2 mm. Im zweiten Fall wird eine Anpassung der Durchmesser für die Mischer EL0.1 und EL1.0 vorgenommen, so dass das Kriterium  $\frac{d_b}{d_p} = \text{konstant} \approx 117$  erfüllt wird. Daher ergeben sich neue Partikeldurchmesser von  $d_p = 0,5$  mm für den EL0.1 und  $d_p = 1,5$  mm im Falle des EL1.0. Dies soll gewährleisten, dass die berechnete Homogenität nicht durch größere mittlere Weglänge der Partikel bei kleinerem Behälterdurchmesser im Falle der Mischer EL0.1 und EL1.0 beeinflusst wird. Da die Mischer RV02 und PMH-10 den selben Behälterdurchmesser aufweisen ist eine Anpassung für diese nicht notwendig. Abbildung 4.74 zeigt die Verläufe des Segregationsindex SI über der Mischzeit  $t_{\text{misch}}$  für den Fall konstanter Partikeldurchmesser. Es zeigt sich dass für alle Mischertypen ein ähnlicher Anfangswert für SI bei  $\approx 1,8$  und eine konstanter Endwert von  $\approx 0,67$  erreicht wird. Die Zeit bis zum Erreichen dieses Endwertes unterscheidet sich jedoch. Während die maximale Mischungshomogenität beim EL0.1 bereits nach circa 5 Sekunden Mischzeit erreicht werden, steigtert sich dieser Wert auf circa 13 Sekunden im EL1.0. Der PMH-10 liegt mit einer Mischdauer von 17 Sekunden geringfügig darüber. Die längste Mischdauer benötigt der RV02 mit einer Zeit von 28 Sekunden. Damit zeigt sich eine Abhängigkeit in der Dauer zum Erreichen der bestmöglichen Mischungshomogenität von der gesamten verarbeiteten Mischgutmenge, was mit der Anzahl der benötigten Platzwechselvorgänge der Partikel erklärt werden kann.

Abbildung 4.75 zeigt den Verlauf der Segregationsindexes bei Anpassung der Partikeldurchmesser für den EL0.1 und EL1.0. Neben einer Glättung des Kurvenverlaufes im Falle des EL0.1 durch eine geringere Varianz in der Anzahl der berechneten Partikelkontakte, zeigen die Kurven in Summe einen ähnlichen Verlauf zu denen ohne Anpassung. Daraus kann geschlossen werden, dass der Partikeldurchmesser eine untergeordnete Rolle spielt und sich die selbe Abhängigkeit der Dauer zum Erreichen der bestmöglichen Homogenität von der verarbeiteten Mischgutmenge ergibt. Zusammengefasst zeigt sich damit, dass kleinere Mischer Vorteile beim Erreichen der Mischungshomogenität aufweisen und dies bei der Skalierung des Mischprozesses geeignete Berücksichtigung finden muss.



**Abbildung 4.74:** Segregationsindex SI der vier verschiedenen Mischertypen Eirich EL0.1, EL1.0, RV02 und Netzsch PMH-10 über der Mischzeit  $t_{\text{misch}}$  bei gleichem Partikeldurchmesser von  $d_p = 2$  mm und gleicher Werkzeuggeschwindigkeit  $w_{\text{werkzeug}} = 5$  m/s



**Abbildung 4.75:** Segregationsindex SI der vier verschiedenen Mischertypen Eirich EL0.1, EL1.0, RV02 und Netzsch PMH-10 über der Mischzeit  $t_{\text{misch}}$  bei einer Werkzeuggeschwindigkeit von  $w_{\text{werkzeug}} = 5$  m/s und einem angepasstem Partikeldurchmesser  $d_p = 0.5$  mm für EL0.1 und  $d_p = 1.5$  mm für EL1.0

## 4.9 Zusammenfassender Vergleich zwischen allen Mischertypen

Die Analyse der gemittelten Partikelgeschwindigkeiten zeigt für alle Mischer eine ringförmige Struktur mit erhöhten Geschwindigkeiten in unmittelbarer Nähe zum Mischwerkzeug. Auf Grund der Werkzeugform und Anordnung ergeben sich für den EL0.1 und EL1.0-Mischer Bereich hoher Partikelbeanspruchung an der engsten Stelle zwischen Werkzeug und Behälterwand. Da das Mischwerkzeug im RV02-Mischer in größerer Nähe zum Wandabstreifer positioniert ist, verschiebt sich dieser Bereich in Richtung Behälterzentrum. Der PMH-10 weist durch seine aktive Führung der Werkzeuge durch das Mischgut ein homogeneres Geschwindigkeitsprofil auf. Die gemittelten Partikelgeschwindigkeiten sind auf Grund hoher Dämpfung vergleichsweise gering.

Die Auswertung der Verteilung der Kollisionsenergie zwischen Partikel und Mischwerkzeug zeigt, dass in allen vier Mischern mit einer ähnlichen Beanspruchung des Mischgutes gerechnet werden kann. Erwartungsgemäß nimmt die Beanspruchung bei höheren Umfangsgeschwindigkeit des Werkzeuges zu. Ein signifikanter Einfluss der Werkzeuggröße oder Form ließ sich jedoch nicht nachweisen.

Die Betrachtung der spezifischen Werkzeugleistungen zeigt für alle Eirich-Mischer einen ähnlichen Verlauf, welcher durch eine Potenzfunktion hoher Güte approximiert werden kann. Auch der PMH-10-Mischer folgt prinzipiell demselben Trend, jedoch mit leicht geringeren Leistungswerten. Der Leistungsbedarf pro Masseneinheit bleibt damit über die verschiedenen Mischgrößen vergleichbar. Die Auftragung über der Werkzeug-Froude-Zahl bestätigt die Dominanz der Zentrifugalkräfte in den betrachteten Eirich-Mischern bei höheren Umfangsgeschwindigkeiten.

In Bezug auf die Mischungshomogenität zeigt sich, dass kleinere Mischer wie der EL0.1 aufgrund der geringeren Mischgutmenge schneller ein homogenes Endprodukt erzeugen. Der Segregationsindex erreicht bereits nach geringer Mischzeit den Zielwert. Mit zunehmender Mischgröße verlängert sich diese Zeit signifikant. Der RV02-Mischer benötigt mit circa 30 s die längste Mischdauer. Dies kann durch die größere Mischgutmenge und die damit verbundene höhere Anzahl an notwendigen Umlagerungsvorgängen erklärt werden kann. Eine zusätzliche Skalierung der Partikeldurchmesser zur Angleichung der Weglängen bestätigt diesen Zusammenhang.

## 4.10 Auslegungsempfehlungen für den Intensivmischprozess im Eirich

Als zusammenfassende Hilfestellung beim Betrieb des Eirich Intensivmischers seien folgende Punkte erwähnt.

Der trockene Mischprozess für die LIB-Elektrodenfertigung zeichnet sich durch beiden Aufgabenstellungen der *homogenen Mischgutverteilung* und *Leitrußstrukturierung* aus. Experimentelle und simulative Ergebnisse in dieser Arbeit bestätigen, dass im Eirich Intensivmischer für ersteres mit einer vergleichsweise schnellen Homogenisierung < 5 Minuten zwischen Aktivmaterial und Leitruß gerechnet werden kann. Ergebnisse für Simulationen des RV02-Mischer zeigen ferner, dass der Homogenisierungsgrad und die Dauer zum Erreichen der bestmöglichen Vermischung der Komponenten nur bei eingeschalteter Behälter- und Werkzeugbewegung bewerkstelligt wird. Dies ist auf die asymmetrische Mischgutbewegung im Behälter zurückzuführen, die nur bei Verwendung beider Komponenten eine effektive Reduzierung von Totzonen herstellt. Vorteile ergeben sich zusätzlich bei erhöhter Drehzahl des Mischwerkzeuges und des Behälters. Bemerkenswert ist, dass die maximale Werkzeug- und Behältergeschwindigkeit jedoch nur noch marginal gegenüber der zweitkleinsten Einstellung gesteigert werden kann. Aus energetischer Sicht ist daher beispielsweise ein Betrieb mit Behältergeschwindigkeit von 32 rpm und einer Werkzeugdrehzahl von 1000 rpm im RV02 vorteilhaft.

Simulationen haben auch gezeigt, dass die Mischergröße die Homogenisierungsleistung beeinflusst. Kürzere Weglängen begünstigen die Vermischungswirkung, so dass kleine Baugrößen schneller homogenisieren. Das entwickelte Simulationsmodell erlaubt somit eine schnelle, kostengünstige und ressourcensparende Optimierung des Prozesses für alle Baugrößen im Scale-Up. Experimentell lässt sich die Mischguthomogenität durch die unterschiedlichen Verbrennungstemperaturen von NMC und Kohlenstoff in einer thermogravimetrischen Analyse erfassen.

Hinsichtlich der *Leitrußstrukturierung* konnte mittels Partikelgrößenmessung validiert werden, dass sich die Bestimmung der Schüttgudichte als einfach zu messender und verlässlicher Indikator eignet. Messungen der Werkzeugeistung haben darüber hinaus gezeigt, dass sich der Zerkleinerungsgrad mit dem spezifischen Energieeintrag korrelieren lässt. Der Zerkleinerungsprozess im Eirich verläuft selbstähnlich, so dass es möglich ist über den spezifischen Energieeintrag in das Mischgut eine Aussage über den Zerkleinerungsgrad zu treffen, ohne dass eine aufwändige Off-Line-Partikelgrößenmessung durchgeführt werden muss. Experimente zur Pulverleitfähigkeit zeigten, dass eine optimale Strukturie-

rung und Verteilung des Kohlenstoffes bei Schüttdichten zwischen 1000 und 1200 kg/m<sup>3</sup> vorliegen, was insbesondere auf eine gute Balance zwischen der Anhaftung von Kohlenstoff am Aktivmaterial und weitreichenden elektrischen Leitpfaden im Mischgut zurückgeführt werden kann. Die Anhaftung am Aktivmaterial scheint zudem durch hohe Rotationsgeschwindigkeiten des Mischwerkzeuges begünstigt zu werden, so dass intensives aber kurzes Mischen die besten Resultate liefert. Somit ist auch aus Sicht der Leitrußstrukturierung eine hohe Werkzeuggeschwindigkeit von 30 m/s empfehlenswert. Hinsichtlich möglicher Verschleißneigung im Mischapparat zeigte sich mittels ICP-OES-Messungen, dass auch bei hohen Werkzeuggeschwindigkeiten nicht mit einer signifikanten Verunreinigung des Mischgutes gerechnet werden muss.

