

Simulation von Transportvorgängen in Lithium-Ionen Batterien auf der partikulären Ebene

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
Dipl.-Ing. Michael Andreas Kespe
aus Tettwang

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

Korreferent: Prof. Dr.-Ing. Marc Kamlah

Tag der mündlichen Prüfung: 11. Februar 2019

Für meine Eltern

Danksagung

Die Inhalte dieser Dissertation entstanden während meiner Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik (MVM) am Karlsruher Institut für Technologie (KIT) zwischen Dezember 2012 und Dezember 2017. In dieser Zeit haben viele Menschen zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen, wofür ich mich sehr herzlich bedanke.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Hermann Nirschl für das mir entgegengebrachte Vertrauen bei der Bearbeitung des Themas und die vielen hilfreichen fachlichen Anregungen. Insbesondere möchte ich mich an dieser Stelle für Ihre beispiellose Unterstützung und Ihre aufbauenden Worte in privat schweren Zeiten während meiner Promotion bedanken.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Marc Kamlah danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats und das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse.

Weiterhin sei an dieser Stelle Frau Prof. Dr.-Ing. Ellen Ivers-Tiffée, Herrn Dr.-Ing. André Weber und Frau Dr.-Ing. Janina Costard für die hervorragende Zusammenarbeit, die vielen fachlich wertvollen Diskussionen und insbesondere für die zur Verfügung gestellten experimentellen Daten zur Validierung des in dieser Arbeit entwickelten Modells gedankt.

Zudem bedanke ich mich sehr herzlich bei meinen ehemaligen Arbeitskollegen am MVM für die jederzeit kollegiale und überaus angenehme Arbeitsatmosphäre. Mein besonderer Dank richtet sich an meine Kollegen und Freunde des Simulationsbüros Simon Hammerich, Marco Gleiß, Fabian Bülow und Harald Wiegand – die vielen fachlichen, vor allem aber die nicht-fachlichen Diskussionen werden mir immer in bester Erinnerung bleiben.

Ebenso danke ich an dieser Stelle Herrn Andreas Baum für sein besonderes Engagement und die Geduld bei der Administration meiner vielen studentischen PCs.

Während meiner Zeit am MVM war es mir vergönnt, mit vielen engagierten Studentinnen und Studenten zusammenzuarbeiten, die allesamt einen wertvollen Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit geleistet haben. Besonders bedanken möchte ich mich bei meinen wissenschaftlichen Hilfskräften und Masterandinnen Susanne Cernak und Mareike Schmalz für die vielen Impulse zur Verbesserung des Simulationscodes. Ferner danke ich Karen Böhler, Thomas Schybilla und Maximilian Gaedtko für die Begeisterung an der Batteriesimulation und das mir entgegengebrachte Vertrauen bei der Begleitung ihrer Abschlussarbeiten.

Ein großer Dank gilt meinen Eltern und meiner Schwester, die mir während der gesamten Zeit mit Rat und Tat zur Seite standen und mir insbesondere in schwierigen Zeiten ein starker Halt waren.

Abschließend bedanke ich mich bei meiner Freundin für ihren Rückhalt, ihre ermunternden und motivierenden Worte, sowie ihre Unterstützung bei der Fertigstellung der Arbeit.

Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der numerischen Simulation von Lithium-Ionen Batteriehalbzellen. Hierbei steht die Untersuchung der auf der partikulären Ebene lokalisierten Ladungs- und Stofftransportvorgänge im Fokus. Durch die Betrachtung von in der Elektrodenebene periodisch fortsetzbaren Einheitszellen sind die numerischen Ergebnisse auf die makroskopische Ebene einer Halbzelle übertragbar.

Das zugrundeliegende elektrochemische Modell basiert auf den Erhaltungsgleichungen für Ladungs- und Stofftransport, sowohl innerhalb des flüssigen Elektrolyten, als auch der partikulären positiven Elektrode. Die kontinuierliche Verknüpfung beider Teilgebiete ist mithilfe einer elektrochemischen Kinetik an der Grenzfläche zwischen den aktiven Partikeln und dem Elektrolyten realisiert. Hierdurch entsteht ein System gekoppelter partieller Differentialgleichungen, welches effizient numerisch gelöst wird. Die betrachteten partikulären Elektrodenstrukturen bestehen aus glatten, sphärischen Aktivmaterialpartikeln und sind mithilfe der Methode der diskreten Elemente computergestützt erzeugt. Die Validierung des Modells erfolgt anhand experimentell bestimmter Entladekennlinien von Batteriehalbzellen. Der Vergleich der Potentialverlaufskurven zeigt für den betrachteten Bereich an Entladeraten eine gute Übereinstimmung zwischen dem Modell und dem Experiment, sodass die Anwendbarkeit des Modells für detaillierte Untersuchungen gegeben ist.

Im Rahmen der Optimierung der Leitfähigkeitsverteilung einer Elektrodenstruktur zeigt das Modell, dass die Ursache der geringen nutzbaren Kapazität der Halbzelle bei niedrigen elektrischen Leitfähigkeiten in einer vertikal zur Elektrodenebene gerichteten Ungleichverteilung der Interkalationsstromdichte auf der partikulären Ebene begründet ist. Eine numerische räumliche Optimierung der elektrischen Leitfähigkeit, unter der Maßgabe einer unveränderten nutzbaren Kapazität, ergibt eine in Richtung des Stromableiters zunehmende Leitfähigkeit, wobei die Maximalwerte im Bereich der Partikelkontakte lokalisiert sind. Verglichen mit einem räumlich konstanten Referenzwert lässt sich eine Reduktion der volumengemittelten Leitfähigkeit um 65% erzielen, was Hinweise auf Optimierungspotential hinsichtlich des Einsatzes von elektrochemisch inertem Leitadditiv liefert.

Die Untersuchung von Elektrodenstrukturen, deren aktives Partikelmaterial einer bimodalen Größenverteilung unterliegt zeigt, dass sich im Vergleich zu einer zufälligen Partikelanordnung durch eine separatornahe Anordnung der kleineren Partikelfraktion der Betrag der ionischen Stromdichte innerhalb der Elektrode reduzieren lässt. Hierdurch sind Vorteile hinsichtlich einer thermisch induzierten Degradation des Elektrolyten, insbesondere bei großen Entladeraten, zu erwarten. Die vertikale Kompression der Strukturen führt ab einer relativen Verdichtung von 10% zu einer Herabsetzung der aktiven Oberfläche, was bei steigenden Entladeraten eine Reduktion der nutzbaren Kapazität nach sich zieht.

Bei der Analyse von aus Lithium-Mangan-Spinell (LMO) und Lithium-Nickel-Mangan-Cobalt-Oxid (NMC) bestehenden Mischmaterialelektroden ist auf der partikulären Ebene eine signifikante zeitliche Variation in der Verteilung der Interkalationsstromstärke zwischen beiden Materialanteilen zu beobachten. Die elektrochemische Inaktivität der LMO-Komponente zu Beginn und gegen Ende eines Entladevorgangs führt zu der Identifikation eines Betriebsfensters im Entladungszustandsbereich von $0,2 < (1 - SOC) < 0,8$. In diesem Bereich ist eine Relaxation der innerhalb des NMC-Materials auftretenden maximalen Lithium-Konzentrationsdifferenzen zu erkennen, was Hinweise auf eine Reduktion der mechanischen Spannungen und damit in Verbindung stehender Degradation liefert. Aufgrund der im Vergleich zur LMO-Komponente höheren volumetrischen Kapazität von NMC lässt sich durch die separatornahe Anordnung der NMC-Komponente der Betrag der ionischen Stromdichte, verglichen mit einer zufälligen Partikelanordnung, um bis zu 11% reduzieren.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass aufgrund der vertikal zur Elektrodenebene gerichteten Vorzugsrichtung der Ladungs- und Stoffströme, eine entsprechende räumliche Anordnung der Transport-, Struktur- und Stoffeigenschaften in dieser Richtung, Vorteile in Bezug auf die zu erwartenden Leistungseigenschaften einer Halbzelle erwarten lassen. Für die Übertragung dieser Ergebnisse in den praktischen Herstellungsprozess positiver Lithium-Ionen Batterieelektroden erscheinen folglich Mehrlagenbeschichtungsverfahren besonders attraktiv.

Abstract

The present work deals with the numerical simulation of lithium-ion battery half-cells, focusing on the investigation of the charge and species transport processes on the particulate level. By considering unit-cells which can be continuously extended in the electrode plane, the numerical results are also valid on the macroscopic level of a half-cell. The underlying electrochemical model is based on the equations of charge and species conservation, within the liquid electrolyte as well as in the particulate positive electrode. The connection of both subdomains is realized by means of an electrochemical kinetics at the interface between the active particles and the electrolyte. This results in a system of coupled partial differential equations, which is efficiently solved. The considered particulate electrode structures consist of smooth, spherical active material particles. For the computer-aided generation of these structures the discrete element method is used. The herein developed model is validated by experimentally gained discharge curves of battery half-cells. The comparison of the potential curves shows a good agreement between the model and the experimental data for the considered discharge rates. Therefore the model is applicable to more detailed investigations.

In the context of optimizing the conductivity distribution of an electrode structure, the model reveals that the reason for low utilizable capacities of half-cells showing low electrical conductivities, is a spatial gradient of the intercalation current density on the particle level, which is directed perpendicular to the electrode plane. A numerical optimization of the spatial conductivity distribution, under the constraint of an unchanged usable capacity, results in an increasing local electrical conductivity towards the current collector. The maximum values turned out to be located at particle contacts. Compared to a spatially constant reference value, a reduction in the volume averaged conductivity by 65% can be achieved. This indicates savings potential with regard to the use of electrochemically inert conductive additive.

Investigations of electrode structures, whose active material is subject to a bimodal size distribution show that, compared to a random particle arrangement, the ionic current density within the electrode structure can be reduced by a separator-near arrangement of the smaller particle fraction. As a result, advantages with regard to a thermally induced

degradation of the electrolyte, especially at high discharge rates, are to be expected. The vertical compaction of the structures leads to a reduction of the active material surface area. Hence, at relative compressions exceeding 10%, a reduction of the utilizable capacity at increasing discharge rates can be observed.

In the analysis of blended electrodes consisting of Lithium-Manganese Spinel (LMO) and Lithium-Nickel-Manganese-Cobalt-Oxide (NMC), the model reveals significant temporal variations in the distribution of the intercalation current between the two material fractions. Due to the electrochemical inactivity of the LMO component at the beginning and at the end of a discharge process an operating window in the region of $0.2 < (1 - SOC) < 0.8$ is identified. In this range, a relaxation of the maximum lithium concentration differences within the NMC material can be observed. The latter indicates reduced intercalation induced mechanical stresses, which may lead to a higher cyclic stability of the blended electrodes. Due to the higher volumetric capacity of NMC compared to LMO, the separator-near arrangement of NMC allows the ionic current density in the electrolyte to be reduced by up to 11% compared to a random particle arrangement.

The results of this work show that due to the preferential direction of the charge and species transport perpendicular to the electrode plane, a corresponding spatial arrangement of the transport, structure and material properties positively influences the expected performance of a half-cell. Consequently, multi-layer coating processes appear exceptionally attractive for transferring these results into the production process of optimized positive lithium-ion battery electrodes.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Generierung partikulärer und periodisch fortsetzbarer Elektrodenstrukturen	5
2.1	Aufbau und Funktionsweise einer Lithium-Ionen Batterie	5
2.2	Partikuläre Struktur von Lithium-Ionen Batterieelektroden.....	8
2.3	Erzeugung partikulärer und periodisch fortsetzbarer elektrochemischer Halbzellen	10
2.3.1	Generierung partikulärer und periodisch fortsetzbarer Strukturen.....	10
2.3.2	Strukturoptimierung und räumliche Diskretisierung von partikulären elektrochemischen Halbzellen.....	14
2.4	Bestimmung von Strukturkenngößen	18
2.4.1	Effektive elektrische Leitfähigkeit	18
2.4.2	Porosität und Tortuosität	21
2.5	Untersuchungen zur Größe der Einheitszelle	24
2.6	Analyse struktureller Eigenschaften.....	26
3	Modellierung von Lithium-Ionen Batterien auf der partikulären Ebene.....	31
3.1	Modellüberblick	31
3.2	Modellierung des Elektrodengebiets	33
3.2.1	Berücksichtigung einer elektrochemisch passiven Komponente.....	34
3.2.2	Modellierung von Mischmaterialelektroden.....	35
3.3	Modellierung des Elektrolytgebiets	36
3.4	Randbedingungen.....	40
3.4.1	Elektrochemische Kopplung von Elektrode und Elektrolyt.....	40
3.4.2	Periodische Randbedingungen.....	45
3.4.3	Modellierung der Anode und des kathodenseitigen Stromableiters.....	48

3.5	Implementierung und Lösung	52
3.6	Modellparameter und Anfangsbedingungen	57
3.7	Berechnung von Batteriekenngrößen	58
4	Validierung des elektrochemischen Modells	61
4.1	Experimenteller und Numerischer Aufbau.....	62
4.1.1	Experimenteller Messaufbau.....	62
4.1.2	Numerische Abbildung des Messaufbaus.....	63
4.1.3	Gegenüberstellung der Elektrodenstrukturen	65
4.2	Parametrierung des Systems	66
4.3	Vergleich von numerischen und experimentellen Ergebnissen.....	68
5	Numerische Optimierung der Leitfähigkeitsverteilung.....	73
5.1	Ausgangssituation	73
5.2	Mikrostruktur und Modellparameter	74
5.3	Einfluss der elektrischen Leitfähigkeit auf die Leistungsfähigkeit.....	77
5.4	Optimierung der lokalen elektrischen Leitfähigkeit.....	82
5.5	Handlungsempfehlungen.....	87
6	Untersuchungen zur Elektrodenstruktur.....	89
6.1	Ausgangssituation	89
6.2	Simulationsparameter	90
6.3	Variation der Partikelgröße.....	91
6.3.1	Mikrostrukturen.....	91
6.3.2	Ergebnisse elektrochemischer Simulationen	92
6.4	Untersuchungen zur Partikelanordnung.....	97
6.4.1	Mikrostrukturen.....	97
6.4.2	Ergebnisse elektrochemischer Simulationen	100
6.5	Verdichtete Elektrodenstrukturen	107
6.5.1	Mikrostrukturen.....	107
6.5.2	Ergebnisse elektrochemischer Simulationen	109
6.6	Handlungsempfehlungen.....	112

7	Mischmaterialelektroden	115
7.1	Ausgangssituation	115
7.2	Parametrierung des Modells	118
7.3	Elektrodenstrukturen	120
7.4	Numerische Simulation von Entladevorgängen	123
7.4.1	Makroskopische Ebene.....	123
7.4.2	Partikuläre Ebene	126
7.4.3	Partikelanordnung	133
7.5	Handlungsempfehlungen	138
8	Zusammenfassung und Ausblick	139
8.1	Zusammenfassung.....	139
8.2	Ausblick	144
	Anhang	147
	Symbolverzeichnis	151
	Abkürzungsverzeichnis	161
	Literaturverzeichnis	163

1 Einleitung

Lithium-Ionen Batterien sind in der heutigen Zeit als Energiespeicher in einer Vielzahl portabler Geräte, wie etwa Smartphones, Tablet PCs und Notebooks fester Bestandteil unseres täglichen Lebens [1], [2]. Die Leistungsfähigkeit dieser Batteriesysteme spiegelt sich in ihrer hohen Energiedichte und der Fähigkeit großen Lade- und Entladeströmen standzuhalten wider und ermöglicht mit der steigenden zyklischen und kalendarischen Alterungsbeständigkeit zudem ein immer breiteres Einsatzspektrum. Dazu zählt die Applikation in Elektrowerkzeugen sowie im Bereich der Elektromobilität, wie etwa in elektrisch betriebenen Fahrrädern, Personenkraftwagen und Bussen des öffentlichen Personennahverkehrs [1], [3]. Der Ausgleich von Lastschwankungen zwischen der Umwandlung und dem Bedarf an elektrischer Energie, welches insbesondere im Zuge der voranschreitenden Erschließung regenerativer Energiequellen von Relevanz ist, eröffnet ein weiteres Anwendungsfeld für Lithium-Ionen Batterien als großformatige stationäre Energiespeichersysteme [2]. Um der Forderung nach immer leistungsfähigeren, mobilen Energiespeichern gerecht zu werden, steht die Entwicklung von Lithium-Ionen Batterien mit hoher Energie- und Leistungsdichte im Forschungsfokus.

Eine Lithium-Ionen Batterie besteht im Prinzip aus einer jeweils partikulär aufgebauten positiven und negativen Elektrode, welche mithilfe eines Separators elektrisch isoliert, jedoch über einen flüssigen Elektrolyten ionisch leitend verbunden sind. Während der elektrische Strom außerhalb der Zelle zwischen beiden Elektroden geführt wird und an einer externen Last zur Verrichtung von elektrischer Arbeit zur Verfügung steht, findet der Ladungsausgleich innerhalb der Zelle über elektrolytseitig transportierte Lithium-Ionen statt. Dabei kommt es an der Oberfläche des Aktivmaterials der Elektroden je nach Stromrichtung zu Reduktions- bzw. Oxidationsreaktionen und zur reversiblen Einlagerung bzw. Entnahme von Lithium in bzw. aus der aktiven Komponente.

Folglich sind die leistungsbestimmenden Ladungs- und Stofftransportvorgänge auf der partikulären Ebene der Elektroden lokalisiert, sodass die gezielte Optimierung der Mikrostruktur einer Lithium-Ionen Batterieelektrode eine Möglichkeit zur Steigerung der elektrochemischen Performance darstellt. Die messtechnische Erfassung dieser auf der

mikroskopischen Ebene ablaufenden Transportvorgänge ist jedoch zum jetzigen Zeitpunkt mit erheblichem experimentellem Aufwand verbunden.

Demgegenüber können numerische Simulationen der auf der partikulären Ebene ablaufenden Transportvorgänge dazu beitragen, ein tiefergehendes Verständnis der Wirkzusammenhänge zwischen den strukturellen Eigenschaften der Batterieelektroden und dem makroskopisch messbaren Zellverhalten zu erlangen und so den Forschungs- und Entwicklungsprozess effektiver und effizienter hinsichtlich des benötigten Ressourceneinsatzes zu gestalten.

Die vorliegende Arbeit setzt an dieser Stelle an und verfolgt das Ziel, mithilfe eines in dieser Arbeit entwickelten elektrochemischen Modells die Transportvorgänge innerhalb einer Lithium-Ionen Batteriehalbzelle numerisch zu untersuchen. Die resultierenden Ergebnisse dienen als Grundlage zur Ableitung verfahrenstechnischer Handlungsempfehlungen für die Herstellung optimierter Elektroden.

Zu Beginn der Arbeit steht die Beschreibung des Modells sowie des entwickelten und implementierten numerischen Lösungsalgorithmus. Das Modell umfasst einerseits die Beschreibung des Transports der Lithium-Ionen innerhalb des porenraumfüllenden, flüssigen Elektrolyten, andererseits den Ladungs- und Stofftransport in dem aktiven Partikelmaterial. Die Kopplung der beiden Teilgebiete von Elektrolyt und Feststoffelektrode ist über eine an der Oberfläche des Aktivmaterials wirksame elektrochemische Kinetik realisiert. Das sich ergebende gekoppelte System partieller Differentialgleichungen stellt folglich hohe Anforderungen an die Effizienz des entwickelten Gleichungslösers. Eine strukturunabhängige Implementierung garantiert dabei die Anwendbarkeit des elektrochemischen Modells auf unterschiedliche partikuläre Elektrodenstrukturen. Die hohen Anforderungen an die notwendige Rechenleistung erfordert hierbei die Kompatibilität des numerischen Lösers mit am Karlsruher Institut für Technologie verfügbaren parallelen Hochleistungsrechnern.

Für den Einsatz des entwickelten Softwaretools sind partikuläre aufgebaute Elektrodenstrukturen notwendig. Die stark differierenden Längenskalen der mikroskopischen, partikulären Ebene und der makroskopischen Ebene der elektrochemischen Halbzelle erfordert die Betrachtung von in der Elektrodenebene periodisch fortsetzbaren Einheitszellen. Aus diesem Grund schließt sich an die Beschreibung des Modells die Darstellung einer entwickelten Methodik zur computergestützten Generierung dieser Strukturen an. Hierbei ist eine hinreichend genaue Abbildung der Mikrostruktur realer Elektroden von Lithium-Ionen Batterien sicherzustellen. Dies wird einerseits durch eine willkürliche Anordnung der aktiven Partikel innerhalb der Elektrodenstruktur, andererseits durch die Berücksichtigung einer

Partikelgrößenverteilung erreicht. Die partikulär aufgebauten elektrochemischen Einheitszellen sind in effizienter Weise räumlich diskretisiert, sodass eine direkte Anwendbarkeit des entwickelten elektrochemischen Modells gegeben ist.

Eine erfolgreich durchgeführte Validierung des elektrochemischen Modells anhand experimenteller Ergebnisse erlaubt im Nachgang die Anwendung des Modells auf unterschiedliche partikuläre Elektrodenstrukturen und die Identifikation leistungsbestimmender Eigenschaften. In diesem Zusammenhang steht zunächst die Untersuchung des Einflusses der räumlichen Leitfähigkeitsverteilung innerhalb einer gegebenen Elektrodenstruktur auf die makroskopische Leistungsfähigkeit der Halbzelle im Fokus der Betrachtung. Auf Basis der Ergebnisse des hierfür entwickelten Optimierungsansatzes erfolgt die Ableitung von Handlungsempfehlungen in Bezug auf die räumliche Verteilung des in der Elektrodenfertigung eingesetzten Leitadditives. Des Weiteren werden mithilfe des entwickelten elektrochemischen Modells die Wirkzusammenhänge zwischen der Anordnung einer bimodalen Aktivmaterial-Partikelverteilung in der Elektrodenstruktur und den sich daraus ergebenden makroskopischen Leistungseigenschaften der Halbzelle aufgezeigt. Abschließend findet das Modell Anwendung auf aus unterschiedlichen aktiven Komponenten bestehende Mischmaterialelektroden. Daraus ergeben sich wiederum produktionstechnische Handlungsempfehlungen für die Herstellung einer, aus einer gegebenen Aktivmaterialpaarung bestehenden, optimierten Mischmaterialelektrode.

2 Generierung partikulärer und periodisch fortsetzbarer Elektrodenstrukturen

Nach einem Überblick über den prinzipiellen Aufbau und die Funktionsweise von Lithium-Ionen Batterien erfolgt im nachfolgenden Abschnitt die Darstellung der entwickelten Methodik zur Erstellung von partikulär aufgebauten und periodisch fortsetzbaren Elektrodenstrukturen. Diese bilden die Basis für die in dieser Arbeit durchgeführten Simulationen der Transportvorgänge auf der partikulären Ebene.

2.1 Aufbau und Funktionsweise einer Lithium-Ionen Batterie

Die Bezeichnung „Lithium-Ionen Batterie“ dient als Sammelbegriff für eine Reihe unterschiedlicher Batteriesysteme, wobei zwischen primären und sekundären Batterien unterschieden wird. Erstere gelangen im voll aufgeladenen Zustand in den Umlauf und können lediglich ein einziges Mal entladen werden. Sekundäre Batterien bzw. Akkumulatoren vermögen es hingegen bei der Richtungsumkehr des äußeren Stromflusses den voll aufgeladenen Zustand wieder zu erlangen [4]. Darüber hinaus besteht bei Lithium-Ionen Batterien eine Vielzahl an Kombinationsmöglichkeiten. So lassen sich beispielsweise unterschiedliche Anoden- und Kathodenmaterialien, Elektrolyte, sowie Bauformen miteinander verbinden [5], [6].

Aufgrund seiner speziellen physikochemischen Eigenschaften zählt Lithium zu den besonders attraktiven Batteriematerialien. Beispielsweise weist es gegenüber der Standard-Wasserstoff Elektrode das größte negative Standardelektrodenpotential auf, was die Generierung hoher Zellspannungen ermöglicht. Zudem ist Lithium mit einer molaren Masse von $\tilde{M}_{Li} = 6,94 \text{ g mol}^{-1}$ sowie einer spezifischen Dichte von $\rho_{Li} = 530 \text{ kg m}^{-3}$ das leichteste Metall im Periodensystem. Diese Eigenschaften erlauben die Konstruktion von Energiespeichern mit besonders hoher Energiedichte [2], [7]. Darüber hinaus lässt sich Lithium, abgesehen von Protonen, am einfachsten in Feststoffe reversibel einlagern [7]. Ferner ist in naher Zukunft nicht mit einer Lithium-Knappheit zu rechnen [8].

Eine Lithium-Ionen Batterie besteht aus einer positiven und einer negativen Elektrode. Diese sind ionisch leitend über einen Elektrolyten miteinander verbunden und elektrisch durch einen Separator voneinander getrennt. Wie in Abbildung 2.1 zu erkennen ist, findet im Verlauf des Entladungsvorgangs die Reduktionsreaktion an der aktiven Partikeloberfläche der positiven Elektrode und die komplementäre Oxidationsreaktion an der Oberfläche der negativen Elektrode statt. Aus diesem Grund haben sich die Begriffe Kathode bzw. Anode für die positive und negative Elektrode etabliert, obwohl diese strenggenommen lediglich für den Entladevorgang zutreffend sind.

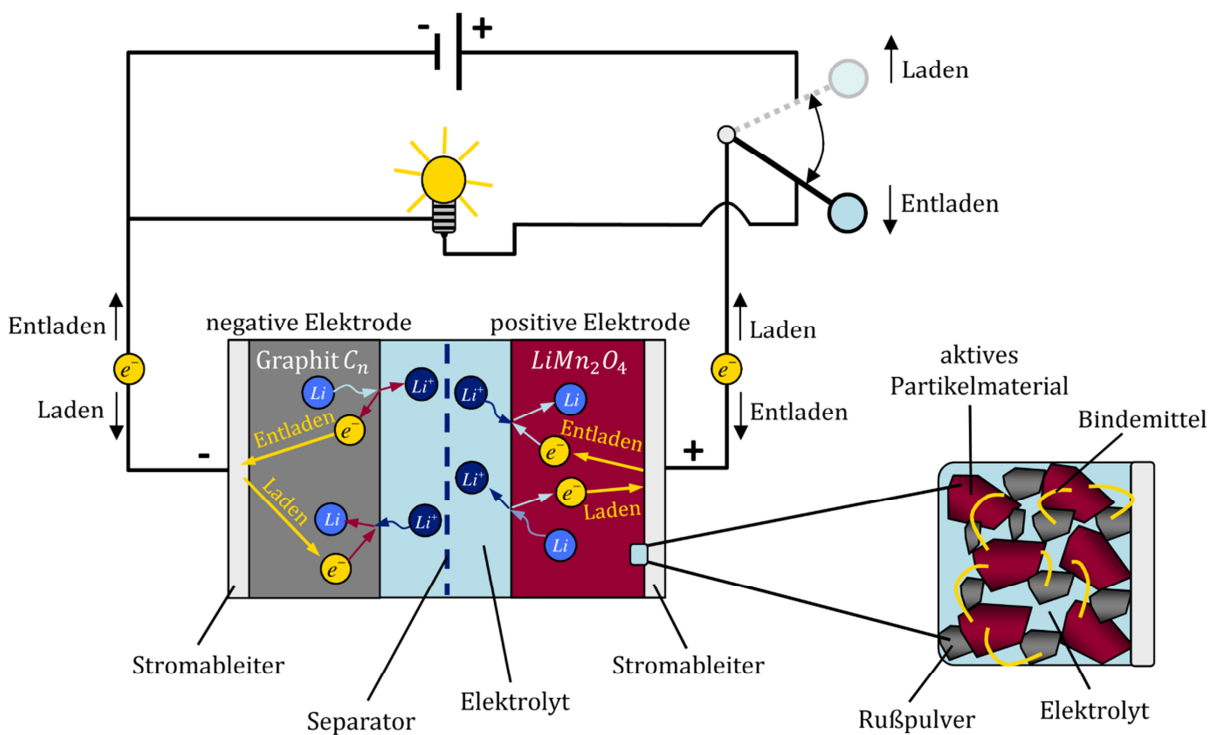


Abbildung 2.1: Aufbau und Funktionsweise einer Lithium-Ionen Batterie (nach [9]).

Als Aktivmaterial der negativen Elektrode hat sich reines Lithium-Metall nicht durchgesetzt. Dies neigt einerseits zur Dendritenbildung, was nach dem Durchstoßen des Separators einen internen Kurzschluss nach sich ziehen und so ein thermisches Durchgehen der Batterie initiieren kann. Andererseits weist reines Lithium eine geringe zyklische Alterungsbeständigkeit auf [10].

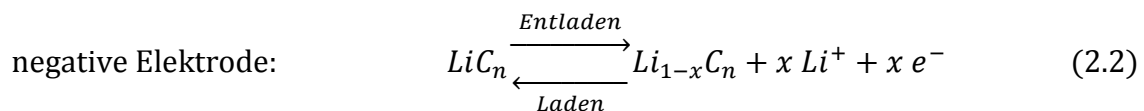
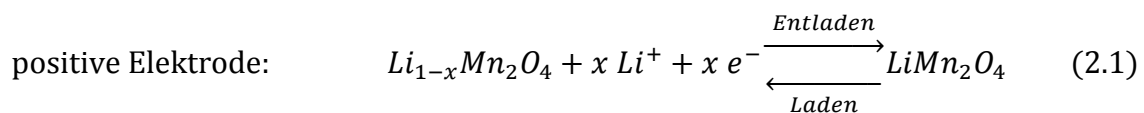
Aus diesem Grund kommen in der negativen Elektrode zumeist sekundäre Materialien zum Einsatz, welche entweder auf einer reversiblen Lithium-Einlagerung, oder der stofflichen Umwandlung, beispielsweise unter der Bildung von Lithium-Legierungen, basieren. Derzeit spielt die letztgenannte Materialgruppe jedoch eine untergeordnete

Rolle. In negativen Elektroden gegenwärtig kommerziell verfügbarer Lithium-Ionen Batterien sind häufig Interkalationsmaterialien wie etwa Graphit, Silizium bzw. deren physikalische Mischung, sowie Lithium-Titan-Oxid ($Li_4Ti_5O_{12}$) in Verwendung [11].

Der Begriff Interkalation bezeichnet die reversible Einlagerung einer mobilen Komponente in eine aufnehmende Gitterstruktur, wobei es zu keiner bleibenden Veränderung der Gitterstruktur kommt [12], [13]. Charakteristisch für Interkalationsmaterialien ist, dass im Verlauf der Interkalation bzw. der Deinterkalation keine feste Verbindung innerhalb der aufnehmenden Struktur gebrochen wird. Dies bildet die Grundlage für einen reversibel ablaufenden Prozess [13].

Analog zu der negativen Elektrode lässt sich das Aktivmaterial der positiven Elektrode in Interkalationsmaterialien, sowie in Materialien, die im Verlauf eines Lade- bzw. Entladevorgangs einer stofflichen Umwandlung unterworfen sind, unterteilen. Da der Fokus dieser Arbeit auf der Untersuchung von Interkalationsmaterialien liegt, sei für die letztgenannte Aktivmaterialklasse, auf weiterführende Literatur verwiesen [11], [14], [15]. Die hier betrachteten Interkalationsmaterialien lassen sich der Klasse der Übergangsmetalloxide zuordnen, wobei sich diese Arbeit auf Lithium-Mangan-Spinell $LiMn_2O_4$ (LMO), bzw. Lithium-Nickel-Mangan-Cobalt-Oxid $Li[Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}]O_2$ (NMC) beschränkt.

Im Verlauf eines Entladeprozesses werden Lithium-Kationen an der Oberfläche der positiven Elektrode reduziert und in die Struktur des Aktivmaterials reversibel eingelagert. Gleichzeitig kommt es an der Oberfläche der negativen Elektrode zur Oxidation von Lithium, welches unter der Bildung von Lithium-Kationen in den Elektrolyten übergeht [16]. Für den Ladeprozess kehrt sich dieser Prozess um, sodass exemplarisch für eine aus Lithium-Mangan-Spinell und Graphit (C_n) als aktive Komponenten bestehenden Lithium-Ionen Batterie gilt [17]



Der Austausch der Lithium-Kationen zwischen den beiden Elektroden erfolgt innerhalb der Zelle durch den eingesetzten Elektrolyten. Die Elektronen werden über einen externen Stromkreis geführt und können im Verlauf des Entladeprozesses elektrische Arbeit verrichten. Aus diesem Grund sind sowohl gute elektrische als auch gute ionische Leitfähigkeiten des Elektrodensystems unabdingbar.

Wie in Abbildung 2.1 schematisch gezeigt ist, liegt die aktive Komponente innerhalb der Elektrode einer Lithium-Ionen Batterie in partikulärer Form vor. Aufgrund der zumeist geringen elektrischen Leitfähigkeit der eingesetzten Aktivmaterialien, ist es notwendig, ein elektrisches Leitadditiv, wie etwa Graphit oder Rußpulver, den Elektroden beizumischen. Den mechanischen Zusammenhalt der partikulär aufgebauten Elektroden garantiert ein Bindemittel. Entsprechend handelt es sich diesen Elektroden um komplexe, poröse Komposite [18].

2.2 Partikuläre Struktur von Lithium-Ionen Batterieelektroden

Abbildung 2.2 zeigt die typische partikuläre Elektrodenstruktur der positiven Elektrode einer Lithium-Ionen Batterie, welche ein Lithium-Metall-Oxid als aktive Komponente enthält. Exemplarisch abgebildet ist hier eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer aus Lithium-Nickel-Mangan-Cobalt-Oxid bestehenden, positiven Elektrode. Anhand des Maßstabes lässt sich die mittlere Partikelgröße des Aktivmaterials auf etwa $10 \mu m$ abschätzen. Diese befindet sich somit in der Größenordnung eines beispielsweise von Bauer et al. [19] veröffentlichten Messwerts einer mittleren Partikelgröße von $d_p = 8,9 \mu m$.

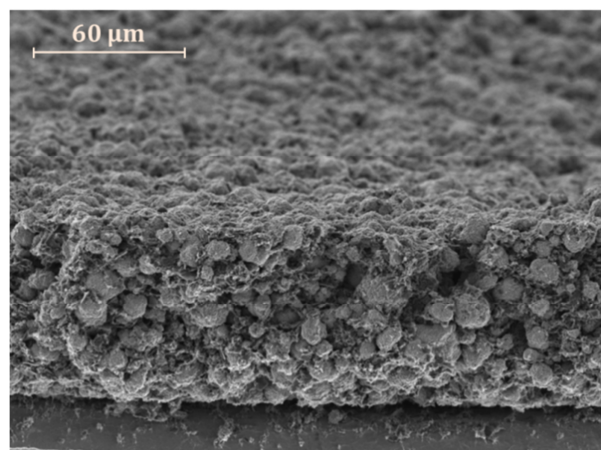


Abbildung 2.2: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer aus NMC bestehenden Kathode.

Zur Simulation der Transportvorgänge innerhalb der partikulären Elektrodenstruktur einer Lithium-Ionen Batterieelektrode gilt es, diese Strukturen in geeigneter Weise numerisch abzubilden. Hierzu stehen prinzipiell zwei unterschiedliche Herangehensweisen zur Verfügung.

Einerseits besteht die Möglichkeit, die reale Elektrodenstruktur einer Lithium-Ionen Batterieelektrode zu rekonstruieren und diese als geometrische Grundlage zur Berechnung der elektrochemischen Transportvorgänge zu verwenden. In diesem Kontext nutzten beispielsweise Yan et al. [20] eine Röntgen-nanocomputertomographische (nano-CT) Rekonstruktion einer aus Lithium-Cobalt-Oxid ($LiCoO_2$) bestehenden positiven Elektrode als Basis für die Berechnung einer elektrochemischen Halbzelle auf der partikulären Ebene. Weiterhin verwendeten Hutzenlaub et al. eine FIB-REM-tomographisch hergestellte, dreidimensionale Rekonstruktion einer positiven Elektrode einer Lithium-Ionen Batterie [21] für elektrochemische Simulationen auf der Mikroskala [22]. Auch Wiedemann et al. [23] gebrauchten eine FIB-REM tomographische Rekonstruktion einer Lithium-Ionen Batterieelektrode zur Simulation der Transportvorgänge innerhalb der aktiven Partikelphase. Die dreidimensionale Abbildung entsteht dabei durch die schichtweise Abtragung der Elektrode mithilfe eines fokussierten Gallium-Ionen Strahls (engl. focused ion beam FIB). Im Anschluss an die Abtragung einer Schicht erfolgt jeweils eine rasterelektronenmikroskopische (REM) Aufnahme des Bereichs [24].

Andererseits lassen sich partikuläre Elektrodenstrukturen durch geeignete Algorithmen computergeneriert erstellen. Beispielsweise bildeten Goldin et al. [25] die partikuläre Elektrodenstruktur mithilfe einer regulären Anordnungen aus glatten und sphärischen Partikeln ab. Weiterhin verglichen Less et al. [26] in ihren numerischen Untersuchungen eine reguläre und zwei zufällige Anordnungen aus kubischen Aktivmaterialpartikeln. Darüber hinaus nutzten Gupta et al. [27] unterschiedliche Anordnungen ellipsoider Aktivmaterialpartikel zur Aufklärung des Einflusses der Partikelform auf die Transporteigenschaften innerhalb einer positiven Elektrode einer Lithium-Ionen Batterie. Ferner gelang es Feinauer et al. [28] über eine bildanalytische Auswertung rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen der negativen Elektrode einer Lithium-Ionen Batterie Informationen über die Verbindung der Einzelpartikel untereinander und deren Form zu extrahieren. Auf Basis dieser Informationen erstellten sie in einem Folgeschritt computergenerierte Elektrodenstrukturen, welche eine strukturelle Übereinstimmung mit dem Datensatz der gegebenen realen Elektrodenstruktur zeigten. Westhoff et al. [29] erweiterte das Modell um die Berücksichtigung stark irregulärer Partikelformen zur Optimierung von Strukturen negativer Elektroden für den Einsatz in Hochleistungszellen. Darüber hinaus verglichen Chung et al. [30] computergenerierte, aus glatten und sphärischen Partikeln bestehende Strukturen mit realen, rekonstruierten Elektrodenstrukturen hinsichtlich der Tortuosität.

Die verfügbare Rechenleistung derzeitiger Hochleistungsrechenanlagen erlaubt es gegenwärtig nicht, eine vollständige Lithium-Ionen Batterie auf der partikulären Ebene zu simulieren. Aus diesem Grund beschränken sich die Autoren der genannten Literaturstellen stets auf die Betrachtung eines kleinen Ausschnitts einer Batteriezelle. Die Schwierigkeit besteht jedoch darin, die auf der partikulären Ebene generierten Ergebnisse auf die makroskopische Zellebene zu übertragen.

Eine Möglichkeit, die unterschiedlichen Längenskalen innerhalb einer Lithium-Ionen Batterie zusammenzuführen, liegt in der Betrachtung von in der Elektrodenebene periodisch fortsetzbarer Einheitszellen. Denn durch die periodische Verknüpfung des Stofftransports über die periodischen Ränder erfolgt im Prinzip die Berechnung einer in x- und y-Richtung unendlich ausgedehnten partikulären Batteriezelle. Aufgrund der stark differierenden Längenskalen innerhalb einer Lithium-Ionen Batterie, welche den Bereich der partikulären Ebene im μm -Bereich und der Zellebene im Zentimeter- bis Meterbereich umfassen kann, stellen periodisch unendlich fortgesetzte, partikuläre Batteriezellen eine erste Näherung für die makroskopische Zellebene dar.

Nachfolgend ist die entwickelte Methodik zur Generierung partikulär aufgebauter und periodisch fortsetzbarer elektrochemischer Halbzellen dargestellt. Das Aktivmaterial ist durch glatte und sphärische Partikel repräsentiert, welche einer vorgegebenen Partikelgrößenverteilung unterliegen. In dieser Arbeit liegt der Fokus auf der positiven Elektrode, weswegen ausschließlich elektrochemische Halbzellen betrachtet werden.

2.3 Erzeugung partikulärer und periodisch fortsetzbarer elektrochemischer Halbzellen

Die computergestützte Erstellung partikulär aufgebauter, elektrochemischer Halbzellen umfasst zwei konsekutive Schritte. Im ersten Schritt werden mithilfe einer Simulation auf Basis der diskreten Elemente Methode (DEM), unter Verwendung periodischer Randbedingungen, partikuläre Strukturen erzeugt. Der Folgeschritt besteht aus der Überführung der, aus den zuvor erhaltenen Partikelpositionen und den zugehörigen Radien bestehenden Informationen, in eine räumlich diskretisierte, periodisch fortsetzbare Geometrie einer elektrochemischen Halbzelle.

2.3.1 Generierung partikulärer und periodisch fortsetzbarer Strukturen

Zur Erzeugung der partikulären Elektrodenstrukturen kommt die von Cundall und Strack [31] entwickelte diskrete Elemente Methode zum Einsatz. Hierbei handelt es sich um ein

2.3 Erzeugung partikulärer und periodisch fortsetzbarer elektrochemischer Halbzellen 11

gitterloses Verfahren, welches zur Beschreibung der Bewegung granularer Medien, wie beispielsweise für die Auslegung von Silos [32], [33] oder bei partikulären Mischprozessen [34]–[36] Anwendung findet. Dabei wird das Fließverhalten des Mediums über die Vielzahl der Kontakte von meist glatten und sphärischen Einzelpartikeln modelliert. Die Translationsbewegung, also die Position p_i eines Einzelpartikels i , lässt sich durch die zeitliche Integration des Newton'schen Gesetzes

$$m_i \frac{d\vec{u}_i}{dt} = m_i \vec{a} + \sum_{j=1}^J \vec{F}_{kn,i,j} \quad (2.3)$$

berechnen. In (2.3) bezeichnet m_i die Masse, \vec{u}_i die Geschwindigkeit und $\sum_{j=1}^J \vec{F}_{kn,i,j}$ die Summe der normal zur Partikeloberfläche des Partikels i angreifenden Kontaktkräfte aller in Kontakt stehenden Partikel. Neben der Summe der Kontaktkräfte mit Nachbarpartikeln oder festen Wänden wirken auf das Partikel durch ein äußeres Gravitationsfeld mit der Beschleunigung \vec{a} hervorgerufene Beschleunigungskräfte. Weitere Wechselwirkungen, wie etwa Coulomb'sche oder van der Waals Wechselwirkungen werden bei der Erzeugung der partikulären Strukturen vernachlässigt.

Zur Beschreibung der rotatorischen Bewegung eines sphärischen Partikels i dient

$$\Theta_i \frac{d\vec{\omega}_i}{dt} = \sum_{j=1}^J (\vec{r}_i \times \vec{F}_{kt,i,j}). \quad (2.4)$$

In (2.4) bezeichnen Θ_i und $\vec{\omega}_i$ das Massenträgheitsmoment und die Winkelgeschwindigkeit des Partikels i bezeichnet. Die in tangentialer Richtung am Radius r_i des Partikels angreifenden Kontaktkräfte kennzeichnet $\vec{F}_{kt,i,j}$.

Die zeitliche Integration der Gleichungen (2.3) und (2.4) für jedes Partikel i erfolgt mithilfe des frei zugänglichen DEM-Programmpaketes LIGGGHTS® der Version 2.3.7.

Die diskrete Elemente Methode dient im Rahmen dieser Arbeit zur Erstellung periodisch fortsetzbarer partikulärer Strukturen. Folglich bildet das stationäre Endergebnis dieser Simulationen den Ausgangspunkt für Rekonstruktion und die räumliche Diskretisierung der Elektrodenstrukturen. Aus diesem Grund ist die detaillierte Modellierung der Partikel-Partikel, bzw. Partikel-Wand-Wechselwirkungen, welche zur Beschreibung der transienten Zustände innerhalb einer Elektrodenpaste notwendig wäre, nicht Teil dieser Arbeit. Für einen Überblick über die verwendeten Modellgleichungen sei auf Anhang A

dieser Arbeit, für weiterführende Informationen auf die einschlägige Literatur, wie etwa [31], [37] verwiesen.

In Abbildung 2.3 ist linksseitig der Aufbau einer zur Generierung der partikulären Strukturen durchgeführten DEM-Simulation dargestellt. Hierbei entsprechen die lateralen Abmessungen Δx und Δy des Rechengebiets den gewünschten Dimensionen der Einheitszelle in x- und y-Richtung. Während an den Rändern in x- und y-Richtung periodische Randbedingungen gesetzt sind, ist der Rand des Gebiets bei $z = 0$ als feste Wand modelliert. Innerhalb des Rechengebiets ist eine in negative z-Richtung wirksame, äußere Beschleunigung \vec{a} aufgeprägt, welche die oberhalb der festen Wand aufgegebenen Partikel in Richtung dieser beschleunigt. Neben der zufälligen Startposition der Partikel im Rechengebiet, führen die bei dem Fallvorgang stattfindenden Stöße zwischen den Partikeln zu einer Durchmischung der zu bildenden Elektrodenstruktur. Bei festen lateralen Abmessungen der Einheitszelle, lassen sich durch die Variation der Anzahl der aufgegebenen Partikel unterschiedliche Schichtdicken H erzeugen.

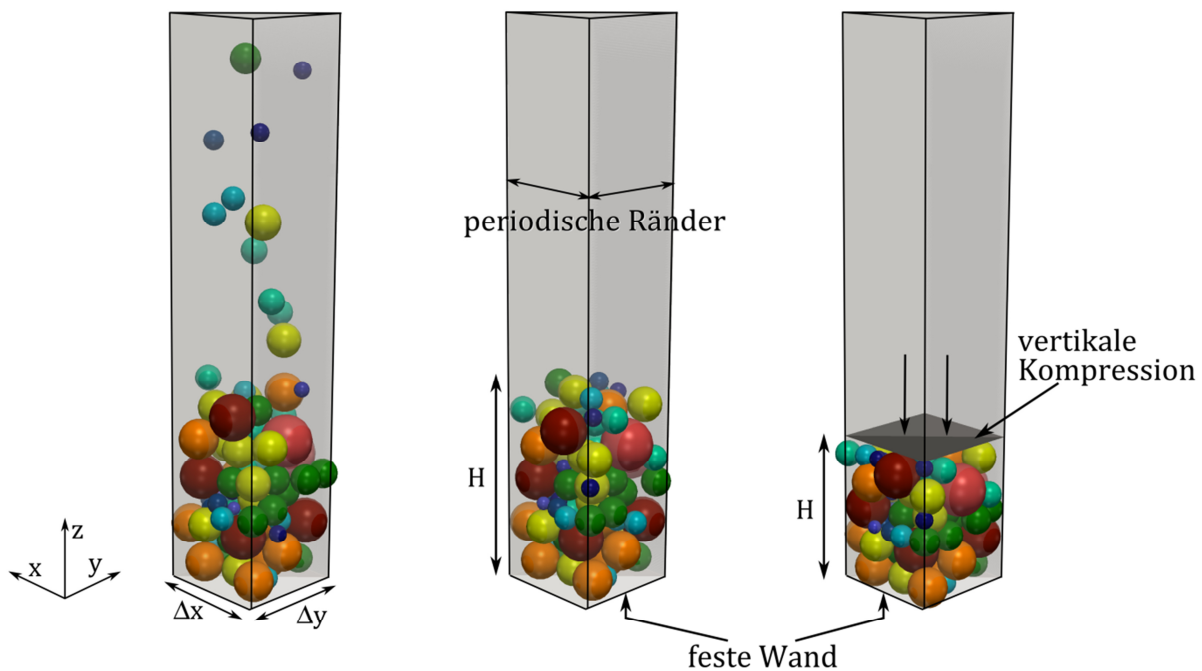


Abbildung 2.3: Erstellung einer periodisch fortsetzbaren, partikulären Struktur mithilfe einer DEM-Simulation.

Nach Unterschreiten eines Grenzwerts der kinetischen Gesamtenergie des Partikelkollektivs, gilt die Simulation als beendet und es ergibt sich aufgrund der periodischen Ränder die exemplarisch in Abbildung 2.3 mittig dargestellte, in x- und y-

2.3 Erzeugung partikulärer und periodisch fortsetzbarer elektrochemischer Halbzellen 13

Richtung periodisch fortsetzbare, partikuläre Struktur. Aus Gründen der Speichereffizienz werden lediglich die Partikel dargestellt, deren Zentren sich innerhalb des Rechengebiets befinden.

Wie in Abbildung 2.3 rechtsseitig dargestellt, ist im Nachgang der Strukturbildung eine fakultative Kompression der partikulären Struktur möglich. In Anlehnung an den bei der Herstellung von Lithium-Ionen Batterieelektroden angewendeten Kalandrierprozess [38], wird die gebildete Elektrodenstruktur hierzu mithilfe einer beweglichen Wand in negativer z-Richtung verdichtet. Relativ zu der Schichtdicke im Ausgangszustand lassen sich so unterschiedliche relative Verdichtungsgrade der Elektrodenstrukturen einstellen. Der Fokus liegt hierbei weniger auf der exakten Beschreibung der dynamischen Vorgänge des Kalandrierprozesses. Vielmehr dient die dargestellte Vorgehensweise zur Erstellung von mithilfe einer externen Kraft verdichteten partikulären Elektrodenstrukturen mit entsprechend reduzierter Porosität als Basis für nachfolgende elektrochemische Simulationen. Aus diesem Grund wird im Rahmen der durchgeführten DEM-Simulationen der Einfluss der durch das viskose Bindemittel induzierten interpartikulären Kräfte vernachlässigt. Letzterer ist durch die Erweiterung der interpartikulären Wechselwirkungskräfte (vgl. Anhang A) um den Einfluss der Binderkomponente möglich [39].

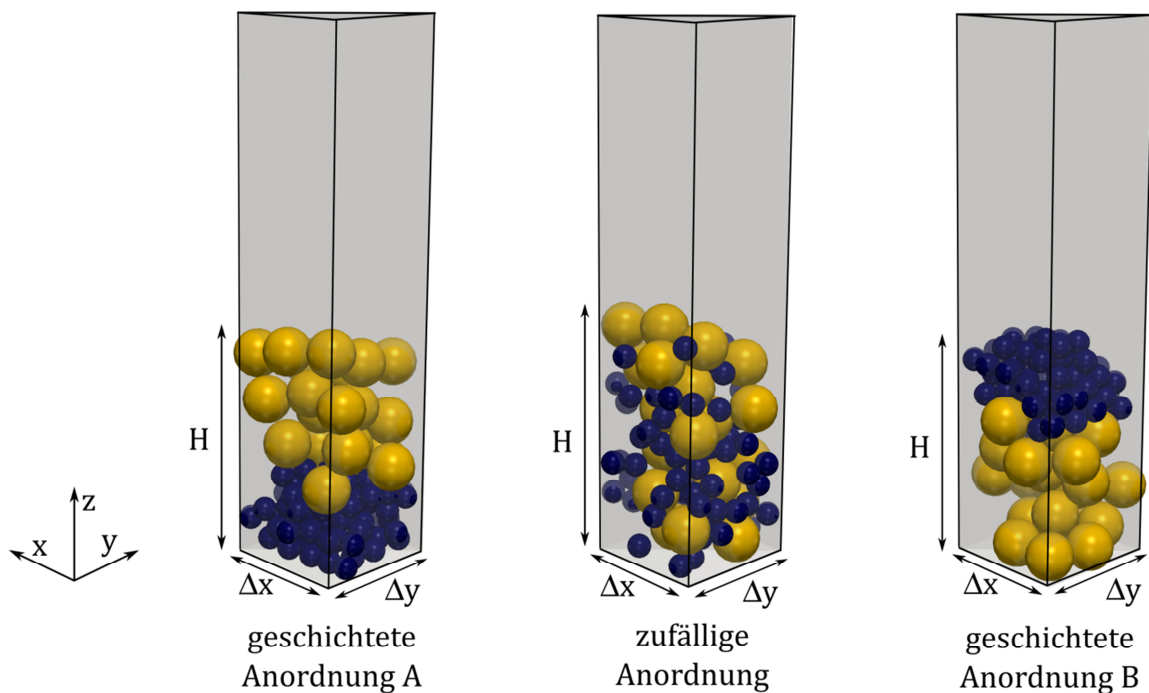


Abbildung 2.4: Geschichtete partikuläre Elektrodenstrukturen auf Basis einer bidispersen Partikelgrößenverteilung.

Neben der in Abbildung 2.3 mittig dargestellten zufälligen Partikelanordnung lassen sich, durch die sequentielle Aufgabe unterschiedlicher Partikelfraktionen, geschichtete partikuläre Elektrodenstrukturen erstellen. Exemplarisch sind in Abbildung 2.4 links- und rechtsseitig zwei geschichtete Elektrodenstrukturen, bestehend aus einer bidispersen Partikelgrößenverteilung, dargestellt. Die mittige Darstellung in Abbildung 2.4 zeigt eine zufällige Anordnung der Partikel.

2.3.2 Strukturoptimierung und räumliche Diskretisierung von partikulären elektrochemischen Halbzellen

Die in Form von Partikelpositionen und -radien vorliegenden Informationen aus der DEM-Simulation gilt es im Folgenden in eine räumlich diskretisierte, partikulär aufgebaute elektrochemische Halbzelle zu überführen. Für eine effiziente räumliche Diskretisierung des Rechengebiets ist zunächst eine strukturelle Optimierung der komplexen partikulären Struktur erforderlich. In diesem Zusammenhang stellen Punktkontakte zwischen Körpern und Wänden in Bezug auf die Gittererstellung, unter Verwendung einer möglichst geringen Anzahl und wenig verzerrter Netzelemente, eine besondere Herausforderung dar. Das Ziel der Strukturoptimierungsroutine besteht darin, durch das Einbringen minimaler Strukturveränderungen die Anzahl prekär zu diskretisierender Bereiche zu reduzieren und somit eine Steigerung der räumlichen Diskretisierbarkeit der Elektrodenstruktur herbeizuführen.

In Abbildung 2.5 sind zwei der häufigsten Problemstellen, welche an den periodischen Rändern der Einheitszelle entstehen, dargestellt. In Abbildung 2.5 linksseitig ist ein Partikel dargestellt, welches eines der periodischen Ränder berührt, bzw. diesem sehr nahe ist, jedoch nicht über die Gebietsgrenzen hinausragt. Hierbei ist insbesondere die nachfolgende Diskretisierung des porenraumfüllenden Elektrolytgebiets anfällig für die Entstehung stark verzerrter Netzelemente. Die rechtsseitige Darstellung in Abbildung 2.5 skizziert den Fall, dass ein Partikel geringfügig über eine der periodischen Gebietsgrenzen hinausragt, wodurch auf der gegenüberliegenden Seite der Einheitszelle ein Partikelfragment mit geringen Abmessungen entsteht. Entsprechend sind innerhalb des periodischen Partikelfragments stark verzerrte Netzelemente bzw. eine sich an dem Teil des gegenüberliegenden periodischen Randes stark abweichende Anzahl an Gitterelementen zu erwarten. Insbesondere bei der Verknüpfung des Stofftransports über die periodischen Ränder steigert letzteres die Fehleranfälligkeit der elektrochemischen Simulationen. Durch die notwendige Interpolation zwischen den gegenüberliegenden, periodischen Flächenelementen kommt es insbesondere bei einer abweichenden Anzahl

2.3 Erzeugung partikulärer und periodisch fortsetzbarer elektrochemischer Halbzellen 15

der zu verbindenden Elemente zu Rundungsfehlern, welches zu einer Verletzung der Kontinuitätsbedingung über die periodischen Ränder führen kann.

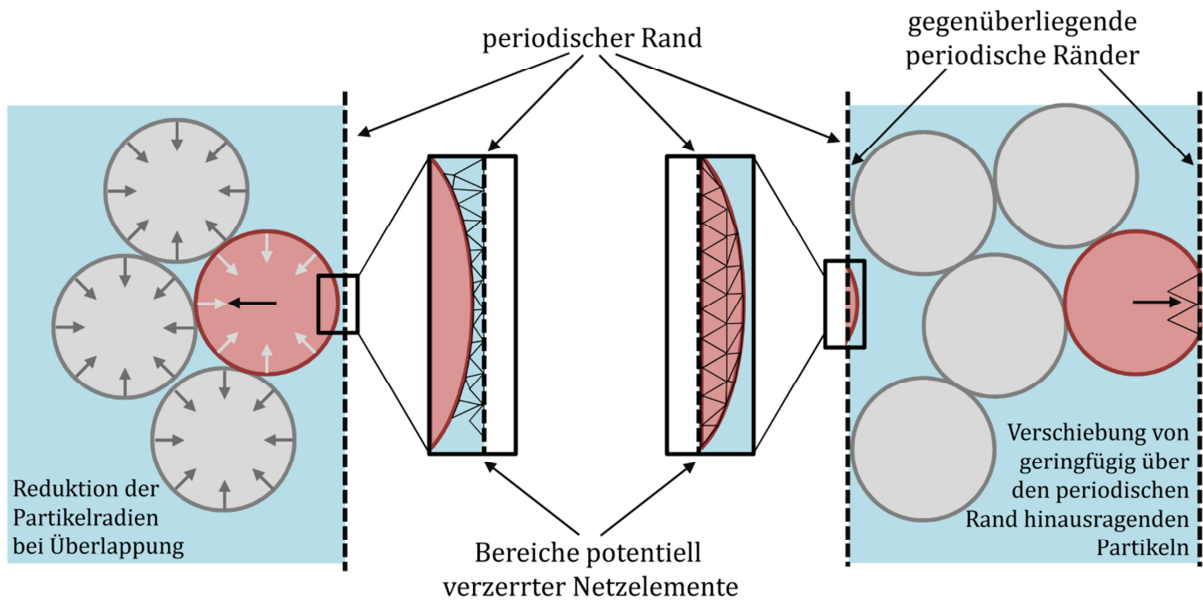


Abbildung 2.5: Reduktion von prekär räumlich zu diskretisierenden Partikelanordnungen.

In beiden der in Abbildung 2.5 dargestellten Fällen erfolgt, unter Berücksichtigung der Periodizität, eine Verschiebung des Partikels, sodass ein kritischer Abstand, bzw. eine kritische Überlappung des periodischen Randes von 10% des kleinsten Partikeldurchmessers des Partikelkollektivs nicht unterschritten wird. Zunächst ist hierzu der zur Einhaltung dieses Kriteriums geringstmögliche, notwendige Verschiebeweg zu ermitteln. Nachfolgend erfolgt die Verschiebung des Partikels entweder in das Innere des Rechengebiets oder, unter Ausnutzung der periodischen Verknüpfung, über die Gebietsgrenzen hinaus.

Durch die Verschiebung eines Partikels kommt es in der Regel zu Überlappungen mit anderen Partikeln der partikulären Struktur. Aus diesem Grund erfolgt im Nachgang der Partikelverschiebungen eine Anpassung der Radien von zwei sich überlappenden Partikeln, sodass stets wieder Punktkontakte zwischen den Partikeln vorliegen. Aufgrund der gegenseitigen Beeinflussung zwischen dem Schritt der Partikelverschiebung und der Veränderung der Partikelradien werden beide Optimierungsschritte iterativ so lange durchlaufen, bis keine Strukturmodifikation mehr notwendig ist.

Darüber hinaus führt das Erreichen des Energieminimums bei nicht komprimierten Elektrodenstrukturen, wie exemplarisch in Abbildung 2.3 mittig dargestellt, zu partikulären Punktkontakten zwischen den Aktivmaterialpartikeln. Die räumliche

Diskretisierung dieser Kontaktbereiche ist auch im Bereich der direkten numerischen Simulation durchströmter Packungen von Relevanz und bedarf in diesem Forschungsfeld ebenfalls besonderer Aufmerksamkeit [40]–[42]. Eine Zusammenstellung der möglichen geometrischen Vereinfachungen partikulärer Punktkontakte für die direkte Simulation von katalytischen Festbettreaktoren liefern Rebughini et al. [40] und Dixon et al. [43]. Unterschieden wird hierbei zwischen globalen und lokalen Methoden. Globale Ansätze, wie etwa die Ausdehnung oder Schrumpfung der Partikel, umfassen dabei eine geometrische Veränderung der sphärischen Partikel als Ganzes. Lokale Methoden, wie beispielsweise das Einbringen von Feststoffbrücken zwischen den Partikeln oder die flächige Abtragung von Partikelmaterial, beschreiben die Modifikation sphärisch angenommener Partikel im Bereich eines Kontaktpunktes [40].

Die von Rebughini et al. [40] und Dixon et al. [43] diskutierte Schrumpfung von aktiven Partikeln, bzw. die flächige Abtragung von Partikelmaterial führt zu einer inkorrekten Abbildung der real vorliegenden Zustände innerhalb der Elektrodenstruktur einer Lithium-Ionen Batterie. Denn wie der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme in Abbildung 2.2 zu entnehmen ist, besteht zwischen den Partikeln der aktiven Komponente in der Regel eine flächige Kontaktierung über eine elektrisch leitfähige, jedoch elektrochemisch inerte Additivkomponente.

Diese flächige Kontaktierung der Aktivmaterialkomponente wird im Rahmen elektrochemischer Simulationen auf der partikulären Ebene häufig mithilfe sich überlappender bzw. flächig berührender Partikel realisiert [25]–[27]. Abweichend hierzu erfolgt im Rahmen der vorliegenden Arbeit und wie in Abbildung 2.6 dargestellt die Kontaktierung der aktiven Partikel über die Einführung zylindrischer Kontaktelemente zwischen den Partikeln. Das nicht den sphärischen Aktivmaterialpartikeln zuordenbare Volumen der zylindrischen Elemente ist als elektrochemisch inertes, jedoch elektrisch leitfähiges Material modelliert. Über die Variation des Brückenfüllungswinkels β lässt sich der Inertmaterialanteil innerhalb der Elektrodenstruktur indirekt variieren. Sofern nicht abweichend formuliert, findet ein konstanter Brückenfüllungswinkel von $\beta = 18^\circ$ Anwendung. Hierbei bezieht sich β stets auf das kleinere zweier in Kontakt stehender Partikel.

2.3 Erzeugung partikulärer und periodisch fortsetzbarer elektrochemischer Halbzellen 17

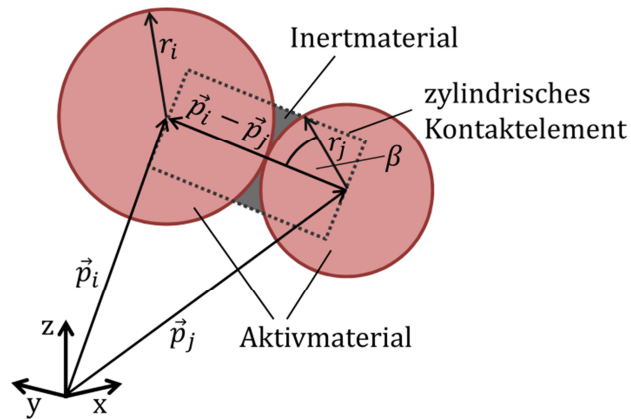


Abbildung 2.6: Vermeidung partikulärer Punktkontakte durch die Einführung zylindrischer Kontaktelemente zwischen den Aktivmaterialpartikeln.

Aus Gründen der Speichereffizienz erfolgt die dargestellte Strukturoptimierung auf Basis der Partikel, deren Zentren sich innerhalb des Rechengebietes befinden (vgl. Abbildung 2.3). Um eine periodisch fortsetzbare, partikuläre Struktur zu erhalten, ist es daher im Nachgang notwendig, diese um außerhalb des Rechengebiets liegende, jedoch in das Gebiet hineinragende periodische Partikel zu erweitern. Das Freischneiden des Rechengebiets an den Gebietsrändern führt auf die in Abbildung 2.7 linksseitig dargestellte periodisch fortsetzbare, partikuläre Elektrodenstruktur. Die am unteren Rand des Gebietes angeschnittenen Partikel verhindern die Ausbildung punktförmiger Kontakte zu dem Stromableiter der positiven Elektrode.

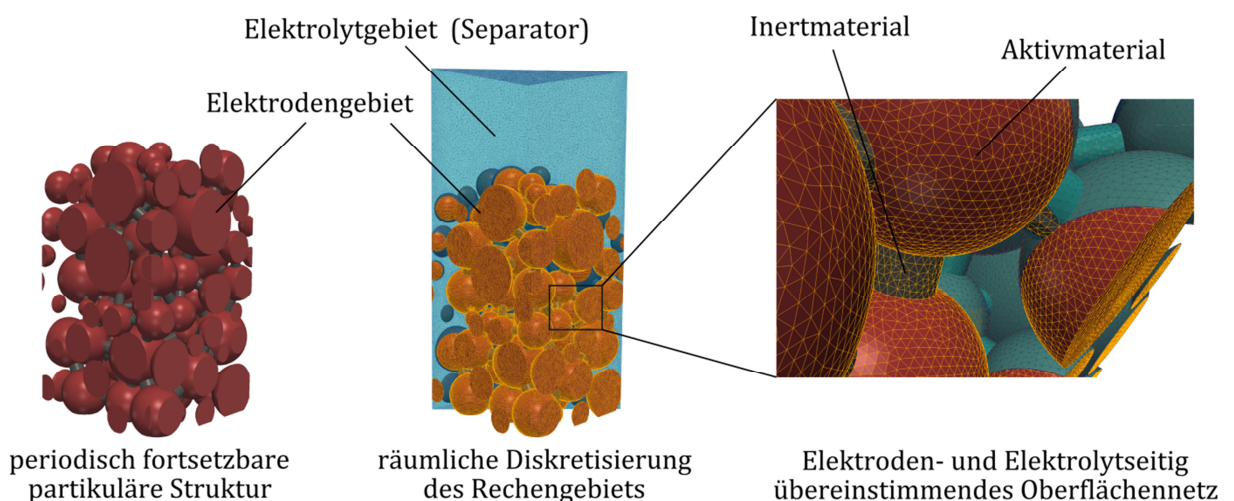


Abbildung 2.7: Computergenerierte, partikuläre und periodisch fortsetzbare partikuläre Struktur (links) und Ergebnis der räumlichen Diskretisierung des Rechengebiets der elektrochemischen Halbzelle (mittig und rechts).

Abschließend erfolgt die Erweiterung des Rechengebiets um das den Porenraum zwischen den Aktivmaterialpartikeln füllende Elektrolytgebiet. Wie in Abbildung 2.7 mittig zu erkennen ist, befindet sich oberhalb der Elektrodenstruktur ein partikelfreies Teilgebiet, welches in dem in Kapitel 3 dargestellten elektrochemischen Modell als Separator modelliert ist.

Zur räumlichen Diskretisierung des Rechengebiets kommt das in ANSYS der Version 15.0 verfügbare Vernetzungsprogramm zum Einsatz. Exemplarisch ist das Ergebnis einer räumlichen Diskretisierung in der mittigen Darstellung in Abbildung 2.7 gezeigt. Die beiden Teilgebiete der elektrochemischen Halbzelle sind dabei gemeinsam als ein zusammenhängendes Bauteil diskretisiert. Letzteres resultiert, wie in Abbildung 2.7 rechtsseitig vergrößert dargestellt, in übereinstimmenden Netzelementen an den sich gegenüberliegenden Rändern zwischen den Teilgebieten der Elektrode und des Elektrolyten. Dies birgt den Vorteil, dass keine räumliche Interpolation zwischen den Netzelementen bei der elektrochemischen Kopplung beider Teilgebiete erforderlich ist.

2.4 Bestimmung von Strukturkenngößen

2.4.1 Effektive elektrische Leitfähigkeit

Bei der effektiven elektrischen Leitfähigkeit κ_S^{eff} einer Elektrode handelt es sich um einen globalen, makroskopisch messbaren Wert, der die Elektronenleitung innerhalb der porösen Struktur charakterisiert. Zur Messung dieser Größe hat sich in der experimentellen Praxis einerseits die Vier-Punkt-Widerstandsmessung [44], [45], andererseits die Messung der elektrischen Leitfähigkeit senkrecht zu der Elektrodenebene [46]–[48] etabliert.

Bei der Vier-Punkt-Methode kontaktieren vier linear angeordnete Elektroden mit definiertem Abstand die Oberfläche der Batterieelektrode. Durch eine äußere Stromquelle fließt über die beiden äußeren Elektroden ein elektrischer Strom bekannter Stromstärke durch die Elektrodenstruktur. Die inneren der beiden Elektroden dienen zur Messung der sich einstellenden Potentialdifferenz, wodurch sich die effektive Leitfähigkeit der Elektrodenschicht bestimmen lässt. Bei diesem Messprinzip wird somit die effektive elektrische Leitfähigkeit in der Ebene parallel zu der Oberfläche der Batterieelektrode bestimmt. Entsprechend können Oberflächeneigenschaften der Batterieelektrode [47], sowie der Kontaktwiderstand zum Stromableiter [46], [49] das Messergebnis beeinflussen.

Um den Stromfluss auf das Elektrodengebiet Ω_S zu beschränken, gilt mit dem auf dem mit dem Elektrolyt in Kontakt stehenden Partikelrandes $\Gamma_{S,E}$ und dem in Richtung des Elektrolyten gerichteten Normalenvektor \vec{n}_S

$$(\nabla\Phi_S \cdot \vec{n}_S) = 0 \text{ V m}^{-1} \text{ auf } \Gamma_{S,E} \setminus \Gamma_{S,E}^O. \quad (2.6)$$

Auf diese Weise lässt sich die Ladungserhaltungsgleichung (3.2) für das Teilgebiet der Elektrode Ω_S lösen.

Abbildung 2.9 zeigt ein exemplarisches numerisches Ergebnis der Berechnung der effektiven Leitfähigkeit einer partikulären Elektrodenstruktur. Erkennbar ist der Potentialverlauf in z-Richtung der Elektrode. Ebenso dargestellt sind die sich ergebenden elektrischen Leitpfade innerhalb der partikulären Elektrodenstruktur.

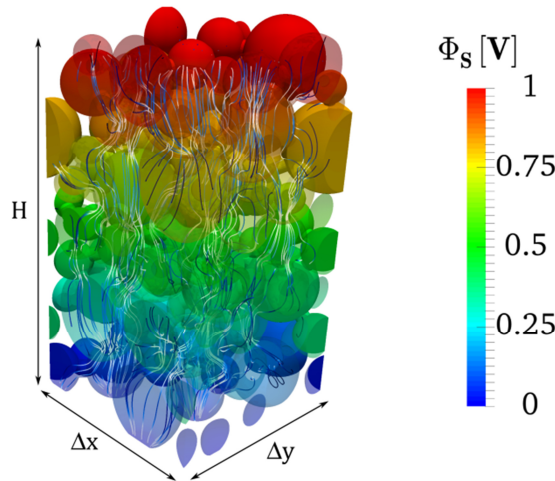


Abbildung 2.9: Visualisierung eines numerischen Ergebnisses für die Berechnung der effektiven elektrischen Leitfähigkeit in einer partikulären Elektrodenstruktur.

Die durch die Elektrodenstruktur fließende Stromstärke lässt sich durch Integration der resultierenden Stromdichte am Stromableiter der Elektrode zu

$$I_{S,CC} = \int_{\Gamma_{S,CC}} (\vec{i}_S \cdot \vec{n}_S) dS = \int_{\Gamma_{S,CC}} ((-\kappa_S \cdot \nabla\Phi_S) \cdot \vec{n}_S) dS \quad (2.7)$$

bestimmen.

Da die geometrischen Abmessungen der berechneten Einheitszelle, sowie die Dicke der Elektrodenschicht H bekannt sind, lässt sich die effektive Leitfähigkeit der Elektrodenstruktur gemäß

$$\kappa_S^{eff} = \frac{I_{S,CC} H}{\Delta x \Delta y (\Phi_S^O - \Phi_S^U)} \quad (2.8)$$

berechnen. Hierbei bezeichnet Δx und Δy die lateralen Abmessungen der berechneten Einheitszelle in x- und y-Richtung.

2.4.2 Porosität und Tortuosität

Die Porosität ϵ einer porösen Struktur ist definiert als das Verhältnis zwischen dem Hohlraumvolumen V_{Hohl} und dem Gesamtvolumen V_{Ges} [53]

$$\epsilon = \frac{V_{Hohl}}{V_{Ges}}. \quad (2.9)$$

Für die partikulären Elektrodenstrukturen berechnet sich das Hohlraumvolumen zu

$$V_{Hohl} = \int_{\Omega_E} dV - (\Delta x \Delta y H_{Sep}), \quad (2.10)$$

wobei mit Δx und Δy die lateralen Abmessungen der periodischen Einheitszelle, mit H_{Sep} die Dicke des Separators und mit Ω_E das Teilgebiet des Elektrolyten bezeichnet ist. Mit der Schichtdicke der betrachteten Elektrodenstruktur H errechnet sich somit die Porosität ϵ zu

$$\epsilon = \frac{\int_{\Omega_E} dV - (\Delta x \Delta y H_{Sep})}{(\Delta x \Delta y H)}. \quad (2.11)$$

Bei der Tortuosität τ handelt es sich um einen Strukturparameter zur Beschreibung der Geometrie der Porenstruktur eines porösen Mediums [54]. Prinzipiell existieren zwei Definitionen der Tortuosität in der Literatur. Erstere basiert auf einer rein geometrischen Interpretation. Hierbei ist die Tortuosität als das Verhältnis zwischen der tatsächlich zurückzulegenden Weglänge innerhalb einer porösen Struktur und der euklidischen

Distanz zwischen Anfangs- und Endpunkt der Betrachtung definiert [55]. Da diese Definition teils auf dreidimensionale poröse Systeme nicht anwendbar ist, existiert eine zweite Definition, welche mit dem diffusiven Transportwiderstand innerhalb komplexer poröser Strukturen korreliert [56]. Dies impliziert einen Zusammenhang zwischen der Tortuosität τ , der Porosität ϵ und dem makroskopisch messbaren, effektiven Diffusionskoeffizienten des porösen Mediums D_E^{eff} [30]

$$D_E^{eff} = D_E \frac{\epsilon}{\tau}. \quad (2.12)$$

In (2.12) bezeichnet D_E den lokalen Diffusionskoeffizienten innerhalb des Elektrolytgebiets Ω_E . In Analogie zu Kehrwald et al. [56] und Chung et al. [30] erfolgt die Bestimmung des effektiven Diffusionskoeffizienten auf Basis eines diffusiven und stationären Stofftransportansatzes (vgl. Abbildung 2.10). Hierzu ist innerhalb des Elektrolytgebiets Ω_E die lineare Diffusionsgleichung

$$\nabla \cdot (D_E \cdot \nabla c_E) = 0 \quad (2.13)$$

numerisch zu lösen. Durch die Verknüpfung der periodischen Ränder mithilfe entsprechender Randbedingungen ist die numerische Lösung repräsentativ für eine in x- und y-Richtung unendlich ausgedehnte Elektrodenstruktur. Die Oberfläche der Aktivmaterialpartikel ist als undurchlässiger Rand modelliert, sodass

$$(\nabla c_E \cdot \vec{n}_E) = 0 \text{ auf } \Gamma_{E,S}. \quad (2.14)$$

Ferner weisen die beiden vertikalen Ränder zeitlich konstante Konzentrationen auf mit

$$c_E^O = \text{const. auf } \Gamma_A, \quad (2.15)$$

$$c_E^U = \text{const. auf } \Gamma_{E,CC}, \quad (2.16)$$

sodass sich eine zeitlich konstante Konzentrationsdifferenz $\Delta c_E = c_E^O - c_E^U$ in vertikaler Richtung ergibt.

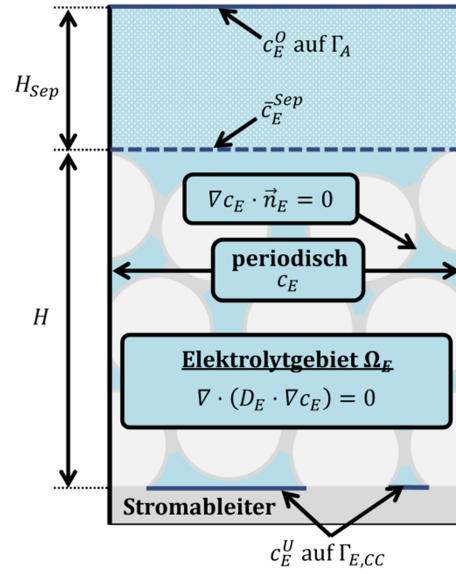


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung des Ansatzes zur numerischen Berechnung des effektiven Diffusionskoeffizienten D_E^{eff} .

Die Lösung von (2.13) führt unter den genannten Randbedingungen auf eine für jede Elektrodenstruktur spezifische Konzentrationsverteilung c_E und ist in Abbildung 2.11 exemplarisch dargestellt. Die Berechnung des Flusses \dot{N} durch die poröse Elektrodenstruktur erfolgt nach Konvergenz der numerischen Lösung am unteren Rand der Elektrode $\Gamma_{E,CC}$

$$\dot{N} = \int_{\Gamma_{E,CC}} (\nabla c_E \cdot \vec{n}_E) dS. \quad (2.17)$$

Hierbei bezeichnet \vec{n}_E den nach außen gerichteten Normalenvektor des Randes $\Gamma_{E,CC}$.

Die Bestimmung der Tortuosität τ der Strukturen erfolgt an geometrisch unveränderten Elektrodenstrukturen, welche stets das Teilgebiet des Separators umfassen. Aus diesem Grund ist es erforderlich, den Einfluss dieses Teilgebiets auf das Ergebnis der Tortuosität der partikulären Struktur zu korrigieren. Hierzu erfolgt die Berechnung einer räumlich gemittelten Konzentration an der Unterseite des Separators \bar{c}_E^{Sep} zu

$$\bar{c}_E^{Sep} = c_E^O - \dot{N} \frac{\tau_{Sep}}{D_E \epsilon_{Sep}} \frac{H_{Sep}}{\Delta x \Delta y}. \quad (2.18)$$

In (2.18) bezeichnen ϵ_{sep} und τ_{sep} die als isotrop und räumlich konstant angenommene Porosität und Tortuosität des Separators. Damit lässt sich der effektive Diffusionskoeffizient der partikulären Elektrodenstruktur berechnen zu

$$D_E^{eff} = \dot{N} \frac{1}{\bar{c}_E^{Sep} - c_E^U} \frac{H}{\Delta x \Delta y}. \quad (2.19)$$

Mit der Kenntnis der Porosität ϵ der Elektrodenstruktur und des lokal konstanten Diffusionskoeffizienten D_E ist mithilfe von (2.12) die Tortuosität τ der Struktur berechenbar.

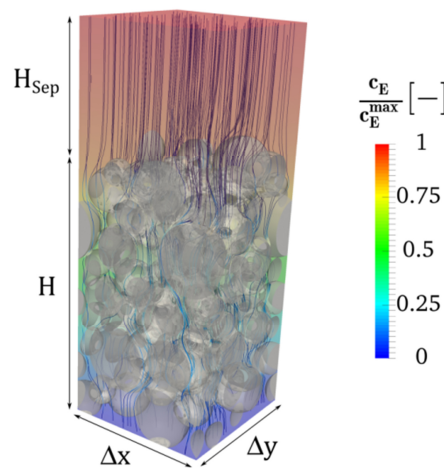


Abbildung 2.11: Konzentrationsverteilung und Visualisierung der Diffusionswege innerhalb einer Elektrodenstruktur bei der Berechnung der Tortuosität.

2.5 Untersuchungen zur Größe der Einheitszelle

Die derzeitige Limitierung der verfügbaren Rechenleistung erfordert die Beschränkung des Rechengebiets auf einen kleinen Ausschnitt der betrachteten Halbzelle. Sind die lateralen Abmessungen in der Elektrodenenebene dabei zu gering gewählt, ist der Einfluss der periodischen Ränder auf das numerische Ergebnis zumeist nicht zu vernachlässigen. Entsprechend bedarf es eines Maßes zur Abschätzung der notwendigen Größe der Einheitszelle in x- und y-Richtung. Aufgrund der Ähnlichkeit zwischen dem Ansatz zur Berechnung der Tortuosität τ (vgl. Kapitel 2.4.2) und dem Modell zur Beschreibung der elektrolytseitigen Transportvorgänge (vgl. Kapitel 3.3) erweist sich die Tortuosität als besonders geeignet.

Gemäß (2.12) existiert ein Zusammenhang zwischen der Porosität ϵ und der Tortuosität τ einer partikulären Struktur. Um den Einfluss der lateralen Abmessungen einer Einheitszelle auf die Tortuosität bestimmen zu können, besteht demnach die Erfordernis einer äquivalenten Porosität der Strukturen. Aus diesem Grund basieren die nachfolgend dargestellten numerischen Untersuchungen auf einer bestimmten, jedoch schrittweise periodisch erweiterten Elektrodenstruktur. Dieser Struktur liegt eine monomodale Partikelgrößenverteilung mit einer mittleren Partikelgröße von $d_p = (10,5 \pm 2,1) \mu m$ zugrunde und weist eine laterale Abmessung von $\Delta x = \Delta y = 15 \mu m$ auf. Weiterhin ist die betrachtete Grundstruktur in vertikaler Richtung nicht verdichtet, sodass sich ein Porositätswert von $\epsilon = 0,43$ ergibt. Die Ergebnisse des Vergleichs zwischen den Ergebnissen der numerisch berechneten Tortuosität bei periodisch verknüpften bzw. diffusiv undurchlässigen Rändern sind in Abbildung 2.12 zusammengefasst.

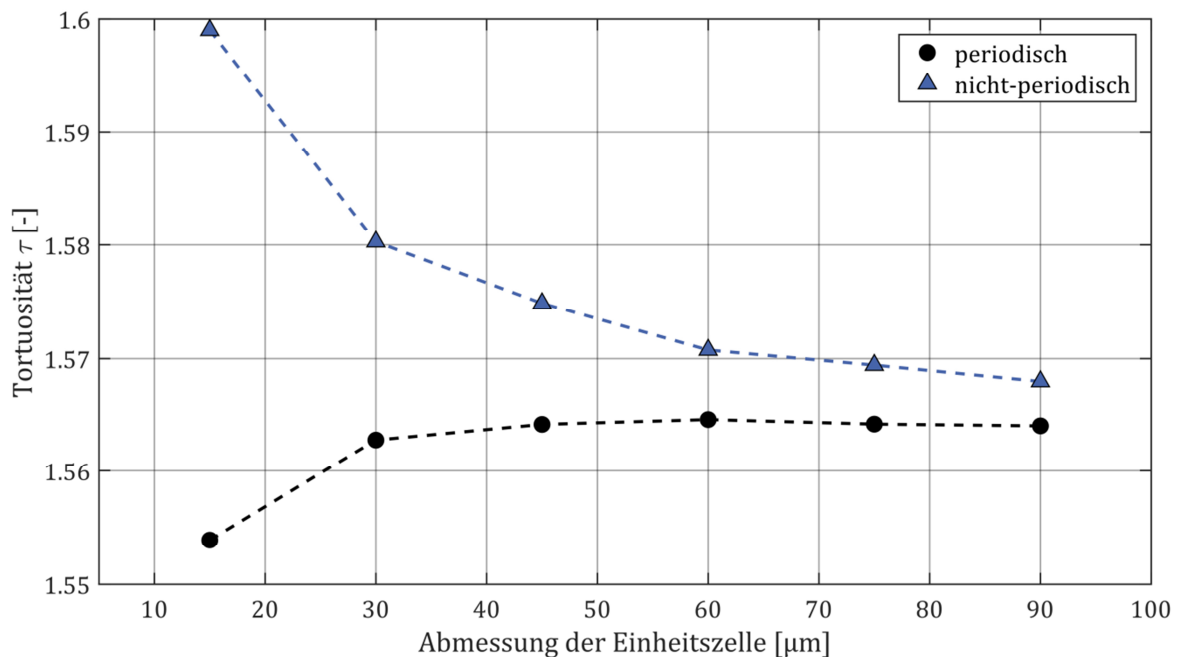


Abbildung 2.12: Abhängigkeit der Tortuosität von den Abmessungen der Einheitszelle in x- und y-Richtung.

Für den Fall ohne periodische Randbedingungen zeigt sich, dass die berechnete Tortuosität der Struktur für eine zunehmende Größe der Einheitszelle gegen den Grenzwert für die periodisch verknüpfte Struktur strebt und somit der Einfluss der Ränder auf das Ergebnis abnimmt. Gleichzeitig ist erkennbar, dass dieser Grenzwert, selbst für die größte der betrachteten Einheitszellen mit einer lateralen Abmessung von $(\Delta x = \Delta y) = 90 \mu m$, nicht erreicht wird. Dies ist in Übereinstimmung mit Ergebnissen von

Chung et al. [30], die in ihren numerischen Untersuchungen zur Tortuosität von nicht-periodischen partikulären Strukturen ausgehen. Sie ermittelten eine notwendige laterale Abmessung des Rechengebiets in x- und y-Richtung von $> 100 \mu m$.

Im direkten Vergleich der Ergebnisse mit und ohne periodisch verknüpfter Ränder zeigt sich für den Fall mit periodischen Randbedingungen ein insgesamt niedrigeres Niveau der berechneten Tortuosität. Dies lässt sich auf die für den Stofftransport durchlässigen periodischen Ränder zurückführen. Der sich ergebende geringere Transportwiderstand resultiert in einem höheren Wert des berechneten effektiven Diffusionskoeffizienten D_E^{eff} , was gemäß (2.12) zu einer geringeren Tortuosität führt.

Für den in Abbildung 2.12 dargestellten Fall mit periodisch verknüpften Rändern zeigen sich ab einer Zellgröße von $\Delta x = \Delta y \geq 30 \mu m$, in Bezug auf die größte der betrachteten periodisch verknüpften Einheitszellen, Abweichungen in der berechneten Tortuosität von $< 0,07\%$. Entsprechend sind für die betrachtete Struktur bei elektrochemischen Simulationen, unter der Prämisse periodisch verknüpfter Ränder und lateralen Abmessungen der Einheitszellen in x- und y-Richtung von $\geq 30 \mu m$, von der Größe der Einheitszelle unabhängige numerische Ergebnisse zu erwarten. Bezogen auf die für die betrachtete Elektrodenstruktur zugrunde gelegte mittlere Partikelgröße setzt dies eine minimale laterale Abmessung der Einheitszelle von $\Delta x_{min} = \Delta y_{min} = 2,8 d_p$ voraus.

2.6 Analyse struktureller Eigenschaften

Die Zielstellung der nachfolgenden Ausführungen besteht in der Analyse struktureller Eigenschaften der computergenerierten Elektrodenstrukturen hinsichtlich deren Anwendbarkeit für die Simulation von Transportvorgängen in einer partikulär aufgebauten positiven Elektrode einer Lithium-Ionen Batterie.

Ein quantitativer Zusammenhang zwischen der Porosität ϵ und der Tortuosität τ geht zurück auf Bruggeman [57]

$$\tau = \epsilon^{1-\gamma} . \quad (2.20)$$

Dieser Zusammenhang basiert auf der Annahme von Packungen ideal sphärischer und glatter Kugeln und wird häufig im Rahmen von Lithium-Ionen Batteriesimulationen auf Basis des porösen Elektrodenmodells nach Doyle et al. [58] verwendet. In (2.20) bezeichnet γ den Bruggeman-Koeffizienten, wobei dieser in der Modellierung von Lithium-Ionen Batterien häufig zu $\gamma = 1,5$ angenommen ist [59].

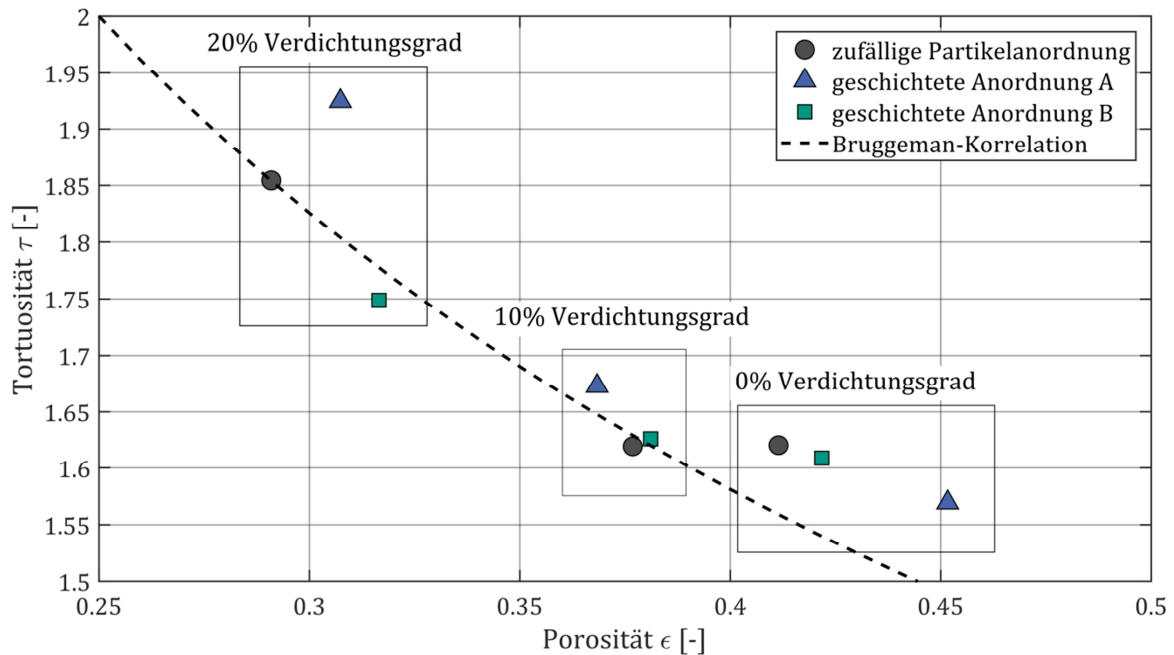


Abbildung 2.13: Abhängigkeit von Tortuosität τ und Porosität ϵ zunehmend komprimierter partikulärer Elektrodenstrukturen (aus [60]).

Abbildung 2.13 zeigt die Abhängigkeit zwischen der Porosität ϵ und der gemäß (2.12) berechneten Tortuosität τ für eine Auswahl der in dieser Arbeit generierten, partikulären Elektrodenstrukturen. Zur Reduktion der Porosität wurden die Strukturen, wie in Kapitel 2.3.1 dargestellt, in vertikaler Richtung verdichtet. Die als geschichtete Anordnung A und B bezeichneten partikulären Strukturen weisen eine Schichtstruktur auf und basieren auf einer bidispersen Partikelgrößenverteilung. Das Verhältnis zwischen den mittleren Partikeldurchmessern der Verteilung liegt bei 1:2, wobei die grobe Partikelfraktion einen Durchmesser von $d_p = 10 \mu\text{m}$ und die feine Fraktion einen mittleren Partikeldurchmesser von $d_p = 5 \mu\text{m}$ aufweist. Weiterhin liegen die Partikel in einem volumetrischen Verhältnis zwischen der groben und der feinen Partikelfraktion von 2:1 vor. Analog zu der Darstellung in Abbildung 2.4 sind die größeren Partikel in den Anordnungen A bzw. B ausschließlich im oberen bzw. unteren Bereich der Struktur lokalisiert. Vergleichend ist der von Bruggeman [57] abgeleitete Zusammenhang gemäß (2.20) mit $\gamma = 1,5$ in Abbildung 2.13 dargestellt.

Weiterhin ist ersichtlich, dass die Tortuosität τ mit zunehmender Kompression und damit abnehmender Porosität ϵ ansteigt. Bei einer auf die Schichtdicke im unkomprimierten Zustand bezogenen relativen Verdichtung der Struktur von 10% bzw. 20% zeigt sich eine mittlere Abweichung von $< 3\%$ von der Bruggeman-Korrelation. Im unkomprimierten Zustand weist die partikuläre Elektrodenstruktur gegenüber dem von Bruggeman

abgeleiteten Zusammenhang um etwa 5% höheren Wert der Tortuosität auf. In Übereinstimmung mit Untersuchungen von Chung et al. [30] korreliert dies mit lokalen Inhomogenitäten in der Partikelpackung.

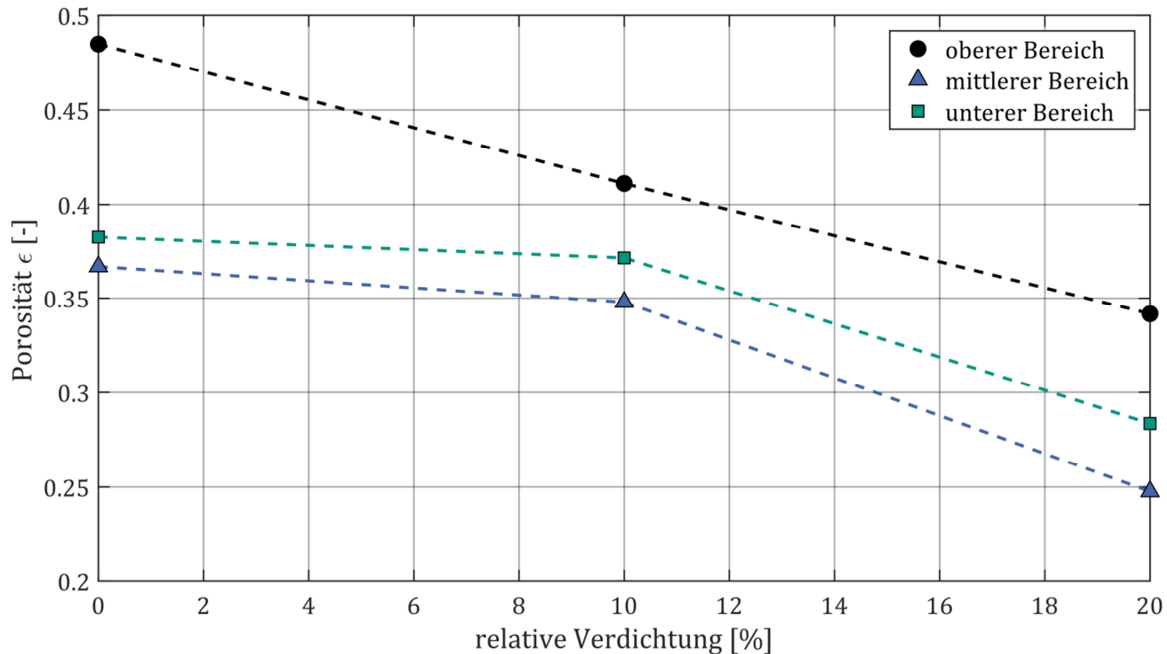


Abbildung 2.14: Räumliche Verteilung der Porosität innerhalb dreier horizontal angeordneter Schichten äquivalenter Dicke im Verlauf zunehmender Kompression, exemplarisch für die in Abbildung 2.4 dargestellte zufällige Partikelanordnung.

Diese Inhomogenitäten resultieren aus einer losen Partikelanordnung in der Region nahe des Separators, welche das Ergebnis der vorangegangenen DEM-Simulation ist. Wie in Abbildung 2.14 zu erkennen ist, kommt es durch die Kompression der Struktur um 10% zu einer Verringerung der Porosität vornehmlich im oberen Bereich der Elektrodenstruktur und somit zu einer Homogenisierung der Porosität in z-Richtung innerhalb der partikulären Struktur. Zudem verringern sich entsprechend die Abweichungen zu der Abschätzung nach Bruggeman. Die Abweichung von der um 20% verdichteten und geschichteten Anordnung A von 5,4% von der Bruggeman-Korrelation ist auf eine inhomogene Verteilung der Porosität in z-Richtung dieser Elektrodenstruktur zurückzuführen.

Letzteres ist in qualitativer Übereinstimmung mit experimentellen Untersuchungen zum Kalandrierverhalten graphitbasierter Anoden von Froboese et al. [61]. Diese stellten bei der Kompression einer Elektrodenstruktur um 10% ebenfalls eine höhere Verdichtung des separatornahen Bereichs der Elektrode fest. Weiterhin zeigt sich bei den in Abbildung

2.14 dargestellten numerischen Ergebnissen sowie bei Froboese et al. bei höheren Kompressionsraten $> 20\%$ eine gesamtheitliche Verdichtung der Porenstruktur.

Somit weisen die computergenerierten Elektrodenstrukturen qualitative und quantitative Übereinstimmungen mit in der Literatur veröffentlichten numerischen und experimentellen Ergebnissen untersuchter Elektroden von Lithium-Ionen Batterien auf. Folglich ist deren Anwendbarkeit für die nachfolgenden elektrochemischen Simulationen gegeben.

3 Modellierung von Lithium-Ionen Batterien auf der partikulären Ebene

Die Zielstellung dieses Kapitels besteht in der Darstellung des entwickelten Modells zur orts aufgelösten Simulation von Transportvorgängen innerhalb der partikulären Struktur von Lithium-Ionen Batterieelektroden. Zu Beginn steht eine überblicksartige Darstellung des orts aufgelösten Elektrodenmodells. Dies dient der Strukturierung der nachfolgenden detaillierten Beschreibung der Modellgleichungen und Randbedingungen. Die Beschreibung des implementierten Lösungsalgorithmus und eine Zusammenfassung des verwendeten Parametersatzes schließen das Kapitel ab.

3.1 Modellüberblick

Die Transport- und Interkalationsprozesse innerhalb einer Lithium-Ionen Batterie finden maßgeblich auf der Mikroskala statt. Zur numerischen Simulation dieser Vorgänge ist es notwendig, die auf dieser Ebene stattfindenden Prozesse mathematisch zu modellieren und das entstehende, gekoppelte partielle Differentialgleichungssystem numerisch zu lösen. In Abbildung 3.1 ist der zu lösende Satz an Differentialgleichungen und Randbedingungen skizziert.

Aufgrund höchster Anforderungen an die notwendige Rechenleistung zur Lösung des Systems ist es derzeit nicht möglich, die Ladungs- und Stofftransportvorgänge einer vollständigen Lithium-Ionen Batterie auf der partikulären Ebene zu simulieren. Aus diesem Grund sind Einschränkungen in Bezug auf die Größe des zu betrachtenden Gebiets notwendig. Dies umfasst einerseits die Betrachtung elektrochemischer Halbzellen, wobei der Fokus auf der numerischen Simulation der positiven Elektrode liegt. Die Anode wird als aus metallischem Lithium bestehend angenommen und mithilfe einer entsprechenden Kontinuitätsrandbedingung modelliert. Andererseits liefert die Betrachtung von in x - und y -Richtung periodisch fortsetzbarer Einheitszellen einen wesentlichen Beitrag zur Reduktion der notwendigen Rechenzeit. Hierbei sind, bei gegebener Repräsentativität des

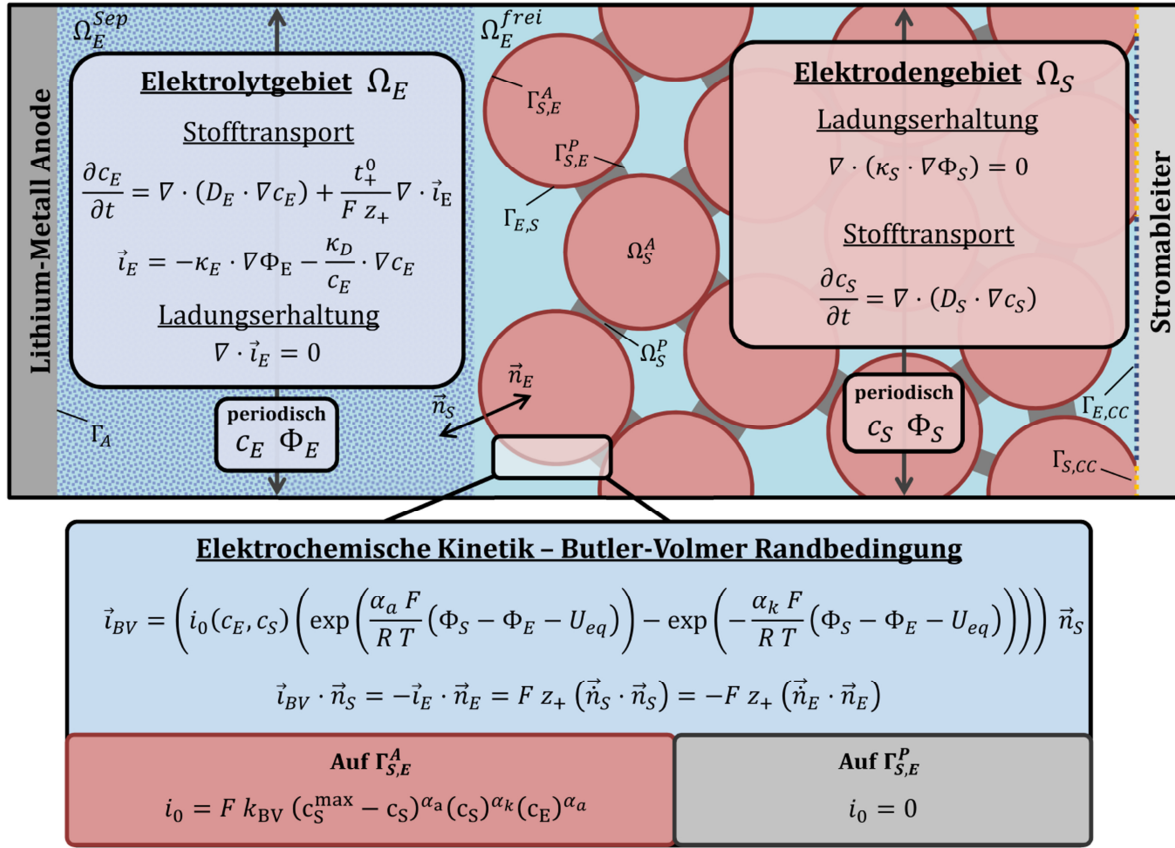


Abbildung 3.1: Überblick über das entwickelte elektrochemische Modell (nach [52]).

Ausschnitts der partikulären Elektrode, die auf der Mikroskala generierten numerischen Ergebnisse auf die Makroskala übertragbar.

Wie in Abbildung 3.1 dargestellt, ist das Rechengebiet Ω in zwei nicht-überlappende Teilgebiete, das Teilgebiet der Elektrode Ω_S und das des Elektrolyten Ω_E , unterteilt, sodass gilt $\Omega = \Omega_S \cup \Omega_E$. Die Normalenvektoren \vec{n}_S und \vec{n}_E sind dem Teilgebiet der Elektrode Ω_S , bzw. dem des Elektrolyten Ω_E zugeordnet und weisen, senkrecht auf den Rändern $\Gamma_{S,E}$ bzw. $\Gamma_{E,S}$ stehend, aus den jeweiligen Teilgebieten hinaus. Weiterhin setzt sich das Teilgebiet der Elektrode Ω_S aus elektrochemisch aktiven und passiven Materialbereichen zusammen, welche nachfolgend als Ω_S^A , bzw. Ω_S^P bezeichnet sind. Darüber hinaus umfasst das Elektrolytgebiet den Bereich des Separators Ω_E^{Sep} und des freien Elektrolyten Ω_E^{frei} . Die Modellierung der Transporteigenschaften innerhalb der Bereiche Ω_S^A , Ω_S^P , Ω_E^{Sep} und Ω_E^{frei} erfolgt mittels räumlich abhängiger Transporteigenschaften.

Im Teilgebiet des Elektrolyten Ω_E beschreiben die Modellgleichungen den gekoppelten Ladungs- und Stofftransport der Lithium-Kationen. Demgegenüber ist innerhalb des Elektrodengebiets Ω_S , aufgrund der unterschiedlichen Geschwindigkeiten des Elektronen-

bzw. des diffusiven Lithium-Transports, der Ladungs- und Stofftransport entkoppelt modelliert.

An der Grenzfläche zwischen dem Elektrolytgebiet Ω_E und dem Elektrodengebiet Ω_S sind zwei Ränder direkt gegenüberliegend angeordnet. Bei der Bezeichnung dieser Ränder Γ beschreibt der erste Index die Gebietszugehörigkeit, der zweite die des gegenüberliegenden Teilgebiets. Die Kopplung der beiden Teilgebiete Ω_S und Ω_E erfolgt an diesem doppelt ausgeführten Rand mithilfe einer elektrochemischen Kinetik-Randbedingung des Butler-Volmer Typs, sowie unter Berücksichtigung der Kontinuität von elektrischen Ladungen und interkaliertem Lithium. Am Rand des elektrochemisch passiven Materials $\Gamma_{S,E}^P$ ist die elektrochemische Kinetik unterdrückt.

Die Implementierung des gekoppelten partiellen Differentialgleichungssystems, sowie der Randbedingungen ist innerhalb der frei zugänglichen Simulationsumgebung OpenFOAM der Version 2.2.2 realisiert. Die numerische Lösung des Gleichungssystems erfolgt mittels der finiten Volumen Methode.

3.2 Modellierung des Elektrodengebiets

Die Beschreibung des Ladungstransports innerhalb des Teilgebiets der Elektrode Ω_S erfolgt mithilfe des Ohm'schen Gesetzes in der differentiellen Form

$$\vec{i}_S = -\kappa_S(\vec{x}) \cdot \nabla \Phi_S. \quad (3.1)$$

In (3.1) ist mit κ_S und Φ_S die elektrische Leitfähigkeit bzw. das elektrische Potential bezeichnet und \vec{i}_S gibt die lokale elektrische Stromdichte an. Die elektrische Leitfähigkeit κ_S kann eine Abhängigkeit von der Raumkoordinate \vec{x} aufweisen. Unter Berücksichtigung der Ladungserhaltung folgt aus (3.1)

$$\nabla \cdot (\vec{i}_S) = \nabla \cdot (\kappa_S(\vec{x}) \cdot \nabla \Phi_S) = 0 \quad \text{in } \Omega_S. \quad (3.2)$$

Es wird angenommen, dass innerhalb des Elektrodengebiets keine elektrochemischen Nebenreaktionen ablaufen, welche durch Quellen- oder Senkenterme zu berücksichtigen sind.

Die Modellierung des Lithiumtransports innerhalb der aktiven Partikel erfolgt mithilfe des auf Arbeiten von Fick [62] zurückgehenden Kontinuumsansatzes zur Beschreibung des diffusiven Stofftransportes. Dabei stellt Fick, in Anlehnung an die von Fourier erarbeiteten

Grundlagen der Wärmeübertragung [63], die Hypothese auf, dass ein flächenspezifischer Stoffstrom \vec{n}_S proportional zu der Größe des Konzentrationsgradienten ∇c_S ist. Somit gilt für den Lithiumtransport

$$\vec{n}_S = -D_S(\vec{x}) \cdot \nabla c_S \quad \text{in } \Omega_S. \quad (3.3)$$

In (3.3) bezeichnet D_S den Diffusionskoeffizienten innerhalb des Elektrodengebiets Ω_S , wobei stets isotrope, jedoch von der Ortskoordinate \vec{x} abhängige Transporteigenschaften vorausgesetzt sind. Unter Verwendung der Erhaltungsgleichung für interkaliertes Lithium folgt aus (3.3)

$$\frac{\partial c_S}{\partial t} = -\nabla(\vec{n}_S) = \nabla \cdot (D_S(\vec{x}) \cdot \nabla c_S). \quad (3.4)$$

3.2.1 Berücksichtigung einer elektrochemisch passiven Komponente

Wie in Kapitel 2.1 dargestellt, bestehen Lithium-Ionen Batterieelektroden neben der aktiven Interkalationsmaterialkomponente auch aus einem elektrochemisch passiven Materialanteil. Zur modellhaften Abbildung dieser inerten Bereiche innerhalb einer, mithilfe der FIB-REM Tomographie rekonstruierten Elektrode, nutzten Hutzenlaub et al. [22], [64] ein separates Teilgebiet. Dieser Ansatz bietet die Möglichkeit, die tatsächlich vorliegende Mikrostruktur realer Lithium-Ionen Batterieelektroden, inklusive der kleinskaligen Strukturen der Leitrußaggregate, abzubilden. Jedoch bedarf es bei diesem Modellierungsansatz einer großen Anzahl an finiten Volumenelementen zur räumlichen Diskretisierung des inerten Teilgebiets. Denn die abzubildenden Aggregatstrukturen zeigen zumeist nur eine geringe räumliche Ausdehnung. Gleichzeitig weisen sie eine fraktale Struktur, bestehend aus Primärpartikeln mit einer Partikelgröße im Bereich $< 100 \text{ nm}$, auf [65]. Entsprechend stehen dem genannten Modellansatz von Hutzenlaub et al. [22], [64] große Anforderungen an die erforderliche Rechenleistung gegenüber.