Das in dieser Arbeit vorgestellte Simulationsmodell eignet sich auch hinsichtlich der Zerkleinerungswirkung als hilfreiches Instrument zur Auslegung und Optimierung. So konnte nachgewiesen werden, dass mit steigender Werkzeugumfangsgeschwindigkeit mit einer abnehmenden Kollisionshäufigkeit gerechnet werden muss, was auf einen Zentrifugierefekt bei der Mischgutströmung zurückgeführt werden kann. Dieser nachteilige Effekt wird zwar durch die insgesamt höhere Kollisionsenergie überwogen, zeigt jedoch das Potenzial für eine Verbesserung der Zerkleinerungsleistung auf. Ein in der Form verändertes Mischwerkzeug mit Schaufeln kann beispielsweise die Kontaktfläche zwischen Mischgut und Werkzeug effektiv erhöhen was den Energieeintrag verbessert und die Mischzeit reduziert. Unterschiedliche Betriebsweisen wie Behälterneigung oder Drehrichtung wirken sich demgegenüber nicht wesentlich auf die zu erwartende Zerkleinerungsleistung des Mischers aus.



# Kapitel 5

## Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit dem Trockenmischprozess bei der Herstellung von Lithium-Ionen-Batterien. Der Fokus besteht dabei in der experimentellen und modellhaften Beschreibung der ablaufenden Vorgänge in verschiedenen Mischaggregat-Größen. Die Arbeit leistet damit insgesamt einen Betrag zu einem vertieften Prozessverständnis und ermöglicht durch die gewonnenen Erkenntnisse zudem eine verbesserte Verfahrensauslegung. Im folgenden Kapitel sollen die wichtigsten Ergebnisse zusammengefasst dargestellt werden.

### Zusammenfassung

#### *Experimentelle Beschreibung des Trockenmischprozesses*

Der Trockenmischprozess bei der Kathodenherstellung von Lithium-Ionen-Batterien hat neben der Homogenisierung die Dispergierung der Leitrußkomponente zur Aufgabe. Für letzteres konnte neben der in der Literatur üblichen, aber messtechnisch aufwändigen Partikelgrößenmessung, die Bestimmung der Schüttdichte  $\rho_{\text{schütt}}$  als alternatives Verfahren validiert werden. Die Zunahme der Schüttdichte im Verlauf des Mischvorgangs korrespondiert dabei mit der Desagglomeration und dem Aggregatbruch der fraktalen Carbon-Black-Strukturen. Es konnte gezeigt werden, dass die Zunahme der Schüttdichte allein eine Funktion des Mischwerkzeugenergieeintrages ist. Dieser lässt sich mit Hilfe eines modifizierten Ansatzes der von Schilder eingeführten exponentiellen Dispersionskinetik beschreiben. Demnach beansprucht die Zerkleinerung großer Leitrußstrukturen deutlich weniger Energie, als die kleinerer. Zudem ist der gesamte Dispergierprozess durch eine minimal erreichbare Partikelgröße des Leitrußes limitiert. In den durchgeführten Zerkleinerungsversuchen in Eirich EL0.1 und EL1.0-Mischern konnte ab einem spezifischen Energieeintrag von circa 300 kJ/kg keine weitere Leitrußzerkleinerung mehr erreicht werden. Bildgebende Verfahren mittels REM bestätigen, dass sich für diese Energieeinträge

eine Oberflächenbelegung des Aktivmaterials NMC-622 mit Kohlenstoffpartikeln einstellt. Es liegt in diesem Zustand kaum noch freies Leitruß zwischen den Aktivmaterialpartikeln vor. Messungen der elektrischen Pulverleitfähigkeit bestätigen diese Erkenntnis. Zwar verbessert die Zugabe insgesamt für alle Dispersionszustände die elektrische Leitfähigkeit gegenüber reinem NMC-622, eine optimale Pulverleitfähigkeit ergibt sich aber vor allem bei kurzem und intensivem Mischen mit Werkzeugumfangsgeschwindigkeiten  $w_{\text{werkzeug}} > 20 \text{ m/s}$ . Ein so durchgeföhrter Trockenmischprozess sorgt einerseits für eine Verbesserung der Aktivmaterialleitfähigkeit und erzeugt andererseits genug freies Leitruß um eine weitreichende elektrische Anbindung im gesamten Pulvergut zu gewährleisten.

Die mischerübergreifende Beschreibung des Dispersionsgrades mittels des spezifischen Werkzeugenergieeintrages motiviert die Einföhrung einer dimensionslosen Kennzahl zur Berechnung der Schütttdichte in Abhängigkeit der Mischparameter. Diese ist:

$$\Pi = \rho_{\text{schütt}} \cdot w_{\text{werkzeug}}^3 \cdot t_{\text{misch}}^3 \cdot m_{\text{gesamt}}^{-1} \cdot h_{\text{f,t=0}}^3$$

Mit dieser Kennzahl ist es möglich eine schnelle Prozessauslegung durchzuföhrten. Ebenso eignet sich die Kennzahl eine Short-Cut-Modellierung zur Integration des Trockenmischprozesses in eine vollständige Prozesskettensimulation vorzunehmen.

Die Betrachtung der experimentellen Energieeinträge offenbarte, dass über die gesamte Prozesszeit nicht mit einer konstanten Werkzeugleistung gerechnet werden kann. Vielmehr fällt diese mit zunehmender Mischdauer kontinuierlich ab. Als Ursache konnte neben der Verringerung des Füllstandes und der damit verbundenen abnehmenden Werkzeugbedeckung, auch die Veränderung der Pulverfließfähigkeit mittels Ringscherzellmessungen, bestätigt durch die Bestimmung des Hausner-Faktors, nachgewiesen werden. Demnach fällt die größte Werkzeugleistung auch mit der größten gemessenen inneren Reibung des Pulvergutes zusammen. Die fraktale Struktur des Leitrußes behindert Fließvorgänge im Ausgangszustand der Mischung stärker, als im Endzustand bei einer Bedeckung des Aktivmaterials. Demnach ist eine Beschreibung der Werkzeugleistung wiederum abhängig vom Dispergiergrad des Leitrußes, was die Einföhrung einer weiteren dimensionslosen Kenngröße nahegelegt hat. Existierende Ansätze in der Literatur gehen bei der Beschreibung der Leistungszahl bisweilen von konstanten Werkzeugleistungen aus, so dass bestehende Kennzahlen nicht genügen, den vorliegenden Dispergierprozess abzubilden. Eine gute Übereinstimmung der Messwerte in EL0.1 und EL1.0-Mischer konnte mit folgendem Ansatz gefunden werden:

$$\Psi = \frac{P_{\text{werkzeug}}}{w_{\text{werkzeug}}^5 \cdot \rho_{\text{schütt}} \cdot t_{\text{misch}}^2}$$

---

Mit beiden Kennzahlen  $\Pi$  und  $\Psi$  ist es somit möglich den Trockenmischprozess bei der Kathodenfertigung sowohl hinsichtlich des Zerkleinerungszustandes als auch hinsichtlich des dafür benötigten Werkzeugleistung dimensionslos zu beschreiben.

Der untersuchte Mischprozess ist neben einer füllgradabhängigen Temperaturzunahme durch dissipierte Reibungsenergie, auch einem verstärkten Verschleißrisiko des Mischwerkzeuges ausgesetzt. Für letzteres konnte im Rahmen von durchgeführten ICP-OES-Messungen allerdings keine nennenswerten Verunreinigungen für Mischzeiten  $t_{\text{misch}} < 90$  Minuten nachgewiesen werden. Beobachteter Verschleiß an Mischwerkzeugen wirkt sich daher vermutlich nicht auf einzelne Produktchargen aus, sondern ist auf die kumulierte Belastung über die gesamte Versuchskampagne zurückzuführen.

#### *Kalibrierung und Validierung eines Simulationsmodells zur Beschreibung des Trockenmischprozesses*

Den zweiten Schwerpunkt dieser Arbeit bildet der Aufbau eines Simulationsmodells zur numerischen Beschreibung des Trockenmischprozesses. Ziel ist es mit Hilfe eines digitalen Abbildes die ablaufenden mechanistischen Vorgänge besser zu verstehen und damit auch ein Werkzeug zur Prozessoptimierung bereitzustellen. Dazu wurde das Verfahren der Diskreten-Elemente-Methode gewählt. Ein besondere Herausforderung besteht in der Beschreibung der Bewegung für eine große Anzahl der im Prozess auftretenden nanoskaligen Partikeln. Aus diesem Grund wurde eine vereinfachte Betrachtung mittels virtueller Vergrößerung (engl. coarse-graining) durchgeführt. Dabei werden sowohl Aktivmaterial, als auch Leitrusß als vollständig gemischt innerhalb eines Simulationspartikels angenommen. Hinsichtlich der Wechselwirkungsparameter wirken zudem die effektiven Werte des Gemisches. Zur Kalibrierung dieser Wechselwirkungsparameter wurden vier verschiedene und in der Literatur etablierte Versuche durchgeführt. Diese sind die Messung des *statischen Schüttwinkels*, des *dynamischen Schüttwinkels*, die Materialbewegung auf der *geneigten Ebene* und des Fließverhaltens unter Verdichtung in der *Ringscherzelle*. Für alle diese Versuche wurden entsprechende Vergleichssimulationen durchgeführt, so dass gezeigt werden konnte, dass das Fließverhalten mit demselben Parametersatz für eine ruhende, dynamische, gegen Wandmaterial fließende und verdichtet fließende Bewegung in guter Übereinstimmung zum Simulationsmodell abgebildet werden kann.

Nach erfolgreicher Kalibrierung wurde das Simulationsmodell mit Hilfe des realen Mischprozesses im Eirich EL1.0 validiert. Dazu kam auf Grund des opaken Mischbehälters und Staubbildung das Verfahren des Positron-Emittierenden-Partikel-Trackings zum Einsatz. Mit diesem konnte mittels eines radioaktiven Tracers die Pulverbewegung im Behälter gemessen werden. Es zeigte sich sowohl hinsichtlich der gemessenen Geschwindigkeitsver-

teilungen, als auch der lokalen Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Partikel im Mischbehälter eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Simulationsmodell. Es konnte weiterhin dargestellt werden, dass durch Berücksichtigung der Luftbewegung die Abbildung der Strömungsverhältnisse im Mischbehälter nochmals geringfügig verbessert wird. Als weitere Validierungsmethode konnten die gemessenen Werkzeugleistungen im EL0.1 und EL1.0-Mischer erfolgreich angewendet werden. Mit Hilfe eines Mischversuches von Weber im RV02-Mischer ist es zudem gelungen auch die Vorhersagbarkeit der Mischungshomogenität zu bestätigen. Insgesamt zeigt sich damit, dass das entwickelte Simulationsmodell in der Lage ist, valide Aussagen hinsichtlich der Partikelströmung, der aufzubringenden Werkzeugleistung und der benötigten Mischzeit zu liefern. Das so geschaffene Analysetool ist damit in der Lage den Trockenmischprozess sowohl im Labormaßstab als auch im produktionstechnischen Maßstab abzubilden.

### *Analyse und Optimierung verschiedener Mischapparate*

Das entwickelte Simulationsmodell wurde auf insgesamt vier verschiedene Mischer angewendet. Drei der Mischer waren Intensivmischer des Typs Eirich mit Behältervolumen von 0,1 bis 5 Liter. Als vierter Mischer wurde der Planetenmischer PMH-10 der Firma Netzsch mit einem Nennvolumen von 10 Liter untersucht. Auf Grund der Variabilität von Eirich-Mischern wurde am Beispiel des EL1.0 zunächst untersucht, welchen Einfluss verschiedene Betriebsweisen auf die zu erwartende Zerkleinerungsleistung ausüben. Mit Hilfe der Simulationen konnte so herausgefunden werden, dass mit zunehmender Werkzeuggeschwindigkeit mit einer abnehmenden Kollisionshäufigkeit des Pulvergutes mit dem Mischwerkzeug auszugehen ist. Dieser Effekt ist auf die Zentrifugierwirkung zurückzuführen, welcher unabhängig von der Betriebsweise des Mischers existiert. Dieser Effekt wird bei höheren Werkzeuggeschwindigkeiten durch die höhere Kollisionsenergie aufgewogen, so dass insgesamt die Zerkleinerungsleistung ansteigt. Eine Optimierung sollte darauf abzielen, die Kollisionshäufigkeit bei höheren Geschwindigkeiten zu steigern. Dies kann mit größeren Mischwerkzeugen oder einem geänderten Mischwerkzeugdesign erreicht werden. Damit ist es möglich den Kollisionshäufigkeit zu steigern, was letztlich in einer Verringerung der benötigten Mischzeit resultiert. Hinsichtlich der Mischungshomogenität zeigen alle Mischer einen exponentiellen zeitlichen Verlauf, wobei in kleineren Mischern tendenziell eine schnellere Durchmischung zu erwarten ist. Dies ist auf die geringere Weglänge in kleineren Behältern zurückzuführen. In Eirich-Mischern ist eine Abhängigkeit der benötigten Mischzeit zum einen von der Werkzeuggeschwindigkeit, als auch von der Behältergeschwindigkeit festzustellen. Die längste Mischzeit liegt demnach bei fehlender Behälterrotation vor. Energetisch wenig vorteilhaft ist im RV02-Mischer aber die Verwendung der höchsten Behältergeschwindigkeit, da eine geringfügig schnellere Durchmischung nicht durch den höheren Energiebedarf des Behälters aufgewogen wird.

---

## Ausblick

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass sich die ablaufenden Prozesse in Intensivmischern mit Hilfe des entwickelten Simulationsmodells beschreiben lassen. Darauf aufbauend kann eine Erweiterung das Prozessverständnis weiter erhöhen. Hierfür kann beispielsweise der Einfluss der Luftströmung noch weiter untersucht werden. Zum einen kämen hierfür gekoppelte CFD-DEM-Simulationen in Betracht. Auf der anderen Seite kann durch Anlegen eines Vakuums an den Mischbehälter untersucht werden, inwiefern sich die Luftbewegung auf die Dispergierwirkung des Prozesses auswirkt. Falls sich eine nennenswerte Verschlechterung der Dispergierleistung ergäbe, würde dies auf eine Scherwirkung der Luftbewegung hindeuten. Eine reine Betrachtung der Kollisionseffekte mit dem Mischwerkzeug müsste dann gegebenenfalls um einen Schereffekt z.B. mit Hilfe von Populationsbilanzen erweitert werden. Die durchgeführten DEM-Simulationen erzeugen grundsätzlich große Datenmengen. Diese können in zukünftigen Arbeiten genutzt werden ein künstliches neuronales Netz zu trainieren, um den Strömungszustand schneller vorherzusagen.

Ebenfalls berücksichtigt werden kann die Partikelerwärmung durch Reibung. Wie die experimentellen Ergebnisse zeigen, ist für höhere Mischgutmengen mit einer signifikanten Erwärmung zu rechnen. Eine Modellierung kann beispielsweise aufzeigen, wo und wie entstehende Wärmemengen gezielt abgeführt werden können. Die vorgestellten experimentellen Methoden zur Charakterisierung der Dispergierleistung der Intensivmischer sollte für weitere Leitrußanteile und eine Binderzugabe verifiziert werden. Nicht zuletzt können durch zusätzliche Versuche an Intensivmischern wie dem RV02, die entwickelten dimensionslosen Kennzahlen zur Prozessbeschreibung verifiziert und gegebenenfalls auch angepasst werden.



# Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

## Lateinische Symbole

$A$	Grundfläche	$\text{m}^2$
$a$	Fit-Parameter	—
$a$	Kontaktfläche	$\text{m}^2$
$A, B, C, D, E$	Modell-Koeffizienten	—
$b$	Fit-Parameter	—
$C_1, C_2, C_3$	Koeffizienten	—
$C_{\text{AA}}$	Anzahl Partikelkontakte der Spezies A zu Spezies A	—
$C_{\text{AB}}$	Anzahl Partikelkontakte der Spezies A zu Spezies B	—
$C_{\text{BB}}$	Anzahl Partikelkontakte der Spezies B zu Spezies B	—
$c_d$	Widerstandsbeiwert	—
$D$	Diffusionskoeffizient	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$d$	Äquivalentdurchmesser	$\text{m}$
$d_{50}$	Median-Partikelgröße	$\text{\AA}$
$d_b$	Behälterdurchmesser	$\text{m}$
$d_p$	Partikeldurchmesser	$\text{m}$
$d_w$	Mischwerkzeugdurchmesser	$\text{m}$
$E^*$	Äquivalentes Young's-Modul	$\text{Pa}$
$E_1$	Young's-Modul Partikel 1	$\text{Pa}$
$E_2$	Young's-Modul Partikel 2	$\text{Pa}$
$E_{\text{diss,koll,p-p}}$	normale Kollisionsenergie bei Partikel-Partikel-Stoss	$\text{J}$
$E_{\text{diss,koll,p-w}}$	normale Kollisionsenergie bei Partikel-Wand-Stoss	$\text{J}$
$E_{\text{diss}}$	Energiedissipation nach Kollision mit Werkzeug	$\text{J}$
$E_{\text{koll}}$	Kollisionsenergie zwischen Werkzeug und Partikel	$\text{J}$
$e_{\text{tot}}$	Massenspezifischer Nettoenergieeintrag des Mischwerkzeugs	$\text{kJ kg}^{-1}$

## Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

---

$E_{\text{werkzeug}}$	mechanischer Werkzeugenergieeintrag	J
$F_d$	Widerstandskraft	N
$F_{\text{JKR}}$	Kohäsionskraft nach Jensen-Kendall-Roberts	N
$F_n$	Normalkraft	N
$F_t$	Tangentialkraft	N
$Fr_w$	Froude-Zahl des Mischwerkzeugs	—
$G$	Schermodul	Pa
$g$	Erdbeschleunigung	$9,81 \text{ m s}^{-2}$
$G^*$	Äquivalentes Schermodul	Pa
$H$	Hausner-Faktor	—
$h_b$	Behälterhöhe	m
$h_{f,t=0}$	relativer Anfangsfüllstand	—
$h_f$	Füllhöhe	m
$h_p$	Verdichtungshöhe	mm
$k$	Restitutionskoeffizient	—
$K_e$	Modell-Koeffizient	$\text{kJ kg}^{-1}$
$k_t$	Kontaktsteifigkeit	$\text{N m}^{-1}$
$K_{w,\text{Archard}}$	Koeffizient im Archard-Modell	$\text{Pa}^{-1}$
$K_{w,\text{Oka}}$	Koeffizient im Oka-Modell	—
$L$	charakteristische Länge	m
$m_1$	Masse Stoßpartner 1	kg
$m_2$	Masse Stoßpartner 2	kg
$m_{\text{gesamt}}$	Gesamtgewicht	kg
$m_{\text{max}}$	maximales Füllgewicht	kg
$m_{\text{misch}}$	Mischgutmasse	kg
$m_{\text{partikel}}$	Partikelmasse	kg
$m_{\text{probe}}$	Probenmasse	kg
$n$	Dimensionszahl	—
$N_{\text{koll,p-p}}$	Kollisionsrate zwischen Partikel und Partikel	$\text{s}^{-1}$
$N_{\text{koll,p-wand}}$	Kollisionsrate zwischen Partikel und Behälterwand	$\text{s}^{-1}$
$N_{\text{koll,p-werkzeug}}$	Kollisionsrate zwischen Partikel und Mischwerkzeug	$\text{s}^{-1}$
$n_{\text{koll,p}}$	leistungsspezifische Kollisionszahl	$\text{s}^{-1} \text{ W}^{-1}$
$n_{\text{koll}}$	normierte Kollisionszahl	$\text{s}^{-1}$
$n_p$	Probenanzahl	—