Aus diesem Grund wird in dem hier dargestellten Modell die passive Komponente nicht als separates Teilgebiet, sondern als Teilbereich Ω_S^P innerhalb des Elektrodengebiets Ω_S modelliert. Hierzu ist das Gebiet der Elektrode Ω_S in einen aktiven und einen passiven Bereich unterteilt, sodass gilt

$$\Omega_S = \Omega_S^A \cup \Omega_S^P . \quad (3.5)$$

Innerhalb dieser inerten Materialbereiche Ω_S^P ist der Einfluss der kleinskaligen Struktur der Leitrußkomponente auf den Ladungstransport durch eine auf der partikulären Ebene lokal veränderliche effektive Leitfähigkeit repräsentiert. Weiterhin zeigen experimentelle Untersuchungen eine große Attraktivität des verwendeten Leitrußes zu dem verwendeten Binder, was mit der großen spezifischen Oberfläche des Leitrußes zu begründen ist [48]. Dementsprechend gilt die Annahme, dass diese Komponenten elektrochemisch passive Bereiche innerhalb der partikulären Elektrodenstruktur bilden. Wie in Kapitel 2.3.2 dargestellt, befinden sich diese bei den betrachteten computergenerierten Elektrodenstrukturen in den Bereichen der zylindrisch erweiterten Partikelkontakte.

Innerhalb des elektrochemisch inerten Materialbereichs Ω_S^P ist der Transport von Lithium nicht möglich. Entsprechend ist der Lithiumtransport innerhalb dieses Teilgebiets zu unterdrücken. Zu diesem Zweck wird in Ω_S^P der Diffusionskoeffizient mit $D_S^P \ll D_S^A$ zu $D_S^P = 1 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ in Ω_S^P angenommen. Üblicherweise liegt der Diffusionskoeffizient von Lithium innerhalb des Aktivmaterials im Bereich von $D_S^A \approx 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ [66], [67], [68], sodass die Bedingung $D_S^P \ll D_S^A$ in guter Näherung erfüllt ist und entsprechend der diffusive Lithiumtransport innerhalb des aktiven Teilgebiets Ω_S^A der Elektrode überwiegt.

3.2.2 Modellierung von Mischmaterialelektroden

Um den steigenden Anforderungen in Bezug auf die Energie- und Leistungsdichte von Lithium-Ionen Batterien gerecht zu werden, kommen häufig Elektroden zum Einsatz, die aus einer Mischung unterschiedlicher aktiver Interkalationsmaterialien bestehen. Auf der partikulären Ebene dieser als Blend-Elektroden bezeichneten Elektroden liegen entsprechend des vorgegebenen Mischungsverhältnisses Aktivmaterialpartikel mit unterschiedlichen Materialeigenschaften vor. Um in dem entwickelten elektrochemischen Modell derartige Elektroden abzubilden, wird das aktive Elektrodengebiet Ω_S^A in $m = 1 \dots M$ Teilgebiete unterteilt, wobei M die Anzahl der eingesetzten aktiven Komponenten angibt. Entsprechend ergibt sich für das Elektrodengebiet Ω_S^A

$$\Omega_S^A = \bigcup_{m=1}^M \Omega_{S m}^A . \quad (3.6)$$

Die unterschiedlichen aktiven Komponenten unterscheiden sich in der Transportgeschwindigkeit des interkalierten Lithiums, sodass sich diese gemäß (3.3) in dem lokalen, materialspezifischen Diffusionskoeffizienten D_{S_m} in $\Omega_{S_m}^A$ unterscheiden.

Die geringe intrinsische elektrische Leitfähigkeit der Aktivmaterialien bedingt, dass die elektrischen Leitpfade innerhalb realer Elektrodenstrukturen durch zugegebenes Leitadditiv entstehen. Folglich spielen die materialspezifischen, intrinsischen Leitfähigkeiten der Aktivmaterialien eine untergeordnete Rolle, sodass deren Einfluss auf die lokale elektrische Leitfähigkeit vernachlässigbar ist.

3.3 Modellierung des Elektrolytgebiets

Die Beschreibung der Transportprozesse innerhalb des Elektrolytgebiets Ω_E basiert auf der Theorie konzentrierter Lösungen [69]. Abweichend zur Modellierung verdünnter Lösungen beinhaltet dieser Modellierungsansatz keinerlei Einschränkungen in Bezug auf die Idealität oder die Verdünnung des betrachteten Stoffsystems. Die Mehr-Komponenten Diffusionsgleichung nach Maxwell-Stefan bildet bei diesem Ansatz die Grundlage zur Beschreibung des Stofftransports [53]

$$c_i \nabla \mu_i = \sum_j W_{i,j} (\vec{v}_j - \vec{v}_i). \quad (3.7)$$

Mit c_i und μ_i ist in (3.7) die Konzentration und das elektrochemische Potential der Komponente i bezeichnet. Die Größe $W_{i,j}$ wird als Reibungskoeffizient, bzw. Interaktionskoeffizient zwischen den Komponenten i und j bezeichnet. Entsprechend sind drei Interaktionskoeffizienten zur Beschreibung eines binären Systems notwendig. Ferner bezeichnen \vec{v}_i und \vec{v}_j die mittleren Geschwindigkeiten der betrachteten Komponenten innerhalb eines Volumenelements. Somit zeigt (3.7) die Form einer Kräftebilanz, bestehend aus den bei Differenzgeschwindigkeiten jedes Komponentenpaares $(\vec{v}_j - \vec{v}_i)$ wirksamen Interaktionskräften und der treibenden Kraft, in der Form des Gradienten des elektrochemischen Potentials $\nabla \mu_i$. Weiterhin gilt

$$\nabla \mu_i = R T \nabla \ln(c_i f_i) + z_i F \nabla \Phi_E, \quad (3.8)$$

womit ein Zusammenhang zwischen dem Gradienten des elektrochemischen Potentials $\nabla \mu_i$ und dem Konzentrationsgradienten bzw. dem Gradienten des elektrischen Potentials

$\nabla\Phi_E$ hergestellt wird [70]. In (3.8) ist mit f_i der Aktivitätskoeffizient und mit z_i die Ladungszahl der Komponente i bezeichnet.

Im Rahmen der numerischen Untersuchungen wird jeweils von einem flüssigen Elektrolyten ausgegangen, welcher in Anlehnung an einen der praktischen Anwendung häufig verwendeten Elektrolyten parametrisiert ist. Dieser besteht aus dem vollständig dissoziierten Leitsalz Lithium-Hexafluorophosphat



in einem Lösungsmittel, welches aus einer Mischung aus Ethylencarbonat (EC) und Ethyl-Methyl-Carbonat (EMC) besteht [26], [71]. Somit lässt sich der Elektrolyt als binäres System, bestehend aus monovalenten Kationen Li^+ und Anionen PF_6^- in einem Lösungsmittel mit Index 0 beschreiben. Mit der Einführung der Gesamtkonzentration

$$c_{ges} = c_{Li^+} + c_{PF_6^-} + c_0, \quad (3.10)$$

der ionischen Stromdichte \vec{i}_E

$$\vec{i}_E = F \sum_i z_i \vec{n}_i, \quad (3.11)$$

sowie aus Gründen der Elektroneutralitätsbedingung die Definition einer Elektrolytkonzentration c_E mit

$$c_E = c_{Li^+} = c_{PF_6^-}, \quad (3.12)$$

lässt sich aus (3.7) die Stoffstromdichte für beide Ionenarten relativ zu der des Lösungsmittels ableiten

$$\vec{n}_{Li^+} = c_E \vec{v}_{Li^+} = -\mathfrak{C} \frac{c_{ges}}{c_0} \left(1 + \frac{\partial \ln f_{\pm}}{\partial \ln c_E} \right) \nabla c_E + \frac{\vec{i}_E t_{Li^+}^0}{F} + c_E \vec{v}_0, \quad (3.13)$$

$$\vec{n}_{PF_6^-} = c_E \vec{v}_{PF_6^-} = -\mathfrak{C} \frac{c_{ges}}{c_0} \left(1 + \frac{\partial \ln f_{\pm}}{\partial \ln c_E} \right) \nabla c_E - \frac{\vec{i}_E t_{PF_6^-}^0}{F} + c_E \vec{v}_0. \quad (3.14)$$

In (3.13) und (3.14) beschreibt \mathfrak{C} den auf der thermodynamischen Triebkraft basierenden Diffusionskoeffizienten des Elektrolyten. Weiterhin ist mit f_{\pm} der mittlere molare Aktivitätskoeffizient des Elektrolyten bezeichnet. Die Hittorf'sche Überföhrungszahl $t_{Li^+}^0$ gibt dabei den Anteil der von Li^+ -Ionen transportierten Stromdichte an [72]. Für die detaillierte, thermodynamisch begründete Herleitung der Gleichungen (3.13) und (3.14) sei auf [69] verwiesen.

In der porösen Struktur von Lithium-Ionen Batterieelektroden kann in der Regel konvektiver Stofftransport vernachlässigt werden [73], [74], sodass die Geschwindigkeit des Lösungsmittels \vec{v}_0 zu Null gesetzt werden kann. Darüber hinaus lässt sich gemäß [75]

$$D_E = \mathfrak{C} \frac{c_{ges}}{c_0} \left(1 + \frac{\partial \ln f_{\pm}}{\partial \ln c_E} \right) \quad (3.15)$$

ein Zusammenhang zwischen dem thermodynamischen Diffusionskoeffizienten \mathfrak{C} und dem auf Basis eines Konzentrationsgradienten messbaren Diffusionskoeffizienten D_E herstellen. Mit (3.13) und (3.15) lautet somit die Erhaltungsgleichung für die Li^+ -Ionen innerhalb des Elektrolytgebiets Ω_E

$$\frac{\partial c_E}{\partial t} = -\nabla \cdot (\vec{n}_{Li^+}) = \nabla \cdot \left(D_E \cdot \nabla c_E + \frac{\vec{i}_E t_{Li^+}^0}{F} \right). \quad (3.16)$$

Darüber hinaus ergibt sich aus der Betrachtung einer generischen Elektrodenreaktion eines binären Elektrolyten ein Zusammenhang zwischen den unbekanntem Feldgrößen c_E und Φ_E und der ionischen Stromdichte \vec{i}_E zu [69], [70], [76]

$$\vec{i}_E = -\kappa_E \nabla \Phi_E + \frac{2 \kappa_E R T}{F} \left(1 + \frac{\partial \ln f_{\pm}}{\partial \ln c_E} \right) (1 - t_{Li^+}^0) \nabla \ln(c_E). \quad (3.17)$$

In (3.17) ist mit κ_E die ionische Leitfähigkeit des Elektrolyten bezeichnet. Weiterhin kennzeichnet Φ_E das gegen eine Lithium-Referenzelektrode gemessene elektrische Potential innerhalb des Elektrolyten. Vereinfachend ist nachfolgend die Hittorf'sche Überföhrungszahl der Lithium-Kationen $t_{Li^+}^0$ mit t_+^0 gekennzeichnet. Mit der Einführung einer diffusiven Leitfähigkeit

$$\kappa_D = \frac{2 R T \kappa_E}{F} (1 - t_+^0) \left(1 + \frac{\partial(\ln f_{\pm})}{\partial(\ln c_E)} \right), \quad (3.18)$$

wobei im Rahmen dieser Arbeit der mittlere molare Aktivitätskoeffizient des Elektrolyten f_{\pm} als konstant angenommen und somit der letzte Term in (3.18) zu Null wird, folgt aus (3.17)

$$\vec{i}_E = -\kappa_E \nabla \Phi_E + \kappa_D \nabla \ln c_E. \quad (3.19)$$

Aus der Ladungserhaltungsgleichung und der Voraussetzung der Elektroneutralität ergibt sich die partielle Differentialgleichung zur Lösung des elektrischen Potentials Φ_E zu [26]

$$\nabla \cdot \vec{i}_E = \nabla \cdot (-\kappa_E \cdot \nabla \Phi_E + \kappa_D \cdot \nabla \ln c_E) = 0. \quad (3.20)$$

Im Rahmen der in dieser Arbeit durchgeführten numerischen Simulationen wird angenommen, dass die Transporteigenschaften κ_E und D_E des Elektrolyten von der lokalen Lithiumkonzentration abhängig sind. Die Basis hierfür bilden die von Less et al. [26] publizierten Abhängigkeiten

$$\kappa_E = -2,39 \cdot 10^{-11} c_E^4 + 1,21 \cdot 10^{-7} c_E^3 - 2,89 \cdot 10^{-4} c_E^2 + 0,32 c_E - 2,789, \quad (3.21)$$

$$D_E = 1,2 \cdot 10^{-21} c_E^4 - 6,5 \cdot 10^{-18} c_E^3 + 1,14 \cdot 10^{-14} c_E^2 - 8,06 \cdot 10^{-12} c_E + 2,24 \cdot 10^{-9}, \quad (3.22)$$

wobei $[\kappa_E] = S m^{-1}$, $[D_E] = m^2 s^{-1}$ sowie $[c_E] = mol m^{-3}$.

Aus Recheneffizienzgründen wird der eingesetzte Separator nicht lokal aufgelöst, sondern mithilfe lokaler effektiver Transportgrößen modelliert. Entsprechend ist das Elektrolytgebiet Ω_E in die Teilgebiete des Separators Ω_E^{Sep} und des freien Elektrolyts innerhalb des Porenraums Ω_E^{frei} untergliedert, wobei gilt

$$\Omega_E = \Omega_E^{frei} \cup \Omega_E^{Sep}. \quad (3.23)$$

Dabei wird angenommen, dass der eingesetzte Separator eine konstante, isotrope und ortsunabhängige Struktur aufweist. Hierzu gelten gemäß Doyle [58] und Thorat [59] im

Bereich des Separators folgende Zusammenhänge für den effektiven Diffusionskoeffizienten D_E^{Sep} sowie der ionischen Leitfähigkeit κ_E^{eff}

$$D_E^{Sep} = D_E \frac{\epsilon_{Sep}}{\tau_{Sep}} \quad \text{in } \Omega_E^{Sep} \quad (3.24)$$

$$\kappa_E^{Sep} = \kappa_E \frac{\epsilon_{Sep}}{\tau_{Sep}} \quad \text{in } \Omega_E^{Sep} . \quad (3.25)$$

In (3.24) und (3.25) beschreiben ϵ_{Sep} und τ_{Sep} die Porosität bzw. die Tortuosität des Separators. Die Parameter für die genannten mittleren Strukturgrößen basieren auf dem in der praktischen Anwendung weit verbreiteten keramischen Separator Celgard® 2400, welche unter anderem von Djian et al. [77] hinsichtlich dieser Größen charakterisiert wurde. Sofern nicht anderweitig gekennzeichnet, sind im Rahmen der für diese Arbeit durchgeführten Simulationen für das Teilgebiet des Separators die Strukturgrößen $\epsilon_{Sep} = 0,32$ und $\tau_{Sep} = 2,3$ angenommen.

3.4 Randbedingungen

3.4.1 Elektrochemische Kopplung von Elektrode und Elektrolyt

Bei der im Verlauf eines Lade- bzw. Entladevorgangs an der Oberfläche der Aktivmaterialpartikel stattfindenden Oxidations- bzw. Reduktionsreaktion handelt es sich um eine heterogene Elektrodenreaktion. Da bei dieser Art Reaktion Elektronen zwischen den Reaktionspartnern und der Elektrode ausgetauscht werden, gehört diese zur Klasse der Elektronentransferreaktionen [69].

Definitionsgemäß resultieren Oxidationsreaktionen an der aktiven Partikeloberfläche in einer anodischen Stromrichtung. Analog invers spricht man im Falle einer Reduktionsreaktion von einer kathodischen Stromrichtung [72].

Zur Beschreibung des Stoffumsatzes an der Elektrodenoberfläche wird üblicherweise ein Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz erster Ordnung angenommen. Folglich ergibt sich die Nettostromdichte an der Partikeloberfläche aus der Summe aus anodischer und kathodischer Stromdichte i_a bzw. i_k zu (vgl. Abbildung 3.2) [72]

$$i_{BV} = i_a - i_k = F k_a c_S|_{\Gamma_{S,E}} - F k_k c_E|_{\Gamma_{E,S}}. \quad (3.26)$$

In (3.26) sind die Konzentrationen der reagierenden Komponenten c_S bzw. c_E direkt an der Partikeloberfläche $\Gamma_{S,E}$ bzw. $\Gamma_{E,S}$ bezeichnet. Im Gleichgewichtszustand sind i_a und i_k betragsmäßig äquivalent, sodass die resultierende Stromdichte i_{BV} zu Null wird.

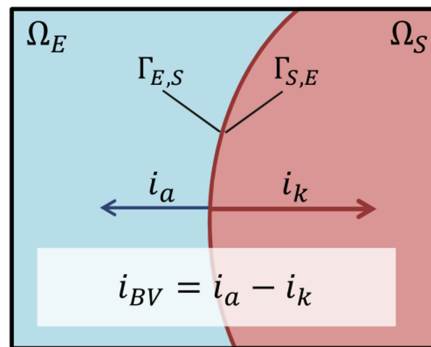


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung von anodischer und kathodischer Stromdichte an der aktiven Partikeloberfläche nach [72].

Im Verlauf einer Reduktionsreaktion streift ein Li^+ -Ion aus dem Elektrolyt kommend zunächst seine Hydrathülle ab und diffundiert darauffolgend durch die elektrochemische Doppelschicht an die Elektrodenoberfläche. Analog invers verhält es sich bei Umkehr der Reaktionsrichtung. Die hierzu notwendige Aktivierungsenergie ist mithilfe der Theorie des aktivierten Komplexes darstellbar [78]. Auf dieser Basis lassen sich die Zusammenhänge für die Reaktionskonstanten der anodischen, bzw. kathodischen Reaktionsrichtung k_a , bzw. k_k aufstellen [72]

$$k_a = B_a \exp\left(\frac{-\Delta^\ddagger G_a}{RT}\right), \quad (3.27)$$

$$k_k = B_k \exp\left(\frac{-\Delta^\ddagger G_k}{RT}\right). \quad (3.28)$$

In (3.27) und (3.28) sind $\Delta^\ddagger G_a$ und $\Delta^\ddagger G_k$ die freien Aktivierungsenergien der anodischen bzw. kathodischen Reaktion sowie B_a und B_k Konstanten mit denselben Einheiten wie k_a , bzw. k_k .

Dabei lässt sich, exemplarisch für die Reduktionsreaktion, ein Zusammenhang zwischen der freien Aktivierungsenthalpie und der Galvanipotentialdifferenz $(\Phi_S)|_{\Gamma_{S,E}} - (\Phi_E)|_{\Gamma_{E,S}}$ herstellen [72]

$$\Delta^\ddagger G_k = \Delta^\ddagger G_k(0) + \alpha_k F \left((\Phi_S)|_{\Gamma_{S,E}} - (\Phi_E)|_{\Gamma_{E,S}} \right). \quad (3.29)$$

In (3.29) ist mit α_k der kathodische Durchtrittsfaktor bezeichnet. Analog wird der anodische Durchtrittsfaktor mit α_a gekennzeichnet. Entsprechend ergibt sich aus (3.26) mit (3.27), (3.28) und (3.29)

$$\begin{aligned} i_{BV} = & F B_a c_S|_{\Gamma_{S,E}} \exp\left(\frac{-\Delta^\ddagger G_a(0)}{R T}\right) \exp\left(\alpha_a \frac{F}{R T} (\Phi_S|_{\Gamma_{S,E}} - \Phi_E|_{\Gamma_{E,S}})\right) \\ & - F B_k c_E|_{\Gamma_{E,S}} \exp\left(\frac{-\Delta^\ddagger G_k(0)}{R T}\right) \exp\left(\alpha_k \frac{F}{R T} (\Phi_S|_{\Gamma_{S,E}} - \Phi_E|_{\Gamma_{E,S}})\right). \end{aligned} \quad (3.30)$$

Ist die Galvanipotentialdifferenz gleich dem Gleichgewichtselektrodenpotential U_{eq} , wird die Nettostromdichte an der Elektrodenoberfläche zu Null und es folgt mit der Einführung der Austauschstromdichte i_0

$$i_0 = F B_a c_S|_{\Gamma_{S,E}} \exp\left(\frac{-\Delta^\ddagger G_a(0)}{R T}\right) = F B_k c_E|_{\Gamma_{E,S}} \exp\left(\frac{-\Delta^\ddagger G_k(0)}{R T}\right). \quad (3.31)$$

Wie in (3.31) erkennbar, ist i_0 von den lokal vorherrschenden Konzentration in der unmittelbaren Umgebung der aktiven Partikeloberfläche $(c_S)|_{\Gamma_{S,E}}$ und $(c_E)|_{\Gamma_{E,S}}$ abhängig. Wird die elektrochemische Halbzelle außerhalb des Gleichgewichtszustands betrieben, ist die Nettostromdichte i_{BV} an der aktiven Partikeloberfläche ungleich Null und es ergibt sich die Überspannung η zu

$$\eta = \Phi_S - \Phi_E - U_{eq}. \quad (3.32)$$

Mit (3.30), (3.31) und (3.32) folgt die als Butler-Volmer-Gleichung bekannte elektrochemische Kinetik auf $\Gamma_{S,E}^A$ zu

$$i_{BV} = i_0 \left(\exp \left(\frac{\alpha_a F}{RT} (\Phi_S - \Phi_E - U_{eq}) \right) - \exp \left(- \frac{\alpha_k F}{RT} (\Phi_S - \Phi_E - U_{eq}) \right) \right). \quad (3.33)$$

Das Gleichgewichtselektrodenpotential U_{eq} ist für den größten Teil der in Lithium-Ionen Batterien eingesetzten Interkalationsmaterialien nicht konstant, sondern zeigt eine teils ausgeprägte Abhängigkeit von der interkalierten Lithium-Konzentration [58], [79]. Aus diesem Grund handelt es sich bei U_{eq} um eine über experimentelle Analysen ermittelte Materialfunktion. Zur Bestimmung des Gleichgewichtspotentialverlaufs U_{eq} wird die Klemmenspannung elektrochemischer Halbzellen bei niedrigen Entladeraten aufgenommen. Dies dient dazu, entstehende Konzentrationsgradienten innerhalb der aktiven Einzelpartikel möglichst gering zu halten und die Halbzelle somit möglichst nahe an ihrem thermodynamischen Gleichgewichtszustand zu betreiben.

Zur Darstellung elektrochemisch passiver Materialbereiche ist der Rand zwischen Elektrode und Elektrolyt $\Gamma_{S,E}$ in einen aktiven und einen passiven Materialbereich unterteilt, sodass gilt

$$\Gamma_{S,E} = \Gamma_{S,E}^A \cup \Gamma_{S,E}^P. \quad (3.34)$$

Zur Unterdrückung elektrochemischer Reaktionen auf $\Gamma_{S,E}^P$ wird die Austauschstromdichte i_0 auf diesem Teil des Randes zu Null, sodass für i_0 gilt

$$i_0 = \begin{cases} k_{BV} F (c_S^{max} - c_S|_{\Gamma_{S,E}})^{\alpha_a} (c_S|_{\Gamma_{S,E}})^{\alpha_k} (c_E|_{\Gamma_{E,S}})^{\alpha_a} & \text{auf } \Gamma_{S,E}^A \\ 0 \text{ A m}^{-2} & \text{auf } \Gamma_{S,E}^P \end{cases}. \quad (3.35)$$

Die Modellierung der Austauschstromdichte auf dem aktiven Teil des Randes $\Gamma_{S,E}^A$ in (3.35) orientiert sich an einem häufig im Umfeld der Lithium-Ionen Batteriesimulation verwendeten Ansatz [20], [23], [25]. Die in (3.33) mit (3.35) dargestellte Interkalationskinetik ist an jedem Punkt der Grenzfläche zwischen den Teilgebieten der Elektrode Ω_S und des Elektrolyten Ω_E gültig. An dem aktiven Teil des Randes $\Gamma_{S,E}^A$ sind die Größen k_{BV} , c_S^{max} , α_a , α_k und U_{eq} materialspezifisch.

Um die Interkalationskinetik um den Einfluss unterschiedlicher Materialien zu erweitern, gilt es die entsprechenden materialabhängigen Größen ortsabhängig darzustellen. Folglich wird der aktive Rand $\Gamma_{S,E}^A$ in die Anzahl $m = 1 \dots M$ der eingesetzten Aktivmaterialkomponenten unterteilt, sodass gilt

$$\Gamma_{S,E}^A = \bigcup_{m=1}^M \Gamma_{S,E,m}^A. \quad (3.36)$$

An jedem Teil m des Randes $\Gamma_{S,E}^A$ gilt demnach die Elektronentransferkinetik nach (3.33) und (3.35) in der Form

$$i_{0m} = k_{BVm} F \left(c_{S_m}^{max} - c_{S_m} |_{\Gamma_{S,E,m}} \right)^{\alpha_{am}} \left(c_{S_m} |_{\Gamma_{S,E,m}} \right)^{\alpha_{km}} \left(c_E |_{\Gamma_{E,S,m}} \right)^{\alpha_{am}}, \quad (3.37)$$

$$i_{BVm} = i_{0m} \left(\exp \left(\frac{\alpha_{am} F}{R T} (\Phi_S - \Phi_E - U_{eqm}) \right) - \exp \left(\frac{\alpha_{km} F}{R T} (\Phi_S - \Phi_E - U_{eqm}) \right) \right). \quad (3.38)$$

Unter Berücksichtigung von (3.1) lässt sich mit (3.33) die Neumann-Randbedingung für das elektrische Potential Φ_S ableiten [64]

$$(\nabla \Phi_S \cdot \vec{n}_S) = -\frac{i_{BV}}{\kappa_S} \quad \text{auf } \Gamma_{S,E}. \quad (3.39)$$

Aus Kontinuitätsgründen gilt für die Stoffstromdichte der einwertigen Li^+ -Kationen \vec{n}_S

$$\vec{n}_S = \frac{i_{BV} \vec{n}_S}{F} \quad \text{auf } \Gamma_{S,E}. \quad (3.40)$$

Entsprechend folgt unter Berücksichtigung von (3.3) die Neumann-Randbedingung der Lithium-Konzentration c_S

$$(\nabla c_S \cdot \vec{n}_S) = -\frac{i_{BV}}{F D_S} \quad \text{auf } \Gamma_{S,E}. \quad (3.41)$$

Für die an der Partikeloberfläche ausgetauschte elektrische Stromdichte gilt für den elektrolytseitigen Teil der Grenzfläche $\Gamma_{E,S}$

$$\vec{i}_E = -i_{BV} \vec{n}_S \quad \text{auf } \Gamma_{E,S} . \quad (3.42)$$

Somit ergibt sich mit (3.19) die Neumann-Randbedingung für das elektrolytseitige elektrische Potential Φ_E

$$(\nabla \Phi_E \cdot \vec{n}_E) = \frac{i_{BV}}{\kappa_E} + \frac{\kappa_D}{\kappa_E} (\nabla \ln c_E \cdot \vec{n}_E) \quad \text{auf } \Gamma_{E,S} . \quad (3.43)$$

Schließlich folgt aus Kontinuitätsgründen für die Stoffstromdichte der an der elektrolytseitigen aktiven Oberfläche im Verlauf eines Entladevorgangs reduzierten Lithium-Ionen

$$\vec{n}_E = -\frac{i_{BV} \vec{n}_S}{F} \quad \text{auf } \Gamma_{E,S} . \quad (3.44)$$

Entsprechend ergibt sich unter Berücksichtigung von (3.16) an der Oberfläche der aktiven Komponente die Neumann-Randbedingung für die Elektrolytkonzentration c_E zu

$$(\nabla c_E \cdot \vec{n}_E) = -\frac{i_{BV}}{F D_E} - \frac{t_+^0}{F D_E} (\vec{i}_E \cdot \vec{n}_E) \quad \text{auf } \Gamma_{E,S} . \quad (3.45)$$

3.4.2 Periodische Randbedingungen

An den periodischen Rändern der betrachteten Einheitszellen kommen Randbedingungen zum Einsatz, welche die kontinuierliche Verknüpfung der Variablen c_S , Φ_S , bzw. c_E und Φ_E gewährleisten. Auf diese Weise entsteht eine unendliche Fortsetzung der berechneten Felder in x- und y-Richtung. Unter der Voraussetzung einer hinreichenden Größe der betrachteten Einheitszelle lassen sich auf diese Weise die unterschiedlichen Längenskalen zwischen der partikulären und der Halbzellebene überwinden. Folglich eröffnet sich die Möglichkeit das makroskopische Halbzellverhalten mithilfe des Modells zu präzisieren. Die funktionalen Zusammenhänge der periodischen Randbedingungen sind nachfolgend exemplarisch für die Variable Φ_S dargestellt. Die Vorgehensweise für die übrigen Felder basiert auf den Erhaltungsgleichungen der Variablen c_S , c_E bzw. Φ_E und erfolgt analog.

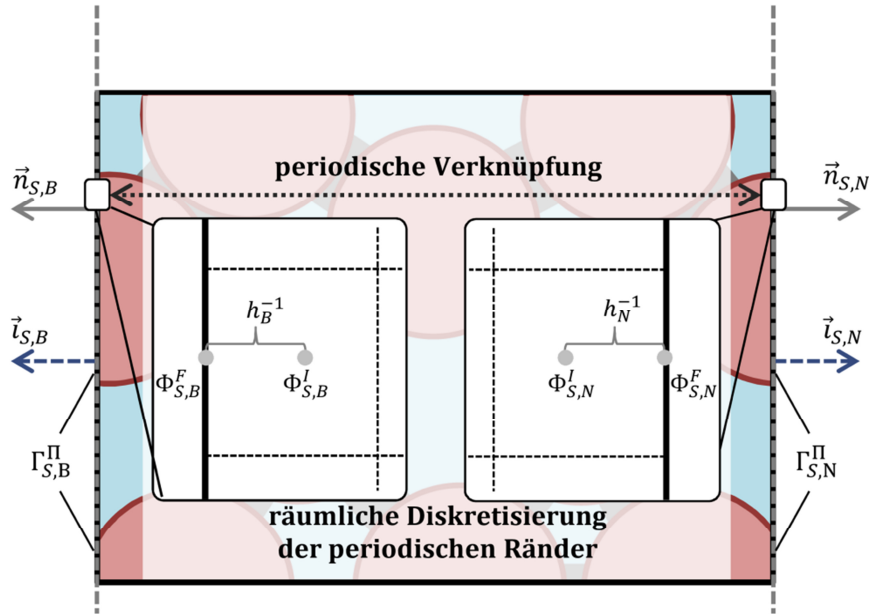


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung zweier, in Bezug auf die Variable Φ_S kontinuierlich verknüpfte periodische Ränder. Die Indizes B und N bezeichnen den betrachteten bzw. den gegenüberliegenden Rand.

Wie in Abbildung 3.3 dargestellt, setzt die kontinuierliche Verknüpfung des elektrischen Potentials Φ_S die Erhaltung der an dem jeweiligen Rand nach außen gerichteten elektrischen Stromdichte $\vec{i}_S \cdot \vec{n}_S$ voraus. Entsprechend gilt gemäß (3.1) an den gegenüberliegenden periodischen Rändern $\Gamma_{S,B}^\Pi$ und $\Gamma_{S,N}^\Pi$

$$\kappa_{S,B}(\vec{x}) \cdot (\nabla \Phi_{S,B} \cdot \vec{n}_{S,B}) \Big|_{\Gamma_{S,B}^\Pi} = -\kappa_{S,N}(\vec{x}) \cdot (\nabla \Phi_{S,N} \cdot \vec{n}_{S,N}) \Big|_{\Gamma_{S,N}^\Pi} . \quad (3.46)$$

Hierbei ist mit den Indizes B und N der betrachtete, bzw. der gegenüberliegende periodische Rand bezeichnet. Die zellweise Diskretisierung von (3.46) liefert

$$\kappa_{S,B}^I (\Phi_{S,B}^F - \Phi_{S,B}^I) h_B = -\kappa_{S,N}^I (\Phi_{S,N}^F - \Phi_{S,N}^I) h_N , \quad (3.47)$$

wobei Φ^F und Φ^I die elektrischen Potentiale an den Flächenelementen, bzw. im Inneren der entsprechenden Randzelle bezeichnen. Weiterhin kennzeichnet h den inversen Abstand zwischen dem Zellmittelpunkt und dem Mittelpunkt des korrespondierenden Randflächenelementes. Aufgrund der in OpenFOAM berücksichtigten Flusskorrektur für nichtorthogonale Gitter, ist diese in Abbildung 3.3 vereinfacht für ein hexagonales Gitter dargestellte geometrische Größe gitterunabhängig gültig [80].

Die Speicherung der Werte der Transporteigenschaften erfolgt bei der Finiten Volumen Methode üblicherweise in den Zellmittelpunkten [81]. Unter der Prämisse nur geringfügiger räumlicher Gradienten dieser Größen, ist die Verwendung des in dem Zellmittelpunkt der entsprechenden Randzelle gespeicherten Leitfähigkeitswerts κ_S zulässig.

Darüber hinaus gilt an den gegenüberliegenden periodischen Flächenelementen die Gleichheit des elektrischen Potentials

$$\Phi_{S,B}^F = \Phi_{S,N}^F = \Phi_S^F. \quad (3.48)$$

Folglich ergibt sich (3.47) zu

$$\Phi_S^F = \frac{\kappa_{S,N}^I h_N}{\kappa_{S,B}^I h_B + \kappa_{S,N}^I h_N} \Phi_{S,N}^I + \left(1 - \frac{\kappa_{S,N}^I h_N}{\kappa_{S,B}^I h_B + \kappa_{S,N}^I h_N}\right) \Phi_{S,B}^I. \quad (3.49)$$

Eine in OpenFOAM bereits vorimplementierte Robin-Randbedingung hat die Form

$$u^F = \lambda u_D^F + (1 - \lambda) \left(u^I + \frac{(\nabla u \cdot \vec{n})}{h} \right). \quad (3.50)$$

In (3.50) berechnet sich der Wert des Randflächenelements u^F des generischen Feldes u aus der Linearkombination eines Dirichlet-Anteils u_D^F und eines Neumann-Anteils $(\nabla u \cdot \vec{n})$. Der Gewichtungsfaktor $\lambda \in [0,1]$ gibt die jeweiligen Anteile an. Mit u^I ist Wert des Feldes im dem Randelement zugeordneten Zellmittelpunkt bezeichnet. Ein Koeffizientenvergleich von (3.49) und (3.50) führt auf

$$\lambda = \frac{\kappa_{S,N}^I h_N}{\kappa_{S,B}^I h_B + \kappa_{S,N}^I h_N}, \quad (3.51)$$

$$u_D^F = \Phi_{S,N}^I, \quad (3.52)$$

$$(\nabla u \cdot \vec{n}) = 0. \quad (3.53)$$

Analog zu den obigen Ausführungen für das elektrische Potential Φ_S lassen sich periodische Randbedingungen für die übrigen Feldgrößen c_S , c_E und Φ_E ableiten. Die sich hieraus ergebenden Zusammenhänge für die Parameter (3.51) - (3.53) der vorimplementierten Robin-Randbedingung sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

Tabelle 3.1: Parameter der periodischen Randbedingungen

	Dirichlet-Anteil u_D^F	Neumann-Anteil $(\nabla \mathbf{u} \cdot \vec{\mathbf{n}})$	Linearer Gewichtungsfaktor λ
Φ_S	$\Phi_{S,N}^I$	0	$\frac{\kappa_{S,N}^I h_N}{\kappa_{S,B}^I h_B + \kappa_{S,N}^I h_N}$
c_S	$c_{S,N}^I$	0	$\frac{D_{S,N}^I h_N}{D_{S,B}^I h_B + D_{S,N}^I h_N}$
Φ_E	$\Phi_{E,N}^I - \frac{(\kappa_{D,B}(\nabla \ln(c_{E,B})) \cdot \vec{\mathbf{n}}_{S,B}) + \kappa_{D,N}(\nabla \ln(c_{E,N})) \cdot \vec{\mathbf{n}}_{S,N})}{\kappa_{E,N} h_N}$	0	$\frac{\kappa_{E,N}^I h_N}{\kappa_{E,B}^I h_B + \kappa_{E,N}^I h_N}$
c_E	$c_{E,N}^I + \frac{t_+^0}{F z_+} \frac{(\vec{\mathbf{i}}_{E,B} \cdot \vec{\mathbf{n}}_{S,B} + \vec{\mathbf{i}}_{E,N} \cdot \vec{\mathbf{n}}_{S,N})}{D_{E,N} h_N}$	0	$\frac{D_{E,N}^I h_N}{D_{E,B}^I h_B + D_{E,N}^I h_N}$

3.4.3 Modellierung der Anode und des kathodenseitigen Stromableiters

Der Stromableiter der Kathode sowie die Anode bilden jeweils die äußeren Ränder der zu simulierenden Halbzelle in z-Richtung. Ein Charakteristikum elektrochemischer Zellen ist, dass der Ausgleich elektrischer Ladungen stets über einen äußeren Stromkreis realisiert wird, der simultan ablaufende Stofftransport jedoch im Inneren der Zellen lokalisiert ist. Entsprechend sind die Anode bzw. der Stromableiter der Kathode, abweichend zu den periodischen Rändern, lediglich in Bezug auf die transportierte elektrische Ladung kontinuierlich zu verknüpfen. Folglich dient die Lithium-Metall Anode im Verlauf z. B. eines Entladevorgangs als Quelle für Lithium-Ionen, welche durch den Elektrolyten transportiert und in die Aktivmaterialpartikel der Kathode interkaliert werden. Der Stromableiter der Kathode hingegen ist undurchlässig für interkaliertes Lithium oder im Elektrolyten befindliche Lithium-Ionen.

Aufgrund der Ladungserhaltung gilt für den Rand der Anode Γ_A

$$\int_{\Gamma_A} (\vec{i}_E \cdot \vec{n}_A) dS_A = - \int_{\Gamma_{S,CC}} (\vec{i}_S \cdot \vec{n}_{S,CC}) dS_{S,CC} \quad \text{auf } \Gamma_A. \quad (3.54)$$

In (3.54) bezeichnet $\Gamma_{S,CC}$ den Bereich des Stromableiters der Kathode, der mit Aktivmaterialpartikeln in Kontakt steht (vgl. Abbildung 3.1). Weiterhin ist mit \vec{n}_A bzw. $\vec{n}_{S,CC}$ der jeweils nach außen gerichtete Normalenvektor der Anode, bzw. des Stromableiters der Kathode gekennzeichnet. Das rechtsseitig dargestellte Flächenintegral in (3.54) resultiert in einer elektrischen Stromstärke. Es wird angenommen, dass die Anode aus einer homogenen Lithium-Metallfolie besteht, sodass eine räumlich konstante ionische Stromdichte $(\vec{i}_{E,A} \cdot \vec{n}_A)$ an dessen Oberfläche vorausgesetzt werden kann

$$(\vec{i}_{E,A} \cdot \vec{n}_A) = \frac{- \int_{\Gamma_{S,CC}} (\vec{i}_S \cdot \vec{n}_{S,CC}) dS_{S,CC}}{\int_{\Gamma_A} dS_A} \quad \text{auf } \Gamma_A. \quad (3.55)$$

Der auf Arbeiten von Faraday zurückgehende und als erstes Faraday'sches Gesetz bekannte Zusammenhang zwischen Ladungs- und Stoffumsatz bei elektrochemischen Reaktionen [82]

$$\dot{n} = \frac{i}{z_+ F} \quad (3.56)$$

führt weiterhin, unter Berücksichtigung von (3.16), auf die Neumann-Randbedingung für die elektrolytseitige Lithium-Konzentration c_E

$$(\nabla c_E \cdot \vec{n}_A) = \frac{(\vec{i}_{E,A} \cdot \vec{n}_A)}{z_+ F D_E} - \frac{t_+^0}{z_+ F D_E} (\kappa_E (\nabla \Phi_E \cdot \vec{n}_A) + \kappa_D (\nabla \ln c_E \cdot \vec{n}_A)) \quad \text{auf } \Gamma_A. \quad (3.57)$$

Die Behandlung der im letzten Term von (3.57) erkennbaren Abhängigkeit der Neumann-Randbedingung von der lokalen Lithium-Konzentration c_E erfolgt explizit.

Anodenseitig gilt die Annahme, dass die elektrochemischen Reaktionen schnell ablaufen. Folglich lässt sich die Überspannung auf dem Rand der Anode Γ_A vernachlässigen und die Dirichlet-Randbedingung für das elektrische Potential $\Phi_{E,A}$ zu

$$\Phi_{E,A} = 0 \text{ V} \quad \text{auf } \Gamma_A \quad (3.58)$$

angeben.

Der kathodenseitige Rand des Stromableiters Γ_{CC} ist sowohl mit Aktivmaterialpartikeln des Elektrodengebiets Ω_S , als auch mit dem Teilgebiet des Elektrolyten Ω_E in Kontakt. Wird der Teil des Randes, welcher dem Elektrogebiet zuzuordnen ist, mit $\Gamma_{S,CC}$ und der übrige mit $\Gamma_{E,CC}$ bezeichnet, folgt

$$\Gamma_{CC} = \Gamma_{S,CC} \cup \Gamma_{E,CC} . \quad (3.59)$$

Die Undurchlässigkeit für Lithium auf $\Gamma_{E,CC}$ führt auf

$$(\vec{i}_E \cdot \vec{n}_{E,CC}) = 0 \text{ A m}^{-2} \quad \text{auf } \Gamma_{E,CC} . \quad (3.60)$$

Unter Berücksichtigung von (3.16) und (3.17) ergeben sich demnach die folgenden Neumann-Randbedingungen für die Felder Φ_E und c_E

$$(\nabla \Phi_E \cdot \vec{n}_{E,CC}) = 0 \text{ V m}^{-1} \quad \text{auf } \Gamma_{E,CC} , \quad (3.61)$$

$$(\nabla c_E \cdot \vec{n}_{E,CC}) = 0 \text{ mol m}^{-4} \quad \text{auf } \Gamma_{E,CC} . \quad (3.62)$$

Ferner ist der Teil des Randes $\Gamma_{S,CC}$ undurchlässig für interkaliertes Lithium, wodurch die Stoffstromdichte auch auf diesem Teil des Randes zu Null wird. Unter Berücksichtigung von (3.3) folgt demnach

$$(\nabla c_S \cdot \vec{n}_{S,CC}) = 0 \text{ mol m}^{-4} \quad \text{auf } \Gamma_{S,CC} . \quad (3.63)$$

In Bezug auf die Randbedingung für das elektrische Potential Φ_S auf dem Rand des kathodenseitigen Stromableiters $\Gamma_{S,CC}$ ist zunächst zwischen dem potentiostatischen und dem galvanostatischen Betrieb der Halbzelle zu unterscheiden. Bei dem erstgenannten Fall wird die Halbzelle bei einer zeitlich konstanten elektrischen Spannungsdifferenz $\Phi_S^{Soll} = \Phi_{S,CC} - \Phi_{E,A}$ zwischen positiver und negativer Elektrode betrieben, sodass sich

für diesen Fall, unter Berücksichtigung von (3.58), eine Dirichlet-Randbedingung der Form

$$\Phi_S = \Phi_S^{Soll} = const. \quad \forall t \quad \text{auf } \Gamma_{S,CC} \quad (3.64)$$

ergibt. Bei dem galvanostatischen Betrieb der Halbzelle wird in der Regel eine konstante Lade- oder Entladerate vorgegeben, welche in Abhängigkeit der Menge und Art des bei der zu untersuchenden Elektrode verwendeten Aktivmaterials auf eine geforderte elektrische Stromstärke $I_{S,CC}^{Soll}$ mit

$$I_{S,CC}^{Soll} = \int_{\Gamma_{S,CC}} (\vec{i}_S \cdot \vec{n}_{S,CC}) dS_{S,CC} \quad (3.65)$$

führt. Die Annahme, dass die elektrische Stromdichte $(\vec{i}_S \cdot \vec{n}_{S,CC})$ auf dem Rand $\Gamma_{S,CC}$ räumlich konstant ist, ergibt gemäß (3.1) eine Neumann-Randbedingung der Form

$$(\nabla\Phi_S \cdot \vec{n}_{S,CC}) = -\frac{1}{\kappa_S(\vec{x})} \frac{I_{S,CC}^{Soll}}{\int_{\Gamma_{S,CC}} dS_{S,CC}} \quad \text{auf } \Gamma_{S,CC}. \quad (3.66)$$

Hierdurch entsteht jedoch ein mathematisch-physikalisches Modellsystem, welches am Rand des Teilgebiets Ω_S für die elliptische partielle Differentialgleichung der Ladungserhaltungsgleichung (3.2) jeweils von Neumann-Randbedingungen ausgeht. Dies stellt somit ein nicht wohlgestelltes mathematisches Problem dar. Zur Lösung dieser Problemstellung wird angenommen, dass die elektrische Leitfähigkeit des Stromableiters der positiven Elektrode groß im Vergleich zu der des Elektrodenmaterials ist [26]. Dies erlaubt die Annahme eines räumlich konstanten elektrischen Potentials $\Phi_{S,CC}$ auf $\Gamma_{S,CC}$. Durch die elektrochemische Kinetik-Randbedingung (3.33) bzw. (3.38) auf $\Gamma_{C,E}$ stellt sich somit in Abhängigkeit der Größe von $\Phi_{S,CC}$ eine elektrische Stromstärke gemäß

$$I_{S,CC} = \int_{\Gamma_{S,CC}} (\vec{i}_S \cdot \vec{n}_{S,CC}) dS_{S,CC} \quad \text{auf } \Gamma_{S,CC} \quad (3.67)$$

ein. Folglich ist der Wert von $\Phi_{S,CC}$ a priori nicht bekannt und ist daher iterativ für jeden Zeitschritt als eine für jede Iteration konstante Dirichlet-Randbedingung so zu bestimmen, dass die Bedingung

$$\frac{|I_{S,CC} - I_{S,CC}^{Soll}|}{|I_{S,CC}^{Soll}|} < \delta \quad \text{auf } \Gamma_{S,CC} \quad (3.68)$$

erfüllt ist. Je kleiner das Maß für die zulässige relative Abweichung δ von der geforderten elektrischen Stromstärke gewählt wird, desto exakter wird der galvanostatische Betrieb der Halbzelle numerisch abgebildet. Eine höhere Genauigkeit geht jedoch im Allgemeinen zu Lasten der Zahl der hierfür notwendigen Iterationen. Für die durchgeführten Simulationen hat sich ein Wert von $\delta = 5 \cdot 10^{-3}$ als hinreichend genau und in hinsichtlich der erforderlichen Rechenleistung als vertretbar herausgestellt.

3.5 Implementierung und Lösung

Die Implementierung eines Lösungsalgorithmus erfolgt unter der Prämisse, eine effiziente numerische Lösung des gekoppelten Systems aus partiellen Differentialgleichungen zu erreichen. Diese ist innerhalb des Open-Source Programmpakets OpenFOAM der Version 2.2.2 realisiert. Hierbei handelt es sich um eine frei zugängliche Simulationsplattform, welche ursprünglich zur Simulation von Fluidströmungen entwickelt wurde und auf der Methode der finiten Volumen basiert [80], [83], [84]. Die Implementierung des numerischen Lösungsalgorithmus ist hochgradig parallel und mit am Karlsruher Institut für Technologie verfügbaren, parallelen Hochleistungsrechnern kompatibel.

Wie in Kapitel 3.4.3 beschrieben, unterscheidet sich die potentiostatische von der galvanostatischen Betriebsweise durch ein im letztgenannten Falle iterativ zu bestimmendes elektrisches Potential des kathodenseitigen Stromableiters $\Gamma_{S,CC}$. Entsprechend stellt die Simulation einer potentiostatischen Betriebsweise den Spezialfall des implementierten Algorithmus dar, sodass bei der nachfolgenden Darstellung der Implementierung, der galvanostatischen Betrieb der Halbzelle vorausgesetzt ist.

Wie in Abbildung 3.4 schematisch dargestellt, ist der implementierte Algorithmus zur Lösung des partiellen Differentialgleichungssystems mehrstufig aufgebaut. Innerhalb eines Zeitschrittes erfolgt die wechselseitige numerische Lösung der differentiellen Erhaltungsgleichungen des Teilgebiets der Elektrode Ω_S , sowie des Elektrolytgebiets Ω_E . Dies geschieht bis einerseits die Kontinuität zwischen beiden Teilgebieten erfüllt und andererseits die vorgegebene galvanostatische Entladerate, in Form einer von der Elektrodenstruktur abhängigen Entladestromstärke $I_{S,CC}^{Soll}$, erreicht ist.

Zu Beginn jedes Zeitschritts steht die Berechnung der Feldgrößen Φ_S und c_S innerhalb des Elektrodengebiets Ω_S . Hierbei gilt es, zunächst das elektrische Potential $\Phi_{S,CC}$ auf $\Gamma_{S,CC}$ so zu bestimmen, dass die vorgegebene Lade- oder Entladerate gemäß (3.68) erfüllt ist. Ausgehend von dem aus der vorangegangenen Iteration bekannten elektrischen Potential und der sich am Stromableiter ergebenden Stromstärke $I_{S,CC}$, erfolgt mithilfe linearer Interpolation die Bestimmung des neuen Potentials $\Phi_{S,CC}^{i+1}$. Zur Steigerung der numerischen Stabilität ist die mögliche Schrittweite $\Delta\Phi_{S,CC} = \Phi_{S,CC}^{i+1} - \Phi_{S,CC}^i$, abhängig von der Abweichung zur zu erreichenden Stromstärke $I_{S,CC}^{Soll}$, begrenzt.

In der praktischen Anwendung sichert die Vorgabe eines materialspezifischen Spannungsfensters Λ_S der elektrischen Spannung Φ_S den sicheren Betrieb einer Lithium-Ionen Batterie. Denn bei starker Entladung der Zelle und Unterschreiten der minimalen Entladeschlussspannung Φ_S^{min} ist mit irreversiblen Schäden zu rechnen. Diese gehen zumeist mit einer erhöhten Selbstentladung und einer Erhöhung des Kapazitätsverlustes einher. Demgegenüber kann eine Überschreitung der maximalen Ladeschlussspannung Φ_S^{max} zu einer spontanen Selbstentzündung der Zelle führen [85]. Entsprechend gilt für das elektrische Potentialfenster Λ_S

$$\Lambda_S = [\Phi_S^{min}, \Phi_S^{max}]. \quad (3.69)$$

Im Anschluss an die Neuberechnung von $\Phi_{S,CC}^{i+1}$ erfolgt die Überprüfung, inwiefern Φ_S^{i+1} Teil des Wertebereichs Λ_S ist. Kommt es zu einer Über- bzw. Unterschreitung des Wertebereichs, ist der maximale bzw. der minimale Ladungszustand der simulierten Halbzelle erreicht und die Simulation wird beendet.

Ist $\Phi_{S,CC}^{i+1}$ Teil des Wertebereichs Λ_S und ist das Konvergenzkriterium δ nach (3.68) erfüllt, erfolgt die Berechnung von c_S gemäß (3.4). Dies resultiert in einem neuen Feld der Lithium-Konzentration c_S innerhalb des Elektrodengebiets Ω_S und insbesondere dessen Rand $\Gamma_{S,E}$. Aufgrund der Abhängigkeit des Gleichgewichtspotentials U_{eq} von der Lithium-Konzentration c_S nimmt dies nach (3.33) und (3.35) Einfluss auf die lokale Interkalationsstromdichte i_{BV} auf $\Gamma_{S,E}$. Folglich ist zumeist eine erneute Berechnung des Potentialfeldes Φ_S erforderlich. Die dargestellte wechselseitige Berechnung der Feldgrößen Φ_S und c_S erfolgt bis zum Erreichen des Konvergenzkriteriums δ nach (3.68).

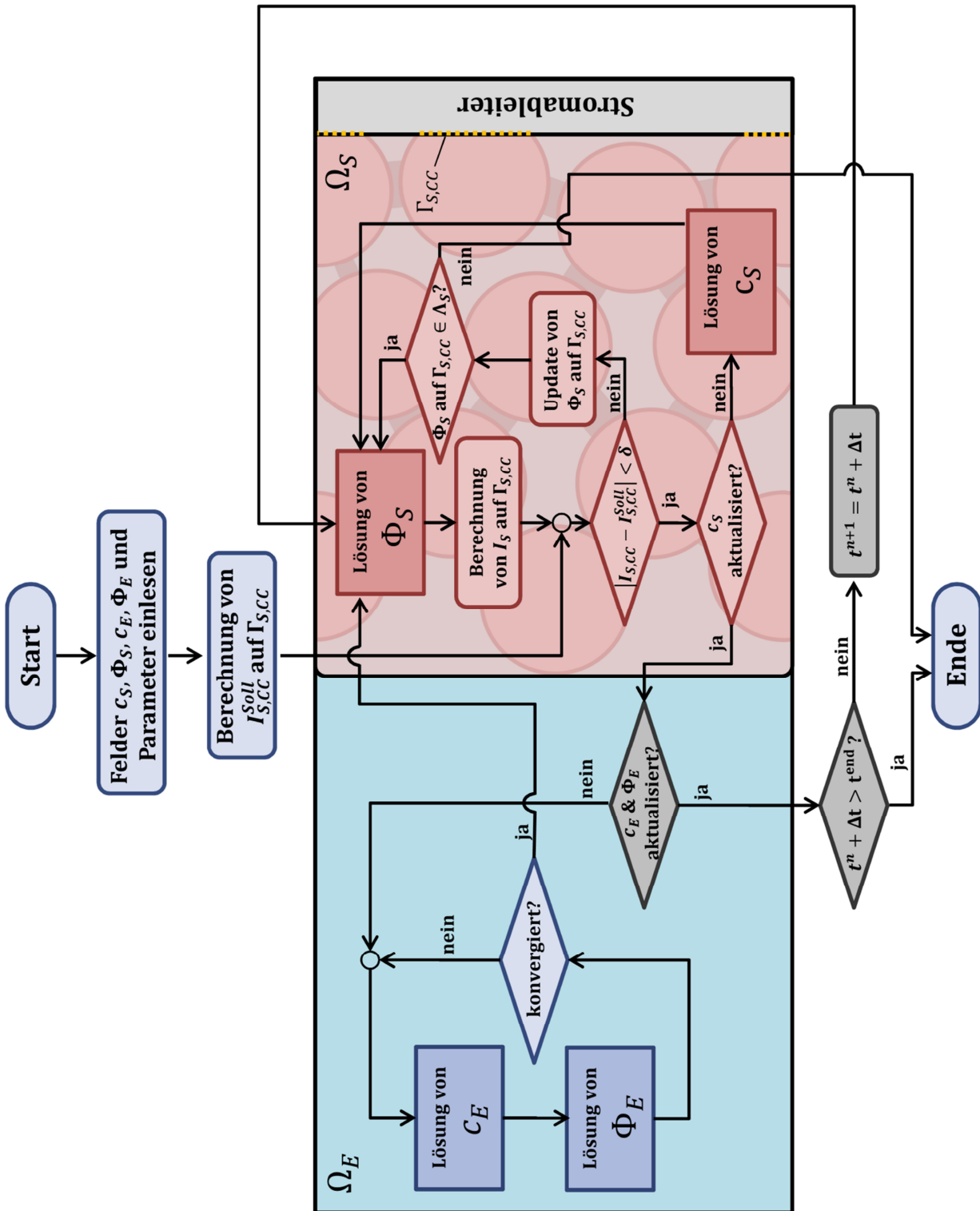


Abbildung 3.4: Schematischer Aufbau des implementierten Lösungsalgorithmus.

In einem Folgeschritt erfolgt die numerische Lösung der Erhaltungsgleichungen für c_E und Φ_E auf dem Teilgebiet des Elektrolyten Ω_E . Die explizite Abhängigkeit des elektrischen

Potentials Φ_E von dem Feld der Lithium-Konzentration c_E gemäß (3.16) und (3.17) erfordert die iterative Berechnung beider Feldgrößen bis zur Konvergenz. Die sich aus dem Berechnungsschritt ergebenden Konzentrations- und Potentialverteilungen auf der elektrolytseitigen Oberfläche der Aktivmaterialpartikel $\Gamma_{E,S}$ beeinflussen nach (3.33) und (3.35) wiederum die lokale Interkalationsstromdichte. Entsprechend ist eine nachfolgende Iteration der elektrodenseitigen Modellgleichungen notwendig. Ist die globale Konvergenz des Systems erreicht, wiederholt sich der beschriebene Berechnungsalgorithmus für den folgenden Zeitschritt. Zuvor erfolgt eine Überprüfung, ob die Inkrementierung der aktuellen Simulationszeit t^n um die Zeitschrittweite Δt zu einer Überschreitung einer vorgegebenen Simulationszeit t^{end} führt. Ist dies der Fall, ist das Ende der Simulation erreicht.

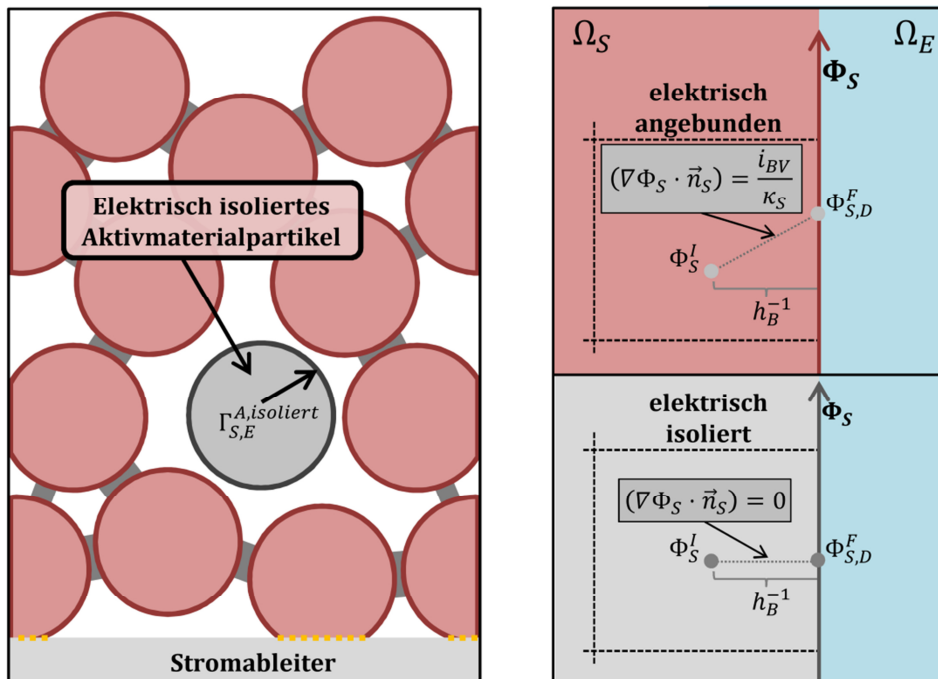


Abbildung 3.5: links: schematische Darstellung eines elektrisch isolierten Aktivmaterialpartikels innerhalb einer periodischen Elektrodenstruktur und Illustration der stabilisierten Randbedingung (rechts).

Der dargestellte Lösungsansatz setzt voraus, dass jedes der Aktivmaterialpartikel innerhalb der partikulären Elektrodenstrukturen elektrisch mit dem Stromableiter verbunden ist. Aufgrund des in x- und y-Richtung fortsetzbaren Aufbaus der betrachteten Strukturen und der dort aufgeprägten periodischen Randbedingungen ist es ausreichend, wenn nur eines der periodischen Partikelfragmente an das elektrische Netzwerk angebunden ist. Wie bei realen Elektroden von Lithium-Ionen Batterien [48], [86], [87]

besteht jedoch auch bei den verwendeten computergenerierten Elektrodenstrukturen die Möglichkeit, dass einzelne Aktivmaterialpartikel elektrisch isoliert sind (vgl. Abbildung 3.5 links). Da am Rand $\Gamma_{S,E}^{A,isoliert}$ eines derartigen, elektrisch isolierten Partikels für das elektrische Potential Φ_S die Neumann-Randbedingung gemäß (3.39) gilt und gleichzeitig mit der Ladungserhaltungsgleichung nach (3.2) eine elliptische partielle Differentialgleichung zu lösen ist, stellt dieser Spezialfall wiederum ein mathematisch nicht wohlgestelltes Problem dar.

Der Ansatz zur numerischen Stabilisierung des Systems ist schematisch in Abbildung 3.5 rechtsseitig dargestellt. Die Grundlage hierfür bildet die in OpenFOAM bereits vorimplementierte Robin-Randbedingung gemäß (3.50), welche die Möglichkeit bietet, einen Dirichlet-Anteil $\Phi_{S,D}^F$ in die Randbedingung einzubinden. Mit dem nach (3.39) auf $\Gamma_{S,E}$ bekannten Gradienten des elektrischen Potentials ($\nabla\Phi_S \cdot \vec{n}_S$) lässt sich das elektrische Potential Φ_S^F eines Randelements berechnen zu

$$\Phi_S^F = \Phi_{S,D}^F = \Phi_S^I + \frac{(\nabla\Phi_S \cdot \vec{n}_S)}{h_B}. \quad (3.70)$$

In (3.70) ist mit Φ_S^I das im Zellmittelpunkt einer Randzelle gespeicherte elektrische Potential und mit $\Phi_{S,D}^F$ der Dirichlet-Anteil aus (3.50) bezeichnet. Weiterhin kennzeichnet h_B den inversen Abstand zwischen dem Zellmittelpunkt und dem Mittelpunkt des betrachteten Randelements. Hierbei sind Orthogonalitätskorrekturen bei unstrukturierten Gittern innerhalb der Simulationsplattform OpenFOAM berücksichtigt. Folglich ergibt sich für die Robin-Randbedingung nach (3.50) mit (3.70) und (3.39)

$$\Phi_S^F = \lambda \Phi_{S,D}^F + (1 - \lambda) \left(\Phi_S^I + \frac{(\nabla\Phi_S \cdot \vec{n}_S)}{h_B} \right). \quad (3.71)$$

Erfolgt die Wahl der Anfangsbedingungen für die elektrischen Potentiale Φ_S^0 und Φ_E^0 in der Form, dass sich gemäß (3.32) das Überpotential η zu Null ergibt, folgt nach (3.33), bzw. (3.38) und mit (3.39) am Rand $\Gamma_{S,E}$ elektrisch isolierter Partikel $(\nabla\Phi_S \cdot \vec{n}_S) = 0 \text{ V m}^{-1}$. Folglich ergibt sich für diesen Teil des Randes $\Gamma_{S,E}$ aus der in (3.70) dargestellten Robin-Randbedingung $\Phi_S^F = \Phi_S^I = \Phi_S^0$. Aufgrund kleiner Werte von Φ_E auf $\Gamma_{E,S}$ folgt gemäß (3.32) $\eta \approx 0 \text{ V}$, was nach (3.33), bzw. (3.38) in $i_{BV} \approx 0 \text{ A m}^{-2}$ resultiert und somit die elektrochemische Passivität eines elektrisch isolierten Aktivmaterialpartikels modelliert.

Numerische Untersuchungen zur Stabilität des Systems zeigen, dass ein Dirichlet-Anteil von $\lambda = 10^{-3}$ hinreichend ist.

3.6 Modellparameter und Anfangsbedingungen

In Tabelle 3.2 sind die Modellparameter des elektrochemischen Modells zusammengefasst. Sofern nicht abweichend formuliert, bildet der dargestellte Parametersatz die Grundlage für alle in den nachfolgenden Kapiteln generierten Simulationsergebnisse. Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der numerischen Untersuchung der positiven Elektrode, welches die Untersuchung unterschiedlicher Aktivmaterialien umfasst. Aus diesem Grund erfolgt die Angabe der innerhalb des Elektrodengebiets Ω_S verwendeten Transporteigenschaften, sowie die materialspezifischen Parameter der Interkalationsreaktion, jeweils zu Beginn eines Ergebniskapitels.

Tabelle 3.2: Modellparameter des elektrochemischen Modells

Parameter	Wert	Referenz
Teilgebiet des Elektrolyten Ω_E		
Diffusionskoeffizient $D_E [m^2 s^{-1}]$	$f(c_E)$	siehe (3.22) [26]
Elektrische Leitfähigkeit $\kappa_E [S m^{-1}]$	$f(c_E)$	siehe (3.21) [26]
Hittorf'sche Überführungszahl $t_+^0 [-]$	0,4	[26]
Porosität des Separators $\epsilon_{sep} [\%]$	32,2	[77]
Tortuosität des Separators $\tau_{sep} [-]$	2,3	[77]
Butler-Volmer Kinetik		
Kathodischer Durchtrittsfaktor $\alpha_k [-]$	0,5	[73]
Anodischer Durchtrittsfaktor $\alpha_a [-]$	0,5	[73]

Das Modell setzt den isothermen Betrieb der simulierten Halbzellen voraus, sodass die Temperatur T innerhalb des gesamten Gebiets Ω als zeitlich und räumlich unveränderlich

zu $T = 298 \text{ K}$ angenommen ist. Entsprechend ist der Einfluss thermischer Effekte auf die Transporteigenschaften innerhalb der simulierten Halbzellen vernachlässigt.

Zu Beginn einer Simulation ist die initiale Lithium-Konzentration innerhalb des Elektrolytgebiets Ω_E räumlich konstant zu $c_E^0 = 1000 \text{ mol m}^{-3}$ gesetzt. Gleichzeitig gilt für die Anfangsbedingung des elektrischen Potentials $\Phi_E^0 = 0 \text{ V}$.

Darüber hinaus ist zu Beginn jeder Simulation das elektrische Potential Φ_S^0 in dem Teilgebiet der Elektrode Ω_S als räumlich konstanten angenommen. Dieses anfängliche elektrische Potential Φ_S^0 gilt auf den Rändern $\Gamma_{S,E}$ und $\Gamma_{S,CC}$ in gleicher Weise, sodass mit Φ_S^0 die anfängliche makroskopische Halbzellspannung festgelegt ist.

Ebenso ist zu Beginn einer Simulation eine räumlich konstante Lithiumkonzentration c_S^0 vorgegeben. Diese Anfangskonzentration variiert im Allgemeinen in Abhängigkeit des gewählten Aktivmaterials und des gewählten initialen elektrischen Potentials Φ_S^0 . Im speziellen Fall der Mischmaterialelektroden gilt $c_S^0 = c_S^0(\vec{x})$, wobei die räumliche Anordnung der unterschiedlichen Materialien mit jeweils unterschiedlichen Anfangskonzentrationen $c_{S_m}^0$ zu berücksichtigen ist. Diese Anfangskonzentrationen $c_{S_m}^0$ sind so gewählt, dass die sich ergebende Gleichgewichtsspannung U_{eq_m} des jeweiligen Materials identisch zu dem vorgegebenen Anfangswert des elektrischen Potentials Φ_S^0 ist. Hierdurch ergibt sich zu Beginn jeder Simulation gemäß (3.32) der Betrag der lokalen Überspannungen η und folglich die Interkalationsstromdichte an der Partikeloberfläche zu Null.

3.7 Berechnung von Batteriekenngrößen

Um den Zustand unterschiedlicher Elektrodenstrukturen im Verlauf z.B. eines Entladungsprozesses untereinander vergleichen zu können, bedient man sich häufig des sogenannten Ladungszustandes SOC (engl. state of charge). Dieser gibt die zu einem bestimmten Zeitpunkt t noch verfügbare, auf die theoretische Maximalkapazität bezogene, relative Kapazität der Batteriezelle an [85]. Übertragen auf das dargestellte elektrochemische Modell lässt sich somit der Ladungszustand einer simulierten Batteriehalbzelle gemäß

$$\text{SOC}(t) = \frac{\int_{\Omega_S^A} (c_S(t) - c_S^{\max}) dV}{\int_{\Omega_S^A} (c_S^0 - c_S^{\max}) dV} \quad (3.72)$$

berechnen. Bei der Betrachtung von Mischmaterialelektroden folgt aus (3.72) entsprechend

$$\text{SOC}(t) = \frac{\sum_{m=1}^M \left(\int_{\Omega_{S_m}^A} (c_{S_m}(t) - c_{S_m}^{\max}) dV \right)}{\sum_{m=1}^M \left(\int_{\Omega_{S_m}^A} (c_{S_m}^0 - c_{S_m}^{\max}) dV \right)}. \quad (3.73)$$

Der nach (3.72) bzw. (3.73) minimal mögliche Wert von $\text{SOC} = 0$ beschreibt demnach den Zustand, wenn die aktive Komponente vollständig lithiiert vorliegt. Aufgrund von bei galvanostatischen Entladevorgängen innerhalb des Aktivmaterials vorliegenden Konzentrationsgradienten ist dieser Zustand nur für Entladeraten gegen Null erreichbar.

Im Umfeld der Batterieforschung wird als Kenngröße zur Beschreibung eines galvanostatischen Entladevorgangs zumeist die sogenannte C-Rate verwendet. Bei einer C-Rate von 1C ist die anliegende, zeitlich konstante Stromstärke so dimensioniert, dass die untersuchte Batteriezelle in einem Zeitintervall von einer Stunde vollständig geladen ist [23]. Bei einer gegebenen C-Rate variiert entsprechend die geforderte Stromstärke am Stromableiter bei der Untersuchung unterschiedlicher Elektroden. Die Berechnung der Sollstromstärke am Stromableiter berechnet sich folglich zu

$$I_{S,CC}^{\text{Soll}} = C \frac{F}{3600 \text{ s}} \sum_{m=1}^M \left(\int_{\Omega_{S_m}^A} (c_{S_m}^{\max} - c_{S_m}^0) dV \right). \quad (3.74)$$

Zur Bestimmung der im galvanostatischen Betrieb nutzbaren Kapazität $K_{\text{Nutz}}^{\text{rel}}$ wird üblicherweise die bis zum Unterschreiten einer zuvor definierten Halbzellspannung abgegebenen Kapazität der Halbzelle verwendet [88], [89]. Entsprechend berechnet sich die nutzbare Kapazität zu

$$K_{\text{Nutz}}^{\text{rel}} = \frac{\sum_{m=1}^M \left(\int_{\Omega_{S_m}^A} (c_{S_m}^{\text{Grenz}}(\vec{x}) - c_{S_m}^0(\vec{x})) dV \right)}{\sum_{m=1}^M \left(\int_{\Omega_{S_m}^A} (c_{S_m}^{\max}(\vec{x}) - c_{S_m}^0(\vec{x})) dV \right)}. \quad (3.75)$$

Hierbei ist mit $c_{S_m}^{\text{Grenz}}(\vec{x})$ die zum Zeitpunkt des Erreichens der vorgegebenen Entladeschlussspannung vorliegende räumliche Lithiumverteilung innerhalb jedes Materials m der Elektrodenstruktur bezeichnet.

4 Validierung des elektrochemischen Modells

Um die Anwendbarkeit und mögliche Grenzen des entwickelten elektrochemischen Modells aufzuzeigen, erfolgt ein Vergleich zwischen numerisch berechneten und empirisch ermittelten Kenngrößen. Die Modellvalidierung erfolgt dabei anhand eines Vergleichs mit experimentell bestimmten Entladekennlinien einer Halbzelle. Die simulierte Elektrodengeometrie ist der realen Elektrodenstruktur mittels einer computergenerierten und periodischen Einheitszelle nachempfundenen.

Sämtliche der nachfolgend zur Modellvalidierung herangezogenen experimentellen Untersuchungen wurden am Institut für Angewandte Materialien – Werkstoffe der Elektrotechnik (IAM-WET) am Karlsruher Institut für Technologie, welches unter der Leitung von Frau Prof. Dr.-Ing. Ellen Ivers-Tiffée steht, durchgeführt und sind nicht Teil dieser Arbeit. Hierzu zählen insbesondere

- der Messaufbau zur experimentellen Aufnahme der Halbzellspannungsverläufe im galvanostatischen Betrieb,
- die gemessenen Potentialverlaufskurven,
- die Bestimmung der makroskopischen Abmessungen der Halbzelle,
- die Vermessung der Strukturkenngößen des verwendeten Separators, sowie
- die rekonstruierte und segmentierte Elektrodenstruktur und die daraus abgeleiteten Strukturkenngößen.

Die Darstellung der experimentellen Ergebnisse erfolgt mit freundlicher Genehmigung der Urheberin der Daten, Frau Dr.-Ing. Janina Costard.

4.1 Experimenteller und Numerischer Aufbau

Nachfolgend ist der für die experimentelle Analyse verwendete Messaufbau dem im Rahmen der numerischen Simulation angewendeten Setup vergleichend gegenübergestellt. Um die Vergleichbarkeit zwischen den experimentellen Untersuchungen und den numerischen Simulationsergebnissen zu gewährleisten, sind in beiden Fällen jeweils elektrochemische Halbzellen betrachtet. In den experimentellen Analysen bildet dabei, in Übereinstimmung mit dem numerischen Modell (vgl. Kapitel 3), eine aus metallischem Lithium bestehende Anode die Gegenelektrode.

4.1.1 Experimenteller Messaufbau

Der am IAM-WET entwickelte Messaufbau, welcher zur Aufnahme der Entladekennlinien verwendet wird, ist linksseitig in Abbildung 4.1 dargestellt. Bei diesem handelt es sich um ein modulares System, welches einen schnellen und einfachen Wechsel der Elektrodenpaare erlaubt. Zudem lassen sich sowohl impedanzspektroskopische Messungen, als auch Untersuchungen außerhalb des Gleichgewichtszustandes, wie etwa galvanostatische Entladevorgänge, durchführen [90].

Die Messapparatur bildet eine elektrochemische Halbzelle, wobei die positive Elektrode aus einer kommerziell am Markt verfügbaren Lithium-Ionen Batterie entstammt. Abweichend zu üblichen Aufbauten, ist in der verwendeten Messanordnung zwischen der Kathode und Lithium-Metall Anode eine Referenzelektrode angeordnet. Diese ist durch zwei Separatoren zu den beiden äußeren Elektroden elektrisch isoliert, jedoch durch das umgebende Elektrolyt ionisch leitend verbunden.

Bei der Referenzelektrode handelt es sich um ein mit Lithium-Titan-Spinell ($Li_4Ti_5O_{12}$) beschichtetes Aluminiumgitter. Letztere wird zur Detektion und Korrektur von an der Gegenelektrode auftretenden Überspannungen benötigt. Wie Costard et al. [90] zeigen, beeinflussen diese Überspannungen insbesondere bei erhöhten Entladeraten das Messergebnis [87]–[90]. Die Messung der Halbzellspannung erfolgt zwischen der Kathode und der Referenzelektrode.

Die Schichtdicke der betrachteten positiven Elektrode beträgt $H = 85 \mu m$, wobei das darin enthaltene Aktivmaterial herstellerseitig als $LiNi_{0,6}Mn_{0,2}Co_{0,2}O_4$ angegeben ist. Weiterhin weist der zwischen der Referenzelektrode und der Kathode eingesetzte Separator eine Dicke von $H_{sep} = 25 \mu m$, eine Porosität von $\epsilon = 85\%$ und eine Tortuosität von $\tau = 1,5$ auf. Zur mikroskaligen Auflösung der Kathodenstruktur wurde eine Rekonstruktion der Elektrode mithilfe der am IAM-WET für positive Elektroden von Lithium-Ionen Batterien

weiterentwickelten FIB-REM Tomographie [91] angefertigt (s. Abbildung 4.1 rechts). Die Besonderheit in der Herstellung dieser Rekonstruktion besteht in der Einbettung der Elektrode in ein spezielles Silikonharz, welches in den REM-Aufnahmen einen größeren Kontrast zwischen dem Porenraum und dem Leitruß bzw. Binder innerhalb der Elektrodenstruktur entstehen lässt. Die auf diese Weise erhaltenen rasterelektronenmikroskopischen Graustufenbilder lassen sich im Nachgang in die Anteile Aktivmaterial, Leitruß bzw. Binder und Porenraum segmentieren [91]–[93].

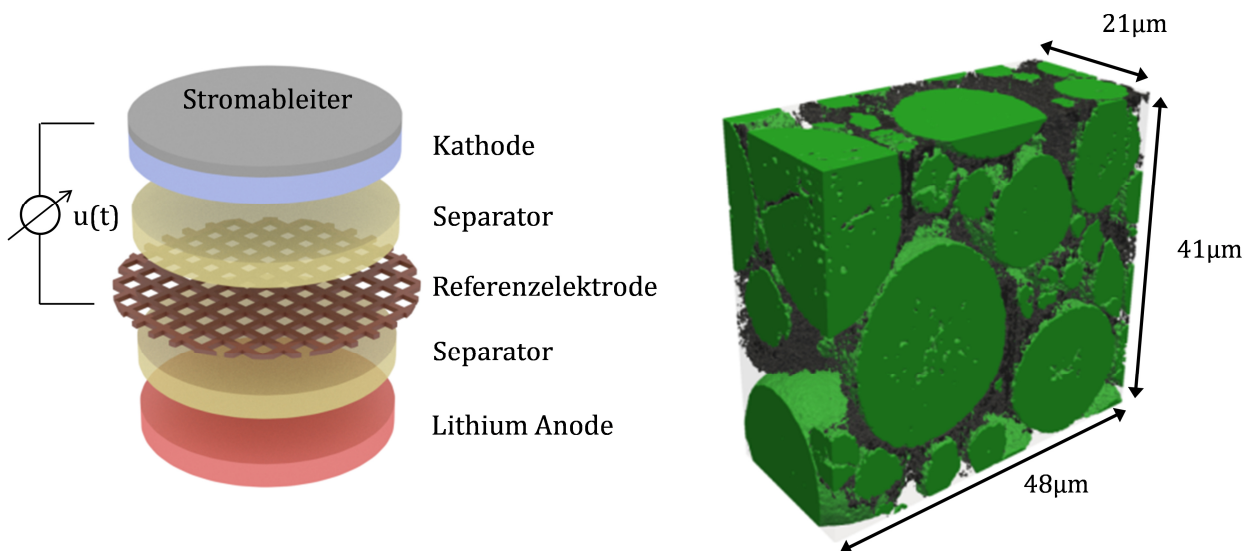


Abbildung 4.1: Links: Schematische Darstellung des Messaufbaus zur experimentellen Bestimmung der Entladekennlinien (aus [90]). Rechts: FIB-REM-tomographische Rekonstruktion [91] und in die Phasen Aktivmaterial (grün), Leitruß bzw. Binder (grau) und Elektrolyt (transparent) segmentierte reale Mikrostruktur der vermessenen Elektrode¹.

4.1.2 Numerische Abbildung des Messaufbaus

Aufgrund der Unabhängigkeit des elektrochemischen Modells von der zugrundeliegenden Elektrodenstruktur, besteht die Möglichkeit, letzteres auf die in Abbildung 4.1 rechts dargestellte Struktur anzuwenden. Die rekonstruierte Elektrodenstruktur stellt jedoch lediglich einen kleinen Ausschnitt der tatsächlichen Elektrode dar. Zudem ist durch die reale Struktur der positiven Elektrode eine periodische Fortsetzbarkeit dieser nicht gegeben. Folglich wären die auf Basis der in Abbildung 4.1 rechts dargestellten Elektrodenstruktur numerisch berechneten makroskopischen Zelleigenschaften mit

¹ Mit freundlicher Genehmigung von Frau Dr.-Ing. Janina Costard.

Modellfehlern behaftet. Ferner beinhaltet die rekonstruierte Elektrodenstruktur aufgrund der hohen Auflösung eine große Zahl an Details, wie etwa Oberflächenrauigkeiten, die Agglomeratstruktur der Leitruß- und Binderkomponente oder die innere Porosität der Aktivmaterialpartikel. Bei der räumlichen Diskretisierung dieser Geometrie entstünde demnach eine große Anzahl an finiten Volumenelementen, welche mit der derzeitig zur Verfügung stehenden Rechenkapazität nicht zu bewältigen wäre.

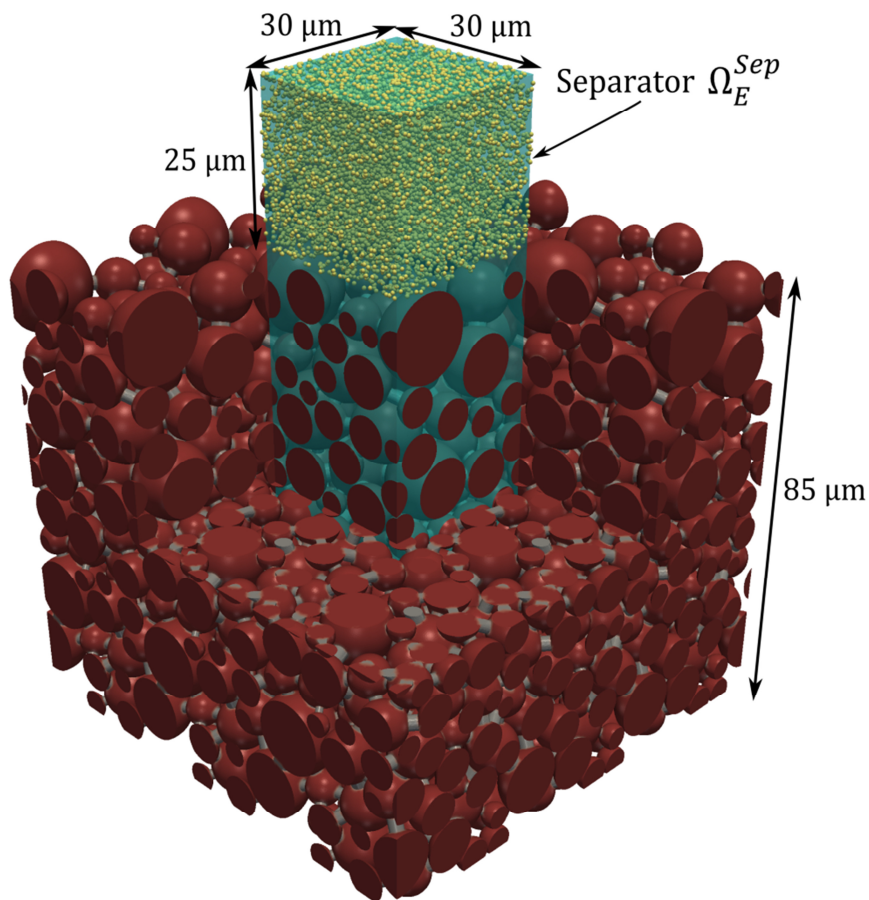


Abbildung 4.2: In Anlehnung an die Vorgaben der realen, rekonstruierten Elektrodenstruktur modellhaft approximierte partikuläre Struktur in der periodisch fortgesetzten Darstellung. Der farblich abgehobene Bereich oberhalb der Elektrodenstruktur markiert das Teilgebiet des Separators Ω_E^{Sep} .

Aus diesen Gründen wird die in Abbildung 4.1 rechts dargestellte rekonstruierte Elektrode mithilfe einer idealisierten, periodischen Elektrodenstruktur, bestehend aus glatten und sphärischen Aktivmaterialpartikeln modelliert. Auf Basis der Abmessungen des rekonstruierten Elektrodenausschnitts und den Erfahrungswerten aus der experimentellen Partikelgrößenanalyse ähnlicher Aktivmaterialien ist die

zugrundeliegende Partikelgrößenverteilung zu einer monomodalen Verteilung mit einem Partikeldurchmesser $d_p = (10 \pm 5) \mu\text{m}$ abgeschätzt. Dies ist in guter Übereinstimmung mit experimentellen Analysen der Partikelgrößenverteilung eines äquivalenten Aktivmaterials von Bauer et al. [48] und Bockholt et al. [94].

Zur Kompensation des Einflusses von an der negativen Elektrode auftretenden Überspannungen auf das Messergebnis der Halbzellspannung erfolgt, wie in Kapitel 4.1.1 dargestellt, die Messung desselben zwischen der Referenzelektrode und dem Stromableiter der Kathode. Da in dem entwickelten elektrochemischen Modell die Entstehung von Überspannungen an der negativen Elektrode jedoch nicht berücksichtigt ist, beschränkt sich die modellhafte Abbildung der Messapparatur auf den Bereich zwischen der Referenzelektrode und der positiven Elektrode.

Die sich unter diesen Annahmen und den geometrischen Vorgaben der Experimental-Halbzelle ergebende partikuläre und periodische Elektrodenstruktur ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Die lateralen Abmessungen der periodisch fortsetzbaren Einheitszelle betragen $\Delta x = \Delta y = 30 \mu\text{m}$. Weiterhin ist die Schichtdicke der Elektrodenstruktur mit $H = 85 \mu\text{m}$ identisch zu der experimentell vermessenen positiven Elektrode gewählt. Der Teilbereich des Separators Ω_E^{Sep} ist oberhalb der Elektrodenstruktur, in Anlehnung an den Versuchsaufbau, mit einer Dicke von $25 \mu\text{m}$ abgebildet. Die räumliche Diskretisierung der Geometrie umfasst etwa 9,6 Millionen finite Volumenelemente.

4.1.3 Gegenüberstellung der Elektrodenstrukturen

In Tabelle 4.1 sind die Strukturparameter der rekonstruierten (vgl. Abbildung 4.1 rechts) und der computergenerierten Elektrodenstruktur (vgl. Abbildung 4.2) zusammengefasst. Es zeigt sich, dass bis auf die Tortuosität τ eine gute Übereinstimmung zwischen der modellierten und der rekonstruierten Elektrodenstruktur besteht. Insbesondere die Elektrodendicke, sowie die Volumenanteile an Aktiv- und Inertmaterial stimmen hierbei mit den Werten der Experimentalhalbzelle gut überein.

Die Berechnung der Tortuosität erfolgt analog für beide Strukturen in gleicher Weise auf Basis der Berechnung eines effektiven Diffusionskoeffizienten (vgl. Kapitel 2.4.2). Der um 39% höhere Wert der Tortuosität der rekonstruierten Elektrode lässt sich auf den hohen Detailgrad der realen Elektrodenstruktur zurückführen. Denn durch die hoch aufgelöste Darstellung der Leitruß- bzw. Binderstruktur entsteht innerhalb des Porenraums des Elektrolyten ein insgesamt größerer diffusiver Widerstand. Dies hat gemäß des Zusammenhangs in (2.12) bei einer ähnlichen Porosität eine erhöhte Tortuosität zur

Folge. Analog ist bei der idealisierten, computergenerierten Elektrodenstruktur ein geringerer Transportwiderstand innerhalb des Elektrolytgebiets zu erwarten.

Weiterhin zeigt die rekonstruierte Elektrodenstruktur eine im Vergleich zu der modellierten Struktur um 12,3% erhöhte volumenspezifische aktive Partikeloberfläche. Diese Abweichung ist auf die Annahme ideal glatter und sphärischer Aktivmaterialpartikel der computergenerierten Elektrodenstruktur zurückzuführen.

Tabelle 4.1: Strukturparameter der rekonstruierten und idealisierten Elektrodenstruktur

Parameter	Reale, rekonstruierte Elektrodenstruktur ²	Idealisierte, periodische Elektrodenstruktur
Schichtdicke H [μm]	85	85
Porosität ϵ [%]	37,2	39,3
Tortuosität τ [–]	2,7	1,6
Volumenspezifische aktive Oberfläche S_V [μm^{-1}]	0,57	0,5
Volumenanteil Aktivmaterial ξ_A [%]	60	58
Volumenanteil Leitruß / Passivmaterial ξ_P [%]	3	3

4.2 Parametrierung des Systems

Die numerische Abbildung der experimentellen Konfiguration erfordert die Parametrierung des elektrochemischen Modells, insbesondere hinsichtlich des verwendeten Aktivmaterials. Elektrolytseitig kommt der in Kapitel 3.3 dargestellte Parametersatz unverändert zum Einsatz. Mithilfe impedanzspektroskopischer Messungen an der betrachteten Elektrode ließ sich der Diffusionskoeffizient des eingesetzten Aktivmaterials am IAM-WET zu $D_S = 1,2 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ bestimmen [67], [68]. Die Erweiterung dieser Messwerte um Strukturkenngößen der rekonstruierten

² Die auf Basis der rekonstruierten, realen Elektrodenstruktur abgeleiteten Strukturkenngößen wurden am IAM-WET mithilfe von Mikrostrukturanalyse-Algorithmen ermittelt. Die Darstellung der Ergebnisse erfolgt mit freundlicher Genehmigung von Frau Dr.-Ing. Janina Costard.

Elektrodenstruktur führt auf die material- und oberflächenabhängige Geschwindigkeitskonstante der Butler-Volmer-Kinetik von $k_{BV} = 6,9 \cdot 10^{-9} \text{ m}^{2,5} \text{ mol}^{-0,5} \text{ s}^{-1}$. Die von Costard neu entwickelte Methodik [95] birgt den Vorteil, dass die abgeleiteten Materialparameter direkt mit dem elektrochemisch vermessenen System in Zusammenhang stehen. Entsprechend ist, gegenüber eines aus der Literatur entnommenen Parametersatzes, eine verbesserte Vergleichbarkeit zwischen den experimentellen und den numerischen Ergebnissen zu erwarten. Insbesondere für die Geschwindigkeitskonstante der Butler-Volmer-Kinetik k_{BV} basieren die in der Literatur zu findenden Größen, aufgrund der unzureichenden Datenlage, oft auf Schätzwerten [58].

Die effektive elektrische Leitfähigkeit der positiven Elektrode wurde am IAM-WET experimentell zu $\kappa_S^{eff} = 58,2 \text{ S m}^{-1}$ bestimmt, sodass Transportlimitierungen durch eine nicht ausreichende elektrische Anbindung des Aktivmaterials auszuschließen sind. Aus diesem Grund ist die elektrische Leitfähigkeit der idealisierten Elektrodenstruktur als räumlich konstant und ausreichend hoch angenommen. Der Wert der elektrischen Leitfähigkeit orientiert sich an den in Kapitel 5.3 dargestellten Ergebnissen und beträgt $\kappa_S = 20 \text{ S m}^{-1}$.

Wie in Kapitel 3.4.1 dargestellt, beinhaltet die implementierte elektrochemische Kinetik zur Beschreibung des Elektronentransferprozesses das Gleichgewichtspotential U_{eq} . Diese Größe ist abhängig von dem eingesetzten Aktivmaterial und dessen Lithiumkonzentration [79]. Daher ist es notwendig, die Konzentrationsabhängigkeit des Gleichgewichtspotentials U_{eq} anhand des experimentell verwendeten Aktivmaterials zu parametrieren. Die Basis hierzu bildet eine am IAM-WET experimentell bestimmte Potentialverlaufskurve bei galvanostatischem Betrieb der untersuchten Halbzelle mit einer konstanten Entladerate von C/40 (vgl. Abbildung 4.3). Bei niedrigen Entladeraten spielt die Kinetik des Stofftransports innerhalb der Aktivmaterialpartikel eine zunehmend untergeordnete Rolle. Entsprechend kommt es zu einem Konzentrationsausgleich innerhalb der Partikel, welches für Entladeraten gegen Null in einem elektrochemischen Gleichgewichtszustand der aktiven Komponente resultiert.

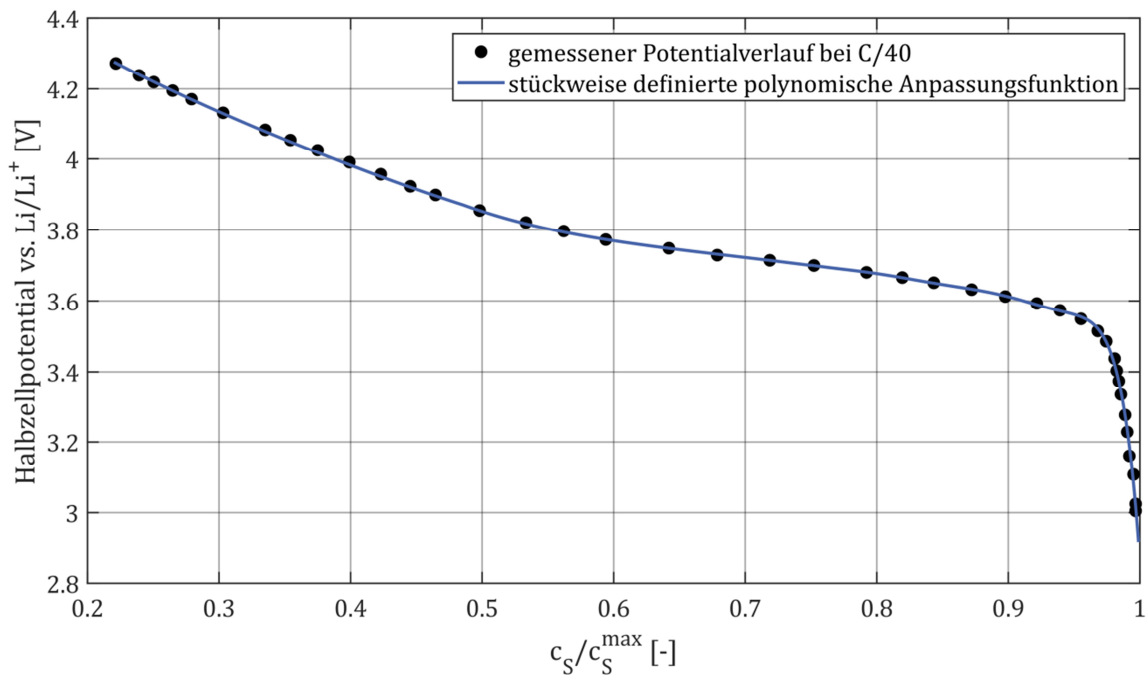


Abbildung 4.3: Überführung einer experimentell bestimmten Potentialverlaufskurve³ bei einer Entladerate von C/40 in eine stetige, stückweise definierte Polynomfunktion zur Abbildung der materialspezifischen Abhängigkeit der Gleichgewichtsspannung U_{eq} von der Lithiumkonzentration.

Für die numerische Simulation gilt es, die diskreten Werte des gemessenen Gleichgewichtsspannungsverlaufs in eine stetige Funktion zu überführen, was mithilfe einer stückweise definierten Polynomfunktion realisiert ist. Zur Steigerung der Recheneffizienz erfolgt die Implementierung dieser nach dem Horner-Schema [96].

4.3 Vergleich von numerischen und experimentellen Ergebnissen

Der nachfolgend dargestellte Vergleich zwischen den numerischen und den vom IAM-WET zur Verfügung gestellten experimentellen Ergebnissen erfolgt anhand des auf der Makroskala messtechnisch zugänglichen Verlaufs der Halbzellspannung.

In Abbildung 4.4 sind die experimentell bestimmten Verläufe des Halbzellpotentials den simulierten Verläufen für unterschiedliche galvanostatische Entladeraten gegenübergestellt. Insgesamt zeigt sich eine gute qualitative und quantitative Übereinstimmung der Kurvenverläufe. Sowohl für die gemessenen, als auch für die simulierten Halbzellpotentiale ist ein insgesamt geringer werdendes Niveau für steigende

³ Mit freundlicher Genehmigung von Frau Dr.-Ing. Janina Costard.

Entladeraten erkennbar. Darüber hinaus prädiziert das numerische Modell, in Übereinstimmung mit den empirisch ermittelten Werten, eine geringere nutzbare Kapazität bei steigenden Entladeraten.

Die in Abbildung 4.4 ersichtliche Übereinstimmung zwischen Versuch und Simulationsergebnis ist nicht direkt zu erwarten, da die numerischen Ergebnisse auf der Betrachtung eines kleinen Ausschnitts einer idealisierten Elektrodenstruktur auf der partikulären Ebene basieren. Aufgrund der Verwendung einer in x- und y-Richtung periodisch fortsetzbaren Einheitszelle und der Verwendung entsprechender Randbedingungen an diesen Rändern, ist das numerische Ergebnis jedoch repräsentativ für eine flächig unendlich ausgedehnte Halbzelle. Auf diese Weise wird das makroskopisch gemessene Halbzellpotential mit der auf der partikulären Ebene numerisch berechneten Größe vergleichbar.

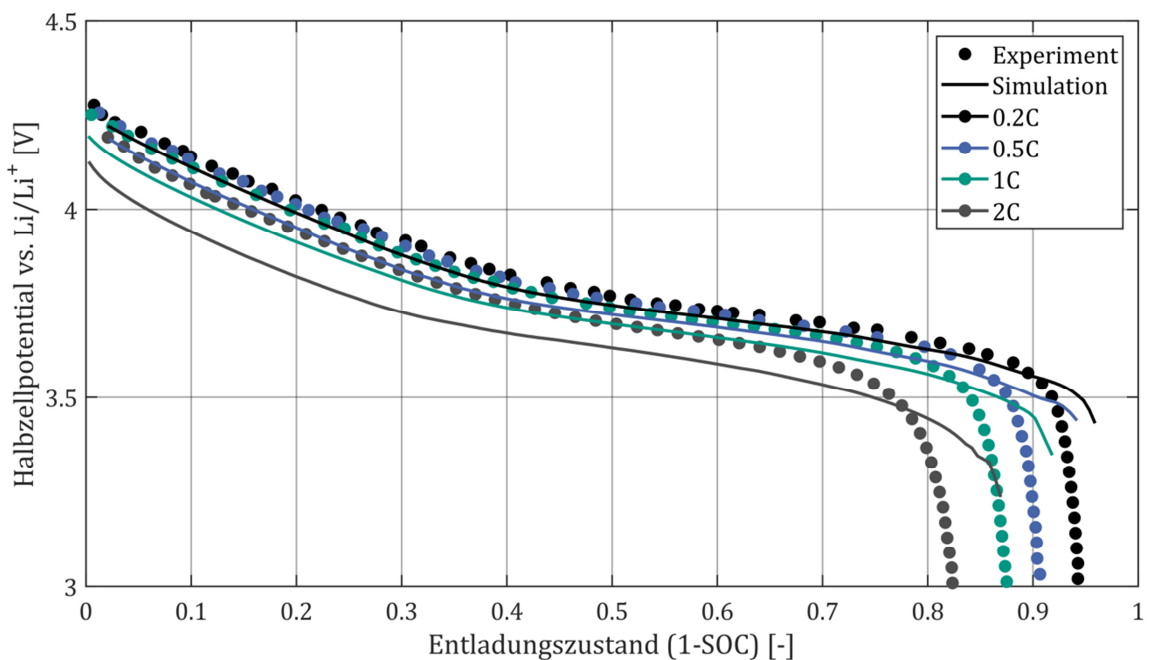


Abbildung 4.4: Vergleich experimentell bestimmter⁴ und simulierter Verläufe des makroskopisch messbaren Halbzellpotentials für unterschiedliche galvanostatische Entladeraten.

Quantitative Abweichungen, welche im direkten Vergleich der simulierten und gemessenen Halbzellpotentiale zu erkennen sind, lassen sich im Verlauf eines Entladevorgangs in zwei Bereiche unterteilen. Einerseits der Bereich $> 3,5$ V, dessen

⁴ Mit freundlicher Genehmigung von Frau Dr.-Ing. Janina Costard.

Halbzellpotential durch eine geringe Steigung gekennzeichnet ist. Andererseits der Bereich eines starken Abfalls der gemessenen Halbzellspannung für Halbzellspannungen $< 3,5$ V.

Wie Abbildung 4.4 zu entnehmen ist, prädiziert das numerische Modell für den erstgenannten Bereich tendenziell geringere Halbzellpotentiale. Dies wird insbesondere für erhöhte Entladeraten $> 1C$ erkennbar. Dabei beträgt der Maximalwert der relativen Abweichung zwischen dem gemessenen und simulierten Verlauf des Halbzellpotentials bei einer Entladerate von $2C$ innerhalb dieses Bereichs $3,2\%$. Die quantitativen Unterschiede sind mit der geringeren aktiven Partikeloberfläche der computergenerierten, im Vergleich zu der rekonstruierten Elektrodenstruktur, zu begründen. Denn bei einer äquivalenten Entladerate bedeutet dies für die idealisierte Elektrodenstruktur eine erhöhte Interkalationsstromdichte an der aktiven Partikeloberfläche, was gemäß (3.33) zu einem betragsmäßig größeren lokalen Überpotential führt. Letzteres resultiert wiederum in einem niedrigeren makroskopischen Halbzellpotential. Darüber hinaus wurde die Geschwindigkeitskonstante der Butler-Volmer Kinetik k_{BV} anhand messbarer Größen für die in Abbildung 4.1 rechts dargestellte, rekonstruierte Elektrode bestimmt. Aufgrund struktureller Abweichungen, wie etwa in Bezug auf die Partikelrauigkeit, ist dabei nicht auszuschließen, dass der Wert dieser Größe für die idealisierte Elektrodenstruktur größer zu wählen ist. Letzteres würde bei einer identischen lokalen Interkalationsstromdichte gemäß (3.33) ein geringeres Überpotential nach sich ziehen.

In dem Bereich der Halbzellpotentiale $< 3,5$ V kommt es, unabhängig von der gewählten Entladerate, insgesamt zu einer Überschätzung der nutzbaren Kapazität der Halbzellen durch die Simulation. Dies äußert sich bei den Experimentalhalbzellen an dem stärkeren Abfall des Halbzellpotentials gegen Ende des Entladevorgangs. Die dargestellte Charakteristik ist vermutlich auf den als konzentrationsunabhängig angenommenen Diffusionskoeffizienten des Aktivmaterials D_s zurückzuführen. Denn, wie experimentelle Untersuchungen von Noh et al. [97] zeigen, nimmt dieser bei dem verwendeten Aktivmaterial auf Basis von $LiNi_{0,6}Mn_{0,2}Co_{0,2}O_4$ gegen Ende der Lithiierung stark ab. Bei gleicher Interkalationsstromdichte am Rand der aktiven Partikel würde das mit einem stärkeren lokalen Konzentrationsanstieg einhergehen. Aufgrund der Konzentrationsabhängigkeit des Gleichgewichtspotentials U_{eq} führt dies wiederum zu einer betragsmäßig geringeren lokalen Überspannung. Um jedoch die vorgegebene Entladerate aufrecht zu erhalten, müsste die Halbzellspannung entsprechend stärker abfallen. Letzteres stimmt mit Ergebnissen numerischer Untersuchungen von Less et al.

[26] überein, welche ebenfalls einen starken Einfluss des Diffusionskoeffizienten D_S auf das berechnete Zellpotential nachweisen.

Das Anwendungsfeld des entwickelten elektrochemischen Modells zur Berechnung von Lithium-Ionen Batteriehalbzellen liegt im Folgenden weniger in der Prädiktion des absoluten makroskopischen Zellverhaltens neuartiger Lithium-Ionen Batterien. Vielmehr dient es zur Deduktion von Wirkzusammenhängen und Trends, welche die Ableitung von Handlungsempfehlungen hinsichtlich der Herstellung optimierter Lithium-Ionen Batterien erlauben. Aus diesem Grund ist das entwickelte und anhand eines Vergleichs mit experimentellen Ergebnissen validierte Modell als aussagekräftig, in Bezug auf die in den nachfolgenden Teilen dieser Arbeit dargestellten Ergebnisse, anzusehen.

5 Numerische Optimierung der Leitfähigkeitsverteilung

Die Erhöhung der volumetrischen Energiedichte ist eines der Kernpunkte in der Weiterentwicklung von Lithium-Ionen Batterien. Neben der Entwicklung neuartiger, hochkapazitiver Interkalationsmaterialien ist dies durch die Erhöhung des Anteils an Aktivmaterial im Rahmen eines bestehenden Materialsystems realisierbar. Das Ziel besteht darin, den Anteil an elektrochemisch inertem Material, wie etwa Leitruf, zu reduzieren und gleichzeitig die Leistungseigenschaften der Zellen nicht negativ zu beeinflussen. Zur Erreichung dieser Zielstellung wird im nachfolgenden Kapitel ein Ansatz zur numerischen Optimierung der lokalen Verteilung der elektrischen Leitfähigkeit innerhalb einer gegebenen Elektrodenmikrostruktur dargestellt. Die vorgeschlagene Vorgehensweise ist zweistufig aufgebaut. In einem ersten Schritt erfolgt die Analyse der makroskopischen Leistungsfähigkeit der simulierten Halbzelle in Abhängigkeit der zunächst räumlich konstanten elektrischen Leitfähigkeit. Im Anschluss erfolgt auf Basis dieser Ergebnisse die numerische Optimierung der räumlichen Leitfähigkeitsverteilung für die betrachtete Elektrodenstruktur.

5.1 Ausgangssituation

Wie in Kapitel 2.1 dargestellt, werden im Verlauf eines Entladevorgangs Lithium-Ionen an der Oberfläche der Aktivmaterialkomponente der positiven Elektrode reduziert und reversibel in das Kristallgitter eingelagert. Entsprechend beeinflusst die Verfügbarkeit elektrischer Ladungsträger an der Partikeloberfläche maßgeblich die Geschwindigkeit dieser Elektronentransferreaktion und damit, aus der makroskopischen Perspektive, die Leistungsfähigkeit der Batteriezelle insbesondere bei erhöhten Entladeraten. Das in positiven Elektroden von Lithium-Ionen Batterien eingesetzte Aktivmaterial weist jedoch häufig eine überaus niedrige intrinsische elektrische Leitfähigkeit auf. Diese reicht von $10^{-11} \text{ S m}^{-1}$ für Lithium-Eisen-Phosphat (LiFePO_4) bis zu 10^{-3} S m^{-1} für Lithium-Cobalt-Oxid (LiCoO_2) [48], [65], [98], [99].

Zur Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit des eingesetzten Aktivmaterials kommen sowohl Methoden zur Oberflächenbeschichtung [100], als auch Techniken zur Dotierung

der aktiven Komponente zum Einsatz [101]. Im technischen Produktionsumfeld wird jedoch in den meisten Fällen ein Additiv, wie etwa Graphit oder Leitruß, zur Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit den für die Beschichtung des Stromableiters hergestellten Elektrodenpasten beigemischt [102]–[104]. Dies dient im Wesentlichen der Ausbildung eines elektrischen Netzwerks innerhalb der Elektrodenstrukturen [47], [48], [94], [98]. In einer Vielzahl experimenteller Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass mit Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit der Elektroden die Leistungsfähigkeit einer Batteriezelle steigt [47], [105], [106]. Durch eine verbesserte elektrische Anbindung von gering leitfähigem Aktivmaterial, wie etwa $LiFePO_4$, erhöht sich beispielsweise die Kapazität und Zyklierbarkeit der Zellen [107]. Dafür ist vor allem bei kleineren Partikeldurchmessern eine größere Menge an inertem Leitadditiv notwendig [108].

Die zur Steigerung der Leitfähigkeit in die partikuläre Struktur der positiven Elektrode eingebrachte Substanz ist elektrochemisch inert und mindert somit die Energiedichte einer Zelle. Da das eingebrachte Leitadditiv zumeist eine geringere spezifische Dichte als das verwendete Aktivmaterial aufweist, wirkt sich dies entsprechend negativ auf die volumetrische Energiedichte der gefertigten Zellen aus [107].