$P_{\text{werkzeug}}$	Werkzeugleistung	W
$p_{\text{werkzeug}}$	massenspezifische Werkzeugleistung	$\text{W kg}^{-1}$
$R$	elektrischer Widerstand	Ohm
$r$	Radius	m
$R^*$	Äquivalenter Partikelradius	m
$r_1$	Radius Partikel 1	m
$r_2$	Radius Partikel 2	m
$r_p$	Partikelradius	m
$r_{\text{werkzeug}}$	Werkzeugradius	m
$Re_p$	Partikel-Reynoldszahl	—
$s^2(t)$	empirische Varianz	—
$St$	Stokes-Zahl	—
$t_0$	Startzeitpunkt	s
$t_\infty$	Endzeitpunkt	s
$t_{\text{krit}}$	Umschlagzeitpunkt	s
$t_{\text{misch}}$	Mischdauer	s
$t_n$	Versuchszeit	s
$t_{\text{Rayleigh}}$	Rayleigh-Zeitschritt	s
$u_f$	Fluidgeschwindigkeit	$\text{m s}^{-1}$
$u_p$	Partikelgeschwindigkeit	$\text{m s}^{-1}$
$v_{1,\text{nach}}, v_{2,\text{nach}}$	Jeweilige Geschwindigkeit nach Stoß	$\text{m s}^{-1}$
$v_{1,\text{vor}}, v_{2,\text{vor}}$	Jeweilige Geschwindigkeit vor Stoß	$\text{m s}^{-1}$
$V_{\text{abs}}$	Behälterabsolutvolumen	l
$V_b$	Behältervolumen	l
$V_{\text{probe}}$	Probenvolumen	$\text{m}^3$
$v_{\text{rel},n}$	Relative Kollisionsgeschwindigkeit in normaler Stoßrichtung	$\text{m s}^{-1}$
$v_{\text{rel}}$	Relativgeschwindigkeit	$\text{m s}^{-1}$
$v_{\text{stoss}}$	Gemeinsame Geschwindigkeit nach 1. Stoßperiode	$\text{m s}^{-1}$
$w_{\text{behälter}}$	Behältergeschwindigkeit	$\text{m s}^{-1}$
$w_{\text{werkzeug}}$	Werkzeuggeschwindigkeit	$\text{m s}^{-1}$
$x_i$	Probenkonzentration	—
$x_i, y_i, z_i$	Partikel-Position in x,y,z-Richtung	m
$x_{\text{soll}}$	Sollkonzentration	—
$y$	maximale Abweichung	—

$Z$	Probenanzahl	—
$Z(s)$	Wert der Aussagesicherheit	—

## Griechische Symbole

$\alpha$	Modell-Koeffizient	—
$\alpha_{\text{platte}}$	Plattenneigungswinkel	—
$\beta$	Modell-Koeffizient	—
$\Delta t$	Zeitschrittweite	s
$\Delta t_{\text{kritisch}}$	kritische Zeitschrittweite	s
$\delta_n$	normale Überlappung	m
$\delta_t$	tangentielle Überlappung	m
$\gamma$	Oberflächenenergie	$\text{J m}^{-2}$
$\gamma$	elektrische Leitfähigkeit	$\text{S m}^{-3}$
$\mu_f$	dynamische Fluidviskosität	$\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$
$\mu_r$	Gleitreibungskoeffizient	—
$\nu$	Poisson-Zahl	—
$\nu_1$	Poisson-Zahl Partikel 1	m
$\nu_2$	Poisson-Zahl Partikel 2	m
$\omega_{\text{behälter}}$	Behälterdrehzahl	rpm
$\omega_{\text{werkzeug}}$	Werkzeugdrehzahl	rpm
$\Pi$	Mischerkennzahl	—
$\pi$	Kreiszahl	—
$\Psi$	Dimensionslose Werkzeugleistung	—
$\rho_f$	Fluiddichte	$\text{kg m}^{-3}$
$\rho_{\text{ion}}$	Ionen-Konzentration	ppm
$\rho_p$	Partikeldichte	$\text{kg m}^{-3}$
$\rho_{\text{schütt},t=0}$	Schüttgdichte zu Beginn	$\text{kg m}^{-3}$
$\rho_{\text{schütt},t \rightarrow \infty}$	maximal erreichbare Schüttgdichte	$\text{kg m}^{-3}$
$\rho_{\text{schütt}}$	Schüttgdichte	$\text{kg m}^{-3}$
$\rho_{\text{stampf}}$	Stampfdichte	$\text{kg m}^{-3}$
$\sigma_0^2$	Varianz der Nullmischung	—
$\sigma_1$	Hauptnormalspannung	Pa
$\sigma_z^2$	Varianz einer Zufallsmischung	—

$\tau_f$	charakteristische Fluidzeit	s
$\tau_p$	charakteristische Partikelzeit	s
$\Theta$	Dimensionslose Mischzeit	—
$\varepsilon_{\text{koll, norm}}$	leistungsspezifische Kollisionsenergie zwischen Partikel und Werkzeug	—
$\varphi_{\text{eff}}$	effektiver Reibungswinkel	—
$\vartheta$	Mischguttemperatur	°C
$\vartheta_0$	Mischguttemperatur am Beginn	°C
$\vartheta_{\text{max}}$	Mischguttemperatur am Ende	°C

## Abkürzungen

1D	Eindimensional
2D	Zweidimensional
3D	Dreidimensional
BM	Beanspruchungsmechanismus
CB	Carbon Black
CFD	Computational Fluid Dynamics
CGF	Coarse-Graining-Faktor
CPU	Central Processing Unit
DEM	Diskrete Elemente Methode
g	Gramm
GB	Gigabyte
GPA	Gigapascal
GPU	Graphical Processing Unit
GWh	Gigawattstunden
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectroscopy
JKR	Jensen-Kendell-Roberts
kWh	Kilowattstunde
LIB	Lithium-Ionen-Batterie
Mio.	Million
ml	Milliliter
MSD	mean squared displacement
N	Newton
NMC	Nickel-Mangan-Cobalt-Oxid

## Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

NMP	N-Methylpyrrolidon
PEPT	Positron-Emittierendes-Partikel-Tracking
PFAS	Per- und Polyfluorierte Alkyle
PIV	Particle Image Velocimetry
ppb	parts per billion
ppm	parts per million
PTFE	Polytetraflourethylen
PVDF	Polyvinylfluorid
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RSD	relative standard deviation
SEI	Solid Electrolyte Interface
SI	Segregations-Index
TGA	Thermogravimetrische Analyse
USD	US-Dollar
z.B.	zum Beispiel

# Literaturverzeichnis

- [1] A. Kampker, H. H. Heimes, W. Bernhart: Battery Monitor 2023 - The value chain between economy and ecology, PEM RWTH Aachen, 2023
- [2] M. Thomitzek, N. v. Drachenfels, F. Cerdas, C. Herrmann, S. Thiede: Simulation-based assessment of the energy demand in battery cell manufacturing, *Procedia CIRP*, 2019
- [3] A. Kwade, W. Haselrieder, R. Leithoff, A. Modlinger, F. Dietrich, K. Droeder: Current status and challenges for automotive battery production technologies, *Nature Energy*, 2018
- [4] H. Bockholt, W. Haselrieder, A. Kwade: Intensive powder mixing for the dry dispersing of carbon black and its relevance for lithium-ion battery cathodes, *Powder Technology*, 2016
- [5] H. Bockholt, M. Indrikova, A. Netz, F. Golks, A. Kwade: The interaction of consecutive process steps in the manufacturing of lithium-ion battery electrodes with regard to structural and electrochemical properties, *Journal of Powder Sources*, 2016
- [6] H. Bockholt: Formulierungstechniken für eigenschaftsoptimierte Lithiumionenbatterieelektroden, Dissertation, TU Braunschweig, 2016
- [7] J. K. Mayer, L. A. E. Asylbekov, W. Haselrieder, A. Kwade, A. Weber, H. Nirschl: Influence of the Carbon Black Dispersion Process on the Microstructure and Performance of Li-Ion Battery Cathodes, *Energy Technology*, 2020
- [8] J. K. Mayer, H. Bockholt, A. Kwade: Inner carbon black porosity as characteristic parameter for the microstructure of lithium-ion electrodes and its effect on physical and electrochemical properties, *Journal of Power Sources*, 2022
- [9] W. Bauer, D. Nötzel, V. Wenzel, H. Nirschl: Influence of dry mixing and distribution of conductive additives in cathodes for lithium ion batteries, *Journal of Power Sources*, 2015

- [10] H. Dreger, H. Bockholt, W. Haselrieder, A. Kwade: Discontinuous and Continuous Processing of Low-Solvent Battery Slurries for Lithium Nickel Manganese Oxide Electrodes, *Journal of Electronic Materials*, 2015
- [11] D. Grießl, K. Huber, R. Scherbauer, A. Kwade: Dispersion kinetics of carbon black for the application in lithium-ion batteries, *Advanced Powder Technology*, 2021
- [12] W. Haselrieder, S. Ivanov, H. Y. Tran, S. Theil, L. Froböse, B. Westphal, M. Wohlfahrt-Mehrens, A. Kwade: Influence of formulation method and related processes on structural, electrical and electrochemical properties of LMS/NCA-blend electrodes, *Progress in Solid State Chemistry*, 2014
- [13] K. Konda, S. B. Moodakare, P. L. Kumar, M. Battabyal, J. R. Seth, V. A. Juvekar, R. Gopalan: Comprehensive effort on electrode slurry preparation for better electrochemical performance of LiFePO<sub>4</sub> battery, *Journal of Power Sources*, 2020
- [14] A. Weicher, V. Göken, O. Fromm, T. Beuse, M. Winter, M. Börner: Strategies for formulation optimization of composite positive electrodes for lithium ion batteries based on layered oxide, spinel, and olivine-type active materials, *Journal of Power Sources*, 2022
- [15] M. Huff: Untersuchung zur Pastenprozessierung bei der Herstellung von Lithium-Ionen Batterien, Diplomarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, 2013
- [16] J. Kumberg, M. Müller, R. Diehm, S. Spiegel, C. Wachsmann, W. Bauer, P. Scharfer, W. Schabel: Drying of Lithium-Ion Battery Anodes for Use in High-Energy Cells: Influence of Electrode Thickness on Drying Time, Adhesion, and Crack Formation, *Energy Technology*, 2019
- [17] R. Moschner, H. Cavers, P. Michalowski, A. Kwade: Investigation of an Industrially Scalable Production of Sulfur-Polyacrylonitrile Based Cathodes, *Batteries and Supercaps*, 2024
- [18] W. Bauer, F. A. Cetinel, M. Müller, U. Kaufmann: Effects of pH control by acid addition at the aqueous processing of cathodes for lithium ion batteries, *Electrochimica Acta*, 2019
- [19] M. Haarmann, D. Grießl, A. Kwade: Continuous Processing of Cathode Slurry by Extrusion for Lithium-Ion Batteries, *Energy Technology*, 2021
- [20] H. Bockholt, W. Haselrieder, A. Kwade: Intensive Dry and wet Mixing Influencing the Strucutral and Electrochemical Properties of Secondary Lithium-Ion Battery Cathodes, *ECS Transactions*, 2013

- [21] L. Hoffmann, J.-K. Grathwol, W. Haselrieder, R. Leithoff, T. Jansen, K. Dilger, K. Dröder, A. Kwade, M. Kurrat: Capacity Distribution of Large Lithium-Ion Battery Pouch Cells in Context with Pilot Production Processes, *Energy Technology*, 2020
- [22] A. Hoffmann, E. A. Heider, C. Dreer, C. Pfeifer, M. Wohlfahrt-Mehrens: Influence of the Mixing and Dispersing Process on the Slurry Properties and the Microstructure and Performance of Ultrathick Cathodes for Lithium-Ion Batteries, *Energy Technology*, 2023
- [23] D. Grießl, A. Adam, K. Huber, A. Kwade: Effect of the Slurry Mixing Process on the Structural Properties of the Anode and the Resulting Fast-Charging Performance of the Lithium-Ion Battery Cell, *Journal of The Electrochemical Society*, 2022
- [24] B. G. Westphal, H. Bockholt, T. Günther, W. Haselrieder, A. Kwade: Influence of Convective Drying Parameters on Electrode Performance and Physical Electrode Properties, *ECS Transactions*, 2015
- [25] B. G. Westphal, A. Kwade: Critical electrode properties and drying conditions causing component segregation in graphitic anodes for lithium-ion batteries, *Journal of Energy Storage*, 2018
- [26] L. S. Kremer, A. Hoffmann, T. Danner, S. Hein, D. Prifling, D. Westhoff, C. Dreer, A. Latz, V. Schmidt, M. Wohlfahrt-Mehrens: Manufacturing Process for Improved Ultra-Thick Cathodes in High-Energy Lithium-Ion Batteries, *Energy Technology*, 2020
- [27] E. Wiegmann, H. Cavers, A. Diener, A. Kwade: Semi-Dry Extrusion-Based Processing for Graphite Anodes: Morphological insights and Electrochemical Performance, *Energy Technology*, 2023
- [28] M. Keppeler, S. Roessler, W. Braunwarth: Production Research as Key Factor for Successful Establishment of Battery Production on the Example of Large-Scale Automotive Cells Containing Nickel-Rich LiNi<sub>0.8</sub>Mn<sub>0.1</sub>Co<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> Electrodes, *Energy Technology*, 2020
- [29] F. Frankenberg, M. Kissel, C. F. Burmeister, M. Lippke, J. Janek, A. Kwade: Investigating the production of all-solid state battery composite cathodes by numerical simulation of the stressing conditions in high-intensive mixer, *Powder Technology*, 2024
- [30] W. Bauer, D. Nötzel: Rheological properties and stability of NMP based cathode slurries for lithium ion batteries, *Ceramics International*, 2014

- [31] G. Schälicke, I. Landwehr, A. Dinter, K.-H. Pettinger, W. Haselrieder, A. Kwade: Solvent-Free Manufacturing of Electrodes for Lithium-Ion Batteries via Electrostatic Coating, *Energy Technology*, 2020
- [32] M. Weber, R. Moschner, A. Kwade: Modifying the Network Strucutres of High Energy Anodes for Lithium-Ion Batteries through Intensive Dry Mixing, *Energy Technology*, 2023
- [33] V. Wenzel, R.-S. Moeller, H. Nirschl: Influence of Mixing technology and the Potential to Modify the Morphological Properties used in the Manufacture of Lithium-Ion Batteries, *Energy Technology*, 2014
- [34] V. Wenzel, H. Nirschl, D. Nötzel: Challenges in Lithium-Ion-Battery Slurry Preparation and Potential of Modifying Electrode Structures by Different Mixing Processes, *Energy Technology*, 2015
- [35] B. G. Westphal, N. Mainusch, C. Meyer, W. haselrieder, M. Indrikova, P. Titscher, H. Bockholt, W. Viöl, A. Kwade: Influence of high intensive dry mixing and calandering on relative electrode resistivity determined via an advanced two point approach, *Journal of Energy Storage*, 2017
- [36] A. Gyulai, W. Bauer, H. Ehrenberg: Dry Electrode Manufacturing in a Calender: The Role of Powder Premixing for Electrode Quality and Electrochemical Performance, *Applied Energy Materials*, 2023
- [37] M. Wang, D. Dang, A. Meyer, R. Arsenault, Y.-T. Cheng: Effects of the Mixing Sequence on Making Lithium Ion Battery Electrodes, *Journal of The Electrochemical Society*, 2020
- [38] T. Marks, S. Trussler, A. J. Smith, D. Xiong, J. R. Dahn: A Guide to Li-Ion Coin-Cell Electrode Making for Academic Researchers, *Journal of Electrochemical Society*, 2010
- [39] B. Xue, X. Wu, Y. Ren, Y. Guo, C. Zhang: High-capacity semi – Solid cathodes slurry evaluation in pouch cell, *Journal of Power Sources*, 2023
- [40] H. Dreger, M. Huelsebrock, L. Froboese, A. Kwade: Method Development for Quality Control of Suspensions for Lithium-Ion Battery Electrodes, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2017
- [41] M. Haarmann, W. Haselrieder, A. Kwade: Extrusion-Based Processing of Cathodes: Influence of Solid Content on Suspension and Electrode Properties, *Energy Technology*, 2020

- [42] M. Weber, J. Gerstenberg, A. Kwade: Impact of CB dispersion on the performance of lithium-ion battery cathodes, *Journal of Energy Storage*, 2024
- [43] J. F. M. Gonzales, H. Nirschl: Numerical Investigation of the Local Shear Rate in a Twin-Screw Extruder for the Continuous Processing of Li-Ion Battery Electrode Slurries, *Energy Technology*, 2023
- [44] J. F. M. Gonzales, H. Nirschl, F. Rhein: Continuous Anode Slurry Production in Twin-Screw Extruders: Effects of the Process Setup on the Dispersion, *Batteries*, 2024
- [45] X. Chen, W. Lu, C. Chen, M. Xue: Improved Electrochemical Performance of LiNi0.5Co0.2Mn0.3O2 Cathode with Different Carbon Additives for Lithium-ion Batteries, *International Journal of Electrochemical Science*, 2018
- [46] M. V. Duong, H. V. Nguyen, A. Garg, M. V. Tran, P. M. L. Le: Strategy for Long Cycling Performance of Graphite/LiNi1/3Mn1/3Co1/3O2 Full-Cell Through High-Efficiency Slurry Preparation, *Journal of The Electrochemical Society*, 2020
- [47] P.-P. R. M. L. Harks, C. B. B. C. George, C. W. T. v. Dijk, L. Sturkenboom, E. D. W. Roesink, F. M. Mulder: Immersion precipitation route towards high performance thick and flexible electrodes for Li-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 2019
- [48] C. A. P. Martinez, C. Exantus, D. Dallel, C. Alié, C. Calberg, D. Liquet, D. Eskenazi, F. Deschamps, N. Job, B. Heinrichs: Water-Based Paintable LiCoO2 Microelectrodes: A High- Rate Li-Ion Battery Free of Conductive and Binder Additives, *Advanced Materials Technologies*, 2019
- [49] M. Peddi, S. B. Moodakare, M. Kamaraj, G. Sundararajan, G. Raghavan: Effects of Nano-Micro Hierarchical Architecture Intraparticle Connectivity and Carbon Black-LiNi1/3Mn1/3Co1/3O2 Interaction: An Energy-Power Tradeoff In Lithium-Ion Batteries, *Journal of The Electrochemical Society*, 2022
- [50] M. Horst, J. K. Burmeister, M. Abdollahifar, S. Pilitteri, A. Kwade: A binder-free dry coating process for high sulfur loading cathodes of Li–S batteries: A proof-of-concept, *Journal of Power Sources*, 2023
- [51] C. Lischka, S. Gerl, J. Kappes, A. Chauhan, H. Nirschl: Experimental & simulative assessment of mixing quality for dry Li-Ion cathode production in an Eirich intensive mixer, *Powder Technology*, 2024
- [52] A. Bunjaku: Untersuchung der Scale-up Fähigkeit eines 100 ml Eirich-Intensivmixers, Diplomarbeit, Hochschule Koblenz, 2014