Experimentelle Untersuchungen zur Abschätzung des optimalen Leitrußanteils geben bisher lediglich einen groben Anhaltspunkt für die Wahl geeigneter Prozessparameter bzw. Rezepturen für Elektrodenpasten. Für die Weiterentwicklung von Dispergier- und Beschichtungsprozessen ist die Beeinflussung des eingebrachten Leitadditivs auf die auf der partikulären Ebene der Elektrodenstruktur stattfindenden Transportprozesse von entscheidender Bedeutung. Diese sind jedoch nur mit erheblichem Aufwand messtechnisch zugänglich. Darüber hinaus sind experimentelle Untersuchungen in diesem Bereich kostspielig in Bezug auf die notwendigen Materialien, die benötigten Maschinen, Apparate und Analysensysteme, sowie die zur Durchführung der Experimente aufzuwendende Zeit.

Numerische Simulationen stellen demgegenüber eine günstigere Alternative dar und können in Symbiose mit experimentellen Untersuchungen zu einer Steigerung der Effizienz des Forschungsprozesses beitragen.

5.2 Mikrostruktur und Modellparameter

Die Optimierung der räumlichen Leitfähigkeitsverteilung erfolgt für eine computergenerierte, partikuläre und in der Elektrodenebene periodisch fortsetzbare Elektrodenstruktur. Diese besteht aus zufällig angeordneten glatten, sphärischen Aktivmaterialpartikeln. Diese unterliegen einer für $LiMn_2O_4$ als aktive Komponente

experimentell bestimmten monomodalen Partikelgrößenverteilung mit einem mittleren Partikeldurchmesser von $d_p = (9,32 \pm 3,13) \mu m$. Die in Abbildung 5.1 dargestellte periodische Einheitszelle weist eine Ausdehnung von $30 \mu m$ in x- und y-Richtung auf und die Dicke des Separators ist zu $25 \mu m$ angenommen. Weiterhin beträgt die Schichtdicke der Elektrode $H = 57 \mu m$. Die räumliche Diskretisierung des Rechengebietes erfolgte mithilfe von etwa 10 Millionen tetraedrischen finiten Volumenelementen.

Im Rahmen der nachfolgenden Untersuchungen steht die numerische Optimierung der positiven Elektrode im Fokus, sodass Wechselwirkungen durch elektrolytseitige Transportlimitierungen zu minimieren sind. Darüber hinaus konnte Bauer et al. [48] experimentell zeigen, dass der Einfluss der lokalen Leitfähigkeitsverteilung auf die Leistungsfähigkeit einer untersuchten Halbzelle im unkalandrierten Zustand stärker ausgeprägt ist. Aus diesen Gründen wird von einer vertikalen Kompression der Struktur abgesehen. Die Porosität der Elektrodenstruktur ergibt sich zu $\epsilon = 44,4\%$, was in guter Übereinstimmung mit experimentellen Untersuchungen unkalandrierter Elektroden ist [45], [48], [109]. Ferner nimmt die Tortuosität τ der Struktur einen Wert von $\tau = 1,63$ an. Der Volumenanteil des innerhalb der Elektrodenstruktur im Bereich der zylindrischen Kontaktbereiche zwischen den Aktivmaterialpartikeln gebundenen Inertmaterials beträgt $5,1\%$. Darüber hinaus berechnet sich die volumenspezifische aktive Oberfläche des eingesetzten Aktivmaterials zu $S_V = 0,55 \mu m^{-1}$.

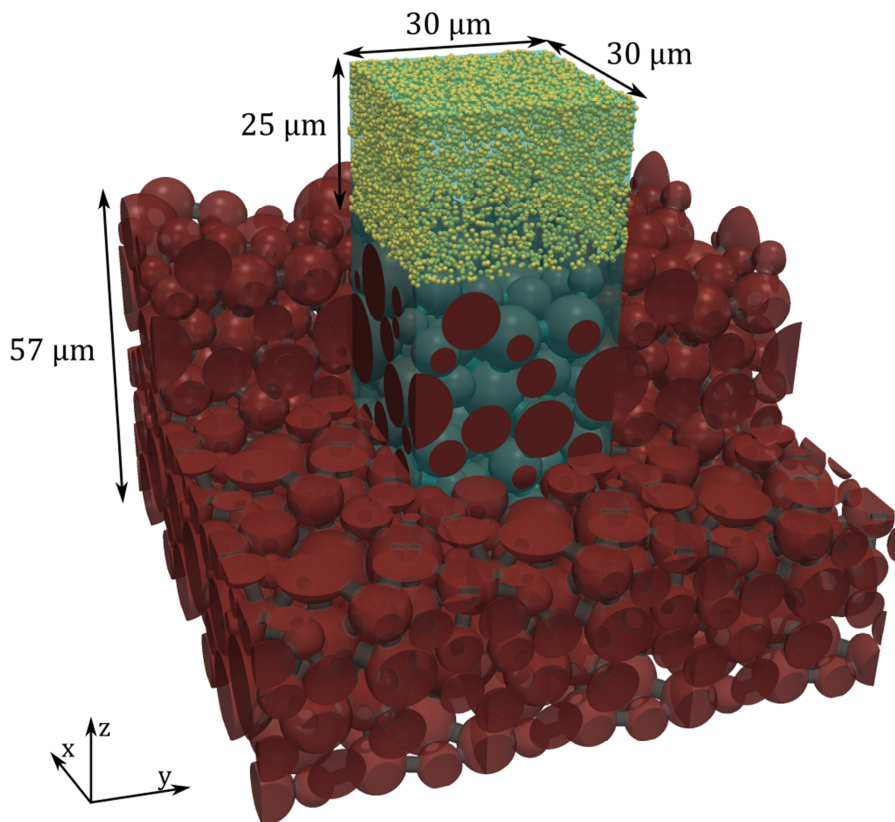


Abbildung 5.1: Zur Untersuchung der optimalen Leitfähigkeitsverteilung herangezogene und in x- und y-Richtung periodisch fortgesetzt dargestellte elektrochemische Halbzelle (aus [52]).

Für alle im Rahmen der Optimierung der lokalen elektrischen Leitfähigkeit durchgeführten Simulationen dient die in Abbildung 5.1 dargestellte Elektrodenstruktur. Das Aktivmaterial besteht aus LMO und ist über die in Tabelle 5.1 zusammengefassten Modellparameter charakterisiert.

Tabelle 5.1: Parameter zur Modellierung des Elektrodengebiets Ω_S für LMO

Parameter	Wert	Referenz
Diffusionskoeffizient D_S^A [$m^2 s^{-1}$]	$7,08 \cdot 10^{-15}$	[66]
Geschwindigkeitskonstante der Interkalationsreaktion k_{BV} [$m^{2,5} mol^{-0,5} s^{-1}$]	$5,0 \cdot 10^{-7}$	[26]
Stöchiometrische Maximalkonzentration c_S^{max} [$mol m^{-3}$]	23671	[26]

Für den Verlauf des Gleichgewichtspotentials U_{eq} von LMO findet die von Doyle et al. [58] publizierte Anpassungsfunktion Anwendung. Darüber hinaus ist das elektrochemisch passive Teilgebiet Ω_S^P der Elektrode wie in Kapitel 3.2.1 dargestellt parametrisiert. Elektrolytseitig erfolgt die Parametrierung des Modells anhand des in Kapitel 3.5 dargestellten Parametersatzes.

5.3 Einfluss der elektrischen Leitfähigkeit auf die Leistungsfähigkeit

Im Vorfeld der eigentlichen Optimierung gilt es zunächst die gegebene partikuläre Halbzelle mithilfe des in Kapitel 3 entwickelten Modells elektrochemisch zu charakterisieren. Hierzu dienen Simulationen galvanostatischer Entladevorgänge der in Abbildung 5.1 dargestellten periodischen Halbzelle unter Variation der Entladerate und der zunächst als räumlich konstant angenommenen elektrischen Leitfähigkeit. Aufgrund der Periodizität der simulierten Halbzellen, sind die auf partikulärer Ebene gewonnenen numerischen Ergebnisse direkt auf die makroskopische Zellebene übertragbar.

In Abbildung 5.2 ist die makroskopisch, zwischen der Anode und dem Stromableiter der Kathode messbare Halbzellspannung über den Entladungszustand der Halbzelle bei unterschiedlichen Entladeraten dargestellt. Zum Vergleich ist zusätzlich der Verlauf der implementierten Gleichgewichtsspannung für LMO gemäß Dolye et al. [58] abgebildet. Wie erwartet, sinkt das Niveau der Klemmenspannung der Halbzelle bei steigenden Entladeraten ab. Denn durch die gleichzeitig steigenden Interkalationsstromdichten an der Oberfläche des Aktivmaterials kommt es nach (3.33) zu einer betragsmäßigen Erhöhung des lokalen Überpotentials η . In gleicher Weise ist erkennbar, dass sich bei geringeren Entladeraten der Verlauf der Klemmenspannung dem des implementierten Gleichgewichtspotentials annähert und somit die nutzbare Kapazität gegen Eins strebt.

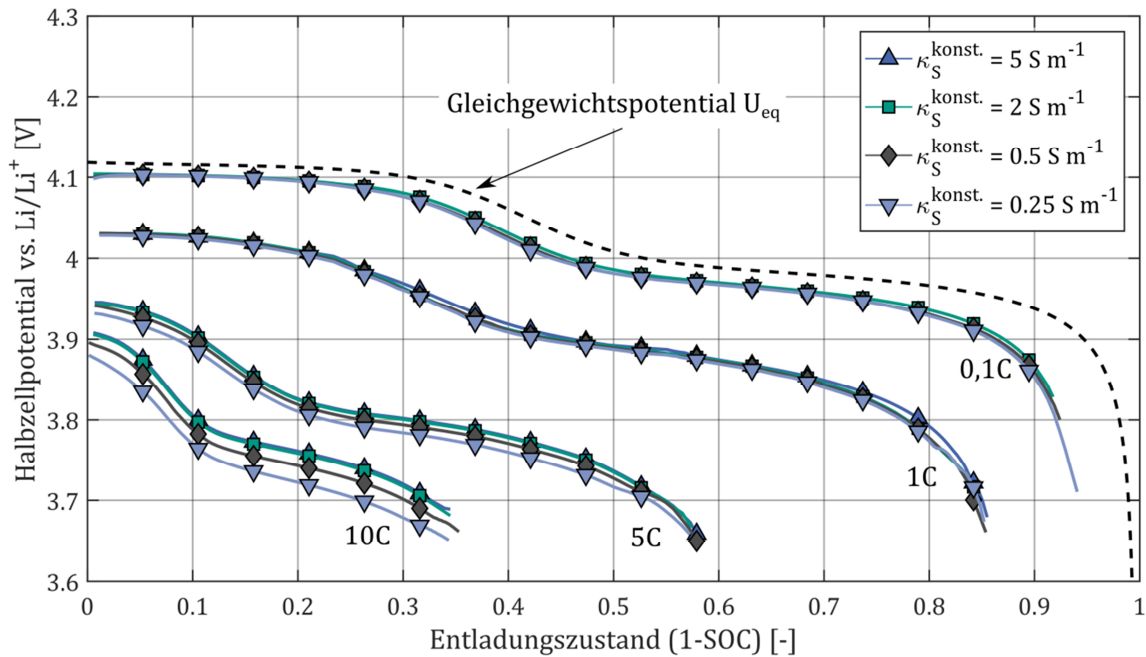


Abbildung 5.2: Halbzellpotential über den Entladungszustand für unterschiedliche galvanostatische Entladeraten und räumlich konstante elektrische Leitfähigkeiten $\kappa_S^{\text{konst.}}$ (aus [52]).

Darüber hinaus zeigt sich in Abbildung 5.2, dass bis zu einer galvanostatischen Entladerate von 5C nur ein marginaler Einfluss der elektrischen Leitfähigkeit auf den simulierten Potentialverlauf besteht. Die Unterschiede werden bei steigender Entladerate größer. Darüber hinaus lässt sich bei der Entladerate von 10C feststellen, dass ab einer bestimmten, räumlich konstanten, elektrischen Leitfähigkeit sich die Leistungsfähigkeit der Halbzelle durch eine weitere Erhöhung der Leitfähigkeit nicht weiter steigern lässt. Dies beruht auf einer Verschiebung der innerhalb der Halbzelle dominierenden Transportwiderstände von zunächst Ohm'schen Verlusten hin zu Diffusionslimitierungen innerhalb der aktiven Partikel und des Elektrolyten. Bei gegebenen Eigenschaften des Aktivmaterials lässt sich hierauf lediglich durch eine strukturelle Modifikation der Elektrode, wie etwa durch eine Verringerung der mittleren Partikelgröße, Einfluss nehmen.

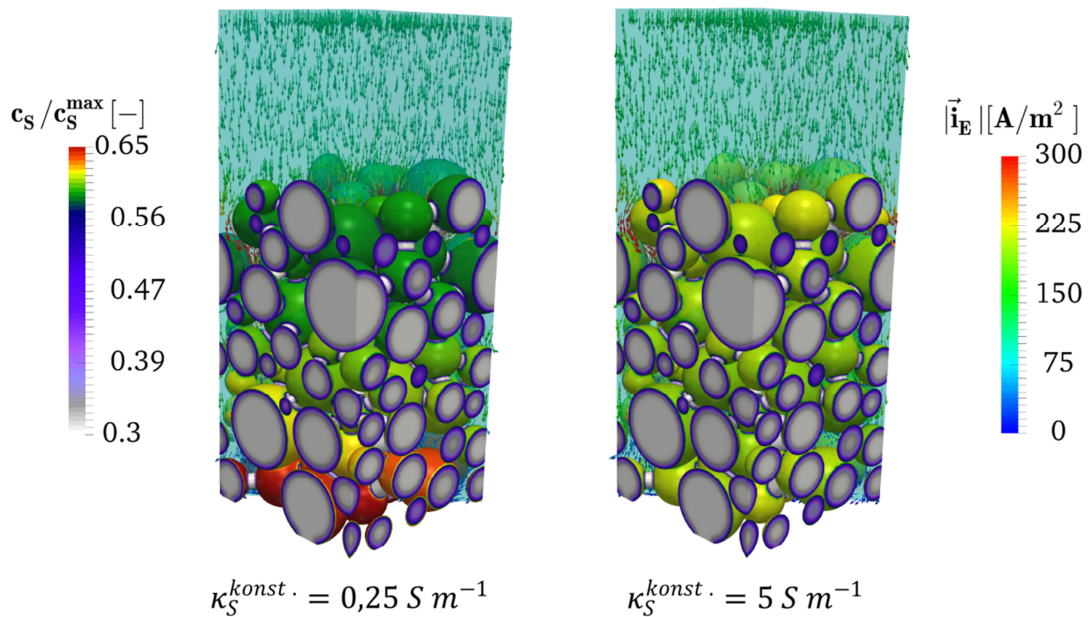


Abbildung 5.3: Lithiumverteilung innerhalb der Elektrodenstruktur für räumlich konstante elektrische Leitfähigkeiten von links $\kappa_S^{konst.} = 0,25 \text{ S m}^{-1}$ und rechts $\kappa_S^{konst.} = 5 \text{ S m}^{-1}$ bei einer galvanostatischen Entladerate von 10C. Dargestellt ist jeweils der Zeitpunkt des Ladungszustands von SOC = 0,9 (aus [52]).

Den Einfluss der elektrischen Leitfähigkeit auf die räumliche Lithiumverteilung auf der partikulären Ebene zeigt Abbildung 5.3. Dargestellt ist die Lithiumkonzentration innerhalb des Elektrodengebiets zum jeweils identischen Zeitpunkt bei einer Entladerate von 10C. In Abbildung 5.3 linksseitig ist das Simulationsergebnis für eine räumlich konstante elektrische Leitfähigkeit von $\kappa_S^{konst.} = 0,25 \text{ S m}^{-1}$ abgebildet. Demgegenüber zeigt Abbildung 5.3 rechtsseitig die räumliche Lithiumverteilung bei einer elektrischen Leitfähigkeit von $\kappa_S^{konst.} = 5 \text{ S m}^{-1}$. Um die Unterschiede in der räumlichen Lithiumverteilung deutlicher hervorzuheben ist die Farbskala zur Kodierung der Lithiumkonzentration c_S innerhalb des Elektrodengebiets Ω_S im relevanten Bereich gestaucht. Erkennbar ist, dass sich für den Fall der niedrigeren elektrischen Leitfähigkeit, im Vergleich zu der Referenzsimulation mit $\kappa_S^{konst.} = 5 \text{ S m}^{-1}$, eine inhomogenere Verteilung der Lithiumkonzentration innerhalb der Elektrodenstruktur ergibt. Im Speziellen zeigen sich höhere Lithiumkonzentrationen in der Nähe des Stromableiters der positiven Elektrode, welche graduell in Richtung des Separators abnehmen.

Da der Diffusionskoeffizient innerhalb des Elektrodengebiets im Rahmen der durchgeführten Simulationen unverändert ist, lässt sich der beobachtete Effekt nur durch eine lokal unterschiedliche Interkalationsstromdichte auf der Partikeloberfläche erklären. Entsprechend sind für den Fall der in Abbildung 5.3 linksseitig dargestellten niedrigen

elektrischen Leitfähigkeit höhere Interkalationsstromdichten im Bereich des Stromableiters der positiven Elektrode im Vergleich zu dem Bereich nahe des Separators zu erwarten. Dies wiederum führt zu erhöhten lokalen Überpotentialen an der Oberfläche der nahe des Stromableiters angeordneten Aktivmaterialpartikel. Diese bedingen das in Abbildung 5.2 beobachtete niedrigere Halbzellpotential im Vergleich zu der Simulation mit einer elektrischen Leitfähigkeit mit $\kappa_S^{konst.} = 5 \text{ S m}^{-1}$. Die Ursache für die räumlichen Unterschiede in der Interkalationsstromdichte liegt in den durch die niedrigere elektrische Leitfähigkeit bedingten Ohm'schen Verlusten begründet. Denn durch die hierdurch induzierte Potentialdifferenz in vertikaler Richtung kommt es zu einer Verlangsamung der Elektronentransferreaktion an der Oberfläche der separatornahen aktiven Partikel.

Die qualitativen Beobachtungen hinsichtlich einer Ungleichverteilung der Interkalationsstromdichte an der aktiven Partikeloberfläche innerhalb der Elektrodenstruktur aus Abbildung 5.3 lässt sich in Abbildung 5.4 quantifizieren. Dargestellt ist der Betrag der zeitlich gemittelten Interkalationsstromdichte an der Oberfläche der Aktivmaterialpartikel innerhalb der Elektrodenstruktur bei jeweils galvanostatischen Entladeprozessen mit einer Entladerate von 10C. Um Aufschluss über Inhomogenitäten in der Stromdichteverteilung in z-Richtung der Elektrode zu erhalten, ist die partikuläre Struktur in dieser Richtung in drei Bereiche äquivalenter Schichtdicke unterteilt. Während der untere Bereich der Elektrode die stromableiternahen Aktivmaterialpartikel umfasst, beinhaltet der obere Abschnitt diejenigen Partikel, die in Nähe des Separators angeordnet sind. Durch eine Variation der räumlich konstanten Leitfähigkeit in dem Wertebereich $0,25 \text{ S m}^{-1} \leq \kappa_S^{konst.} \leq 20 \text{ S m}^{-1}$, ergibt sich der in Abbildung 5.4 dargestellte Kurvenverlauf für den Betrag der mittleren Interkalationsstromdichte in den jeweiligen Bereichen.

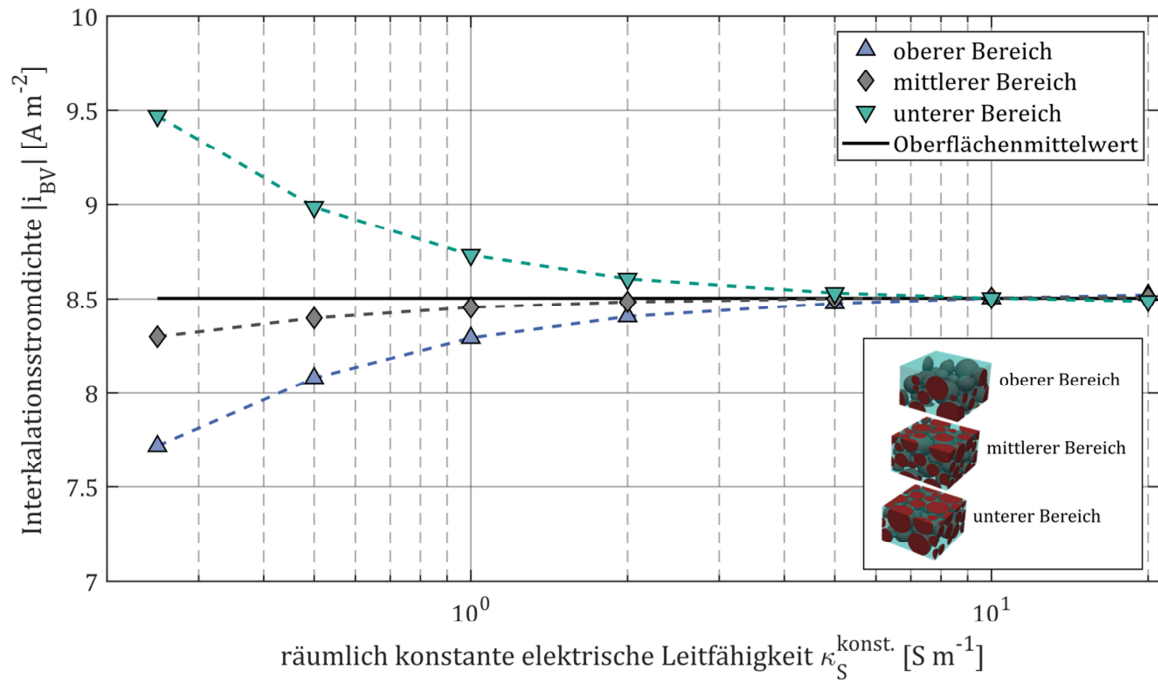


Abbildung 5.4: Zeitlich gemittelter Betrag der Interkalationsstromdichte an der Oberfläche der Aktivmaterialpartikel bei einer galvanostatischen Entladerate von 10C (aus [52]).

In Abbildung 5.4 ist zu erkennen, dass bei räumlich konstanten elektrischen Leitfähigkeiten im Wertebereich von $\kappa_S^{\text{konst.}} < 1 \text{ S m}^{-1}$ eine verringerte Interkalationsstromdichte in der Nähe des Separators vorliegt. Da bei galvanostatischen Betriebsbedingungen der Halbzelle jeweils eine vorgegebene integrale Sollstromstärke zu erreichen ist, sind lokal geringere Interkalationsstromdichten von anderen Bereichen der Struktur auszugleichen. Aus diesem Grund ergeben sich erhöhte Werte der Interkalationsstromdichte an der Oberfläche der Aktivmaterialpartikel, welche in der Umgebung des Stromableiters angeordnet sind.

Weiterhin ist in Abbildung 5.4 zu erkennen, dass es für steigende Werte der elektrischen Leitfähigkeit zu einer Homogenisierung der Interkalationsstromdichte innerhalb der Elektrodenstruktur kommt. Hierbei zeigt sich, dass diese für die drei Bereiche gegen den für die gesamte Elektrodenstruktur erchenbaren Oberflächenmittelwert $\overline{i_{BV}}$ konvergieren. Letztgenannter berechnet sich zu

$$\overline{i_{BV}} = \frac{I_S^{\text{Soll}}}{\int_{\Gamma_{S,E}^A} dS}. \quad (5.1)$$

Die Berechnung von $\overline{i_{BV}}$ setzt voraus, dass die gesamte aktive Oberfläche der Elektrodenstruktur $\Gamma_{S,E}^A$ in gleicher Weise für die Elektronentransferreaktion zugänglich ist. Entsprechend stellt dieser Wert das Optimum für die gegebene Elektrodenstruktur dar.

Für die simulierten Werte der räumlich konstanten elektrischen Leitfähigkeit im Wertebereich zwischen $2 \text{ S m}^{-1} < \kappa_S^{konst.} < 20 \text{ S m}^{-1}$ liegt die Änderung der räumlichen Verteilung der Interkalationsstromdichte innerhalb der Elektrodenstruktur unterhalb von 1,4%. In der praktischen Anwendung geht eine Erhöhung der Elektrodenleitfähigkeit mit dem Einsatz einer größeren Menge an elektrochemisch passivem Leitadditiv, wie etwa Graphit oder Leitruß, einher. Dies führt zu einer verringerten volumetrischen Energiedichte der Batterieelektrode. Da gemäß Abbildung 5.4 eine weitere Erhöhung des Anteils an Leitadditiv nur geringe Verbesserungen in der elektrochemischen Leistungsfähigkeit der Halbzelle erwarten lassen, ist für die hier betrachtete partikuläre Elektrodenstruktur die räumlich konstante elektrische Leitfähigkeit von $\kappa_S^{konst.} = 2 \text{ S m}^{-1}$ als ein Optimum anzusehen.

5.4 Optimierung der lokalen elektrischen Leitfähigkeit

Ausgangspunkt für die numerische Optimierung der Leitfähigkeitsverteilung innerhalb der Elektrodenstruktur bildet die in Bezug auf die elektrochemische Leistungsfähigkeit minimal notwendige und räumlich konstante elektrische Leitfähigkeit. Die Berechnung einer für diese Struktur bestmögliche Verteilung der Stromdichte führt nachfolgend zu der räumlich optimalen Leitfähigkeitsverteilung.

Der auf der partikulären Ebene optimale Betriebspunkt der Elektrode ist bei einem vollständigen und gleichmäßigen Beitrag der aktiven Oberfläche an den elektrochemischen Reaktionen gegeben. Für diesen Fall gilt für das elektrische Potentialfeld Φ_S auf $\Gamma_{S,E}$

$$(\nabla\Phi_S \cdot \vec{n}_S) = \begin{cases} -\frac{\overline{i_{BV}}}{\kappa_S} & \text{auf } \Gamma_{S,E}^A \\ 0 & \text{auf } \Gamma_{S,E}^P \end{cases} . \quad (5.2)$$

In (5.2) handelt es sich bei $\overline{i_{BV}}$ gemäß (5.1) um die oberflächengemittelte Interkalationsstromdichte. Die zugrundeliegende Entladerate ist hierbei frei wählbar. Um jedoch einen abschließenden Vergleich mit den in Kapitel 5.3 dargestellten Ergebnissen bei räumlich konstanter Leitfähigkeit zu ermöglichen, ist für die nachfolgend gezeigte

Optimierung eine Entladerate von 10C gewählt. An der passiven Oberfläche der Elektrodenstruktur $\Gamma_{S,E}^P$ findet im Realbetrieb der Zelle keine Interkalation statt, weswegen auf diesem Teil des Randes der Potentialgradient in Richtung der Flächennormalen zu Null gesetzt ist. Weiterhin beträgt das elektrische Potential am Rand des Stromableiters $\Gamma_{S,CC}$ Null Volt. An den periodischen Rändern der Struktur kommen die in Kapitel 3.4.2 dargestellten periodischen Randbedingungen zum Einsatz. Die Berechnung von (3.2) führt schließlich unter den genannten Randbedingungen und der in Kapitel 5.3 als hinreichend identifizierten, räumlich konstanten elektrischen Leitfähigkeit von $\kappa_S^{konst.} = 2 \text{ S m}^{-1}$ zu einer charakteristischen Stromdichteverteilung $\vec{i}_S(\vec{x})$.

Diese Stromdichteverteilung repräsentiert das Optimum für die gegebene partikuläre Elektrodenstruktur. Denn einerseits setzt die nach (5.2) gesetzte Randbedingung die vollständige Verfügbarkeit der aktiven Oberfläche voraus. Andererseits ist aus den in Kapitel 5.3 durchgeführten elektrochemischen Simulationen bekannt, dass für die gewählte, räumlich konstante, elektrische Leitfähigkeit die Maximalwerte des elektrischen Potentialgradienten hinreichend klein sind. Die Folge hiervon ist, dass diese die makroskopische Leistungsfähigkeit im galvanostatischen Betrieb der Halbzelle nicht negativ beeinflussen.

Aus diesem Grund bildet der in Ω_S auftretende maximale Gradient des elektrischen Potentials $|\nabla\Phi_S(\vec{x})|_{max}$ den Zielwert der numerischen Optimierung. Mithilfe von (3.1) lässt sich nun die lokale elektrische Leitfähigkeit $\kappa_S^{opt}(\vec{x})$ für jedes der finiten Volumenelemente gemäß

$$\kappa_S^{opt}(\vec{x}) = \frac{|-\vec{i}_S(\vec{x})|}{|\nabla\Phi_S(\vec{x})|_{max}} \quad (5.3)$$

bestimmen. Die sich ergebende räumliche Verteilung der optimierten elektrischen Leitfähigkeit $\kappa_S^{opt}(\vec{x})$ innerhalb der gegebenen Elektrodenstruktur ist in Abbildung 5.5 im linksseitigen Diagramm in der rechten unteren Ecke dargestellt.

Da zur numerischen Lösung der Modellgleichungen die Methode der finiten Volumen zum Einsatz kommt, ist die exakte Position, das Volumen und die Leitfähigkeit jedes der finiten Volumenelemente des Elektrodengebiets bekannt. Somit besteht die Möglichkeit, die volumenbezogene Summenverteilung der lokalen elektrischen Leitfähigkeiten innerhalb der Elektrodenstrukturen bzw. in äquidistanten, vertikalen Schichten derselben zu berechnen. Bei der schichtweisen Auswertung umfasst die obere Schicht die separatorenahen Partikel, die untere ist in der Umgebung des kathodenseitigen

Stromableiters lokalisiert. Die Ergebnisse dieser Auswertung, sowie die räumlich konstante Referenzleitfähigkeit von $\kappa_S^{konst.} = 2 \text{ Sm}^{-1}$ ist in Abbildung 5.5 dargestellt.

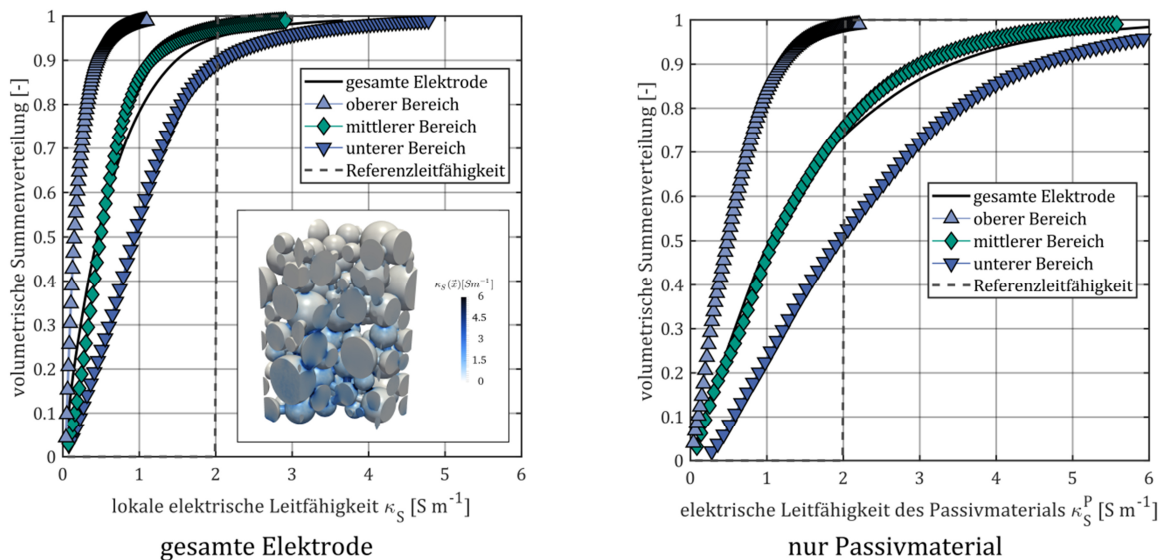


Abbildung 5.5: Volumenbezogene Summenverteilung der lokalen elektrischen Leitfähigkeit innerhalb der gesamten abgebildeten Elektrodenstruktur (links) und für die Inertmaterialbereiche ausgewertet (rechts). Die räumlich konstante elektrische Leitfähigkeit von $\kappa_S^{konst.} = 2 \text{ Sm}^{-1}$ bildet die Referenzleitfähigkeit (aus [52]).

Die in Abbildung 5.5 linksseitig dargestellte Auswertung für die gesamte Elektrode lässt erkennen, dass der Medianwert der elektrischen Leitfähigkeit mit $0,46 \text{ Sm}^{-1}$ um 76,9% niedriger als der Referenzwert liegt. Die volumengemittelte elektrische Leitfähigkeit beträgt $0,69 \text{ Sm}^{-1}$ und liegt damit 65,5% unterhalb der räumlich konstanten Referenzleitfähigkeit von 2 Sm^{-1} . Weiterhin zeigt sich bei der schichtweisen Auswertung der elektrischen Leitfähigkeit, dass die mittlere elektrische Leitfähigkeit in der Elektrodenstruktur in Richtung des Separators abnimmt. Dies ist mit der konstanten elektrischen Flussrandbedingung an der Partikeloberfläche des Aktivmaterials zu erklären, welche zu einer Zunahme der elektrischen Stromdichte in Richtung des Stromableiters führen. Entsprechend kommen höhere lokale elektrische Leitfähigkeiten in dieser Richtung zustande. Der Medianwert der Leitfähigkeitsverteilung liegt für den Bereich nahe des Stromableiters um etwa 50% niedriger als der Referenzwert. Dies liefert einen Hinweis auf Einsparpotential an elektrochemisch inertem Leitfähigkeitsadditiv.

In den Bereichen, in denen höhere elektrische Stromdichten zu erwarten sind, wie etwa in den Partikelkontaktbereichen, sind die Maximalwerte der lokalen elektrischen Leitfähigkeit lokalisiert. Dies ist in der dreidimensionalen Darstellung der optimierten Leitfähigkeitsverteilung in Abbildung 5.5 links zu erkennen. Diese Bereiche fallen

größtenteils mit dem als Inertmaterial modellierten Teilgebiet Ω_S^P der Elektrode zusammen. Folglich lässt sich dieser Effekt durch die in Abbildung 5.5 rechtsseitig dargestellte Verteilung der elektrischen Leitfähigkeit innerhalb des passiven Teilgebiets Ω_S^P quantifizieren. Wie erwartet ergibt sich für das passive Teilgebiet Ω_S^P eine Verschiebung hin zu höheren elektrischen Leitfähigkeitswerten, verglichen mit den Ergebnissen der gesamten Elektrode. Hierbei übertrifft der Medianwert der elektrischen Leitfähigkeit des gesamten passiven Teilgebiets den der gesamten Elektrode um den Faktor 2,3. Darüber hinaus sind bei der schichtweisen Auswertung in Richtung des Separators abnehmende elektrische Leitfähigkeitswerte zu beobachten. Ferner ist zu erkennen, dass die höchsten Werte der elektrischen Leitfähigkeit im Bereich der Partikelkontakte in der Nähe des Stromableiters lokalisiert sind. Der auftretende Maximalwert überschreitet den Wert der Referenzleitfähigkeit um den Faktor 3,9. Daraus lässt sich schließen, dass die größten Ohm'schen Verluste innerhalb der Elektrodenstruktur im Bereich der Partikelkontakte nahe des Stromableiters auftreten. Diese Materialbereiche garantieren die elektrische Anbindung der Aktivmaterialpartikel der gesamten partikulären Elektrodenstruktur. Infolgedessen zeigen diese stromableiternahen Bereiche einen entscheidenden Einfluss auf die makroskopische Leistungsfähigkeit der simulierten Halbzellen.

Letzteres stimmt qualitativ mit experimentellen Ergebnissen zum Einfluss der Haftfestigkeit von Elektroden mit dem Stromableiter und deren elektrochemischer Leistungsfähigkeit überein [86], [87], [110]. Darüber hinaus beobachteten Huang et al. [111] bei der Zugabe von Kohlenstoff-Nanoröhrchen (engl. carbon nano tubes CNT) zu einer aus $LiFePO_4$ als aktiver Komponente bestehenden Halbzelle deutliche Verbesserungen in der elektrochemischen Leistungsfähigkeit. Diese wurden von Huang et al. [111] neben der größeren aktiven Oberfläche der CNTs, der verbesserten elektrischen Anbindung der Aktivmaterialpartikel an den Stromableiter zugeschrieben.

Eine Methode zur Bestimmung der lokalen elektrischen Leitfähigkeit innerhalb einer partikulär aufgebauten Elektrodenstruktur stellt die sogenannte Mikrokontakt-Impedanzspektroskopie dar [112], [113]. Da diese Messmethode jedoch destruktiver Natur und gleichzeitig mit erheblichem experimentellen Aufwand verbunden ist, erweist sie sich als Standard-Messverfahren als nicht praktikabel. Demgegenüber hat sich die Bestimmung einer globalen, effektiven elektrischen Leitfähigkeit von Elektrodenschichten etabliert. Für Details zur Übertragung dieser Methode auf die numerische Simulation sei auf Kapitel 2.4.1 verwiesen.

Die Berechnung der effektiven elektrischen Leitfähigkeit der Elektrodenstruktur für unterschiedliche, räumlich konstante elektrische Leitfähigkeiten führt auf eine lineare

Abhängigkeit zwischen beiden Größen. Die gemäß (2.8) bestimmte effektive elektrische Leitfähigkeit ergibt sich für die Struktur mit räumlich optimierter Leitfähigkeit zu $\kappa_{S,opt}^{eff} = 0,21 \text{ S m}^{-1}$. Für die betrachtete Elektrodenstruktur ist dieser Wert äquivalent zu einer räumlich konstanten elektrischen Leitfähigkeit von $\kappa_S^{konst.} = 0,71 \text{ S m}^{-1}$.

Zur Beurteilung der Effektivität des Optimierungsansatzes sind in Abbildung 5.6 die elektrochemischen Leistungsfähigkeiten der betrachteten Elektrode bei räumlich konstanter Ausgangs- und effektiver Referenzleitfähigkeit, sowie bei der räumlich optimierten Leitfähigkeitsverteilung gegenüber gestellt. Als Vergleichsgröße kommt die auf die theoretische Maximalkapazität bezogene, relative nutzbare Kapazität der simulierten Halbzellen bei unterschiedlichen galvanostatischen Entladeraten zum Einsatz (vgl. Kapitel 3.7). Für die Bestimmung der relativen nutzbaren Kapazität wird die simulierte Halbzelle als vollständig entladen betrachtet, wenn die makroskopische Halbzellspannung einen Wert von 3,7 V unterschreitet.

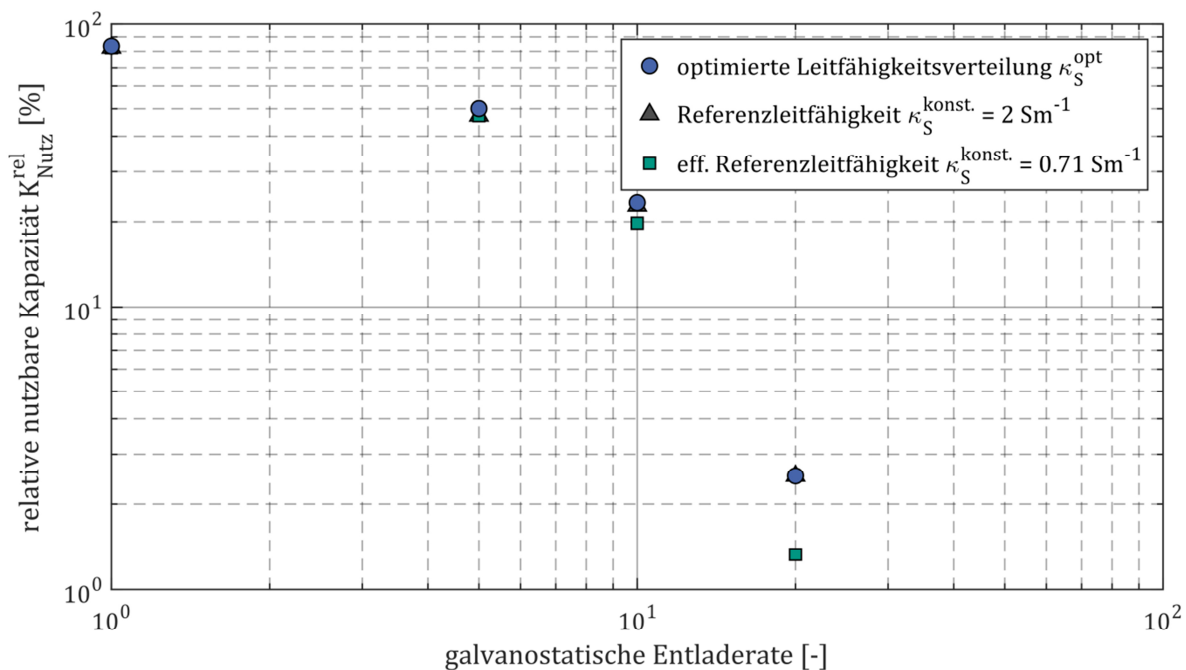


Abbildung 5.6: Numerische Abschätzung des Einflusses der elektrischen Leitfähigkeit auf die elektrochemische Leistungsfähigkeit der Halbzelle anhand der bei steigenden Entladeraten nutzbaren Kapazität (aus [52]).

Wie erwartet, nimmt die nutzbare Kapazität der simulierten Halbzelle mit steigender Entladerate ab. Dies ist auf den limitierenden Einfluss des diffusiven Stofftransports im Inneren der Aktivmaterialpartikel zurückzuführen. Denn durch die steigende Interkalationsstromdichte wird die stöchiometrische Maximalkonzentration an der

aktiven Partikeloberfläche zunehmend früher erreicht, bevor das Gesamtvolumen der aktiven Partikel vollständig und homogen lithiiert ist.

Der Vergleich der nutzbaren Kapazitäten der Referenzsimulation mit $\kappa_S^{konst.} = 2 \text{ S m}^{-1}$ und der räumlich optimierten Leitfähigkeitsverteilung zeigt über den gesamten Bereich der simulierten Entladeraten ein nahezu identisches Verhalten. Die relative Abweichung in den erreichten nutzbaren Kapazitäten liegt stets unterhalb von 6%. Dies ist insofern zu erwarten, da die räumlich konstante Leitfähigkeitsverteilung mit $\kappa_S^{konst.} = 2 \text{ S m}^{-1}$ den Ausgangspunkt des dargestellten Optimierungsansatzes bildet. Weiterhin ist Abbildung 5.6 zu entnehmen, dass der Einfluss der räumlichen Verteilung der elektrischen Leitfähigkeit auf die nutzbare Kapazität vor allem bei erhöhten Entladeraten oberhalb von 5C einen signifikanten Einfluss zeigt.

Die nutzbare Kapazität der Elektrodenstruktur mit einer räumlich konstanten elektrischen Leitfähigkeit von $\kappa_S^{konst.} = 0,71 \text{ S m}^{-1}$ weist bei einer galvanostatischen Entladerate von 20C im Vergleich zur Referenz mit $\kappa_S^{konst.} = 2 \text{ S m}^{-1}$ eine um bis zu 47% geringere nutzbare Kapazität auf. Dieses Verhalten zeigt sich trotz der identisch zu der optimierten Leitfähigkeitsverteilung gewählten, makroskopisch messbaren, effektiven elektrischen Leitfähigkeit. Entsprechend ist die Aussagekraft der effektiven Leitfähigkeit als Maß für die elektrochemische Leistungsfähigkeit der Zelle begrenzt. Dies ist insbesondere bei niedrigen elektrischen Leitfähigkeitswerten und dann der Fall, wenn die lokale Verteilung der elektrischen Leitfähigkeit innerhalb der untersuchten Elektrodenstrukturen unbekannt ist.

5.5 Handlungsempfehlungen

Die dargestellten numerischen Ergebnisse zeigen, dass in Bezug auf die Verteilung des Leitadditivs innerhalb der Struktur einer positiven Elektrode einer Lithium-Ionen Batterie Optimierungspotential besteht. Bei konstanter elektrochemischer Leistungsfähigkeit stellt sich innerhalb der Elektrode eine in vertikaler Richtung und in Richtung des Stromableiters zunehmende elektrische Leitfähigkeit als besonders vorteilhaft heraus. Die lokale elektrische Leitfähigkeit innerhalb einer positiven Elektrode korreliert zumeist mit dem dort vorliegenden Anteil eines elektrochemisch inerten Leitadditivs. Entsprechend erscheint die Einstellung eines sich in z-Richtung variierenden Anteils einer Leitadditivkomponente als vielversprechend.

Im praktischen Herstellungsprozess von Lithium-Ionen Batterieelektroden lässt sich dies beispielsweise mithilfe eines Mehrlagenbeschichtungsverfahrens realisieren. Der Vorteil

eines derartigen Beschichtungsverfahrens liegt darin, jede der aufgetragenen Elektrodenschichten mit unterschiedlichen Rezepturen der verwendeten Beschichtungsmassen herzustellen. Gemäß den dargestellten numerischen Ergebnissen ist es demnach günstig, den Anteil des eingesetzten Leitadditivs in den Schichten nahe des Stromableiters zu erhöhen. Dies birgt einerseits den Vorteil einer guten elektrischen Anbindung der Aktivmaterialpartikel an den Stromableiter, also an denjenigen Stellen, an denen die höchsten elektrischen Stromdichten innerhalb der Elektrodenstruktur zu erwarten sind. Andererseits besteht hierdurch die Möglichkeit, in diesen stromableiternahen Schichten mithilfe geeigneter Leitadditive ein elektrisches Netzwerk, bestehend aus Leitpfaden größerer Reichweite aufzubauen. Die für die nachfolgenden Elektrodenschichten verwendeten Suspensionen können schrittweise geringere Mengen an Leitadditiv enthalten.

Die aus den numerischen Ergebnissen abgeleitete Handlungsempfehlung zur Herstellung optimierter Lithium-Ionen Batterieelektroden ist in qualitativer Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen von Chen et al. [114]. Diese verwendeten für den Beschichtungsprozess eine aus zwei separaten Kammern bestehende Schlitzdüse, welche einen zweilagigen Aufbau der Elektroden ermöglichte. Dabei untersuchten sie den Einfluss der Anordnung von Graphit und Leitruß als eingesetzte Leitadditive auf die Leistungsfähigkeit der hergestellten, zweilagigen Elektroden. Diejenige Elektrode, deren stromableiternahe Schicht Graphit, bzw. die separatornahe Elektrodenschicht Ruß als Leitadditiv enthielt wies hierbei die besten Leistungseigenschaften in Bezug auf die nutzbare Kapazität und die Lebensdauer auf. Dies wird in der Arbeit von Chen et al. [114] darauf zurückgeführt, dass die in Bezug auf die Leitrußaggregate größeren Graphitpartikel in der stromableiternahen Elektrodenschicht ein elektrisches Netzwerk größerer Reichweite bilden, welches zu einer besseren elektrischen Anbindung der Aktivmaterialpartikel innerhalb der gesamten Elektrodenstruktur führt [48], [103], [115]. Gleichzeitig identifizierten Chen et al. [114] die bei den experimentellen Untersuchungen eingesetzte Leitrußkomponente für die elektrische Anbindung der separatornahen Elektrodenbereiche als ausreichend.

6 Untersuchungen zur Elektrodenstruktur

Die Transportprozesse innerhalb einer Lithium-Ionen Batterie finden maßgeblich auf der partikulären Ebene statt. Entsprechend ist eine Abhängigkeit der makroskopischen Leistungsfähigkeit einer Batteriehälfte von der vorliegenden partikulären Elektrodenstruktur zu erwarten. Die Zielstellung der nachfolgend dargestellten numerischen Untersuchungen liegt in der Untersuchung dieser Arbeitshypothese.

Hierzu erfolgt zunächst die numerische Analyse der Wechselwirkungen zwischen der Partikelgröße des Aktivmaterials und der Leistungsfähigkeit einer simulierten Halbzelle. Auf Basis einer vordefinierten bidispersen Partikelgrößenverteilung steht im Anschluss die Untersuchung des Einflusses unterschiedlicher Partikelanordnungen auf die Leistungsfähigkeit einer Halbzelle im Fokus. Die Betrachtung von Elektrodenstrukturen mit unterschiedlichen Kompressionsgraden bildet darüber hinaus die Grundlage zur Ermittlung der Auswirkungen des Kalandrierprozesses auf die Performance einer Batteriehälfte. Die Aktivmaterialpartikel unterliegen auch in diesem Fall einer bidispersen Partikelgrößenverteilung. Die auf den numerischen Ergebnissen fußenden Erkenntnisse dienen abschließend der Ableitung von Handlungsempfehlungen für die Herstellung strukturell optimierter Lithium-Ionen Batterien.

6.1 Ausgangssituation

Eine Vielzahl experimenteller Untersuchungen zeigen, dass die Struktur der positiven Elektrode von Lithium-Ionen Batterien die Leistungsfähigkeit auf der Zellebene beeinflusst. In diesem Zusammenhang ermittelten Lu et al. [116] die Auswirkung einer variierenden Partikelgröße des eingesetzten Aktivmaterials auf die elektrochemische Leistungsfähigkeit von Experimentalzellen. Sie stellten fest, dass bei kleiner werdender Partikelgröße die nutzbare Kapazität der Zellen insbesondere bei höheren Entladeraten ansteigt. Weiterhin beobachteten Zheng et al. [117] im Rahmen experimenteller Untersuchungen zum Einfluss der Kalandrierung von Elektroden, dass mit abnehmender Elektrodenporosität die elektrochemische Leistungsfähigkeit sinkt.

Die für die Leistungsfähigkeit relevanten Transportprozesse sind nur schwer messtechnisch zugänglich. Aus diesem Grund kommen numerische Simulationen zum Einsatz, um die Zusammenhänge zwischen der Elektrodenstruktur den Leistungseigenschaften von Lithium-Ionen Batterien zu eruieren. Während bei dem von Newman et al. [118] entwickelten, makroskopischen Modell, auf Basis von zwei überlagerten Kontinuen, üblicherweise die Information über den mikroskopischen Elektrodenaufbau unberücksichtigt bleibt, schließen orts aufgelöste, dreidimensionale Elektrodenmodelle diese Lücke. Hierbei reichen die untersuchten Elektrodenstrukturen von geordneten Strukturen, bestehend aus sphärischen Partikeln [25], über zufällige Anordnungen kubischer [26] oder ellipsoider Partikel [27] bis hin zu rekonstruierten, realen Elektrodengeometrien [20], [22], [23], [64].

In dem Großteil der Publikationen ist jedoch die Periodizität der numerisch untersuchten Elektrodenstrukturen nicht gegeben, was insbesondere die Prädiktion des makroskopischen Halbzellverhaltens erschwert. Aus diesem Grund wird in dem nachfolgenden Kapitel das in dieser Arbeit entwickelte numerische Elektrodenmodell auf unterschiedliche und in x- und y-Richtung periodisch fortsetzbare partikuläre Elektrodenstrukturen angewendet. Die Zielstellung liegt in der numerischen Untersuchung des Einflusses der Elektrodenstruktur auf die Transportprozesse auf der partikulären Ebene und der sich daraus ergebenden Konsequenzen für die makroskopische Leistungsfähigkeit von Halbzellen.

6.2 Simulationsparameter

Bei den untersuchten Elektrodenstrukturen ist vorausgesetzt, dass das Aktivmaterial aus LMO besteht. Der zur Modellierung des Elektrodengebiets Ω_S herangezogene Parametersatz ist in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Darüber hinaus dient die von Doyle et al. [58] publizierte Anpassungsfunktion zur Beschreibung des konzentrationsabhängigen Gleichgewichtspotentials U_{eq} von LMO. Zur Vernachlässigung des Einflusses der elektrischen Leitfähigkeit auf die Leistungsfähigkeit der simulierten Halbzellen dient die Annahme einer hinreichend großen elektrischen Leitfähigkeit κ_S . Bezugnehmend auf die in Kapitel 5.3 dargestellten Ergebnisse ist hierzu die elektrische Leitfähigkeit räumlich konstant zu $\kappa_S^{konst.} = 20 \text{ S m}^{-1}$ gewählt. Das elektrochemisch passive Teilgebiet Ω_S^P ist wie in Kapitel 3.2.1 dargestellt parametrisiert. Die Parameter für das Elektrolytgebiet Ω_E sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst.

6.3 Variation der Partikelgröße

Die Zielsetzung der nachfolgenden Ausführungen besteht in der numerischen Untersuchung des Einflusses der mittleren Partikelgröße des Aktivmaterials auf die makroskopische Leistungsfähigkeit simulierter Halbzellen. Die mithilfe des entwickelten elektrochemischen Modells durchgeführten orts aufgelösten numerischen Simulationen liefern hierbei einen Einblick in die Transportprozesse auf der partikulären Ebene. Anschließend erfolgt ein qualitativer Vergleich der numerischen Ergebnisse mit experimentellen Resultaten aus der Literatur.

6.3.1 Mikrostrukturen

Die den untersuchten Elektrodenstrukturen zugrundeliegende Partikelgrößenverteilung ist jeweils monomodal mit einer geringen Streubreite. Der Zielwert der untersuchten Partikelgrößen umfasst den Bereich zwischen $5 \mu\text{m}$ und $15 \mu\text{m}$ und dient der Ableitung qualitativer Aussagen. Die Strukturparameter der untersuchten Elektrodenstrukturen sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst. Der verwendete Algorithmus zur Strukturoptimierung (vgl. Kapitel 2.3.2) bedingt, dass die tatsächliche mittlere Partikelgröße des Aktivmaterials jeweils unterhalb des vorgegebenen Zielwerts liegt. Der Variationskoeffizient der Partikelgrößen nimmt stets Werte unterhalb von 4,1% an, sodass von einer hinreichend engen Verteilungsbreite ausgegangen werden kann.

Unter Anwendung des in Kapitel 2 dargestellten Algorithmus erstellte, in x- und y-Richtung periodisch fortsetzbare partikuläre Elektrodenstrukturen, bilden die geometrische Basis der numerischen Simulationen.