- [53] R. Korthauer (Hrsg.): Handbuch Lithium-Ionen-Batterien, Springer Vieweg, 2013
- [54] L. Quan, Y. Yang, Y. Xiqian, L. Hong: A 700 W·h·kg<sup>-1</sup> Rechargeable Pouch Type Lithium Battery, *Chinese Physics Letters* 40, 2023
- [55] J. Miller: Electric car costs remain higher than traditional engines, <https://www.ft.com/content/a7e58ce7-4fab-424a-b1fa-f833ce948cb7>, zuletzt abgerufen am 06.03.2025, 2020
- [56] A. König, L. Nicoletti, D. Schröder, S. Wolff, A. Waclaw, M. Lienlamp: An Overview of Parameter and Cost for Battery Electric Vehicles, *World Electric Vehicle Journal*, 2021
- [57] F. Zou, A. Manthiram: A Review of the Design of Advanced Binders for High-Performance Batteries, *Advanced Energy Materials*, 2020
- [58] Z. Z. nd D. Han, M. Xiao, S. Wang, Y. Feng, S. Huang, Y. Meng: New potential substitute of PVDF binder: poly(propylene carbonate) for solvent-free manufacturing high-loading cathodes of LiFePO<sub>4</sub> | Li batteries, *Ionics*, 2023
- [59] I. Zhong, Y. Sun, K. Shen, F. Li, H. Liu, L. Sun, D. Xie: Poly(Acrylic Acid)-Based Polymer Binders for High-Performance Lithium-Ion Batteries: From Structure to Properties, *Small*, 2024
- [60] B. Chen, Z. Zhang, M. Xiao, S. Wang, S. Huang, D. Han, Y. Meng: Polymeric Binders Used in Lithium Ion Batteries: Actualities, Strategies and Trends, *ChemElectroChem*, 2024
- [61] F. Leibetseder, J. Xie, E. Leeb, G. Hesser, K.-H. Pettinger, K. Bretterbauer: Recyclable Fluorine-Free Water-Borne Binders for High-Energy Lithium-Ion Battery Cathodes, *Advanced Energy Materials*, 2024
- [62] J. Jang, J. Ahn, J. U. Jeong, J. Yoon, J. K. P. W. Shin, m. J. Kang, M.-K. Cho, D. J. Kang, J. Kim, J.-K. Yoo, H.-G. Im: A Fluorine-Free Binder with Organic-Inorganic Crosslinked Networks Enabling Structural Stability of Ni-Rich Layered Cathodes in Lithium-Ion Batteries, *Advanced Functional Materials*, 2024
- [63] B. Ludwig, Z. Zheng, W. Shou, Y. Wang, H. Pen: Solvent-Free Manufacturing of Electrodes for Lithium-ion Batteries, *Scientific Reports*, 2015
- [64] B. Ludwig, J. Liu, Y. Liu, Z. Zheng, Y. Wang, H. Pen: Simulation of Micro/Nanopowder Mixing Characteristics for Dry Spray Additive Manufacturing of Li-Ion Battery Electrodes, *Journal of Micro- and Nano-Manufacturing*, 2017

- [65] Z. Gao, J. Fu, C. Podder, X. Gong, Y. Wang, H. Pan: Particle interactions during dry powder mixing and their effect on solvent-free manufactured electrode properties, *Journal of Energy Storage*, 2024
- [66] Y. Li, Y. Wu, Z. Wand, J. Xu, T. Ma, L. Chen, H. Li, F. Wu: Particle interactions during dry powder mixing and their effect on solvent-free manufactured electrode properties, *Materials*, 2022
- [67] K. Uzun, B. Sharma, B. R. Frieberg, M. Wang, J. Hu, A. Li, X. H. Y.-T. Cheng: Investigating the Structure and Performance of Electrodes Made by Dry and Wet Slurry Processes, *Journal of The Electrochemical Society*, 2024
- [68] Y. Lu, C.-Z. Zhao, H. Yuan, J.-K. Hu, J.-Q. Huang, Q. Zhang: Dry electrode technology, the rising star in solid-state battery industrialization, *Matter*, 2022
- [69] K. Zhang, D. Li, X. Wang, J. Gao, H. Shen, H. Zhang, C. Rong, Z. Chen: Dry Electrode Processing Technology and Binders, *Materials*, 2024
- [70] M. D. Bouguern, A. K. M. R. Reddy, X. Li, S. Deng, H. Laryea, K. Zaghib: Engineering Dry Electrode Manufacturing for Sustainable Lithium-Ion Batteries, *Batteries*, 2024
- [71] W. Shi, D. Hajedemos, O. Sprockel: An energetic approach of powder mixing by manipulating cohesive interaction in a magnetic field, *Powder Technology*, 2013
- [72] I. G.-Arreortua, A. Tecante: Mixing time and power consumption during blending of cohesive food powders with a horizontal helical double-ribbon impeller, *Journal of Food Engineering*, 2015
- [73] M. Müller: Feststoffmischen, *Chemie Ingenieur Technik*, 2007
- [74] H. Rumpf: Beanspruchungstheorie der Prallzerkleinerung, *Chemie Ingenieur Technik Nr. 5*, 1959
- [75] M. Stieß: Mechanische Verfahrenstechnik - Partikeltechnologie 2, Springer, 1994
- [76] R. Habermann: Einfluss der Beanspruchungsmechanismen und -intensitäten auf die Produkteigenschaften beim Feststoffmischen, *Chemie Ingenieur Technik*, 2011
- [77] W. Rong, W. Ding, L. Mädler, R. S. Ruoff, S. K. Friedländer: Mechanical Properties of Nanoparticle Chain Aggregates by Combined AFM and SEM: Isolated Aggregates and Networks, *Nano Letters*, 2006

- [78] E. Asylbekov, R. Trunk, M. J. Krause, H. Nirschl: Microscale Discrete Element Method Simulation of the Carbon Black Aggregate Fracture Behavior in a Simple Shear Flow, *Energy Technology*, 2021
- [79] E. Asylbekov, J. K. Mayer, H. Nirschl, A. Kwade: Modeling of Carbon black Fragmentation During High-Intensity Mixing Using the Population Balance Equation and the Discrete Element Method, *Energy Technology*, 2022
- [80] G. Bridgewater, M. J. Capener, J. Brandon, M. J. Lain, M. Copley, E. Kendrick: A Comparison of Lithium-Ion Cell Performance across Three Different Cell Formats, *Batteries*, 2021
- [81] Y. Ding, Z. P. Cano, A. Yu, Z. Chen: Automotive Li-Ion Batteries: Current Status and Future Perspectives, *Electrochemical Energy Reviews*, 2019
- [82] C. A. Heck, M.-W. von Horstig, F. Huttner, J. K. Mayer, W. Haselrieder, A. Kwade: Review—Knowledge-Based Process Design for High Quality Production of NCM811 Cathodes, *Journal of The Electrochemical Society*, 2020
- [83] J. C. Stallard, L. Wheatcroft, S. G. Booth, R. Boston, S. A. Corr, M. F. L. D. Volder, B. J. Inkson, N. A. Fleck: Mechanical properties of cathode materials for lithium-ion batteries, *Joule* 6, 2022
- [84] E. J. Cheng, K. Hong, N. J. Taylor, H. Choe, J. Wolfenstine, J. Sakamoto: Mechanical and physical properties of LiNi<sub>0.33</sub>Mn<sub>0.33</sub>Co<sub>0.33</sub>O<sub>2</sub> (NMC), *Journal of the European Ceramic Society*, 2017
- [85] A. Weber: Untersuchung zum Einfluss von Mischintensität und Beanspruchungsart auf die Eigenschaften von Lithium-Ionen Batterien, Diplomarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, 2013
- [86] M. Winkler: Prozesstechnische Fraktionierung von nanoskaligen Partikeln in Röhrenzentrifugen, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, 2023
- [87] D. Schulze: Pulver und Schüttgüter - Fießeigenschaften und Handhabung, Springer Vieweg, 2019
- [88] C. Hanisch, T. Loellhoeffel, J. Diekmann, K. J. Markley, W. Haselrieder, A. Kwade: Recycling of lithium-ion batteries: a novel method to separate coating and foil of electrodes, *Journal of Cleaner Production*, 2015
- [89] C. R. K. Windows-Yule, M. T. Herald, A. L. Nicusan, C. S. Wiggins, G. Pratz, S. Manger, A. E. Odo, T. Leadbeater, J. Pellico, R. T. M. de Rosales, A. Renaud,

- I. Govender, L. B. Carasik, A. E. Ruggles, T. Kokalova-Wheldon, J. P. K. Seville, D. J. Parker: Recent advances in positron emission particle tracking: a comparative review, *Reports on Progress in Physics*, 2022
- [90] C. J. Broadbent, J. Bridgwater, D. J. Parker, S. T. Keningley, P. Knight: A phenomenological study of a batch mixer using a positron camera, *Powder Technology*, 1993
- [91] C. J. Broadbent, J. Bridgwater, D. J. Parker: The effect of fill level on powder mixer performance using a positron camera, *The Chemical Engineering Journal*, 1995
- [92] J. R. Jones, J. Bridgwater: A case study of particle mixing in a ploughshare mixer using Positron Emission Particle Tracking, *International Journal of Mineral Processing*, 1998
- [93] T. W. Martin, J. P. K. Seville, D. J. Parker: A general method for quantifying dispersion in multiscale systems using trajectory analysis, *Chemical Engineering Science*, 2007
- [94] J. A. Sykes, D. Weston, N. Adio, H. Che, R. Hart-Villamil, A. L. Nicusan, W. Peace, D. Rhymer, D. Werner, T. Kokalova-Wheldon, A. Ingram, C. R. K. Windows-Yule: Validation of simulations of particulate, fluid and multiphase systems using positron emission particle tracking: A review, *Particuology*, 2024
- [95] R. Hart-Vilamil, A. Ingram, C. Windows-Yule, S. Gupta, A. L. Nicusan: On the autonomous validation and comparison of particle models for a Newtonian laminar flow mixing model using PEPT, *Chemical Engineering Research and Design*, 2024
- [96] R. Hart-Vilamil, J. Sykes, A. Ingram, C. R. K. Windows-Yule, S. K. Gupta: Positron Emission Projection Imaging: A technique for concentration field measurements in opaque industrial systems, *Particuology*, 2024
- [97] L. S. Bbosa, I. Govender, A. N. Mainza, M. S. Powell: Power draw estimations in experimental tumbling mills using PEPT, *Minerals Engineering*, 2011
- [98] J. Conway-Baker, R. W. Barley, R. A. William, Y. Jia, J. Kostuch, B. McLoughlin, D. J. Parker: Measurement of the motion of grinding media in a vertically stirred mill using positron emission particle tracking (PEPT), *Minerals Engineering*, 2002
- [99] D. Daraio, J. Villoria, A. Ingram, A. Alexiadis, E. H. Stitt, M. Marigo: Validation of a Discrete Element Method (DEM) Model of the Grinding Media Dynamics within an Attritor Mill Using Positron Emission Particle Tracking (PEPT) Measurements, *Applied Sciences*, 2019