Aus Gründen der Vergleichbarkeit weisen die simulierten Halbzellen eine einheitliche flächenspezifische Kapazität $K_A = (0,99 \pm 0,02) \text{mAh cm}^{-2}$ mit einer Streubreite $< 2\%$ auf. Folglich liegt die Schichtdicke H der betrachteten Elektroden in einem ähnlichen Bereich. Zur Vernachlässigung des Einflusses elektrolytseitiger Transportwiderstände auf das simulierte Halbzellverhalten sind die untersuchten Elektrodenstrukturen nicht kompaktiert. Die sich ergebenden Porositätswerte stimmten mit in der Literatur veröffentlichten Werten für unkalandrierte Elektroden überein [45], [48], [109].

Tabelle 6.1: Strukturparameter der betrachteten Elektrodenstrukturen

Parameter	Bezeichnung der Strukturen				
	5 μm	7,5 μm	10 μm	12,5 μm	15 μm
Partikelgröße d_p [μm]	$4,63 \pm 0,19$	$7,02 \pm 0,26$	$9,27 \pm 0,34$	$11,91 \pm 0,31$	$14,26 \pm 0,32$
Schichtdicke H [μm]	50,0	52,5	51,6	50,8	52,6
Porosität ϵ [%]	53,4	52,9	55,1	56,0	57,4
Tortuosität τ [-]	1,53	1,59	1,51	1,60	1,61
Volumen- spezifische aktive Oberfläche S_V [μm^{-1}]	1,21	0,81	0,62	0,53	0,47
Flächenbezogene Nennkapazität K_A [mAh cm^{-2}]	0,99	1,02	0,98	0,97	1,01

6.3.2 Ergebnisse elektrochemischer Simulationen

Abbildung 6.1 zeigt den Verlauf des simulierten, makroskopischen Halbzellpotentials bei einer konstanten Entladerate von 1C bzw. 5C für unterschiedliche mittlere Partikelgrößen des Aktivmaterials. Unabhängig von der mittleren Partikelgröße der Elektrodenstrukturen ist eine Abnahme des zeitlich gemittelten Halbzellpotentials bei zunehmender Entladerate zu beobachten. Die Ursache hierfür liegt in der zunehmenden Interkalationsstromdichte an der aktiven Partikeloberfläche und dem gemäß (3.32) und (3.33) steigenden Betrag der Überspannung η begründet.

Aus selbigem Grund kommt es bei konstanter Entladerate für die unterschiedlichen mittleren Partikelgrößen zu einer Auffächerung der Halbzellpotentialverläufe. Durch die gute Übereinstimmung der flächenbezogenen Kapazitäten K_A der untersuchten Elektrodenstrukturen liegt der Wert der integralen Interkalationsstromstärke bei äquivalenter galvanostatischer Entladerate in einem vergleichbaren Größenbereich. Aufgrund der Proportionalität $S_V \sim d_p^{-1}$ zwischen der volumenspezifischen aktiven

Oberfläche S_V und der Partikelgröße d_p nimmt die volumenspezifische aktive Oberfläche jedoch innerhalb der Elektrodenstrukturen mit steigender Partikelgröße ab. Entsprechend kommt es bei größeren Partikeln und konstanter Entladerate zu einer Erhöhung der lokalen Interkalationsstromdichte an der Partikeloberfläche, was zu einer betragsmäßigen Erhöhung der lokalen Überspannungen η führt. Demzufolge ergeben sich bei der Betrachtung einer bestimmten Entladerate und steigender mittlerer Partikelgröße niedrigere Werte der zeitlich gemittelten Halbzellspannung. Aufgrund der Abhängigkeit zwischen der Interkalationsstromdichte und der Entladerate ist dieser Effekt bei größeren Entladeraten ausgeprägter.

Das Ende des Entladungsprozesses gilt nachfolgend als erreicht, wenn das makroskopische Halbzellpotential eine Spannung von 3,7 V unterschreitet. Damit lässt sich die nutzbare Kapazität der betrachteten Elektrodenstrukturen gemäß (3.75) bestimmen. Die Auswertung dieser Größe ist für steigende galvanostatische Entladeraten in Abbildung 6.2 dargestellt. Wie erwartet, zeigen die Strukturen mit geringerer mittlerer Partikelgröße und damit höherer volumenspezifischer aktiver Partikeloberfläche, insbesondere bei hohen galvanostatischen Entladeraten, größere nutzbare Kapazitäten als die Strukturen mit größeren Aktivmaterialpartikeln.

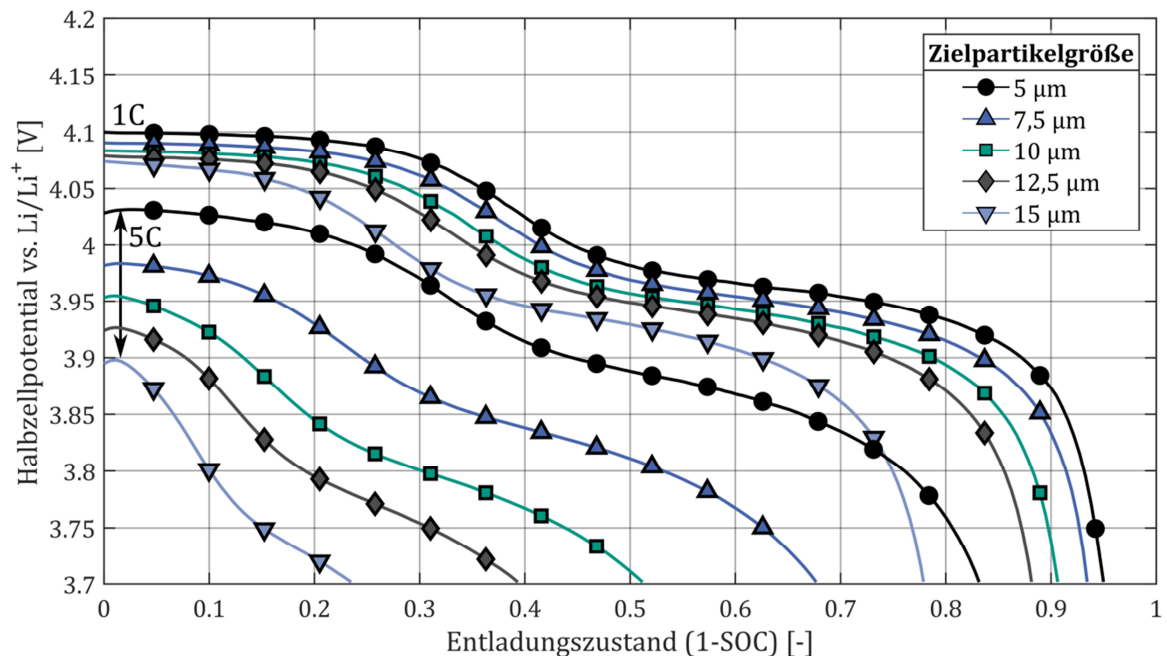


Abbildung 6.1: Einfluss der Partikelgröße des Aktivmaterials auf den Verlauf des Halbzellpotentials bei galvanostatischer Entladung mit den Entladeraten 1C und 5C.

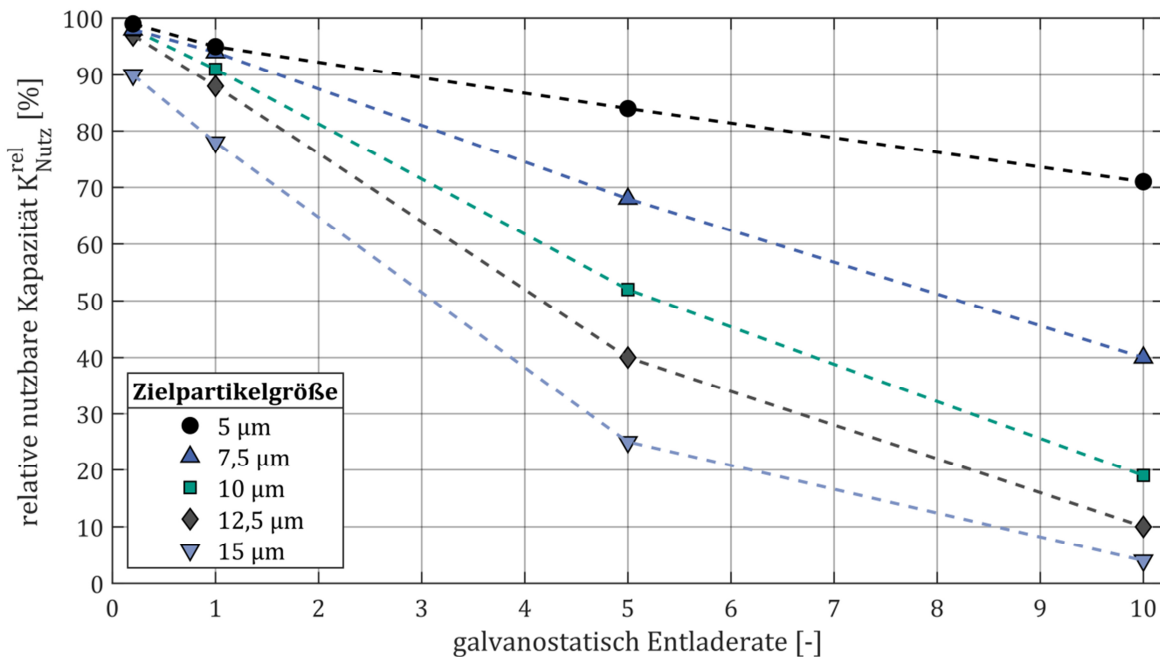


Abbildung 6.2: Einfluss der Partikelgröße auf die nutzbare Kapazität bei steigender Entladerate. Die lineare Interpolation zwischen den Werten dient der Führung des Auges.

Die dargestellten Resultate sind in qualitativer Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen von Lu und Lin [116]. In ihren Untersuchungen stellten sie mithilfe einer Ultraschall-Siebung vier Partikelfractionen im Bereich zwischen $19,9 \mu\text{m}$ und $53,8 \mu\text{m}$ mit geringer Verteilungsbreite aus LMO als aktive Komponente her. Die elektrochemische Analyse der anschließend gefertigten positiven Elektroden erfolgte anhand von Halbzellen. Die Ergebnisse aus [116] zeigen, dass die aus der kleinsten Partikelfraction hergestellten Halbzellen die besten Leistungseigenschaften in Bezug auf die Größe der nutzbaren Kapazität aufweisen. Dies ist von Lu und Lin [116], übereinstimmend mit den oben dargestellten numerischen Ergebnissen, der Tatsache zugeschrieben, dass durch die kleineren Partikel eine größere aktive Oberfläche innerhalb der Elektrodenstruktur zur Verfügung steht. Lu et al. [119] konnten in einer weiteren Veröffentlichung im Rahmen experimenteller Untersuchungen an aus $\text{Li}_{1,03}\text{Co}_{0,15}\text{Mn}_{1,82}\text{O}_4$ gefertigten Halbzellen diesen Zusammenhang bestätigen.

Lu und Lin [116] beobachten ebenfalls einen positiven Einfluss einer abnehmenden mittleren Partikelgröße auf die Coulomb'sche Effizienz der Halbzellen, welchen die Autoren ebenso mit der größeren aktiven Oberfläche in Verbindung bringen. Die Coulomb'sche Effizienz ist als Quotient zwischen der bei der Entladung und Ladung innerhalb eines Zyklus zur Verfügung stehenden nutzbaren Kapazität definiert.

Neben der aktiven Oberfläche bestimmten Wang et al. [120] die Reduktion der mittleren Diffusionslänge in nanoskaligem und plättchenförmigem $LiMnPO_4$ als Einflussfaktor für eine verbesserte Leistungsfähigkeit der daraus hergestellten Halbzellen.

Bei den untersuchten, aus sphärischen Aktivmaterialpartikeln bestehenden Elektrodenstrukturen ist der Partikelradius ein direktes Maß für die Diffusionslänge. Den Einfluss der Diffusionslänge auf die sich ausbildende Konzentrationsverteilung in den aktiven Partikeln illustriert die dreidimensionale Darstellung in Abbildung 6.3. Zu sehen ist jeweils der Zeitpunkt des Ladungszustandes von $SOC = 0,5$ bei einem galvanostatischen Entladungsvorgang mit einer Entladerate von $5C$. Anhand der farblichen Kodierung der Lithium-Konzentration innerhalb des Aktivmaterials lässt sich bei der Elektrodenstruktur mit dem kleinsten mittleren Partikeldurchmesser ein geringerer Konzentrationsunterschied zwischen der Lithium-Konzentration an der Partikeloberfläche und dem Zentrum der aktiven Komponente erkennen. Dieser bei größeren Aktivmaterialpartikeln im Vergleich zu kleineren Partikeln höhere maximale Konzentrationsunterschied setzt sich dabei aus zwei Anteilen zusammen. Einerseits ist die Diffusionslänge zwischen der Partikeloberfläche und dessen Zentrum bei größeren Partikeln erhöht, was bei gleichen Konzentrationsgradienten ∇c_S innerhalb des Partikelmaterials zu größeren Konzentrationsunterschieden führt. Andererseits ist, wie bereits oben dargestellt, bei gleicher galvanostatischer Entladerate die Interkalationsstromdichte i_{BV} bei größeren Partikeln aufgrund ihrer geringeren aktiven Oberfläche erhöht. Dies führt gemäß (3.41) wiederum zu betragsmäßig größeren Konzentrationsgradienten innerhalb des Aktivmaterials, was sich negativ auf die Performance auswirkt.

Folglich ergibt sich für denselben Ladungszustand bei Strukturen mit einer größeren mittleren Partikelgröße eine höhere maximale Lithium-Konzentration an der Partikeloberfläche. Aufgrund der Abhängigkeit des Gleichgewichtspotentials U_{eq} von der Lithium-Konzentration an der aktiven Partikeloberfläche zeigt sich ein direkter Einfluss auf das makroskopische Zellpotential. Letzteres ist bei dem in Abbildung 6.3 dargestellten Ladungszustand für die Halbzelle mit einer Zielpartikelgröße von $7,5 \mu m$ im Vergleich zu den übrigen abgebildeten Halbzellen am höchsten (vgl. Abbildung 6.1).

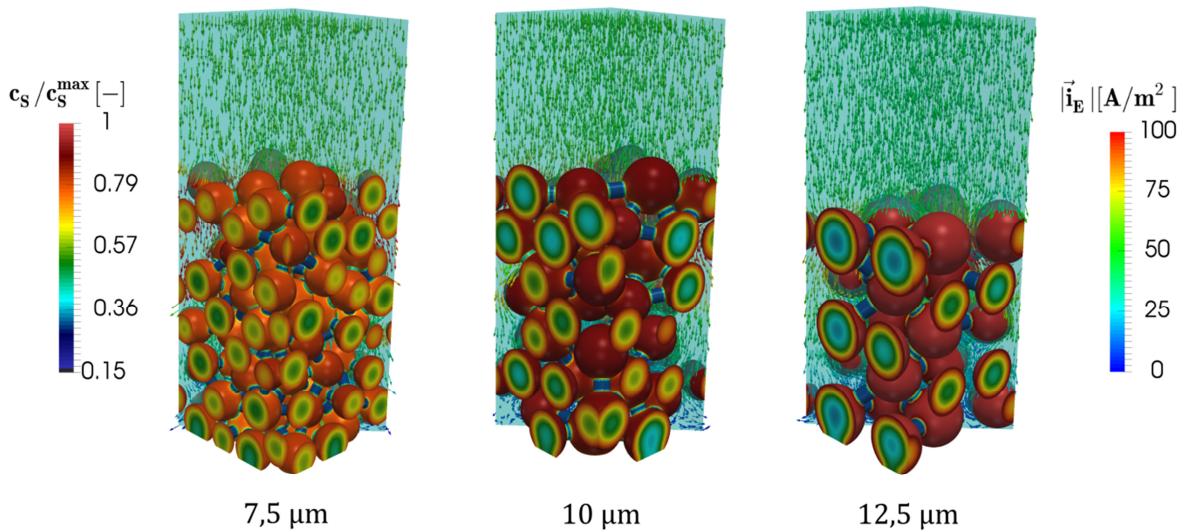


Abbildung 6.3: Ortsaufgelöste Darstellung der Lithiumverteilung in drei Elektrodenstrukturen mit unterschiedlicher mittlerer Partikelgröße bei einer Entladerate von 5C zu jeweils identischen Ladungszuständen von SOC = 0,5.

Experimentelle Untersuchungen zeigen, dass sich das Unterschreiten eines kritischen Wertes der Partikelgröße nachteilig auf die Leistungsfähigkeit einer Zelle auswirken kann [121]. Beispielsweise ergaben Analysen von Xiao et al. [122], dass sich die Verarbeitbarkeit von LMO bei dem Beschichtungsprozess der Elektroden unterhalb einer mittleren Partikelgröße von $3,5 \mu\text{m}$ verschlechtert. Als Ursache für die niedrigere elektrochemische Leistungsfähigkeit dieser Halbzellen ließen sich Reagglomerationseffekte des Aktivmaterials und dessen verminderte Anbindung an das elektrische Netzwerk identifizieren.

Darüber hinaus kann sich die mit der erhöhten aktiven Oberfläche verbundene Reaktivität von kleinen Aktivmaterialpartikeln nachteilig auf die zyklische bzw. kalendarische Alterungsbeständigkeit bzw. die Sicherheit der Zellen auswirken [121]. Untersuchungen von Xia et al. [123] zu den elektrochemischen Eigenschaften von Halbzellen aus nanoskaligem NMC ergaben, dass mit abnehmender Partikelgröße die reversible Kapazität der Halbzellen im Verlauf der Zyklisierung sinkt. Dies führten Xia et al. [123] auf Nebenreaktionen zurück, welche an der aktiven Partikeloberfläche zu einer Zersetzung des Elektrolyten führten. Darüber hinaus zeigten ex situ Transmissions-Elektronenmikroskopische Analysen von Jo et al. [124] an Halbzellen aus nanoskaligem LiCoO_2 , dass kleinere Aktivmaterialpartikel dickere Schichten der sogenannten Solid-Electrolyte Interphase (SEI) aufwiesen. Der hierdurch erhöhte Diffusionswiderstand

wurde als Ursache für die Reduktion der elektrochemischen Leistungsfähigkeit der untersuchten Halbzellen angeführt.

Dokko et al. [125] gelang es mithilfe eines speziellen Messaufbaus Lade- bzw. Entladeversuche an einer aus einem $LiCoO_2$ -Einzelpartikel bestehenden positiven Elektrode durchzuführen. Es stellte sich heraus, dass bei den untersuchten Einzelpartikeln mit einem Durchmesser von $8 \mu m$ und einer Entladerate von 300C die nutzbare Kapazität bei etwa 75% der theoretisch möglichen Kapazität des Einzelpartikels liegt. Entsprechend ist die Notwendigkeit der Verwendung von nanoskaligem Aktivmaterial für positive Elektroden von Lithium-Ionen Batterien nicht gegeben [121].

6.4 Untersuchungen zur Partikelanordnung

6.4.1 Mikrostrukturen

Die aktive Komponente in der positiven Elektrode einer Lithium-Ionen Batterie unterliegt zumeist einer Partikelgrößenverteilung [48], [116]. Dies ist im Rahmen der nachfolgenden Untersuchungen mithilfe einer bimodalen Partikelgrößenverteilung mit einer engen Streubreite modelliert. Die kleinere Partikelfraktion weist einen mittleren Partikeldurchmesser von $5 \mu m$, die größere einen mittleren Durchmesser von $10 \mu m$ auf. Weiterhin ist das volumetrische Verhältnis zwischen der großen und der kleinen Partikelfraktion auf einen Wert von 2:1 festgelegt.

Diese idealisierte Partikelgrößenverteilung bildet die Grundlage für drei unterschiedliche Partikelanordnungen in einer Elektrode (vgl. Abbildung 6.4). Bei der als „geschichtete Anordnung A“ bezeichneten Elektrodenstruktur befindet sich die kleine Partikelfraktion in der Nähe des Stromableiters. Die analog inverse Partikelanordnung bildet die als „geschichtete Anordnung B“ bezeichnete Struktur ab. In der praktischen Herstellung von Lithium-Ionen Batterieelektroden ist die zufällige Anordnung der Aktivmaterialpartikel der typische Fall, dementsprechend dient diese im Folgenden als Referenz.

Die flächenbezogene Nennkapazität K_A der betrachteten Halbzellen beträgt $K_A = (1,04 \pm 0,003) mAh cm^{-2}$. Die geringe Streubreite von K_A bedingt bei gleicher Entladerate geringe Unterschiede in der integralen Entladestromstärke und ermöglicht so einen direkten Vergleich der Simulationsergebnisse untereinander.

Die Schichtdicke H der Elektrodenstrukturen beträgt im unkomprimierten Zustand etwa $H = 50 \mu m$. Die Ausdehnung der Einheitszelle in x- und y- Richtung beträgt jeweils $\Delta x = \Delta y = 27 \mu m$. Durch die Wahl der nicht durch d_p teilbaren lateralen Abmessung der

Einheitszelle ließ sich die Ausbildung geordneter Partikelanordnungen, wie sie etwa Goldin et al. [25] untersuchten, vermeiden.

Gemäß Zheng et al. [109] liegt die optimale Porosität der positiven Elektrode einer Lithium-Ionen Batterie, welche aus einem vergleichbaren Aktivmaterial besteht, im Bereich zwischen 30-40%. Zur Erreichung dieser Spezifikation erfolgt eine Verdichtung der zu vergleichenden Elektrodenstrukturen in vertikaler Richtung um 10%, relativ zu der Schichtdicke im unkomprimierten Zustand. Die sich ergebenden Elektrodenstrukturen sind in Abbildung 6.4 dargestellt. Die globalen Strukturparameter der betrachteten Elektroden sind in Tabelle 6.2 zusammengefasst.

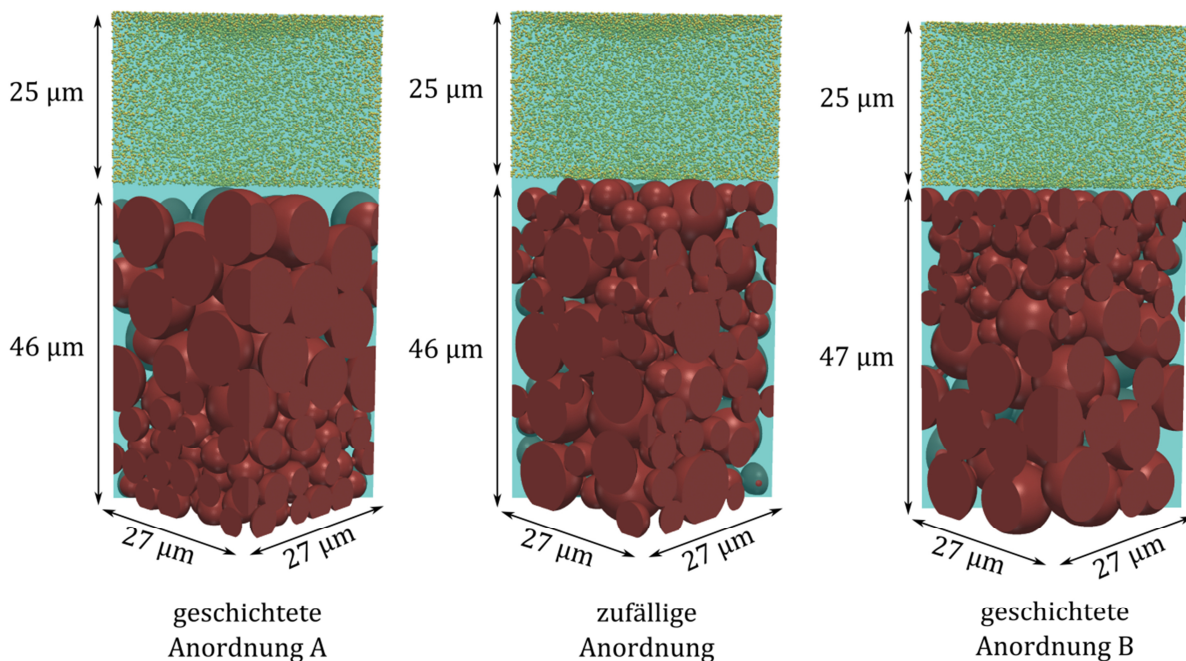


Abbildung 6.4: Elektrodenstrukturen zur numerischen Aufklärung des Einflusses der Partikelanordnung auf die Leistungsfähigkeit einer Halbzelle (aus [60]).

Tabelle 6.2: Strukturparameter der betrachteten Elektroden

Parameter	geschichtete Anordnung A	zufällige Anordnung	geschichtete Anordnung B
Volumenspezifische aktive Oberfläche S_V [μm^{-1}]	0,67	0,71	0,69
Porosität ϵ [%]	36,7	38,4	38,1
Tortuosität τ [–]	1,67	1,62	1,63

Wie in Tabelle 6.2 zu erkennen ist, sind die globalen Werte der volumenspezifischen aktiven Oberfläche der Elektrodenstrukturen untereinander vergleichbar. Signifikante Unterschiede zeigen sich hingegen bei der Schichtweisen Auswertung der Strukturen in vertikaler Richtung, was auf die Variation der Partikelanordnung zurückzuführen ist. Die schichtweise Auswertung von S_V der Elektrodenstrukturen erfolgt anhand dreier Bereiche äquidistanter Ausdehnung in vertikaler Richtung (vgl. Abbildung 6.5). Hierbei umfasst der obere Bereich die in der Nähe des Separators angeordneten Partikel. Die untere Schicht beinhaltet demgegenüber die in der Umgebung des Stromableiters lokalisierten Aktivmaterialpartikel.

Die volumenspezifische aktive Oberfläche der Elektrodenstrukturen verhält sich umgekehrt proportional zu den innerhalb der ausgewerteten Schichten vorliegenden Partikeldurchmessern. Entsprechend zeigt sich bei den geschichteten Anordnungen A und B jeweils in dem Bereich, in welchem vornehmlich die kleine Partikelfraktion lokalisiert ist, eine im Vergleich zu der jeweils diametral gegenüberliegenden Schicht in etwa doppelt so große spezifische Oberfläche. Die Abweichung von dem zu erwartenden Verhältnis der volumenspezifischen Oberfläche S_V der gegenüberliegenden Schichten von 2:1 lässt sich auf das Vorhandensein zylindrischer Elemente im Kontaktbereich der Partikel, welche eine Reduktion der aktiven Oberfläche der Partikel bewirkt, zurückführen.

Die Referenzstruktur weist bei der schichtweisen Auswertung der volumenspezifischen Oberfläche eine Abweichung der Schichten untereinander von $< 8\%$ auf. Somit kann von einer hinreichenden räumlichen Durchmischung der beiden Partikelfraktionen innerhalb dieser Elektrodenstruktur ausgegangen werden.

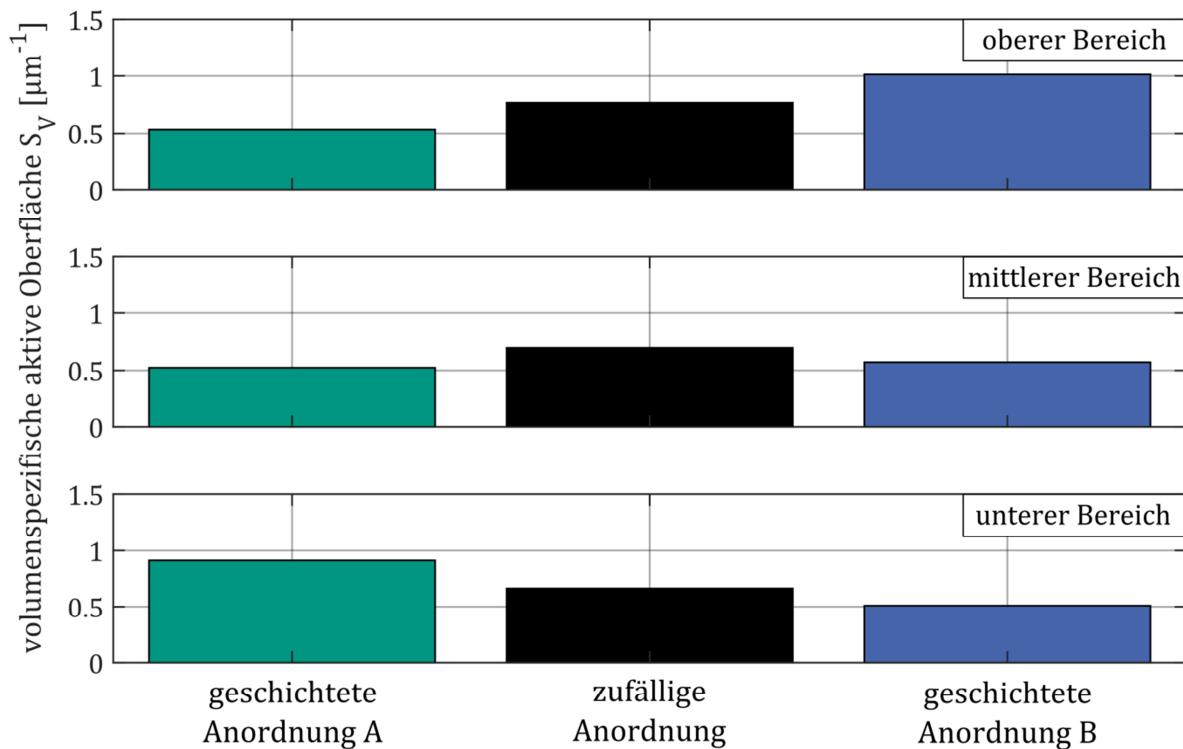


Abbildung 6.5: Schichtweise Auswertung der volumenspezifischen aktiven Oberfläche der zu untersuchenden partikulären Elektrodenstrukturen (aus [60]).

6.4.2 Ergebnisse elektrochemischer Simulationen

Wie in Kapitel 3.4.1 dargestellt, finden die Ladungstransferreaktionen ausschließlich an der Oberfläche des Aktivmaterials statt. Entsprechend ist zu erwarten, dass eine Ungleichverteilung der spezifischen Oberfläche im Verlauf eines Entladevorgangs auf die räumliche Lithium-Verteilung innerhalb einer Elektrodenstruktur Einfluss nimmt. Mithilfe der dreidimensionalen Darstellung des Feldes der Lithium-Konzentration c_s innerhalb des Elektrodengebiets Ω_s lässt sich diese Hypothese qualitativ bestätigen (vgl. Abbildung 6.6). Der Vergleich der Lithium-Konzentrationsverteilungen in Abbildung 6.6 lässt erkennen, dass zu einem für alle Geometrien identischen Zeitpunkt im Verlauf des simulierten Entladevorganges die Lithium-Konzentration innerhalb der kleinen Partikelfraktion höher ist, als die innerhalb der größeren Partikel. Bei den geschichteten Anordnungen A und B führt dies zu einer Akkumulation von interkaliertem Lithium in der Nähe des Stromableiters, bzw. des Separators.

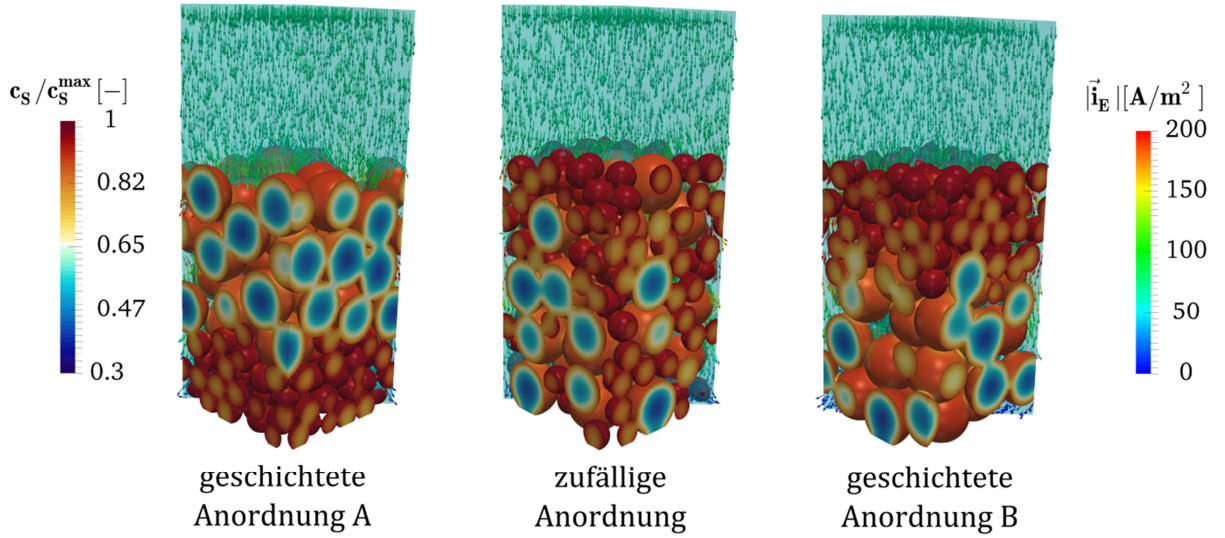


Abbildung 6.6: Darstellung der räumlichen Lithium-Verteilung innerhalb des Elektrodengebiets Ω_S bei einer galvanostatischen Entladerate von 5C. Der Ladungszustand der Batteriehalbzellen beträgt jeweils SOC = 0,7 (aus [60]).

Zur Quantifizierung der in Abbildung 6.6 erkennbaren Inhomogenität der Lithiumverteilung dient die relative Abweichung der interkalierten Lithiumstoffmenge $\Delta N_{Li_B}^{rel}(t)$ innerhalb dreier vertikal angeordneter Bereiche B äquidistanter Schichtdicke, wobei exemplarisch für den Bereich B gilt

$$\Delta N_{Li_B}^{rel}(t) = \frac{\int_{\Omega_{S_B}^A} (c_S(\vec{x}, t)) dV - \bar{c}_S(t) \int_{\Omega_{S_B}^A} dV}{\bar{c}_S(t) \int_{\Omega_{S_B}^A} dV}. \quad (6.1)$$

In (6.1) bezeichnet $\Omega_{S_B}^A$ das als Aktivmaterial modellierte Teilgebiet innerhalb einer der drei Schichten B. Weiterhin ist mit $\bar{c}_S(t)$ die volumetrisch gemittelte Lithiumkonzentration zum Zeitpunkt t innerhalb des gesamten aktiven Teilgebiets Ω_S^A gekennzeichnet, sodass gilt

$$\bar{c}_S(t) = \frac{\int_{\Omega_S^A} (c_S(\vec{x}, t)) dV}{\int_{\Omega_S^A} dV}. \quad (6.2)$$

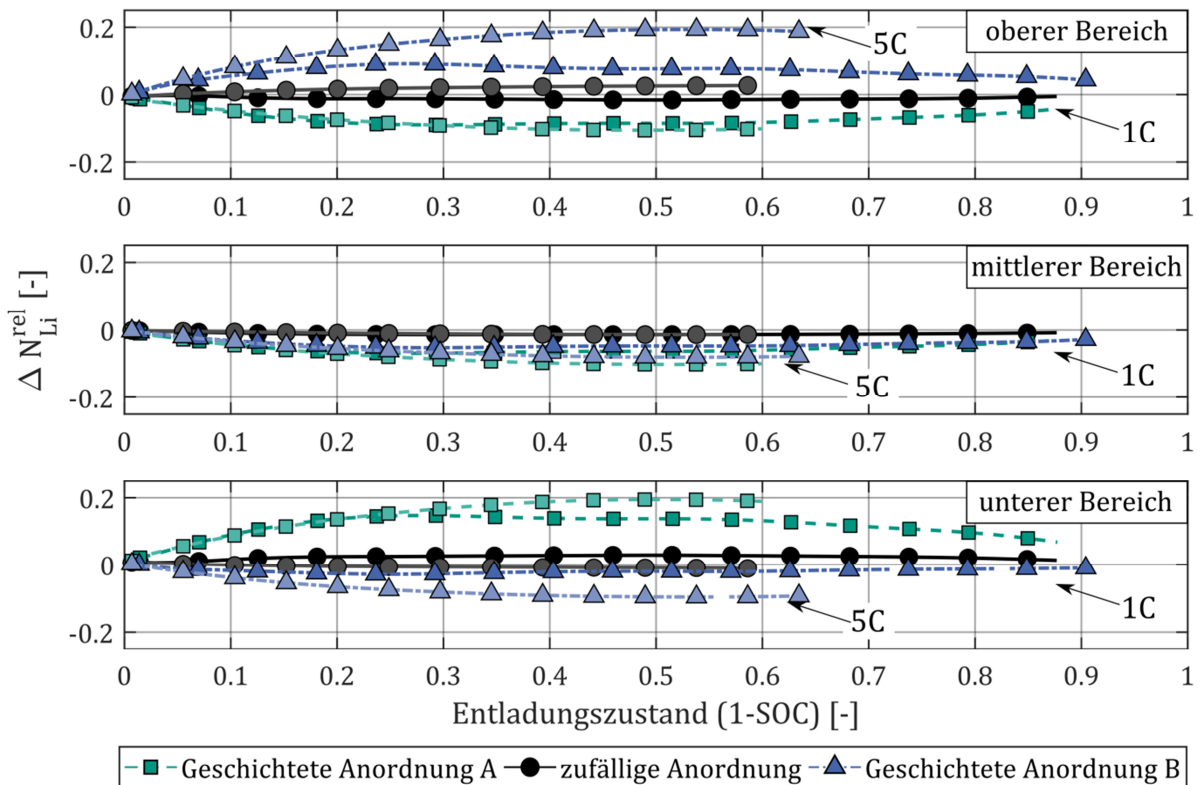


Abbildung 6.7: Schichtweise Auswertung der relativen Abweichung der interkalierten Lithiumstoffmenge jeweils bezogen auf die mittlere Lithiumstoffmenge der betrachteten Schicht (aus [60]).

In Abbildung 6.7 umfasst der untere Bereich die in der Umgebung des Stromableiters lokalisierten Partikel. Der obere Bereich ist in der Nähe des Separators angeordnet. Die Darstellung von $\Delta N_{Li_B}^{rel}(t)$ über die Schichten lässt erkennen, dass die relativen Abweichungen der akkumulierten Stoffmengen innerhalb der ausgewerteten Schichten B neben der Partikelanordnung auch von der Entladerate abhängen. Die Schichten mit erhöhter volumenspezifischer aktiver Partikeloberfläche, wie etwa der untere Bereich in Anordnung A bzw. der obere Bereich in Anordnung B, zeigen eine positive relative Abweichung der interkalierten Lithiumstoffmenge. Invers dazu ergeben sich den diametral gegenüberliegenden Bereichen der geschichteten Partikelanordnungen negative Abweichungen von $\Delta N_{Li_B}^{rel}(t)$. Des Weiteren steigt $\Delta N_{Li_B}^{rel}(t)$ mit wachsender galvanostatischer Entladerate an. Beispielsweise erreichen der untere Bereich der geschichteten Anordnung A, bzw. der obere Bereich der geschichteten Anordnung B bei einer Entladerate von 5C und einem Ladungszustand von SOC = 0,5 eine relative Abweichung von der mittleren Lithium-Konzentration $\Delta N_{Li_B}^{rel}(t)$ von jeweils 19,5%.

Aufgrund des Volumenmittelungsansatzes bei der Auswertung der Ergebnisse, sind Unterschiede in der akkumulierten Lithiumstoffmenge innerhalb der Elektrodenstruktur mit zufälliger Partikelanordnung nicht explizit erkennbar. Lediglich für die erhöhte Entladerate von 5C ergibt sich im oberen Bereich der Elektrode mit zufälliger Partikelanordnung eine relative Abweichung der interkalierten Lithiumstoffmenge von $< 2,6\%$. Dies ist auf eine geringfügig erhöhte aktive Oberfläche in diesem Bereich zurückzuführen (vgl. Abbildung 6.5).

Der Endpunkt der Kurven in Abbildung 6.7 markiert das jeweilige Ende des galvanostatischen Entladevorgangs, welches bei Unterschreiten des am Stromableiter abgreifbaren Halbzellpotentials von 3,6 V als makroskopisches Kriterium erreicht ist. Wie erwartet, sinkt die nutzbare Kapazität der simulierten Halbzellen unabhängig von der Anordnung der aktiven Partikel mit steigender Entladerate.

Abbildung 6.7 zeigt, dass die relative Abweichung der interkalierten Lithiumstoffmenge $\Delta N_{LiB}^{rel}(t)$ bei den geschichteten Elektrodenstrukturen jeweils in den oberen bzw. unteren Schichten am größten ist. Darüber hinaus durchläuft $\Delta N_{LiB}^{rel}(t)$ in diesen Bereichen für die niedrige Entladerate von 1C bei den geschichteten Strukturen weiterhin globale Extrema. Dies lässt sich am besten anhand des unteren Bereichs der geschichteten Anordnung A bei einer Entladerate von 1C erkennen. Nach einem Anstieg von $\Delta N_{LiB}^{rel}(t)$ bis zu einem Entladungszustand von $(1 - SOC) \approx 0,25$ stagniert die relative Abweichung der interkalierten Lithiumstoffmenge zunächst und nimmt dann im weiteren Verlauf ab. Dies korreliert mit der in Abbildung 6.8 dargestellten, bereichsweisen Auswertung der Interkalationsstromdichte an der Oberfläche der aktiven Partikel.

Zu Beginn des Entladevorgangs zeigt die bereichsweise Auswertung, dass die Interkalationsstromdichte unabhängig von der gewählten Entladerate und der betrachteten Partikelanordnung überaus gleichmäßig innerhalb der Elektrodenstrukturen verteilt ist. Dies ist in Einklang mit in Kapitel 5.3 dargestellten Ergebnissen, da der Wert der elektrischen Leitfähigkeit κ_s innerhalb der Elektrodenstrukturen als räumlich konstant und hinreichend hoch gewählt ist. Entsprechend ist die Einflussnahme der elektrischen Leitfähigkeit auf die Verteilung der lokalen Interkalationsstromdichte innerhalb der Elektrodenstrukturen vernachlässigbar.

Die zu Beginn des Entladungsvorgangs beobachtbare räumliche Gleichverteilung der Interkalationsstromdichte bedingt, dass in diesem Zeitraum die interkalierte Lithiumstoffmenge innerhalb der untersuchten Strukturen von der zugänglichen aktiven Oberfläche abhängig ist. Folglich lässt sich die in Abbildung 6.7 untersuchte

Lithiumakkumulation auf die lokale Abweichung der aktiven Oberfläche innerhalb der geschichteten Elektrodenstrukturen zurückführen.

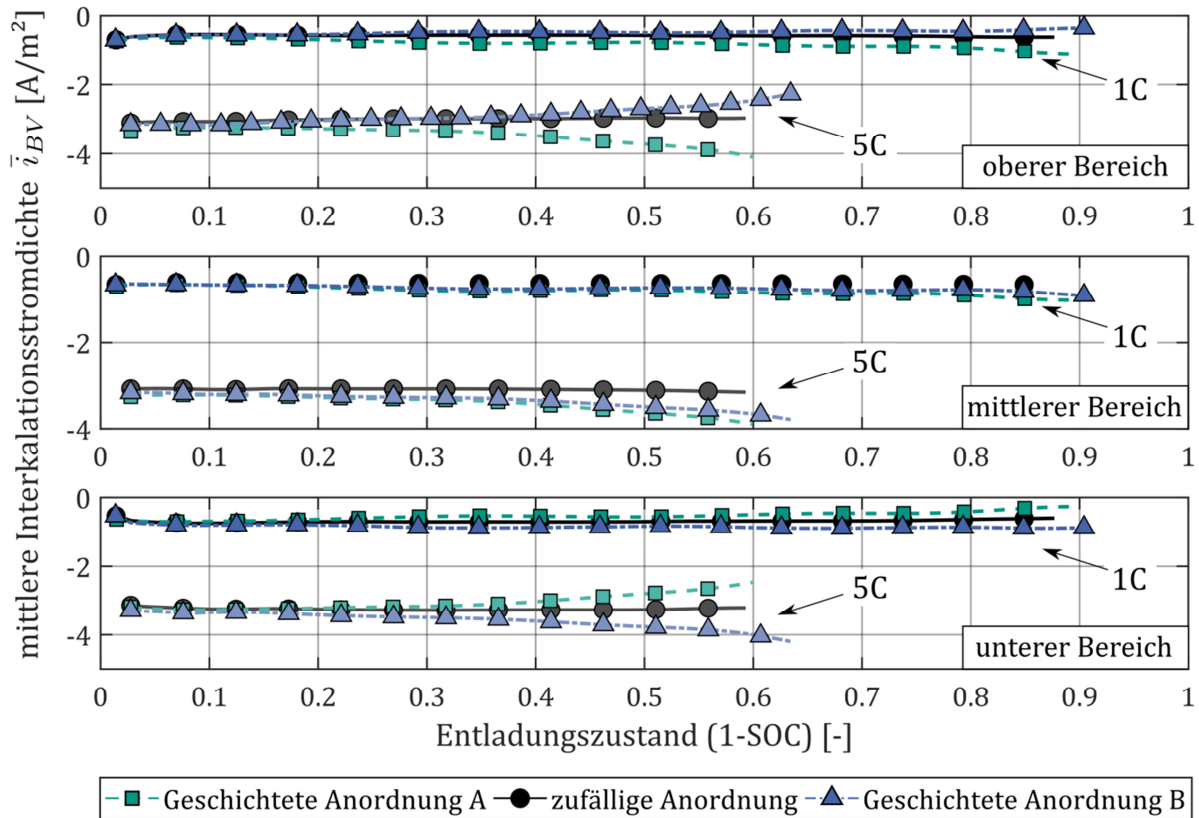


Abbildung 6.8: Bereichsweise Auswertung der oberflächengemittelten Interkalationsstromdichte im Verlauf simulierter, galvanostatischer Entladevorgänge bei Entladeraten von 5C und 1C für die drei unterschiedlichen Partikelanordnungen (aus [60]).

Sobald der Entladungszustand der simulierten Halbzellen jedoch einen kritischen Wert von $(1 - SOC) \approx 0,25$ erreicht, ist bei den geschichteten Strukturen im oberen, bzw. unteren Bereich eine Reduktion der Interkalationsstromdichte zu beobachten (vgl. Abbildung 6.8). Die genannten Bereiche korrespondieren dabei mit den Schichten, in welchen hauptsächlich die kleinere Partikelfraktion lokalisiert ist. Gleichzeitig ist eine betragsmäßige Erhöhung der Interkalationsstromdichte in den diametral gegenüberliegenden Schichten, welche die größeren Partikel umfassen, erkennbar. Dieser Effekt ist bei steigender Entladerate stärker ausgeprägt.

Dieses auf der partikulären Ebene erkennbare Zellverhalten lässt sich mit der Einzelkapazität der sphärischen Aktivmaterialpartikel in Zusammenhang bringen. Letzteres skaliert mit dem Volumen der Partikel und ist somit proportional zu d_p^3 . Denn

bei äquivalenter Interkalationsstromdichte an der Partikeloberfläche zeigt ein kleines Partikel zu einem bestimmten Zeitpunkt im Verlauf eines Entladevorgangs einen höheren Entladungszustand als ein großes Partikel. Dies ist in direkter Übereinstimmung mit den qualitativen Beobachtungen der räumlichen Lithiumkonzentrationsverteilung aus Abbildung 6.6. Die daraus resultierenden Unterschiede in der Lithium-Konzentration an den Partikeloberflächen nehmen dabei gemäß der implementierten Butler-Volmer Kinetik (3.33) wiederum Einfluss auf die lokale elektrochemische Kinetik. Denn einerseits konvergiert die Austauschstromdichte i_0 gemäß (3.35) gegen Null, sobald sich die Lithium-Konzentration an der Partikeloberfläche der stöchiometrischen Maximalkonzentration c_S^{max} nähert. Andererseits zeigt die Gleichgewichtsspannung U_{eq} von LMO eine ausgeprägt negative Steigung für Lithium-Konzentrationen nahe des stöchiometrischen Maximalwerts. Dies führt gemäß (3.32) zu einer betragsmäßig geringeren lokalen Überspannung η . Beide Effekte zusammengenommen führen somit zu einer Verringerung der lokalen Interkalationsstromdichte für gegen die stöchiometrische Maximalkonzentration c_S^{max} strebende Lithium-Konzentrationen an der Partikeloberfläche. Entsprechend ist ab einem bestimmten Ladungszustand die Lithiumeinlagerung an der Oberfläche der kleinen Partikel nachteilig im Vergleich zu den größeren Partikeln. Dies führt dazu, dass sich ab diesem Zeitpunkt Lithium hauptsächlich in die größeren Aktivmaterialpartikel einlagert. Aufgrund der angewendeten Volumenmittelung ist dieser Effekt bei der zufälligen Partikelanordnung nicht zu erkennen.

Abbildung 6.9 zeigt die bereichsweise Auswertung der betragsmäßigen und volumengemittelten ionischen Stromdichte $|\vec{l}_E|$ innerhalb des Elektrolytgebiets unter Vernachlässigung des Teilgebiets des Separators $\Omega_E \setminus \Omega_E^{sep}$. Aufgrund der Modellierung des Separators als poröses Medium ist die Verteilung der ionischen Stromdichte \vec{l}_E für alle untersuchten Strukturen bei konstanter Entladerate identisch, was eine Vernachlässigung des Teilgebiets Ω_E^{sep} rechtfertigt. Die in Abbildung 6.9 dargestellten Bereiche weisen eine äquidistante Schichtdicke auf und korrespondieren mit den Bezeichnungen der schichtweisen Auswertungen der Größen des Teilgebiets der Elektrode Ω_S . Anhand dieser Auftragung lässt sich der Einfluss der strukturellen Unterschiede der betrachteten Elektroden auf den Transport der Lithium-Ionen innerhalb des Elektrolytgebiets Ω_E quantifizieren.

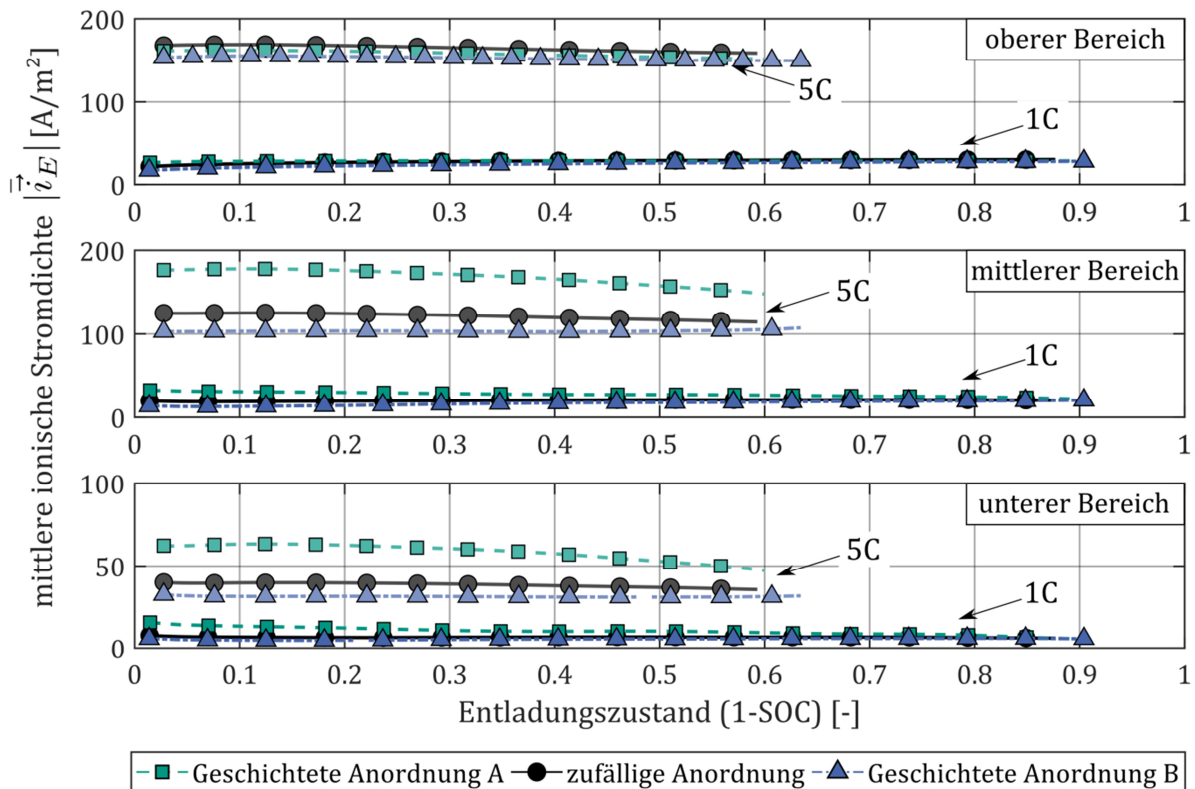


Abbildung 6.9: Bereichsweise Darstellung des volumengemittelten Betrags der ionischen Stromdichte $|\bar{i}_E|$ (aus [60]).

Bei Anordnung A ist im mittleren Bereich für eine Entladerate von 5C ab einem Entladungszustand von $(1 - \text{SOC}) \approx 0,25$ ein Rückgang in der volumengemittelten ionischen Stromdichte $|\bar{i}_E|$ zu erkennen. Dies ist in Übereinstimmung mit der Verschiebung der Interkalationsstromdichte in Richtung des Separators, wo bei der genannten Struktur vornehmlich die Fraktion der größeren Partikel lokalisiert ist. Wie erwartet ist dieser Effekt bei höheren Entladeraten ausgeprägter. Aufgrund der gleichmäßigen Verteilung der volumenspezifischen aktiven Oberfläche S_V innerhalb der zufälligen Partikelanordnung zeigt die volumengemittelte ionische Stromdichte keine signifikante Abhängigkeit von der z-Koordinate innerhalb der Elektrodenstruktur.

Die größere aktive Oberfläche von Anordnung A im Bereich nahe des Stromableiters (vgl. Abbildung 6.5) bedingt bei dieser Struktur in diesem Bereich eine erhöhte integrale Interkalationsstromstärke. Folglich diffundieren bei der geschichteten Anordnung A Lithium-Ionen von der Anode kommend durch den Großteil der Kathodenstruktur, um in den unteren Bereich der positiven Elektrode zu gelangen. Im Vergleich zu den übrigen Strukturen führt dies zu einer betragsmäßig erhöhten volumengemittelten ionischen

Stromdichte $|\bar{i}_E|$ insbesondere im mittleren Bereich der genannten Elektrodenstruktur (vgl. Abbildung 6.9). Wie erwartet, ist dieser Effekt abhängig von der Entladerate. Verglichen mit der zufälligen Partikelanordnung ergibt sich bei einer galvanostatischen Entladerate von 5C eine um 50% erhöhte ionische Stromdichte im mittleren Bereich der geschichteten Anordnung A. Analog invers ist bei Anordnung B die integrale Interkalationsstromstärke im Bereich des Separators erhöht. Im Vergleich zur Referenzanordnung führt dies zu einer um 18% geringeren volumengemittelten ionischen Stromdichte im mittleren Bereich der Elektrodenstruktur.

Gemäß den Simulationsergebnissen erweist sich somit Partikelanordnung B als besonders günstig in Bezug auf die innerhalb des Elektrolytgebiets auftretenden ionischen Stromdichten. Entsprechend erscheint diese Elektrodenmikrostruktur als besonders vorteilhaft für den Einsatz in Hochleistungszellen, welche kurzzeitig hohen Entladeraten ausgesetzt sind [126], [127]. Denn wie von Latz und Zausch theoretisch abgeleitet [128] können erhöhte Stromdichten zu einer thermischen Erwärmung des Elektrolyten führen. Dies wiederum kann, wie von Abraham et al. [129] bzw. Botte et al. [130] experimentell untersucht, eine temperaturinduzierte Degradation des Elektrolyten nach sich ziehen, was sich nachteilig auf die Zyklische Alterungsbeständigkeit der Zelle auswirken kann.

6.5 Verdichtete Elektrodenstrukturen

Typischerweise erfolgt im Anschluss an den Beschichtungs- und Trocknungsprozess von Lithium-Ionen Batterieelektroden eine mechanische Kompaktierung [38]. Dieser Vorgang wird als Kalandrierung bezeichnet. Durch die mechanische Kompression der Elektrodenschicht lässt sich unter anderem die Rauigkeit der Elektrodenoberfläche reduzieren, die Porosität der Elektrodenstruktur einstellen und die elektrische Leitfähigkeit der Elektrode erhöhen. Experimentelle Untersuchungen zeigen, dass sich die durch die Kalandrierung induzierten mikroskopischen Veränderungen in der Elektrodenstruktur auf die makroskopischen Leistungseigenschaften der Zelle auswirken. Hierzu zählen insbesondere die Leistungs- und Energiedichte, sowie die Coulomb'sche Effizienz der betrachteten Zellen [45], [109].

6.5.1 Mikrostrukturen

Die Grundlage für die nachfolgenden numerischen Untersuchungen zum Einfluss der Kalandrierung auf die elektrochemischen Elektrodeneigenschaften bilden die in Abbildung 6.4 dargestellten partikulären Elektrodenstrukturen. Zur Modellierung der

Kalandrierung sind die drei unterschiedlichen Partikelanordnungen aus Kapitel 6.4 um 10% bzw. um 20%, relativ zu den jeweiligen Elektrodendicken im unkomprimierten Zustand, verdichtet. Abbildung 6.10 zeigt die bei den gewählten Kompressionsstufen resultierenden Strukturen exemplarisch für die zufällige Partikelanordnung.

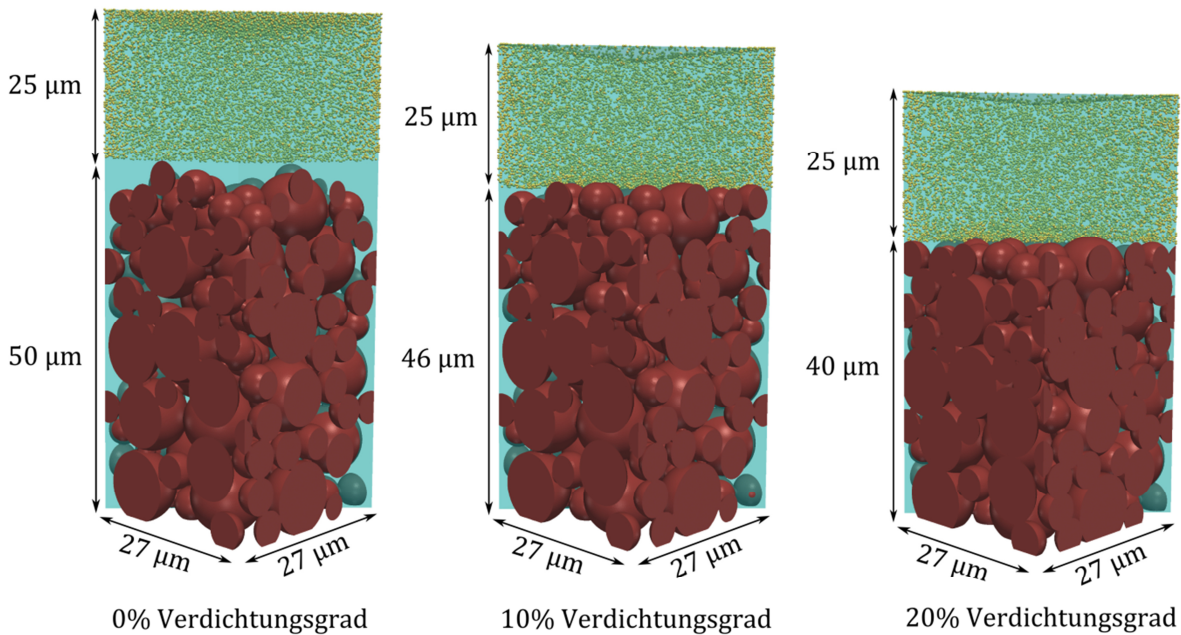


Abbildung 6.10: Auf Basis der zufälligen Partikelanordnung nicht komprimierte (links), um 10% (mittig) und um 20% (rechts) vertikal verdichtete Elektrodenstrukturen (aus [60]).

Aufgrund der für die Strukturzeugung verwendete Methode der diskreten Elemente (vgl. Kapitel 2.3.1), kommt es im Zuge zunehmender vertikaler Verdichtung der Elektrodenstrukturen zu einer steigenden virtuellen Überlappung der aktiven Partikel. Dies führt, wie in Abbildung 6.11 dargestellt, zu einer Abnahme der volumenspezifischen aktiven Oberfläche in den Elektrodenstrukturen. Bei relativen Verdichtungen $< 10\%$ kommt es zu einer Umordnung von lose angeordneten Partikeln, welche vornehmlich im Bereich des Separators lokalisiert sind. Dies führt zu einer Homogenisierung der Porositätsverteilung in den Elektrodenstrukturen (vgl. Kapitel 2.6). Zudem bedingt diese Verschiebung der Partikel bei dem ersten Verdichtungsschritt eine geringere Zunahme der virtuellen Überlappung der Partikel, welches folglich in einer insgesamt geringeren Abnahme der volumenspezifischen aktiven Oberfläche S_V resultiert.

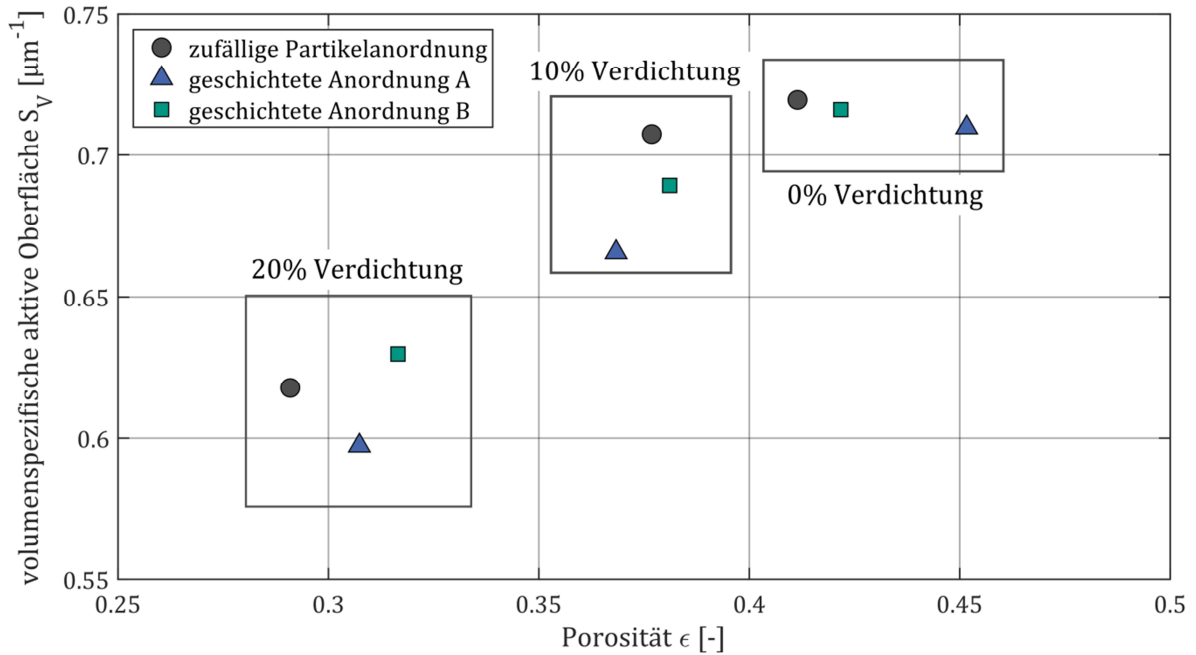


Abbildung 6.11: Volumenspezifische aktive Oberfläche S_V bei unterschiedlichen Verdichtungsgraden der Elektrodenstrukturen (aus [60]).

6.5.2 Ergebnisse elektrochemischer Simulationen

Wie Abbildung 6.9 zeigt, ist die volumengemittelte ionische Stromdichte $|\overline{i_E}|$ innerhalb der Elektrodenstruktur im Verlauf eines Entladeprozesses lediglich geringen zeitlichen Schwankungen unterworfen. Dies erlaubt die Berechnung zeitlicher Mittelwerte dieser Größe in den ausgewerteten Schichten. Die maximale relative Abweichung des Mittelwerts von der transienten Größe liegt unterhalb von 5%. Die bereichsweisen und zeitlichen Mittelwerte der ionischen Stromdichte für die untersuchten Partikelanordnungen und Kompressionsgrade sind in Abbildung 6.12 dargestellt.

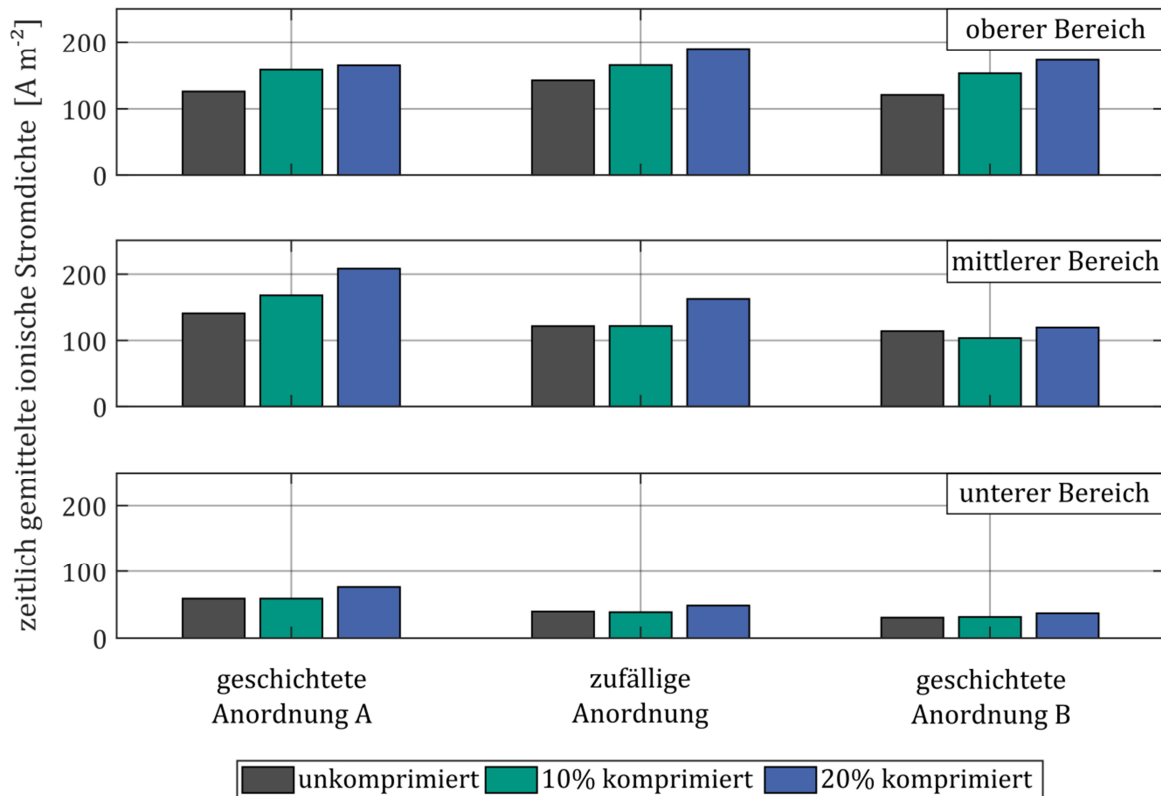


Abbildung 6.12: Zeitlich gemittelter und schichtweise ausgewerteter Betrag der ionischen Stromdichte der untersuchten Partikelanordnungen und Verdichtungsgraden, jeweils bei einer konstanten galvanostatischen Entladerate von 5C. Das Teilgebiet des Separators Ω_E^{Sep} ist vereinfachend nicht dargestellt (aus [60]).

Aus Abbildung 6.12 ist zu entnehmen, dass die mittlere ionische Stromdichte im oberen Bereich der untersuchten Elektrodenstrukturen bei zunehmender Verdichtung ansteigt. Dies korreliert mit der Veränderung der Porosität der Strukturen, welche insbesondere für die erste Kompressionsstufe im oberen Bereich der Elektroden geringere Werte annimmt. Im mittleren Bereich zeigt die Struktur mit zufälliger Partikelanordnung lediglich für die Kompression um 20% einen Anstieg der zeitlich gemittelten ionischen Stromdichte um 36%. Im Vergleich dazu ist bei Anordnung B in diesem Bereich, keinerlei Abhängigkeit der ionischen Stromdichte von der Verdichtung dieser Struktur zu erkennen. Demgegenüber zeigt sich bei Anordnung A im mittleren Bereich eine Erhöhung der zeitlich gemittelten ionischen Stromdichte bei zunehmender Kompression. Die mittlere ionische Stromdichte ist in diesem Bereich um bis zu 80% höher im Vergleich zur geschichteten Anordnung B. Im Einklang mit Abbildung 6.9 zeigt sich weiterhin, dass bei Anordnung B innerhalb aller Schichten und für alle Kompressionsstufen die geringsten ionischen Stromdichten auftreten.

Als Kriterium zur Bewertung der Leistungsfähigkeit der Elektrodenstrukturen im Verlauf eines Entladevorgangs wird die auf die theoretische Kapazität bezogene, relative nutzbare Kapazität der simulierten Halbzellen herangezogen. Basis hierzu bildet jeweils ein galvanostatischer Entladevorgang mit einer konstanten Entladerate von 5C. Der Entladevorgang ist abgeschlossen, wenn die berechnete Halbzellspannung einen Wert von 3,6 V unterschreitet. Die Abhängigkeit der nutzbaren Kapazität von der Porosität der Elektrodenstrukturen ist in Abbildung 6.13 dargestellt.

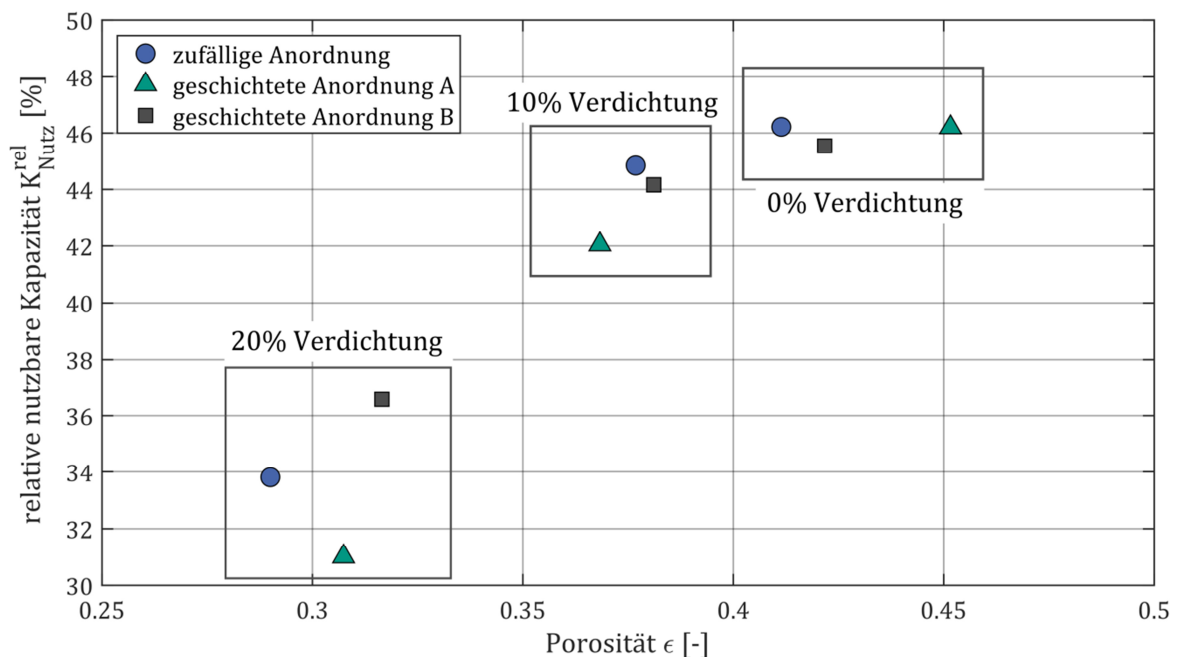


Abbildung 6.13: Im galvanostatischen Betrieb bei einer Entladerate von 5C relative nutzbare Kapazität in Abhängigkeit der Porosität der simulierten Elektrodenstrukturen (aus [60]).

Wie Abbildung 6.13 zeigt, nimmt die nutzbare Kapazität der simulierten Halbzellen mit sinkender Porosität ab. Dies lässt sich auf den Verlust an aktiver Oberfläche, bedingt durch die virtuelle Überlappung der Aktivmaterialpartikel bei zunehmender Verdichtung, zurückführen. Insbesondere für die höchste Kompressionsstufe ist bei allen Partikelanordnungen eine mittlere Reduktion der volumenspezifischen Oberfläche S_V von 15% im Vergleich zum unkomprimierten Zustand zu verzeichnen. Die Reduktion der aktiven Oberfläche innerhalb der Elektrodenstrukturen führt zu einer erhöhten Interkalationsstromdichte an der verbleibenden Partikeloberfläche, was wiederum ein betragsmäßig erhöhtes lokales Überpotential an der Oberfläche der Aktivmaterialkomponente nach sich zieht.

Dieses Ergebnis ist in guter qualitativer Übereinstimmung mit experimentellen Beobachtungen von Zheng et al. [109]. In ihren Untersuchungen stellten sie eine Reduktion der reversiblen Kapazität bei abnehmender Porosität der Elektroden fest. Diesen Effekt schrieben sie unter anderem der geringeren Benetzbarkeit der von stark verdichteten Elektroden mit dem eingesetzten Elektrolyten zu, was zu einer teilweisen elektrochemischen Inertisierung der Aktivmaterialpartikel führte. Folglich steigen an der Oberfläche der verbleibenden aktiven Partikeln die Interkalationsstromdichte und das lokale Überpotential.

Gemäß den Simulationsergebnissen ist der Einfluss der Elektrodenmikrostruktur auf die nutzbare Kapazität der simulierten Halbzellen unterhalb einer relativen Verdichtung von 10% bei erhöhten Entladeraten vernachlässigbar. Bei der Kompression um 20% jedoch zeigt sich eine Abnahme der nutzbaren Kapazität um etwa 20%. Die Streuung der Ergebnisse der nutzbaren Kapazitäten bei den verschiedenen Partikelanordnungen und gleicher Kompression resultiert aus den Unterschieden in der volumenspezifischen aktiven Oberflächen S_V der Strukturen. Die Simulationsergebnisse weisen in Einklang mit experimentellen Ergebnisse von Zheng et al. [109] entsprechend darauf hin, dass sich eine zu starke Verdichtung der Elektrodenstruktur nachteilig auf die elektrochemischen Leistungseigenschaften einer Halbzelle auswirken kann.

6.6 Handlungsempfehlungen

Bezugnehmend auf die dargestellten numerischen Ergebnisse zeigen sich geschichtet aufgebaute Elektrodenstrukturen, insbesondere für Anwendungen, bei denen mit erhöhten Lade- bzw. Entladeraten zu rechnen ist, als vorteilhaft. Besonders günstig erweisen sich Elektrodenstrukturen, welche eine große volumenspezifische aktive Oberfläche in der Nähe des Separators und somit eine Partikelfraktion mit einem geringeren mittleren Partikeldurchmesser in diesem Bereich aufweisen.

In der praktischen Herstellung von strukturell optimierten positiven Elektroden von Lithium-Ionen Batterien ließe sich dies mithilfe eines Mehrlagenbeschichtungsprozesses realisieren. Denn dieses Verfahren eröffnet die Möglichkeit, in der Zusammensetzung variierende Elektrodenpasten, vertikal geschichtet auf eine Stromableiterfolie aufzubringen. Zur Herstellung von Elektrodenpasten, welche sich in der mittleren Partikelgröße des enthaltenen Aktivmaterials unterscheiden, ist dem Dispergierprozess folglich eine Klassierung vorzuschalten. Durch die aufeinanderfolgende Schichtung der Pasten, von der größten hin zur kleinsten Partikelfraktion, ergibt sich entsprechend eine

Elektrodenstruktur mit der angestrebten vertikalen Verteilung der volumenspezifischen aktiven Oberfläche.

Mehrlagenbeschichtungsverfahren mit einer aus zwei Kammern bestehenden Schlitzdüse kommen in der Herstellung von Lithium-Ionen Batterieelektroden bereits zur Anwendung [114], [131]. Bei den genannten Veröffentlichungen liegt der Fokus jedoch auf der experimentellen Untersuchung des Einflusses unterschiedlicher Leitadditive [114], bzw. unterschiedlicher Binderanteile [131] innerhalb der Elektroden-schichten auf die Leistungsfähigkeit von Lithium-Ionen Batteriehalbzellen. Experimentelle Untersuchungen über die Auswirkung der Anordnung aktiver Partikel unterschiedlicher Größe in Elektrodenstrukturen sind bisher nicht publiziert.

Die durchgeführten numerischen Untersuchungen von in vertikaler Richtung verdichteten Elektrodenstrukturen zeigen aufgrund der verminderten Porosität erhöhte ionischen Stromdichten innerhalb des Elektrolytgebiets. Dies begünstigt die thermische Erwärmung und eine damit verbundene temperaturinduzierte Degradation des Elektrolyten. Letzteres kann sich nachteilig auf die zyklische Alterungsbeständigkeit einer Zelle, insbesondere bei erhöhten Entladeraten, auswirken. Zur Reduktion der ionischen Stromdichte erweist es sich dementsprechend als vorteilhaft, wenn die Porosität der Elektrodenstruktur maximal ist und diese folglich nicht bzw. nur geringfügig kalandriert ist.

7 Mischmaterialelektroden

Die Anwendung des elektrochemischen Modells auf aus zwei unterschiedlichen aktiven Komponenten bestehenden positiven Elektroden ist Gegenstand der nachfolgenden numerischen Untersuchungen. Als Interkalationsmaterialien dienen hierzu LMO und NMC. Die Zielstellung der Analysen besteht einerseits auf der Beurteilung des Einflusses unterschiedlicher Mischungsverhältnisse der Aktivmaterialien auf die zu erwartende makroskopische Leistungsfähigkeit der simulierten Halbzellen. Andererseits dient das Modell dazu, Einblicke in die auf der partikulären Ebene lokalisierten Transportprozesse in Mischmaterialelektroden zu erhalten. Abschließend erfolgt eine Beurteilung des Einflusses der räumlichen Anordnung der Aktivmaterialien innerhalb einer positiven Elektrode auf die Eigenschaften der Halbzelle.

7.1 Ausgangssituation

Die Steigerung der Leistungsfähigkeit von Lithium-Ionen Batterien ist für den Einsatz im Bereich der Elektromobilität von entscheidender Bedeutung. Hierbei stehen vor allem die Erhöhung der Energie- und Leistungsdichte, der Lebensdauer und der Sicherheit der Batterien im Fokus der Entwicklung. Die Mischung unterschiedlicher aktiver Materialien bei der Elektrodenherstellung ist in diesem Zusammenhang ein neuartiger Ansatz zur Erreichung dieser Zielstellung. Denn hierdurch lassen sich die aktiven Komponenten entsprechend ihrer Leistungsstärken so kombinieren, dass eine insgesamt leistungsfähigere Elektrode entsteht. Die Begriffe Mischmaterialelektrode bzw. Blend-Elektrode bezeichnen dabei eine Elektrode, deren aktive Komponente aus einer physikalischen Mischung mindestens zweier unterschiedlicher Interkalationsmaterialien besteht [132].

Um Synergien in Bezug auf die Leistungs- und Energiedichte zu nutzen, kommen häufig aus LMO und NMC bestehende Blend-Elektroden zum Einsatz. Auf dieser Basis entwickelte beispielsweise die LG Chem Ltd. eine Lithium-Ionen Batterie für den Einsatz in dem ab 2010/11 von General Motors produzierten Hybridfahrzeug Chevrolet Volt [132], [133]. LMO zeigt gute Leistungseigenschaften bei hohen Entladeraten und weist

gleichzeitig eine hohe Materialverfügbarkeit und niedrige Beschaffungskosten auf [134]. Nachteilig an LMO ist die relativ geringe nutzbare Kapazität bei der Entladung, die geringe zyklische Alterungsbeständigkeit und niedrige elektrochemische Leistungseigenschaften bei erhöhten Temperaturen [133], [134]. Aus NMC bestehendes Aktivmaterial dagegen besitzt gegenüber LMO eine um 22,5% höhere gravimetrische Energiedichte [132], bei einem um etwa 5% geringeren mittleren Gleichgewichtspotential.

Die geringe zyklische Alterungsbeständigkeit von LMO hängt mit der erhöhten Löslichkeit von Mangan-Kationen in den verwendeten Elektrolyten zusammen. Dabei nimmt die Löslichkeit mit sinkender Partikelgröße und steigender Temperatur zu [135]. Kitao et al. [136] untersuchten den Einfluss der Zugabe von NMC auf das Lagerungsverhalten der aus LMO und NMC bestehenden Blend-Elektroden bei erhöhten Temperaturen. Dabei beobachteten sie, dass sich der Kapazitätsverlust bei der Lagerung der Mischmaterialelektroden bei einem Materialanteil von 40% LMO gegenüber der rein aus LMO bzw. NMC bestehenden Elektroden reduziert. Dies ließ sich auf die reduzierte Löslichkeit von Mangan aus LMO zurückführen. Auch Smith et al. [137] und Numata et al. [138] erzielten eine deutliche Erhöhung der zyklischen Alterungsbeständigkeit von aus LMO und NMC bestehenden Mischmaterialelektroden. Selbst geringe Mengen an NMC führten bereits zu einer Erhöhung der Lebensdauer der Zellen. Dies ist in Übereinstimmung mit Ergebnissen von Appiah et al. [133], welche Knopfzellen, deren positive Elektrode aus einer Mischung aus LMO und $Li[Ni_{0,6}Co_{0,2}Mn_{0,2}]O_2$ bestand, elektrochemisch untersuchten. Es zeigte sich ein verbessertes zyklisches Alterungsverhalten der Zellen im Vergleich zu den Zellen, deren positive Elektrode jeweils aus nur einem Aktivmaterial bestand. Tran et al. [134] analysierten den Einfluss der Zugabe von $LiNi_{0,8}Co_{0,15}Al_{0,05}O_2$ (NCA) zu einer rein aus LMO bestehenden Elektrode auf das elektrochemische bzw. thermische Verhalten. NCA wirkte sich hierbei vorteilhaft auf die nutzbare Kapazität und die Energiedichte der untersuchten Zellen aus. Gleichzeitig ließ sich eine deutlich reduzierte Löslichkeit von Mangan aus LMO bei der Anwesenheit von NCA nachweisen, was wiederum das zyklische Alterungsverhalten der Blend-Elektroden Halbzellen positiv beeinflusste.

Die vorangegangenen dargestellte, hauptsächlich experimentelle Analyse und Optimierung von Mischmaterialelektroden erweist sich aufgrund der Komplexität des Systems, des Materialaufwandes und der notwendigen Analysesysteme als zeit- und kostenintensiv. Die numerische Simulationen von Blend-Elektroden ist hierzu eine wertvolle Ergänzung. Denn die effektive Verknüpfung beider Herangehensweisen birgt das Potential zur Steigerung der Effizienz und Effektivität von Forschungsprozessen.

Albertus et al. [139] erweiterten das von Doyle et al. [73] entwickelte numerische poröse Elektrodenmodell auf Basis der Theorie konzentrierter Lösungen um die Betrachtung mehrerer Aktivmaterialien. In numerischen und experimentellen Untersuchungen betrachteten sie das elektrochemische Verhalten von Knopfzellen, mit einer positiven Elektrode bestehend aus unterschiedlichen Anteilen von NCA und LMO. Eine ausschließlich aus LMO bestehende Elektrode übertraf in den Untersuchungen die elektrochemische Leistungsfähigkeit einer rein aus NCA bestehenden Elektrode bei hohen Entladeraten. Jedoch zeigte NCA gegenüber LMO bei geringen Entladeraten eine höhere spezifische Energiedichte. Der Vergleich der mithilfe des entwickelten Modells simulierten elektrochemischen Kenngrößen zeigte eine gute quantitative Übereinstimmung über einen weiten Bereich galvanostatischer Entladeraten. Damit zeigten Albertus et al. [139], dass die Optimierung von Blend-Elektroden in Bezug auf ein auf den jeweiligen Anwendungsfall abgestimmtes Mischungsverhältnis der Aktivmaterialkomponenten modellgestützt prädiktiv möglich ist.

Appiah et al. [133] untersuchten auf experimentellem und numerischem Wege das elektrochemische Verhalten von aus LMO und $Li[Ni_{0,6}Co_{0,2}Mn_{0,2}]O_2$ bestehenden Mischmaterialelektroden. Die numerischen Untersuchungen erfolgten ebenfalls mithilfe des um die Modellierung von mehreren aktiven Komponenten erweiterten Pseudo-2D Modells von Doyle et al. [73]. Durch die Kombination zweier Modelle zur Beschreibung der Degradation aufgrund der Löslichkeit von Mn^{2+} [140] und des Wachstums der sogenannten Solid-Electrolyte-Interphase (SEI) [141] gelang es, das Alterungsverhalten der Zellen mit guter Genauigkeit abzubilden.

Auch Mao et al. [142] nutzten in ihren numerischen Untersuchungen für aus LMO und NMC bestehenden Mischmaterialelektroden das erweiterte poröse Elektrodenmodell von Doyle et al. [73]. Neben einer guten Übereinstimmung der Simulationsergebnisse mit an Halbzellen im Knopfzellenformat empirisch ermittelten Entladekennlinien analysierten sie den Beitrag variierender Partikelgrößen der Aktivmaterialien zur Gesamtkapazität der simulierten Halbzellen bei unterschiedlichen Entladeraten. Somit zeigte das Modell das Potential, für einen vorgegebenen Anwendungsfall Vorhersagen in Bezug auf das optimale Mischungsverhältnis und die notwendigen Partikelgrößen der aktiven Materialien, sowie die daraus resultierenden Entladekennlinien treffen zu können.

Ähnlich wie Lu et al. [143] entwickelten Jung [144] und Mao et al. [145] ein Modell zur Prädiktion des Gleichgewichtspotentials von aus unterschiedlichen aktiven Komponenten bestehenden Elektroden. Durch den Vergleich mit experimentellen Untersuchungen zum zyklischen Degradationsverhalten von Mischmaterialelektroden zeigten Lu et al. [143], dass sich mithilfe dieses Modells Aussagen über den jeweiligen Grad der Degradation der

aktiven Komponenten treffen lassen. Mao et al. [145] nutzten das Modell, um die Zusammensetzung von zunächst unbekanntem Mischmaterialelektroden zu bestimmen. Die dargestellten Arbeiten zur Modellierung und Simulation von Blend-Elektroden im Umfeld der Lithium-Ionen Batterie beschränken sich zumeist auf die Verwendung einer Modellerweiterung des Porösen-Elektrodenmodells von Newman et al. [118], bzw. von Doyle et al. [73].

Die Anwendung eines auf der partikulären Ebene orts aufgelösten Elektrodenmodells auf Mischmaterialelektroden stellt somit eine Neuheit dar und wird im Folgenden erörtert. Grundlage der numerischen Untersuchungen bilden, wie in Kapitel 2 beschrieben, partikulär aufgebaute und periodisch fortsetzbare Elektrodenstrukturen.

7.2 Parametrierung des Modells

Abbildung 7.1 zeigt die implementierten Gleichgewichtspotentiale für LMO und NMC. Der Entladungszustand ($1 - SOC$) ist für jedes der Aktivmaterialien separat berechnet. Der Kurvenverlauf für LMO basiert auf dem von Doyle und Newman mithilfe einer analytischen Funktion angepassten und in [58] veröffentlichten Gleichgewichtspotential. Für NMC wurde der von Fang et al. [146] experimentell bestimmte Verlauf der Ruhespannung mithilfe einer Polynomfunktion angepasst. Wie in Abbildung 7.1 zu erkennen ist, weisen die Verläufe des Gleichgewichtspotentials beider Aktivmaterialien unterschiedliche lokale Steigungen auf. Während NMC über den gesamten Bereich der Entladungszustände eine in etwa konstante negative Steigung aufweist, zeigt LMO zu Beginn und gegen Ende der Entladung Bereiche großer negativer Steigung. Gleichzeitig existiert ein Schnittpunkt der Gleichgewichtspotentiale beider Aktivmaterialien bei einem Entladungszustand von $(1 - SOC) = 0,32$. Es ist zu erwarten, dass diese Charakteristik der Gleichgewichtspotentiale die auf der partikulären Ebene ablaufende Interkalationskinetik beeinflusst.

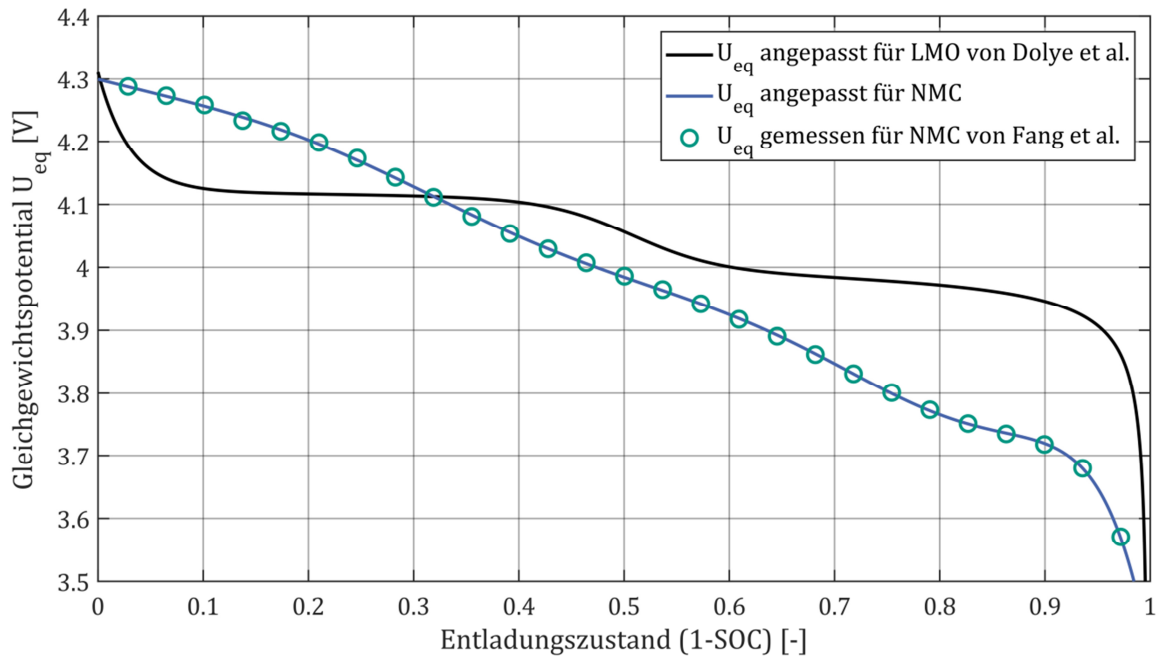


Abbildung 7.1: Darstellung der implementierten Gleichgewichtspotentiale U_{eq} für LMO [58] und NMC [146], aus [147].

Die verwendeten Parameter zur Beschreibung der Transporteigenschaften der beiden Aktivmaterialien sind in Tabelle 7.1 zusammengefasst. Der Diffusionskoeffizient der Aktivmaterialkomponenten D_S^A ist als isotrop und konstant innerhalb der Partikel angenommen.

Um den Einfluss der elektrischen Leitfähigkeit κ_S auf die Leistungseigenschaften der Halbzellen vernachlässigen zu können (vgl. Kapitel 5.3), ist nachfolgend innerhalb Ω_S ein konstanter, isotroper und hinreichend großer Wert für κ_S angenommen. Bezugnehmend auf die Ergebnisse aus Kap. 5.3 ist $\kappa_S = 20 \text{ S m}^{-1}$ hierzu ausreichend.

Der für das Elektrolytgebiet Ω_E verwendete Parametersatz, das Teilgebiet des Separators Ω_E^{sep} eingeschlossen, findet sich in Tabelle 3.2.

Tabelle 7.1: Materialparameter für LMO und NMC

Parameter	LMO	NMC
Diffusionskoeffizient $D_{S_m}^A [m^2 s^{-1}]$	$2,2 \cdot 10^{-13}$ aus [148]	$2,0 \cdot 10^{-14}$ aus [146]
Geschwindigkeitskonstante der Interkalationsreaktion ⁵ $k_{BV_m} [m^{2,5} mol^{-0,5} s^{-1}]$	$2,71 \cdot 10^{-9}$	$9,25 \cdot 10^{-9}$
Stöchiometrische Maximalkonzentration $c_{S_m}^{max} [kmol m^{-3}]$	22,9 aus [66]	49,5 aus [146]
Spezifische Dichte $\rho_{S_m} [kg m^{-3}]$	4540 aus [149]	4770 aus [150]

7.3 Elektrodenstrukturen

Die Grundlage für die numerischen Untersuchungen bilden fünf aus variierenden Anteilen von LMO und NMC bestehende Elektrodenstrukturen. Diejenigen Elektroden, welche nur einer Aktivmaterialkomponente bestehen, sind im Folgenden als LMO- bzw. NMC-Referenzelektrode bezeichnet. Die Strukturparameter der partikulär aufgebauten Elektrodenstrukturen fasst Tabelle 7.2 zusammen.

⁵ Anhand einer kommerziell am Markt verfügbaren Lithium-Ionen Batterie am IAM-WET bestimmte Größe. Mit freundlicher Genehmigung der Urheberin der Daten, Dr.-Ing. Janina Costard. Die zur Bestimmung dieses Materialparameters entwickelte Methodik basiert auf einer Kombination impedanzspektroskopischer Messungen mit aus Mikrostrukturrekonstruktionen gewonnenen Daten [67], [68], [95].

Tabelle 7.2: Strukturparameter der Blend-Elektroden

Zusammensetzung LMO:NMC	Volumengewichtete Mischungen LMO:NMC				
	100:0	75:25	50:50	25:75	0:100
Elektroden Dicke $H [\mu m]$	84,6	66,6	52,8	45,57	43,25
Porosität ϵ [%]	46,1	46,4	46,9	48,6	41,4
Tortuosität τ [–]	1,56	1,63	1,67	1,71	1,69
Mittlere Partikelgröße $d_p [\mu m]$	$6,5 \pm 1,1$	$6,9 \pm 1,4$	$7,3 \pm 1,7$	$6,7 \pm 0,9$	$6,9 \pm 1,2$
Gesamte volumenspezifische aktive Oberfläche $S_V [\mu m^{-1}]$	0,64	0,63	0,64	0,65	0,64
gravimetrische Nennkapazität $K_g [mAh g^{-1}]$	136,2	144,3	174,0	205,6	233,9
Flächenbezogene Nennkapazität $K_A [mAh cm^{-2}]$	2,05	2,02	1,93	1,89	1,96

Wie in Kapitel 6.3 gezeigt, steht die Größe der Aktivmaterialpartikel in Zusammenhang mit der makroskopischen Leistungsfähigkeit einer Halbzelle. Um die Vergleichbarkeit der untersuchten Mischmaterialelektroden zu gewährleisten unterliegen die Partikelgrößen der betrachteten Aktivmaterialien entsprechend einer monomodalen Verteilung mit geringer Streubreite. Die zugrundeliegende monomodale Partikelgrößenverteilung resultiert entsprechend in einer vergleichbaren volumenspezifischen aktiven Oberfläche der betrachteten Elektrodenstrukturen (vgl. Tabelle 7.2).

Die geringe Streubreite der flächenbezogenen Nennkapazitäten der betrachteten Halbzellen mit $\overline{K_A} = (1,97 \pm 0,08) mAh cm^{-2}$ führt bei galvanostatischer Entladung gemäß (3.74) zu übereinstimmenden integralen Stromstärken am Stromableiter der

Kathode. Folglich ist die Vergleichbarkeit der Halbzellen bei identischer Entladerate gegeben.

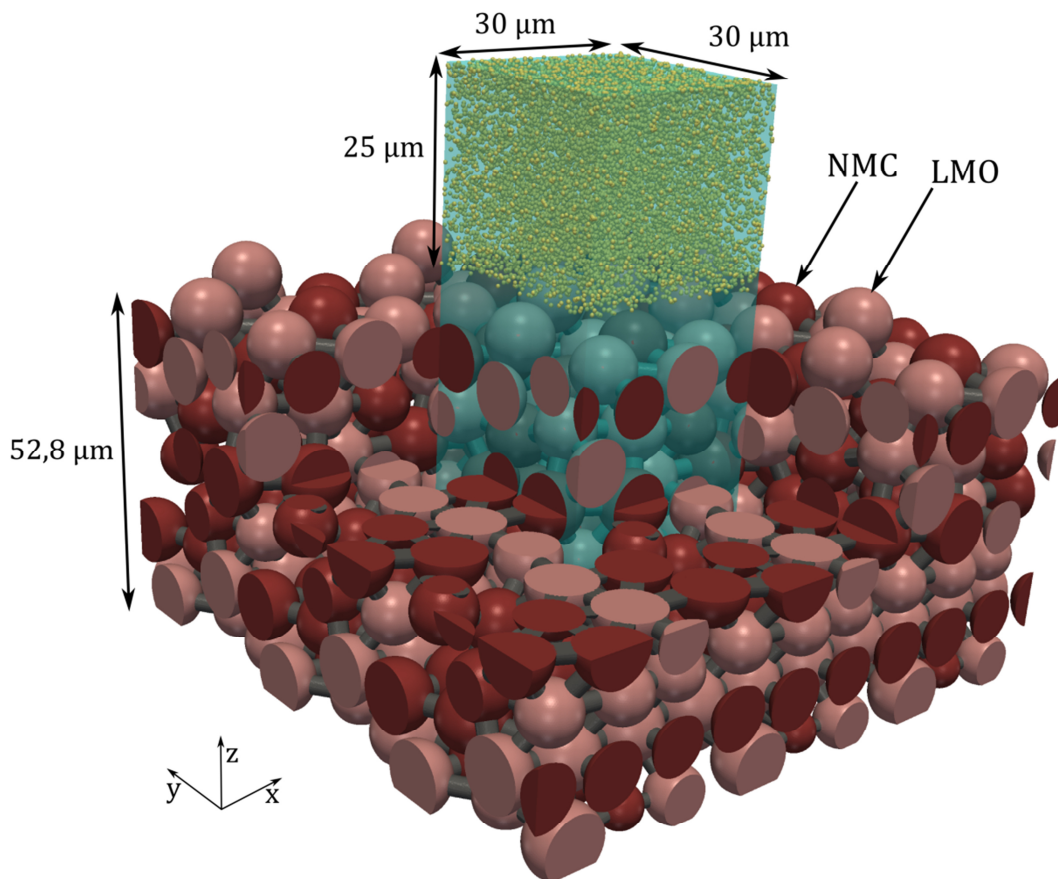


Abbildung 7.2: Computergenerierte, periodisch fortgesetzt dargestellte Elektrodenstruktur bestehend aus einer Mischung aus LMO und NMC im volumetrischen Verhältnis von $50\%_{LMO} : 50\%_{NMC}$, aus [147].

Die abnehmende Schichtdicke der Elektroden bei zunehmendem Anteil an NMC ist auf die höhere stöchiometrische Maximalkonzentration von NMC im Vergleich zu LMO zurückzuführen. Aufgrund der ähnlichen spezifischen Dichten beider Materialien (vgl. Tabelle 7.1) steigt bei einer Erhöhung des NMC-Anteils der Elektroden die theoretische gravimetrische Nennkapazität der Halbzellen. Die in Tabelle 7.1 angegebenen gravimetrischen Nennkapazitäten sind jeweils auf die Masse des Aktivmaterials bezogen. Wie experimentell von Bauer et al. [48] und mithilfe des entwickelten numerischen Modells in Kapitel 6.5 gezeigt, ist der Einfluss der Elektrodenstruktur auf die makroskopische Leistungsfähigkeit bei unkalandrierten Elektroden ausgeprägter. Aus diesem Grund finden die Untersuchungen der partikulär aufgebauten

Mischmaterialelektroden im nicht komprimierten Zustand statt. Die in Tabelle 7.2 zusammengefassten Porositätswerte der Strukturen stimmen mit für unkalandrierte Elektroden veröffentlichten Werten überein [45], [48], [109].

Die periodisch fortgesetzte Struktur der Blend-Elektrode im volumetrischen Verhältnis beider Materialien von 50%_{LMO}:50%_{NMC} ist in Abbildung 7.2 exemplarisch dargestellt.

7.4 Numerische Simulation von Entladevorgängen

Die nachfolgende Diskussion der Simulationsergebnisse ist in drei Abschnitte gegliedert. Zunächst erfolgt die Untersuchung des simulierten Halbzellverhaltens der in Kapitel 7.3 dargestellten Mischmaterialelektroden auf der makroskopischen Ebene. Hierauf schließt sich die Analyse von auf der partikulären Ebene ablaufenden Prozessen an. Abschließend steht die Bewertung des Einflusses der lokalen Anordnung des Aktivmaterials innerhalb einer Elektrodenstruktur auf die zu erwartende Leistungsfähigkeit einer Blend-Elektrode im Fokus der Betrachtung.

7.4.1 Makroskopische Ebene

Abbildung 7.3 zeigt das simulierte Halbzellpotential der untersuchten Mischmaterialelektroden im Verlauf galvanostatischer Entladung für zwei unterschiedliche Entladeraten. Zusätzlich sind die gemäß Doyle [58] und Fang et al. [146] implementierten Gleichgewichtsspannungen für die beiden Aktivmaterialien LMO und NMC abgebildet.

Der Vergleich der Potentialverlaufskurven in Abbildung 7.3 zeigt für steigende Entladeraten eine Verschiebung der simulierten Halbzellspannung hin zu niedrigeren Werten. Dies ist auf die an der aktiven Partikeloberfläche wirksame Überspannung zurückzuführen, welche bei einer Erhöhung der galvanostatischen Entladerate betragsmäßig zunimmt. Darüber hinaus ist bei der LMO- im Vergleich zur NMC-Referenzelektrode bei einer Entladerate von 3C eine um 16% größere mittlere Abweichung zu dem jeweiligen Gleichgewichtsspannungsverlauf U_{eq}^{LMO} bzw. U_{eq}^{NMC} zu erkennen. Dies korreliert mit der für LMO im Vergleich zu NMC um den Faktor 3,4 niedriger angenommenen Geschwindigkeitskonstanten der Interkalationsreaktion k_{BV} (vgl. Tabelle 7.1), was gemäß Gleichung (3.37) eine betragsmäßige Erhöhung der lokalen Überspannung η nach sich zieht. Folglich kommt es bei galvanostatischer Entladung zu einer Reduktion der makroskopisch messbaren Halbzellspannung.

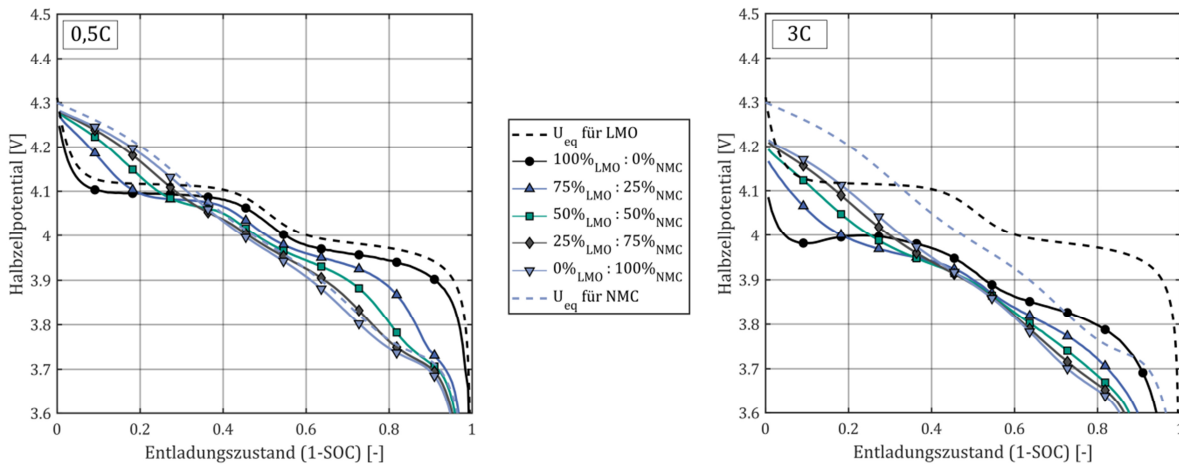


Abbildung 7.3: Verlauf des Halbzellpotentials über den Entladungszustand bei galvanostatischer Entladung mit einer Entladerate von 0,5C (links) und 3C (rechts), aus [147].

Darüber hinaus ist insbesondere bei der in Abbildung 7.3 linksseitig dargestellten niedrigen Entladerate von 0,5C zu erkennen, dass die Potentialverlaufskurven der LMO-, bzw. NMC-Referenzelektrode zusammengenommen eine Einhüllende für das Feld der untersuchten Mischmaterialelektroden markiert. Gleichzeitig ist Abbildung 7.3 qualitativ zu entnehmen, dass die Verläufe der simulierten Halbzellpotentiale der aus LMO und NMC bestehenden Blend-Elektroden, jeweils in Abhängigkeit des Materialanteils, Überlagerungen der Potentialverläufe der Referenzelektroden darstellen.

Dies ist in Übereinstimmung mit Ergebnissen von Lu et al. [143], welche ein Modell zur Prädiktion des Gleichgewichtsspannungsverlaufs von Mischmaterialelektroden entwickelten. Dieses Modell basiert auf der Annahme, dass im gleichgewichtsnahen Betrieb einer Halbzelle kinetische Effekte, wie etwa lokale Überspannungen, eine untergeordnete Rolle spielen. Dementsprechend lässt sich gemäß Lu et al. [143] bei Kenntnis der Gleichgewichtspotentialverläufe und der Materialanteile der einzelnen Aktivmaterialien per Superposition der Verlauf der Ruhespannung der Blend-Elektrode vorausberechnen. Diese Hypothese konnten Lu et al. [143] experimentell bestätigen.

Des Weiteren existieren in den Potentialverlaufskurven der Mischmaterialelektroden bei einer Entladerate von 0,5C Bereiche, in denen das simulierte makroskopische Halbzellpotential höher als das implementierte Gleichgewichtspotential eines der Aktivmaterialien ist. Hierdurch ergeben sich im Verlauf des Entladeprozesses bei den betrachteten Blend-Elektroden Schnittpunkte mit den Gleichgewichtspotentialverläufen der Reinstoffe. Der Einfluss dieser Charakteristik auf die Interkalationskinetik zeigt sich insbesondere auf der partikulären Ebene der Elektrodenstrukturen und ist Gegenstand

der Diskussion in Kapitel 7.4.2. Aufgrund der bei steigender Entladerate insgesamt niedrigeren mittleren Halbzellspannung reduziert sich bei 3C die Zahl und die Ausdehnung dieser Bereiche (vgl. Abbildung 7.3 rechts).