- [100] I. Govender, P. Cleary, A. Mainza: Comparisons of PEPT derived charge features in wet milling environments with a friction-adjusted DEM model, *Chemical Engineering Science*, 2013
- [101] C. T. Jayasundara, R. Y. Yang, B. Y. Guo, A. B. Yu, I. Govender, A. Mainza, A. van der Westhuizen, J. Rubenstein: CFD–DEM modelling of particle flow in IsaMills – Comparison between simulations and PEPT measurements, *Minerals Engineering*, 2011
- [102] Y. Yang: A study of fine particle grinding in vertically stirred media mills via Positron Emmission Particle Tracking technology and the Discrete Element Method, Dissertation, School of Chemical Engineering - Universtiy of Birmingham, 2018
- [103] A. Hassanpour, S. J. Antony, M. Ghadri: Modeling of agglomerate behavior under shear deformation: effect of velocity field of a high shear mixer granulator on the structure of agglomerates, *Advanced Powder Technology*, 2007
- [104] K. T. Lee, A. Ingram, N. A. Rowson: Twin screw wet granulation: The study of a continuous twin screw granulator using Positron Emission Particle Tracking (PEPT) technique, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 2012
- [105] Y. Saito, X. Fan, A. Ingram, J. P. K. Seville: A new approach to high-shear mixer granulation using positron emission particle tracking, *Chemical Engineering Science*, 2011
- [106] H. P. Kuo, P. C. Knight, D. J. Parker, Y. Tsuji, M. J. Adams, J. P. K. Seville: Discrete element simulations of a high-shear mixer, *Advanced Powder Technology*, 2003
- [107] J. Diemer, C. Chilles, J. Colbert, T. Miri, A. Ingram, P. David, A. S. Fard, P. D. Anderson: Flow Visualisation in Co-rotating Twin Screw Extruders: Positron Emision Particle Tracking and Numerical Particle Trajectories, *International Polymer Processing*, 2011
- [108] H. P. Kuo, P. C. Knight, D. J. Parker, Y. Tsuji, M. J. Adams, J. P. K. Seville: The influence of DEM simulation parameters on the particle behaviour in a V-mixer, *Chemical Engineering Science*, 2002
- [109] M. Marigo, D. L. Cairns, M. Davies, M. Cook, A. Ingram, F. H. Stitt: Developing Mechanistic Understanding of Granular Behaviour in Complex Moving Geometry using the Discrete Element Method. Part A: Measurement and Reconstruction of Turbula® Mixer Motion using Positron Emission Particle Tracking, *Computer Modeling in Engineering and Sciences*, 2010

- [110] M. Marigo, D. L. Cairns, M. Davies, M. Cook, A. Ingram, F. H. Stitt: Developing mechanistic understanding of granular behaviour in complex moving geometry using the Discrete Element Method Part B: Investigation of flow and mixing in the Turbula® mixer, *Powder Technology*, 2011
- [111] M. Marigo: Discrete Element Method Modelling of Complex Granular Motion in Mixing Vessels: Evaluation and Validation, Dissertation, School of Chemical Engineering, University of Birmingham, 2012
- [112] M. Marigo, M. Davies, T. Leadbeater, D. L. Cairns, A. Ingram, E. H. Stitt: Application of Positron Emission Particle Tracking (PEPT) to validate a Discrete Element Method (DEM) model of granular flow and mixing in the Turbula mixer, *International Journal of Pharmaceutics*, 2013
- [113] R. L. Stewart, J. Bridgwater, Y. C. Zhou, A. B. Yu: Simulated and measured flow of granules in a bladed mixer — a detailed comparison, *Chemical Engineering Sciences*, 2001
- [114] S. Hare, D. Werner, C. Windows-Yule, T. K. Wheldon, E. Kendrick, M. Simmons: Use of positron emission particle tracking to assess mixing of a graphite-based lithium-ion anode slurry in an Eirich mixer, *Chemical Engineering Research and Design*, 2023
- [115] P. A. Cundall, O. D. L. Strack: A discrete numerical model for granular assemblies, *Géotechnique*, 1979
- [116] L. N. N. Gomez, K. Matsunami, P. V. Liedekerke, T. D. Beer, A. Kumar: Investigating screw-agitator speed ratio impact on feeding performance in pharmaceutical manufacturing using discrete element method, *Scientific Reports*, 2024
- [117] W. R. Ketterhagen, M. T. A. Ende, B. C. Hancock: Process Modeling in the Pharmaceutical Industry using the Discrete Element Method, *Pharmaceutical Research and Development*, 2008
- [118] S. B. Yeom, E.-S. Ha, M.-S. Kim, S. H. Jeong, S.-J. Hwang, D. H. Choi: Application of the Discrete Element Method for Manufacturing Process Simulation in the Pharmaceutical Industry, *Pharmaceutics*, 2019
- [119] B. Regassa, N. Xu, G. Mei: An equivalent discontinuous modeling method of jointed rock masses for DEM simulation of mining-induced rock movements, *International Journal of Rock Mechanics Mining Sciences*, 2018

- [120] J. Huang, Y. Zhang, L. Zhu, T. Wang: Numerical simulation of rock cutting in deep mining conditions, *2016, International Journal of Rock Mechanics Mining Sciences*
- [121] C. Gonzalez-Montellano, A. Ramirez, J. M. Fuentes, F. Ayuga: Numerical effects derived from en masse filling of agricultural silos in DEM simulations, *Computers and Electronics in Agriculture*, 2012
- [122] J. Horabik, M. Molenda: Parameters and contact models for DEM simulations of agricultural granular materials: A review, *Biosystems Engineering*, 2016
- [123] Y. Zhao, Y. Cui, Y. Hasebe, H. Bian, K. Yamanaka, K. Aoyagi, T. Hagisawa, A. Chiba: Controlling factors determining flowability of powders for additive manufacturing: A combined experimental and simulation study, *Powder Technology*, 2021
- [124] A. P. Herman, J. Gan, Z. Zhou, A. Yu: Discrete particle simulation for mixing of granular materials in ribbon mixers: A scale-up study, *Powder Technology*, 2022
- [125] X. Jin, S. Wand, Y. Shen: DEM study of mixing behaviours of cohesive particles in a U-shaped ribbon mixer, *Powder Technology*, 2022
- [126] G. R. Chandratilleke, Y. C. Zhou, A. B. Yu, J. Bridgwater: Effect of Blade Speed on Granular Flow and Mixing in a Cylindrical Mixer, *Industrial Engineering Chemistry Research*, 2010
- [127] V. Boonkanokwong, R. P. Frank, P. Valliappan, B. Remy, J. G. Khinast, B. J. Glasser: Flow of granular materials in a bladed mixer: Effect of particle properties and process parameters on impeller torque and power consumption, *Advanced Powder Technology*, 2018
- [128] S. Gong, Z. Zuo, G. Xie, H. Lu, J. Zhang: Numerical simulation of wet particle flows in an intensive mixer, *Powder Technology*, 2019
- [129] Z. Zuo, S. Gong, G. Xie, J. Zhang: Numerical simulation of wet particle flows in an intensive mixer, *Powder Technology*, 2021
- [130] Z. Zuo, S. Gong, G. Xie, J. Zhang: Effect of blade configuration on the mixing process of particles in an intensive mixer, *Particulate Science and Technology*, 2023
- [131] H. Nakamura: Handbook of Pharmaceutical Wet Granulation, chapter Application of the Discrete Element Method to Scale-Up of High-Shear Granulation Elsevier, 2019

- [132] S. Schmelzle: Numerische Untersuchungen zum Segregationsverhalten von trockenen und feuchten Schüttgütern im diskontinuierlichen Mischprozess, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, 2018
- [133] J. Moreno-Juez, L. M. Tavares, R. Artoni, R. M. de Carvalho, E. R. da Cunha, B. Cazacliu: Simulation of the Attrition of Recycled Concrete Aggregates during Concrete Mixing, *Materials*, 2021
- [134] C. Tokoro, T. Yamashita, H. Kubota, S. Owada: Application of DEM Simulation to an Intensive Mixer, *Resources Processing*, 2009
- [135] C. S. Gimenez, B. Finke, C. Schilde, L. F. A. Kwade: Numerical simulation of the behavior of lithium-ion battery electrodes during the calendaring process via the discrete element method, *Powder Technology*, 2019
- [136] M. Lippke, T. Ohnimus, F. Frankenberg, C. Schilde, A. Kwade: Drying and calendaring of Lithium Ion battery electrodes: A combined simulation approach, *Powder Technology*, 2024
- [137] Y. Lyu, S. Dong, Z.-S. Guo: 2D Discrete Element Simulation of Electrode Structural Evolutions in Li-Ion Battery During Drying and Calendering, *Energy Technology*, 2024
- [138] D. Weitze, F. M. Zanotto, D. Z. Dominguez, A. A. Franco: Simulating solid-state battery cathode manufacturing via wet-processing with resolved active material geometries, *Energy Storage Materials*, 2024
- [139] A. Lundkvist, P. I. Larsson, A. H. S. Iyer, E. Olsson: Discrete element modelling of the elastic-plastic and viscoelastic properties of a lithium-ion battery electrode layer, *Powder Technology*, 2024
- [140] R. Ge, D. J. Cumming, R. M. Smith: Discrete elementmethod (DEM) analysis of lithiumion battery electrode structures from X-ray tomography-the effect of calendering conditions, *Powder Technology*, 2022
- [141] J. Zhang, J. Sun, H. Huang, C. Ji, M. Yan, Z. Yuan: Deformation and fracture mechanisms in the calendering process of lithium-ion battery electrodes, *Applied Energy*, 2024
- [142] D. Schreiner, A. Klinger, G. Reinhart: Modeling of the Calendering Process for Lithium-Ion Batteries with DEM Simulation, *53rd CIRP Conference on Manufacturing Systems*, 2020

- [143] M. Lippke, T. Ohnimus, T. Heckmann, D. Ivanov, P. Scharfer, W. Schabel, C. Schilde, A. Kwade: Simulation of Structure Formation during Drying of Lithium-Ion Battery Electrodes using Discrete Element Method, *Energy Technology*, 2022
- [144] S. Wolf, M. Lippke, A. Schoo, A. Kwade, C. Schilde: A Computational Fluid Dynamics–Discrete Element Method Model for Physics-Based Simulation of Structure Formation during Battery Electrode Drying, *Energy Technology*, 2024
- [145] M. Lippke, J. Meister, C. Schilde, A. Kwade: Preheating of Lithium-Ion Battery Electrodes as Basis for Heated Calendering—A Numerical Approach, *Processes*, 2022
- [146] M. Kespe, H. Nirschl: Numerical simulation of lithium-ion battery performance considering electrode microstructure, *International Journal of Energy Research*, 2015
- [147] M. Kespe, S. Cernak, M. Gleiß, S. Hammerich, H. Nirschl: Three-dimensional simulation of transport processes within blended electrodes on the particle scale, *Energy Research*, 2019
- [148] S. Hein, A. Latz: Influence of local lithium metal deposition in 3D microstructures on local and global behavior of Lithium-ion batteries, *Electrochimica Acta*, 2016
- [149] A. Bielefeld, D. A. Weber, J. Janek: Modeling Effective Ionic Conductivity and Binder Influence in Composite Cathodes for All-Solid-State Batteries, *American Chemical Society*, 2020
- [150] T. Danner, M. Singh, S. Hein, J. Kaiser, H. Hahn, A. Latz: Thick electrodes for Li-ion batteries: A model based analysis, *Journal of Power Sources*, 2016
- [151] M. M. Forouzan, C.-W. Chao, D. Bustamante, B. A. Mazzeo, D. R. Wheeler: Experiment and simulation of the fabrication process of lithium-ion battery cathodes for determining microstructure and mechanical properties, *Journal of Power Sources*, 2016
- [152] T. Knorr, S. Hein, B. Prifling, M. Neumann, T. Danner, V. Schmidt, A. Latz: Simulation-Based and Data-Driven Techniques for Quantifying the Influence of the Carbon Binder Domain on Electrochemical Properties of Li-Ion Batteries, *Energies*, 2022
- [153] C. Liu, O. Arcelus, T. Lombardo, H. Oularbi, A. A. Franco: Towards a 3D-resolved model of Si/Graphite composite electrodes from manufacturing simulations, *Journal of Power Sources*, 2021

- [154] Y. Zhao, P. Stein, Y. Bai, M. Al-Siraj, Y. Yang, B.-X. Xu: A review on modeling of electro-chemo-mechanics in lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 2019
- [155] S. Hein, T. Danner, D. Westhoff, B. Priffling, R. Scurtu, L. Kremer, A. Hoffmann, A. Hilger, M. Osenberg, I. Manke, M. Wohlfahrt-Mehrens, V. Schmidt, A. Latz: Influence of Conductive Additives and Binder on the Impedance of Lithium-Ion Battery Electrodes: Effect of Morphology, *Journal of The Electrochemical Society*, 2020
- [156] A. Chauhan, E. Asylbekov, S. Kespe, H. Nirschl: Influence of carbon binder domain on the performance of lithium-ion batteries: Impact of size and fractal dimension, *Electrochemical Science Advances*, 2022
- [157] R. A. Bowling: An Analysis of Particle Adhesion on Semiconductor Surfaces, *Journal of the Electrochemical Society*, 1985
- [158] K. L. Johnson, K. Kendall, A. D. Roberts: Surface energy and the contact of elastic solids, *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 1971
- [159] E. J. R. Parteli, J. Schmidt, C. Blümel, K.-E. Wirth, W. Peukert, T. Pöschel: Attractive particle interaction forces and packing density of fine glass powders, *Scientific Reports*, 2014
- [160] M. A. Behjani, N. Rahamanian, N. F. b. A. Ghani, A. Hassanpour: An investigation on process of seeded granulation in a continuous drum granulator using DEM, *Advanced Powder Technology*, 2017
- [161] S. H. Atapek, S. Fidan: Solid-particle erosion behavior of cast alloys used in the mining industry, *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2015
- [162] A. Guan, F.-P. Zhong, C. Qiu, Z.-J. Jin, J.-Y. Qian: Erosion Wear Analysis on Valve Cage of Cage-Typed Sleeve Control Valve for Coal Liquefaction, *ASME Journal of Fluids Engineering*, 2024
- [163] P. Yang, C. Li, G. Bin, H. Miao, F. Gu: Erosion wear patterns of turboshaft engine compressor under different radial inlet distortion conditions, *Tribology International*, 2024
- [164] J. F. Archard: Contact and Rubbing of Flaf Surfaces, *Journal of Applied Physics*, 1953

- [165] Y. I. Oka, K. Okamura, T. Yoshida: Practical estimation of erosion damage caused by solid particle impact - Part 1: Effects of impact parameters on a predictive equation, *Wear*, 2004
- [166] Y. I. Oka, K. Okamura, T. Yoshida: Practical estimation of erosion damage caused by solid particle impact - Part 2: Mechanical properties of materials directly associated with erosion damage, *Wear*, 2004
- [167] G. L. Sheldon, A. Kanhere: An investigation of impingement erosion using single particles, *Wear*, 1972
- [168] S. A. Morsi, A. J. Alexander: An investigation of particle trajectories in two-phase flow systems, *Journal of Fluid Mechanics*, 1972
- [169] P. M. Lacey: Developments in the theory of particle mixing, *Journal of applied Chemistry*, 1954
- [170] P. Bhalode, M. Ierapetritou: A review of existing mixing indices in solid-based continuous blending operations, *Powder Technology*, 2020
- [171] M. Marigo, D. L. Cairns, M. Davies, A. Ingram, E. H. Stitt: A numerical comparison of mixing efficiencies of solids in a cylindrical vessel subject to a range of motions, *Powder Technology*, 2012
- [172] T. Roessler, A. Katterfeld: DEM parameter calibration of cohesive bulk materials using a simpleangle of repose test, *Particuology*, 2019
- [173] J. Zegzulka, D. Gelnar, L. J. R. Prokes, J. Rozbroj: Characterization and flowability methods for metal powders, *Scientific Reports*, 2020
- [174] H. Shi, G. Lumay, S. Luding: Stretching the limits of dynamic and quasi-static flowtesting on cohesive limestone powders, *Powder Technology*, 2020
- [175] C. Lischka, H. Nirschl: Calibration of Li-Ion Cathode Materials for Discrete Element Method Simulations, *Energy Technology*, 2023
- [176] C. Schilde, I. Kampen, A. Kwade: Dispersion kinetics of nano-sized particles for different dispersing machines, *Chemical Engineering Science*, 2010
- [177] G. V. Silva, M. Thomitzek, M. Lippke, T. Heckmann, H. Karaki, C. Lischka, F. Möhlen, D. Mayer, J. Hagemeister, R. Daub, J. Fleischer, H. Nirschl, D. Schröder, P. Scharfer, W. Schabel, A. Kwade, C. Herrmann: Digitalization Platform for Sustainable Battery Cell Production: Coupling of Process, Production, and Product Models, *Energy Technology*, 2022

- [178] M. Thomitzek, O. Schmidt, G. V. Silva, H. Karaki, M. Lippke, U. Krewer, D. Schröder, A. Kwade, C. Herrmann: Digitalization Platform for Mechanistic Modeling of Battery Cell Production, *Sustainability*, 2022
- [179] A. Turetskyy, S. Thiede, M. Thomitzek, N. v. Drachenfels, T. Pape, C. Herrmann: Toward Data-Driven Applications in Lithium-Ion Battery Cell Manufacturing, *Energy Technology*, 2020
- [180] K. Liu, Q. Peng, K. Li, T. Chen: Data-Based Interpretable Modeling for Property Forecasting and Sensitivity Analysis of Li-ion Battery Electrode, *Automotive Innovation*, 2022
- [181] C. Lischka, H. Nirschl: Simulation of an intensive lab mixer for dry mixing of Li-Ion cathode materials via the discrete element method, *Particuology*, 2025
- [182] D. Sterling, S. Breitung-Faes, A. Kwade: Experimental evaluation of the energy transfer within wet operated stirred media mill, *Powder Technology*, 2023
- [183] C. Burmeister, L. Titscher, S. Breitung-Faes, A. Kwade: Dry grinding in planetary ball mills: Evaluation of a stressing model, *Advanced Powder Technology*, 2017
- [184] A. Samimi, R. Moreno, M. Ghadiri: Analysis of impact damage of agglomerates: effect of impact angle, *Powder Technology*, 2004
- [185] R. Moreno, M. Ghadiri, S. J. Antony: Effect of the impact angle on the breakage of agglomerates: a numerical study using DEM, *Powder Technology*, 2003
- [186] C. Burmeister, M. Hofer, P. Molaiyan, P. Michalowski, A. Kwade: Characterization of Stressing Conditions in a High Energy Ball Mill by Discrete Element Simulations, *Processes*, 2022
- [187] R. Habermann: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, chapter Mixing of Solids Wiley and Sons, 2019