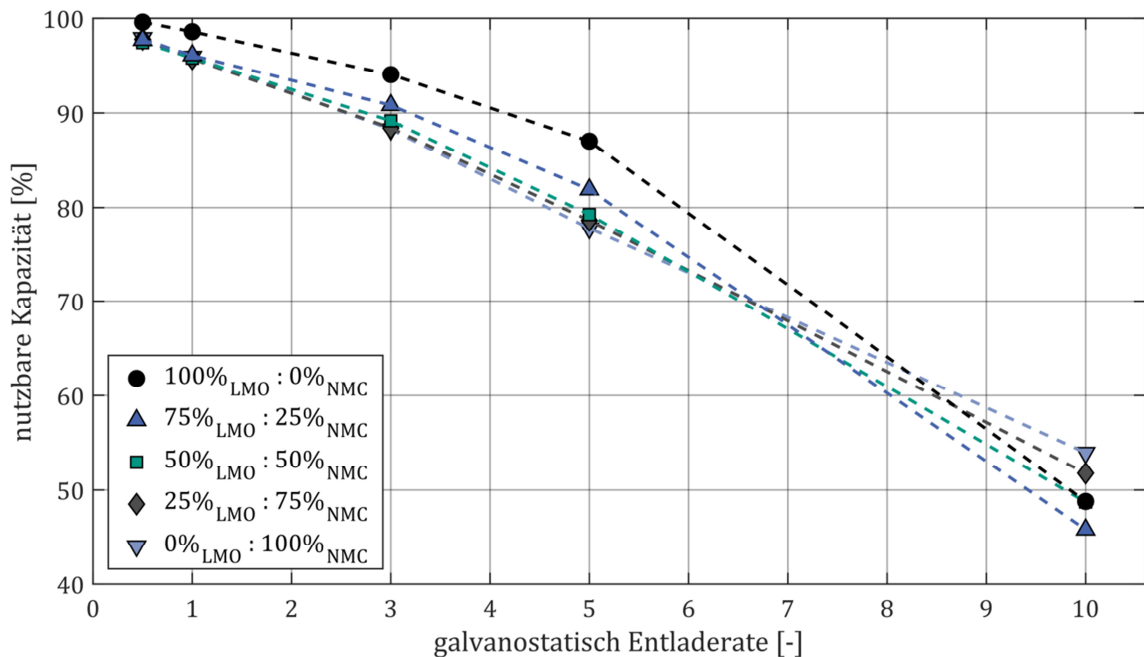


Abbildung 7.4: Abhängigkeit der nutzbaren Kapazität von der Zusammensetzung der Elektroden und der galvanostatischen Entladerate, aus [147].

In Abbildung 7.4 ist die nutzbare Kapazität der simulierten Halbzellen mit variierender Materialzusammensetzung in Abhängigkeit der galvanostatischen Entladerate dargestellt. Das Ende des Entladevorgangs ist hierzu bei Unterschreiten einer Halbzellspannung von 3,6 V festgelegt. Die in Abbildung 7.4 dargestellten nutzbaren Kapazitäten sind hierbei um die theoretischen Maximalkapazitäten der Aktivmaterialkomponenten bei 3,6 V korrigiert. Die untersuchten Mischmaterialhalbzellen zeigen bei niedrigen Entladeraten $< 1C$ nur geringfügige Unterschiede $< 4,3\%$ in der nutzbaren Kapazität. Hingegen ist zu erkennen, dass bei steigenden Entladeraten bis $< 5C$ die nutzbare Kapazität der simulierten Halbzellen mit zunehmendem Anteil an LMO größer ist. Dies ist auf das größere mittlere Halbzellpotential der LMO- im Vergleich zur NMC-Komponente zurückzuführen. Hierdurch wird das Ende des Entladevorgangs bei Vorhandensein dieser Aktivmaterialkomponente insgesamt bei höheren Entladungszuständen erreicht (vgl. Abbildung 7.3).

Bei einer Entladerate von $10C$ hingegen kehrt sich dieser Zusammenhang um. Wie in Abbildung 7.4 zu erkennen ist, zeigen bei dieser Entladerate diejenigen Blend-Elektroden

mit höherem Anteil an NMC bessere Leistungseigenschaften. Dies ist auf die für LMO im Vergleich zu NMC niedriger angenommene Geschwindigkeitskonstante der Interkalationsreaktion k_{BV} zurückzuführen (vgl. Tabelle 7.1). Hierdurch ergibt sich bei ansteigender Entladerate an der Oberfläche der LMO-Komponente im Vergleich zur NMC-Komponente eine betragsmäßig größere Überspannung η , was mit einer Reduktion der mittleren Halbzellspannung der LMO-reichen Halbzellen einhergeht. Ab Überschreiten einer kritischen Entladerate wird somit das für LMO größere mittlere Halbzellpotential überkompensiert, was sich makroskopisch in einer geringeren nutzbaren Kapazität äußert.

7.4.2 Partikuläre Ebene

Abbildung 7.5 zeigt die räumliche Lithium-Verteilung exemplarisch für die Mischmaterialelektrode, deren Aktivmaterialanteile im volumetrischen Verhältnis von $50\%_{LMO}:50\%_{NMC}$ vorliegen. Die Lithium-Konzentration ist auf die stöchiometrische Maximalkonzentration der jeweiligen Aktivmaterialkomponente normiert dargestellt. Die Elektrodenmikrostruktur ist identisch zu der in Abbildung 7.2 gezeigten, periodisch fortgesetzten partikulären Struktur. Die Kennzeichnung der beiden Aktivmaterialkomponenten in Abbildung 7.5 dient der Orientierung.

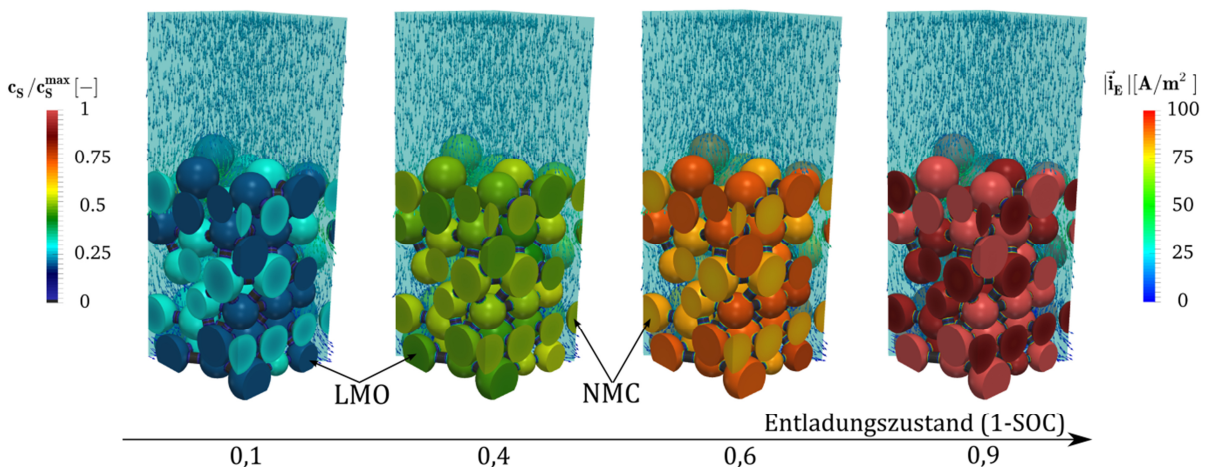


Abbildung 7.5: Ortsaufgelöste Darstellung der Lithiumverteilung innerhalb der Mischmaterialelektrode der Zusammensetzung $50\%_{LMO}:50\%_{NMC}$. Von links nach rechts: Verlauf eines galvanostatischen Entladevorgangs bei einer Entladerate von 1C, aus [147].

Der zeitliche Verlauf des dargestellten galvanostatischen Entladevorgangs macht das unterschiedliche Materialverhalten der aktiven Komponenten sichtbar. Zu Beginn der

simulierten Entladung ist die relative Lithiumkonzentration der NMC-Partikel im Vergleich zu den LMO-Partikeln erhöht. Im weiteren Verlauf des Entladeprozesses bei einem Entladungszustand von $(1 - SOC) = 0,4$ ist zu erkennen, dass sich die relativen Konzentrationsunterschiede zwischen beiden Materialien ausgleichen. Ab einem Entladungszustand von $(1 - SOC) = 0,6$ invertiert sich der zuvor beschriebene Zusammenhang und die relative Lithium-Konzentration der LMO-Partikel bleibt bis zum Ende des simulierten Entladevorgangs höher als die der NMC-Partikel.

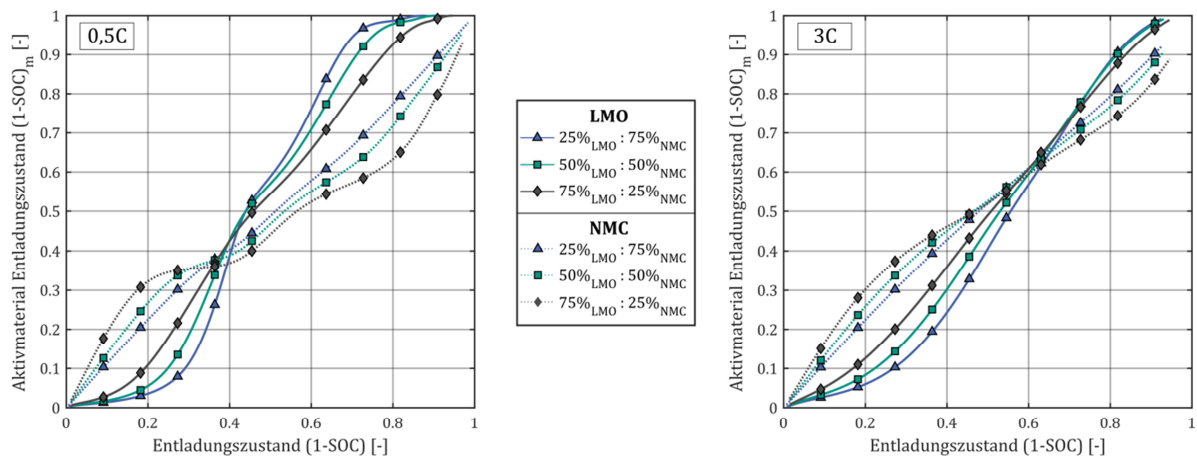


Abbildung 7.6: Komponentenweise Darstellung des Entladungszustandes der aktiven Komponenten $m = LMO$ bzw. $m = NMC$ im Verlauf des auf die gesamte Elektrode bezogenen Entladungszustandes $(1-SOC)$. Betrachtet sind galvanostatische Entladungsvorgänge bei 0,5C (links) und 3C (rechts), aus [147].

Die qualitativen Aussagen aus Abbildung 7.5 lassen sich mithilfe der Darstellung in Abbildung 7.6 quantifizieren. Die Graphen zeigen den mittleren Entladungszustand $(1 - SOC)_m$ der Aktivmaterialkomponente m mit $m = LMO$ bzw. $m = NMC$ im Verlauf des über die gesamte Halbzelle gemittelten Entladungszustandes $(1 - SOC)$ für die untersuchten Zusammensetzungen der Mischmaterialelektroden. Bei der LMO- bzw. NMC-Referenzelektrode entsprechen die gemittelten Entladungszustände der Einzelkomponenten dem Entladungszustand der gesamten Halbzelle. Folglich fallen diese für die Referenzelektroden mit der ersten Winkelhalbierenden zusammen und sind an dieser Stelle vereinfachend nicht dargestellt.

In Übereinstimmung mit der qualitativen Analyse aus Abbildung 7.5 lässt sich der Entladungsvorgang in Abbildung 7.6 in zwei Bereiche unterteilen. Von Beginn der Entladung bis zu einem kritischen Entladungszustand $(1 - SOC)_{krit}$ weisen die NMC- im Vergleich zu den LMO-Partikeln einen höheren mittleren Entladungszustand auf.

Wie den Graphen in Abbildung 7.6 zu entnehmen ist, kommt es bei höheren Entladeraten zu einer Verschiebung der Kurvenschnittpunkte in Richtung größerer Entladungszustände. Gleichzeitig sind die Kurvenverläufe geringer konturiert, sodass die Unterschiede im Materialverhalten verschwimmen.

Des Weiteren ist der Darstellung in Abbildung 7.6 zu entnehmen, dass die LMO-Komponente im Vergleich zu NMC, unabhängig von der simulierten Entladerate, höhere mittlere Entladungszustände erreicht. Dies lässt sich mit dem höheren mittleren Gleichgewichtspotential von LMO begründen und ist damit in Einklang mit den Ergebnissen von Chikkannavar et al. [132]. Übereinstimmend mit [132] lässt sich entsprechend die Notwendigkeit einer höheren zyklischen Belastbarkeit von LMO im Vergleich zu NMC ableiten.

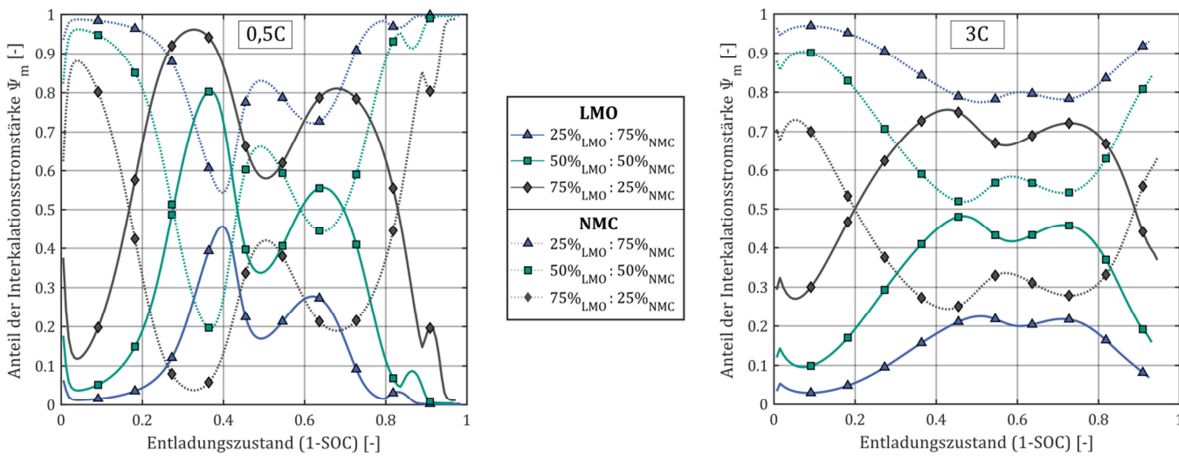


Abbildung 7.7: Partikulär für jede der aktiven Komponenten m dargestellter Anteil der Interkalationsstromstärke Ψ_m im Verlauf einer simulierten galvanostatischen Entladung bei Entladeraten von 0,5C (links) und 3C (rechts), aus [147].

Abbildung 7.7 zeigt den Anteil der Interkalationsstromstärke Ψ_m für die Aktivmaterialkomponente m im Verlauf eines Entladungsvorgangs mit konstanter Entladerate von 0,5C bzw. 3C. Für $m = LMO$ berechnet sich der Anteil der Interkalationsstromstärke Ψ_{LMO} zu

$$\Psi_{LMO} = \frac{\int_{\Gamma_{S,E}^{LMO}} (\vec{i}_{BV} \cdot \vec{n}_S) dS}{\int_{\Gamma_{S,E}^{LMO}} (\vec{i}_{BV} \cdot \vec{n}_S) dS + \int_{\Gamma_{S,E}^{NMC}} (\vec{i}_{BV} \cdot \vec{n}_S) dS}. \quad (7.1)$$

Mit der Schließbedingung

$$\Psi_{NMC} = 1 - \Psi_{LMO} \quad (7.2)$$

lässt sich entsprechend der Anteil der Interkalationsstromstärke für NMC berechnen. Abbildung 7.7 ist zu entnehmen, dass die Anteile der Interkalationsstromstärke im Verlauf eines galvanostatischen Entladevorgangs zeitlichen Variationen unterliegen. Dieses Verhalten zeigt sich unabhängig von der simulierten Entladerate, jedoch sind die Unterschiede bei niedrigen Entladeraten ausgeprägter. Weiterhin ist in Abbildung 7.7 zu erkennen, dass der Anteil der von einer Aktivmaterialkomponente aufgenommenen Interkalationsstromstärke abhängig von dem jeweiligen Anteil des Aktivmaterials ist. Aufgrund der volumetrisch gewichteten Materialanteile und der unterschiedlichen volumetrischen Kapazität der Aktivmaterialien repräsentieren die arithmetischen, zeitlichen Mittelwerte der Interkalationsstromstärken nicht die jeweiligen Mischungsverhältnisse.

Bei der in Abbildung 7.7 linksseitig dargestellten niedrigen Entladerate von 0,5C ist zu erkennen, dass im Bereich des Entladungsvorgangs mit $(1 - SOC) < 0,2$ und damit bei hohen Halbzellpotentialen die Interkalationsstromstärke hauptsächlich von der NMC-Komponente aufgenommen wird. Diese auf der partikulären Ebene sichtbare Charakteristik lässt sich auf die Verläufe der Gleichgewichtsspannungen von LMO und NMC (vgl. Abbildung 7.1) zurückführen. Denn im Bereich $(1 - SOC) < 0,2$ weist das Gleichgewichtspotential von NMC einen flacheren Verlauf als LMO auf. Entsprechend führen in diesem Ladungszustandsbereich geringe Konzentrationsänderungen an der Partikeloberfläche der LMO-Komponente zu großen Änderungen in dessen Gleichgewichtspotential. Folglich ergibt sich für NMC im Vergleich zu LMO in diesem Bereich ein größeres Lithiumaufnahmevermögen und damit eine höhere lokale Interkalationsstromdichte.

Für die Ladungszustände $0,2 < (1 - SOC) < 0,8$ kommt es zu einer Verschiebung der mittleren Interkalationsstromstärke in Richtung der LMO-Komponente. In diesem Bereich weist LMO im Vergleich zu NMC einen flacheren Verlauf der Gleichgewichtsspannung auf, sodass es zu einer Umkehr der zuvor beobachteten Verteilung der Interkalationsstromstärke kommt. Weiterhin ist für LMO bei $(1 - SOC) \approx 0,5$ ein lokales Minimum des Anteils der Interkalationsstromstärke erkennbar. Dies korreliert mit dem Bereich der größeren negativen Steigung des Gleichgewichtspotentials von LMO, welches die beiden nahezu konstanten Plateaus der Gleichgewichtsspannung verbindet.

Dieses Ergebnis stimmt qualitativ mit numerischen Ergebnissen von Albertus et al. [139] überein, welche Mischmaterialelektroden unterschiedlicher Mischungsverhältnisse von

LMO und $LiNi_{0,8}Co_{0,15}Al_{0,05}O_2$ (NCA) untersuchten. Der Vergleich der numerischen Resultate ist insofern möglich, als dass die Gleichgewichtspotentialverläufe von NMC und NCA qualitativ übereinstimmen. NCA weist zwar gegenüber NMC ein um etwa 0,15 V niedrigeres mittleres Potential im Gleichgewicht auf, jedoch sind die absoluten Werte des Gleichgewichtspotentials in dem betrachteten Bereich der Halbzellpotentiale von untergeordneter Bedeutung.

Im letzten Bereich des Entladungsvorgangs mit $(1 - SOC) > 0,8$ fällt das Gleichgewichtspotential von LMO im Vergleich zu NMC stark ab, sodass dessen Aktivität innerhalb der Blend-Elektrode, in Übereinstimmung mit Ergebnissen von Albertus et al. [139] abnimmt. Gleichzeitig wird in diesem Entladungszustandsbereich der Halbzelle der maximale Entladungszustand der LMO-Komponente erreicht (vgl. Abbildung 7.6). Die zeitliche Variation der Anteile der Interkalationsstromstärke bedingt den in Abbildung 7.6 links beobachteten konturierten Verlauf der materialspezifischen Entladungszustände bei kleinen Entladeraten.

Aufgrund der beschriebenen zeitlichen Variation der Interkalationsstromstärke zwischen beiden aktiven Komponenten ist ein Betrieb der Halbzelle außerhalb eines Entladungszustandsbereichs von $0,2 < (1 - SOC) < 0,8$ nicht empfehlenswert. Denn außerhalb dieses Betriebsfensters nimmt die NMC-Komponente einen Großteil des Interkalationsstroms auf. Letzteres lässt eine verstärkte Alterung dieses Materialanteils erwarten und deutet somit auf eine verkürzte Lebensdauer der Halbzelle hin.

Die für 0,5C beschriebenen Abhängigkeiten sind qualitativ in gleicher Weise für die Entladerate von 3C gültig (vgl. Abbildung 7.7 rechts). Jedoch erscheint der Kurvenverlauf der anteiligen Interkalationsstromstärken geglättet. Diese Tendenz ist ebenfalls in Übereinstimmung mit numerischen Ergebnissen von Albertus et al. [139]. Denn aufgrund der bei höheren Entladeraten betragsmäßig größeren lokalen Überspannungen kommt es zu einer Reduktion des Einflusses der unterschiedlichen Verläufe der Gleichgewichtsspannungen beider Aktivmaterialien.

Entsprechend sind die Maximalwerte der von der LMO-Komponente im Bereich zwischen $0,2 < (1 - SOC) < 0,8$ aufgenommenen Anteile der Interkalationsstromstärke, unabhängig von der Elektrodenzusammensetzung, im Vergleich zu der Entladerate von 0,5C um bis zu 50% geringer. Aufgrund der im Vergleich zu NMC geringeren Kapazität von LMO werden identische Ladungszustände beider Komponenten dennoch erreicht. Angesichts der zeitlich konstanteren Verteilung der Interkalationsstromstärke auf beide Aktivmaterialien wird dieser Zustand, wie in Abbildung 7.6 beobachtet, bei höheren Entladeraten zu späteren Zeitpunkten erreicht.

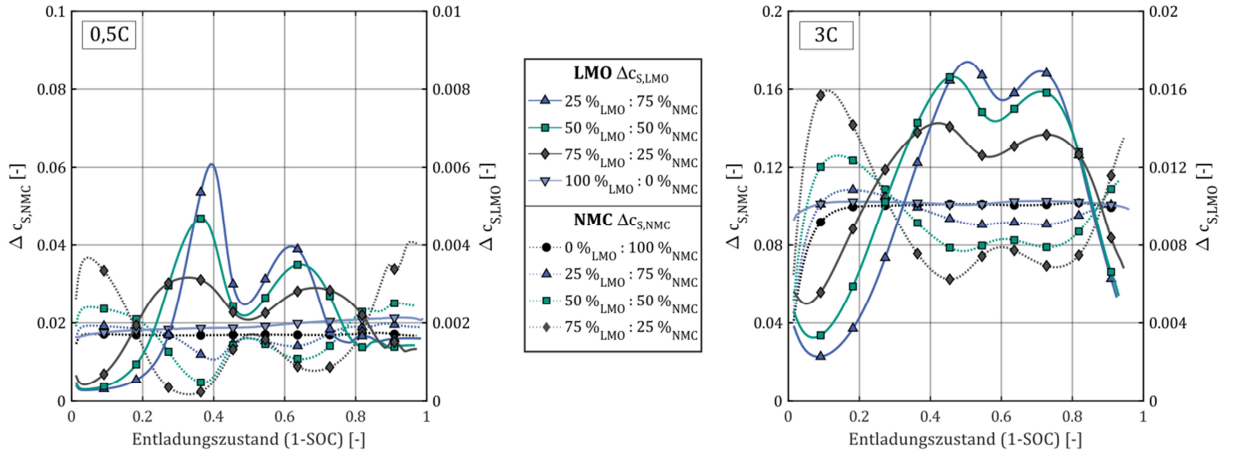


Abbildung 7.8: Für LMO und NMC separat bestimmte maximale relative Konzentrationsdifferenzen im Verlauf eines simulierten Entladevorgangs bei 0,5C (links) und 3C (rechts), aus [147].

Abbildung 7.8 zeigt die innerhalb der Mischmaterial-Elektrodenstrukturen maximal auftretenden Konzentrationsunterschiede für die Aktivmaterialkomponenten $\Delta c_{S,NMC}$ bzw. $\Delta c_{S,LMO}$ im Verlauf eines simulierten galvanostatischen Entladevorgangs. Die maximale, auf die jeweilige stöchiometrische Maximalkonzentration bezogene, relative Konzentrationsdifferenz bestimmt sich, exemplarisch für die NMC-Komponente, gemäß

$$\Delta c_{S,NMC}(t) = \max\left(\frac{c_{S,NMC}(t)}{c_{S,NMC}^{max}}\right) - \min\left(\frac{c_{S,NMC}(t)}{c_{S,NMC}^{max}}\right) \text{ in } \Omega_S^{NMC}. \quad (7.3)$$

Aufgrund der um etwa eine Größenordnung differierenden Werten der entstehenden relativen Konzentrationsunterschiede innerhalb der LMO-Partikel im Vergleich zu den NMC-Partikeln, erfolgt die Darstellung in Abbildung 7.8 mithilfe zweier unterschiedlicher Skalen. Die Ursache für diesen Unterschied liegt in dem für NMC angenommenen Diffusionskoeffizienten begründet. Denn dieser ist um etwa eine Größenordnung geringer verglichen mit dem für LMO (vgl. Tabelle 7.1). Letzteres führt innerhalb der LMO-Komponente, bei äquivalenter Interkalationsstromdichte an der aktiven Partikeloberfläche, zu geringeren Konzentrationsgradienten. Aufgrund der in Abbildung 7.8 dargestellten Maximalwertbetrachtung sind die Konzentrationsunterschiede repräsentativ für das jeweils größte Partikel der beiden Aktivmaterialien innerhalb der Elektrodenstrukturen. Infolge der geringen Streubreite der den Elektrodenstrukturen zugrundeliegenden monomodalen Partikelgrößenverteilung sind die Unterschiede innerhalb einer Aktivmaterialklasse jedoch vernachlässigbar.

Wie die analytische Lösung der instationären Diffusionsgleichung für sphärische Einzelpartikel bei zeitlich konstanter Flussrandbedingung erwarten lässt [151], ist für die untersuchten LMO- bzw. NMC-Referenzelektroden zu Beginn des Entladevorgangs ein instationärer Einlaufprozess zu beobachten. Dieser geht im Anschluss in einen konstanten Verlauf der Konzentrationsdifferenz über. Dies ist unabhängig von der angelegten Entladerate zu beobachten. Jedoch stellen sich bei höheren Entladeraten größere maximale Konzentrationsunterschiede ein, welche zu späteren Zeitpunkten erreicht werden.

Die in Abbildung 7.7 dargestellte zeitliche Abhängigkeit des Interkalationsstroms an der Oberfläche der jeweiligen Aktivmaterialpartikel bewirkt bei den untersuchten Mischmaterialelektroden zeitlich veränderliche Maximalwerte der Lithium-Konzentrationsdifferenzen. Die Betrachtung der NMC-Komponente zeigt, dass unabhängig von der Entladerate, eine Verschiebung der Interkalationsstromstärke in Richtung des LMO-Materials mit einer Reduktion der entstehenden maximalen Konzentrationsdifferenzen innerhalb des NMC-Materials verbunden ist. Besonders ausgeprägt ist dies bei der Entladerate von 0,5C und einem Entladungszustand von $(1 - SOC) \approx 0,35$ zu erkennen. Hierbei zeigt sich, dass die Verringerung der Konzentrationsdifferenz des NMC-Materials von dem volumetrischen Mischungsverhältnis der Aktivmaterialien innerhalb der Blend-Elektrode abhängt und mit zunehmendem Anteil an LMO ansteigt. Beispielsweise ergibt sich innerhalb des Betriebsfensters von $0,2 < (1 - SOC) < 0,8$ für die Elektrode mit einem volumetrischen Mischungsverhältnis der Komponenten von 75%_{LMO}:25%_{NMC}, verglichen mit der in der NMC-Referenzelektrode eine Reduktion der zeitlich gemittelten, maximalen Konzentrationsdifferenz der NMC-Komponente um 46%.

Bei der Entladerate von 3C sind die Unterschiede zwischen den verschiedenen Aktivmaterialmischungen in der maximalen Konzentrationsdifferenz insgesamt geringer ausgeprägt. Dies ist auf die geringere zeitliche Variation der Interkalationsstromstärke zwischen den aktiven Komponenten zurückzuführen. Entsprechend reduziert sich der zeitliche Mittelwert des relativen Unterschiedes der maximalen Konzentrationsdifferenz innerhalb des Betriebsfensters für die NMC-Komponente, bezogen auf den Wert der NMC-Referenzelektrode, bei der betrachteten Mischmaterialelektrode auf 21%.

Gemäß Bohn et al. [152] ist die maximale mechanische Radialspannung proportional zu der Änderung der Lithium-Konzentration. In Analogie dazu geben die in Abbildung 7.8 dargestellten Maximalwerte der Konzentrationsdifferenzen einen ersten Anhaltspunkt für die zu erwartenden diffusionsinduzierten mechanischen Spannungen im Inneren des Aktivmaterials.

Die Entstehung diffusionsinduzierter mechanischer Spannungen innerhalb des Aktivmaterials gilt als eine der Ursachen für dessen mechanische Degradation und dem damit verbundenen makroskopisch messbaren Kapazitätsverlust [153]. In diesem Zusammenhang zeigen eine Vielzahl numerischer Untersuchungen an aktiven Einzelpartikeln, dass die Beträge der mechanischen Spannungen von der Form und Größe der Partikel abhängig sind [9], [66], [154] und dabei die Zugfestigkeit des Materials überschreiten können [155], [156]. Das ist insbesondere der Fall, wenn es zu Phasenseparationsvorgängen kommt und somit das Aktivmaterial lithiumarme und lithiumreiche Bereiche aufweist [9], [152], [157].

Die in Abbildung 7.8 dargestellten Ergebnisse lassen entsprechend auf eine Reduktion der diffusionsinduzierten mechanischen Spannungen innerhalb der NMC-Partikel durch die Zugabe von LMO schließen. Unter der Annahme ähnlicher mechanischer Eigenschaften beider Materialien ist eine verminderte mechanische Beanspruchung des NMC-Materials zu erwarten, was in einem verbesserten zyklischen Alterungsverhalten der Zellen resultiert. Gleichzeitig unterstützt die Einhaltung des Betriebsfensters von $0,2 < (1 - SOC) < 0,8$ die Steigerung der zyklischen Alterungsbeständigkeit der Halbzellen.

7.4.3 Partikelanordnung

Die nachfolgenden Ausführungen beschäftigen sich mit der Fragestellung, inwiefern die Anordnung der beiden aktiven Komponenten LMO und NMC innerhalb einer Mischmaterialelektrode Einfluss auf dessen elektrochemische Leistungsfähigkeit nimmt. Die Basis für diese Untersuchung bildet die in Abbildung 7.2 dargestellte Elektrodenstruktur der Blend-Elektrode mit einem volumetrischen Anteil beider aktiver Komponenten von $50\%_{LMO} : 50\%_{NMC}$. Entsprechend sind die strukturellen Parameter der nachfolgend betrachteten Elektroden identisch und für die volumetrische Mischung beider Aktivmaterialien von $50\%_{LMO} : 50\%_{NMC}$ in Tabelle 7.2 zusammengefasst.

Die zufällige Anordnung beider Aktivmaterialien stellt den Referenzzustand dar und ist in Abbildung 7.9 mittig dargestellt. Demgegenüber stehen zwei geschichtete Anordnungen, wobei die aktiven Komponenten jeweils in diskreten Bereichen lokalisiert sind. Während sich bei der als „geschichtete Anordnung A“ bezeichneten Elektrode das LMO-Material ausschließlich in dem oberen Bereich, also in der Umgebung des Separators befindet und das NMC-Material in der Nähe des Stromableiters angeordnet ist, verhält sich dies bei der geschichteten Anordnung B analog invers (vgl. Abbildung 7.9).

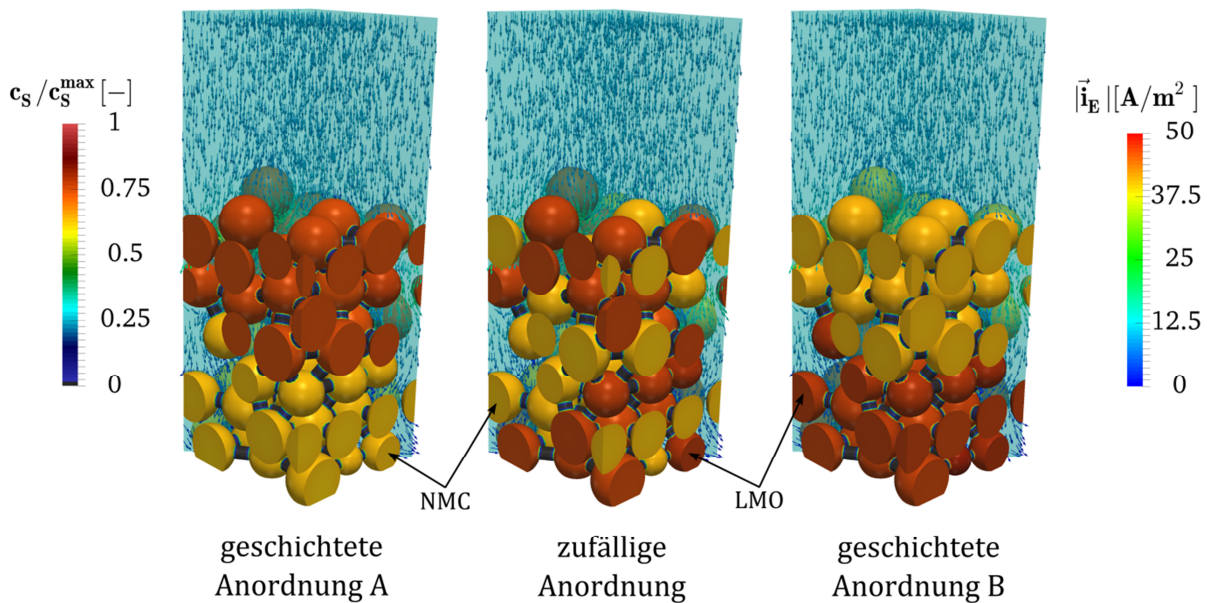


Abbildung 7.9: Dreidimensionale Darstellung der dimensionslosen Lithiumkonzentration $\frac{c_s}{c_s^{\max}}$ und der ionischen Stromdichte \vec{i}_E innerhalb der Elektrodenstruktur mit variiertem Aktivmaterialanordnung. Dargestellt ist ein galvanostatischer Entladungsvorgang mit einer Entladerate von 0,5C zum Zeitpunkt eines Entladungszustandes von jeweils $(1 - SOC) = 0,6$ (aus [147]).

Aufgrund der übereinstimmenden geometrischen Basis der in Abbildung 7.9 dargestellten Mischmaterialelektroden ist deren flächenbezogene Nennkapazität deckungsgleich. Folglich ist die Vergleichbarkeit der betrachteten Elektrodenstrukturen im Hinblick auf die berechneten, integralen Stromstärken bei vorgegebener galvanostatischer Entladerate gegeben.

Die Darstellung der Verteilung der ionischen Stromdichte innerhalb der Elektrodenstrukturen erfolgt nachfolgend anhand der Auswertung innerhalb dreier horizontal angeordneter Schichten, mit jeweils identischer Schichtdicke. Während die als oberer Bereich bezeichnete Region die Umgebung nahe des Separators umfasst, ist der untere Bereich nahe des Stromableiters der positiven Elektrode lokalisiert. Dementsprechend beinhaltet der obere bzw. der untere Bereich bei den geschichteten Anordnungen A und B jeweils ausschließlich entweder NMC oder LMO. Der mittlere Bereich stellt den Übergang beider Schichten dar.

Für alle der betrachteten Elektrodenstrukturen liegt im Teilgebiet des Separators Ω_E^{Sep} eine homogene Stromdichteverteilung vergleichbaren Betrages vor. Aus diesem Grund wird dieses Teilgebiet in die schichtweise Auswertung nicht einbezogen, sodass für den ausgewerteten Bereich des Elektrolytgebietes $\Omega_E \setminus \Omega_E^{Sep}$ gilt.

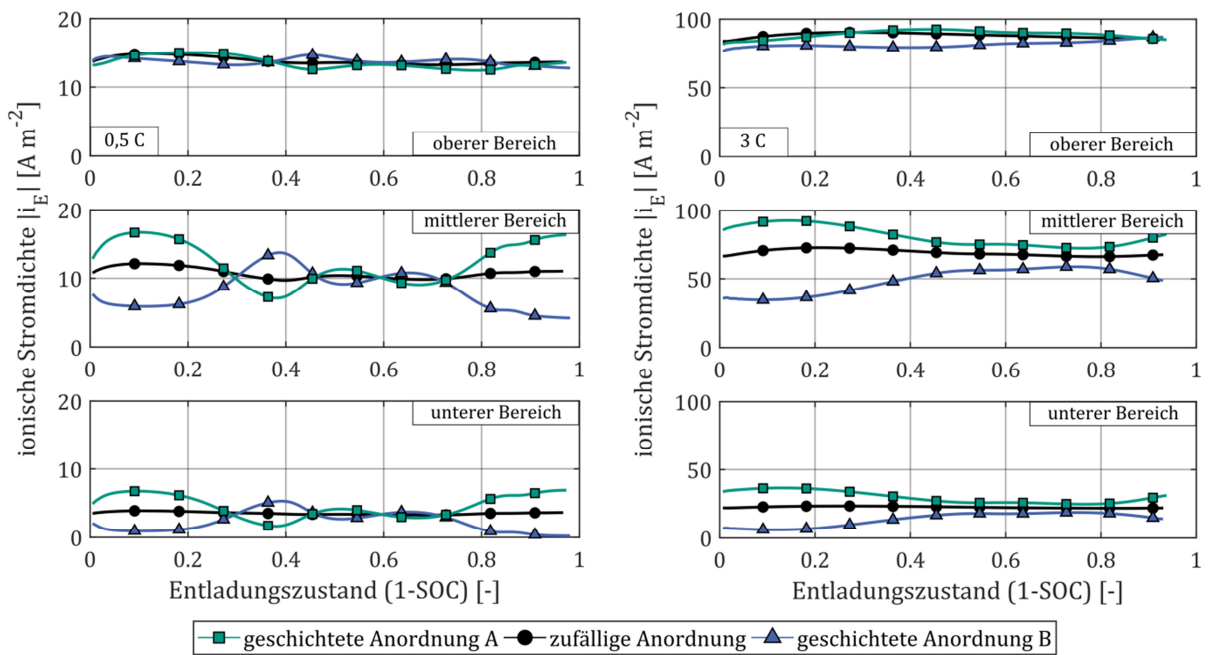


Abbildung 7.10: Schichtweise Auswertung des Betrages der ionischen Stromdichte $|\vec{i}_E|$ innerhalb des Elektrolytgebiets bei einer konstanten Entladerate von 0,5C (links) und 3C (rechts), aus [147].

Abbildung 7.10 zeigt die schichtweise Auswertung des Betrages der ionischen Stromdichte $|\vec{i}_E|$ innerhalb des Elektrolytgebiets für galvanostatische Entladevorgänge mit zwei unterschiedlichen Entladeraten. Hierbei ist $|\vec{i}_E|$ als eine für jeden Bereich volumetrisch gemittelte Größe dargestellt.

In Abbildung 7.10 ist eine betragsmäßige Abnahme der ionischen Stromdichte in Richtung des Stromableiters zu erkennen, was auf die Interkalation der Lithium-Ionen in das Aktivmaterial der positiven Elektrode zurückzuführen ist. Dabei liegt die ionische Stromdichte im oberen Bereich der betrachteten Elektroden, unabhängig von der simulierten Entladerate, jeweils um etwa 50% oberhalb des volumetrischen Mittelwerts einer Elektrode.

Die zufällige Partikelanordnung weist für beide der dargestellten Entladeraten einen geringen zeitlichen Variationskoeffizienten v_t in der ionischen Stromdichte mit $v_t < 7\%$ innerhalb der Schichten auf. Dies ist auf die volumetrische Mittelung von $|\vec{i}_E|$ zurückzuführen. Aufgrund der willkürlichen Anordnung der aktiven Komponenten und der räumlich gemittelten Auswertung, ist der Einfluss zeitlicher Variationen in dem Interkalationsverhalten beider Aktivmaterialien auf die lokale ionische Stromdichte entsprechend nicht erkennbar.

Bei den geschichteten Partikelanordnungen ist insbesondere bei der niedrigen Entladerate von 0,5C zu erkennen, dass die in Abbildung 7.7 gezeigten zeitlichen Unterschiede in der Verteilung der Interkalationsstromstärke zwischen den Aktivmaterialien direkten Einfluss auf die ionische Stromdichte innerhalb des Elektrolytgebiets $\Omega_E \setminus \Omega_E^{Sep}$ zeigen. Wie in Kapitel 7.4.2 gezeigt, nimmt das NMC-Material im Verlauf der Entladungszustandsbereiche mit $0 < (1 - SOC) < 0,2$ und $0,8 < (1 - SOC) < 1$ den größten Teil des Interkalationsstroms auf. Entsprechend ergibt sich für Anordnung B, dessen NMC-Anteil sich nahe des Separators befindet, gegenüber der Referenzelektrode mit zufälliger Partikelanordnung für die genannten Entladungszustände im mittleren und unteren Bereich eine in den Maximalwerten um 61,9% bzw. 94,3% reduzierte ionische Stromdichte. Bei der geringen Entladerate von 0,5C reduziert sich im zeitlichen Mittel der Betrag der ionischen Stromdichte für die gesamte Elektrode der Anordnung B gegenüber der Elektrodenstruktur mit zufälliger Partikelanordnung um 4,5%.

Wie in Kapitel 7.4.2 dargestellt, kommt bei einer Steigerung der Entladerate, aufgrund des zunehmenden Abstandes zu dem Gleichgewichtszustand der simulierten Halbzelle, zu einer verringerten Ausprägung der zeitlichen Variation der Interkalationsstromstärke zwischen den beiden aktiven Komponenten. Dies äußert sich, wie in Abbildung 7.10 rechtsseitig erkennbar ist, in einem flacheren Verlauf der ionischen Stromdichte $|\vec{i}_E|$ bei einer Entladerate von 3C.

Ferner ist bei erhöhten Entladeraten eine Abhängigkeit zwischen der lokalen Zusammensetzung in Form der relativen flächenbezogenen Kapazität K_A und der Interkalationsstromstärke innerhalb einer Schicht zu erwarten. Dies lässt sich mithilfe der schichtweisen Auswertung der relativen flächenbezogenen Kapazität der Strukturen in Abbildung 7.11 verifizieren.

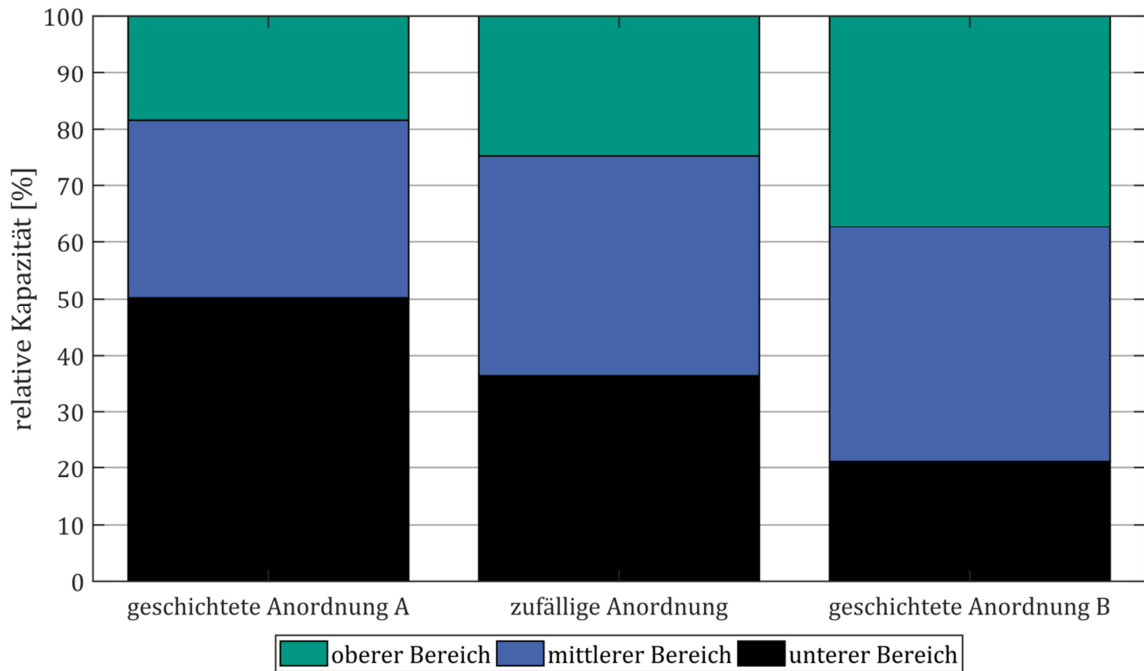


Abbildung 7.11: Schichtweise Auswertung der auf die flächenbezogene Gesamtkapazität bezogenen relativen Kapazitätsverteilung innerhalb der untersuchten Partikelanordnungen der Mischmaterialelektroden, aus [147].

In Abbildung 7.11 ist die relative Kapazitätsverteilung innerhalb der betrachteten Elektrodenstrukturen gegenübergestellt. Aufgrund der im Vergleich zu LMO höheren stöchiometrischen Maximalkonzentration von NMC sind vornehmlich in der Umgebung der NMC-Komponente, gegenüber der zufälligen Partikelanordnung, erhöhte relative Kapazitäten erkennbar. Entsprechend weist Anordnung A in der Nähe des Stromableiters eine gegenüber der Referenzelektrode um 37,7% höhere, relative flächenbezogene Kapazität auf. Demgegenüber zeigt Anordnung B gegenüber der zufälligen Partikelanordnung in der separatornahen Schicht eine um 49,8% größere relative Kapazität.

Günstig in Bezug auf die Reduktion der mittleren relativen ionischen Stromdichten innerhalb einer Elektrodenstruktur wirkt sich dementsprechend die Lokalisierung möglichst großer relativer flächenbezogener Kapazitäten in Bereichen nahe des Separators aus. Entsprechend lässt sich bei Anordnung B im mittleren und unteren Bereich der Elektrodenstruktur ein im zeitlichen Mittel um 29,4% bzw. 39,1% geringerer Betrag der ionischen Stromdichte im Vergleich zur Referenzanordnung erkennen. Insgesamt reduziert sich der zeitliche Mittelwert der ionischen Stromdichte innerhalb der gesamten porösen Struktur von Anordnung B verglichen mit der zufälligen Partikelanordnung um 11,2%.

Aufgrund der durch hohe ionische Stromdichten hervorgerufenen Erwärmung [128] und die damit begünstigte temperaturinduzierte Degradation des Elektrolyten [129], [130], ist zu erwarten, dass sich die Reduktion des Betrages der ionischen Stromdichte innerhalb einer Elektrodenstruktur vorteilhaft auf das zyklische Alterungsverhalten einer Zelle auswirkt.

7.5 Handlungsempfehlungen

Gemäß den numerischen Resultaten ist bei der Herstellung positiver Blend-Elektroden darauf zu achten, dass die Gleichgewichtspotentiale der verwendeten Aktivmaterialien in einem ähnlichen Wertebereich liegen. Denn größere Unterschiede in der Gleichgewichtsspannung führen, insbesondere bei kleinen Entladeraten, zu der elektrochemischen Inaktivität der Komponente mit dem geringeren Gleichgewichtspotential. Hierdurch kommt es zu einer Ungleichverteilung der Interkalationsstromstärke zwischen den aktiven Komponenten, was eine verstärkte mechanische Belastung einer aktiven Komponente nach sich zieht. Letzteres kann, aufgrund mechanisch induzierter Degradation dieser Aktivmaterialkomponente, in einer verminderten zyklischen Alterungsbeständigkeit der Mischmaterialelektrode resultieren. Mithilfe der Definition eines Betriebsfensters, in welchem die verwendeten Aktivmaterialien elektrochemisch aktiv sind, lässt sich demnach einem mechanisch induzierten Kapazitätsverlust entgegenwirken und damit die Lebensdauer der Elektrode verlängern.

Weiterhin ist den dargestellten numerischen Ergebnissen zu entnehmen, dass bei Mischmaterialelektroden die schichtweise Anordnung der aktiven Komponenten vorteilhaft ist. Hierbei ist es günstig dasjenige Aktivmaterial mit der höheren elektrochemischen Aktivität und der größeren flächenspezifischen Kapazität möglichst nahe dem Separator anzuordnen. Hierdurch ist eine Verringerung des Kapazitätsverlustes und damit eine Steigerung der zyklischen Alterungsbeständigkeit zu erwarten.

In der praktischen Herstellung positiver Blend-Elektroden ließe sich dies mithilfe eines Mehrlagenbeschichtungsverfahrens realisieren. Hierzu sind die aktiven Komponenten in separaten Beschichtungsmassen zu dispergieren und dem Beschichtungsapparat entsprechend der gewünschten Schichtung zuzuführen.

8 Zusammenfassung und Ausblick

8.1 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigte sich mit der numerischen Simulation von Lithium-Ionen Batteriehalbzellen. Der Fokus lag dabei auf der Modellierung und Simulation der auf der partikulären Ebene ablaufenden Ladungs- und Stofftransportprozesse, sodass die betrachteten Elektrodenstrukturen dreidimensional aufgelöst waren. Um die Übertragung der, auf der Partikelebene generierten numerischen Ergebnisse auf die makroskopische Halbzellebene zu ermöglichen, wurden periodisch fortsetzbare Einheitszellen betrachtet. Die Ergebnisse dieser Simulationen bildeten die Basis für die Ableitung von Handlungsempfehlungen für die Herstellung von optimierten positiven Batterieelektroden. Die im Rahmen dieser Arbeit erzielten Resultate sind nachfolgend zusammengefasst.

Das den numerischen Simulationen zugrundeliegende mathematische Modell umfasste die Beschreibung der Stofftransportprozesse innerhalb eines als flüssig vorausgesetzten Elektrolyten und einer festen, positiven Elektrode. Ferner war die Anode als aus reinem Lithium bestehend angenommen und wurde in Form einer Randbedingung modelliert. Zur kontinuierlichen Verknüpfung der Teilgebiete von Elektrolyt und Elektrode diente eine an der Oberfläche der aktiven Partikel wirksame elektrochemische Kinetik. Hieraus ergab sich ein System von gekoppelten partiellen Differentialgleichungen, welches effizient mithilfe des entwickelten Gleichungslösers numerisch gelöst wurde. Die Berücksichtigung von ortsabhängigen Transporteigenschaften innerhalb des Elektrodengebiets ermöglichte neben der Berücksichtigung einer elektrochemisch inerten Komponente auch die Modellierung von aus mehreren, unterschiedlichen aktiven Materialien bestehenden Mischmaterialelektroden.

Die im Rahmen dieser Arbeit betrachteten partikulären und dreidimensional aufgelösten Elektrodenstrukturen wurden mithilfe der Methode der diskreten Elemente in einem periodisch fortsetzbaren Rechengebiet computergestützt generiert. In Anlehnung an die zur Reduktion der Porosität in der praktischen Elektrodenherstellung angewendete Kalandrierung, ließen sich die gebildeten Strukturen im Nachgang vertikal verdichten. Ein

im Rahmen dieser Arbeit entwickelter Algorithmus zur Rekonstruktion und gleichzeitigen Optimierung der sich ergebenden Strukturen garantierte dabei stets eine effiziente räumliche Diskretisierung von Elektrode und Elektrolyt.

Zur Bestimmung der Tortuosität der Strukturen kam eine Methode zum Einsatz, welche auf dem Prinzip des diffusiven Stofftransports innerhalb des Elektrolyten basiert. Aufgrund der Ähnlichkeit der hierfür zu lösenden Transportgleichung mit dem Modell zur Beschreibung des elektrolytseitigen Lithium-Transports, ließ sich mithilfe dieser Strukturgröße der Einfluss der Größe der Einheitszelle auf die Simulationsergebnisse abschätzen. Hierbei stellte sich heraus, dass ab einer Kantenlänge, welche das 2,8-fache der mittleren Partikelgröße übersteigt, der Einfluss der Ränder auf das Ergebnis der Tortuosität vernachlässigbar ist. Gleichzeitig konnte in Übereinstimmung mit der Literatur nachgewiesen werden, dass bei nicht verknüpften periodischen Rändern Einheitszellen mit deutlich größeren lateralen Abmessungen zu berücksichtigen sind.

Die Betrachtung schrittweise komprimierter Strukturen ergab weiterhin, dass der von Bruggeman entwickelte und im Bereich der Batteriemodellierung häufig verwendete analytische Zusammenhang zwischen der Tortuosität und der Porosität einer Elektrodenstruktur für die generierten partikulären Strukturen Gültigkeit besitzt.

Die Validierung des entwickelten elektrochemischen Modells erfolgte anhand eines Vergleichs mit experimentell gemessenen Entladekennlinien. Basis für die numerischen Berechnungen bildete eine in Bezug auf die Struktur- und Materialparameter der betrachteten Experimental-Halbzelle parametrisierte, computergenerierte und periodisch fortsetzbare Elektrodenstruktur. Die experimentell bestimmten Größen wurden dabei dankenswerterweise vom Institut für Angewandte Materialien – Werkstoffe der Elektrotechnik (IAM-WET) am KIT zur Verfügung gestellt. Für den betrachteten Bereich an Entladeraten zeigte sich eine gute Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Potentialverlaufskurven. Verbleibende Abweichungen zwischen den numerisch und experimentell bestimmten Kennlinien ließen sich auf die Verwendung einer idealisierten Elektrodenstruktur bestehend aus glatten und sphärischen Partikeln sowie einem als unabhängig von der Lithium-Konzentration angenommenen Diffusionskoeffizienten zurückführen. Auf diese Weise ließ sich die Übertragbarkeit der auf der partikulären Ebene erzeugten numerischen Ergebnisse auf die makroskopische Halbzellebene nachweisen und damit die Anwendbarkeit des entwickelten Modells erfolgreich demonstrieren.

Nachfolgend wurde das entwickelte Modell dazu herangezogen, eine gegebene Elektrodenstruktur hinsichtlich der elektrischen Leitfähigkeitsverteilung numerisch zu optimieren. In einem ersten Schritt wurde hierzu der Einfluss der zunächst räumlich

konstanten elektrischen Leitfähigkeit bei unterschiedlichen Entladeraten auf die nutzbare Kapazität bestimmt. Hierbei zeigte sich, dass die nutzbare Kapazität bei steigenden Entladeraten und sinkender elektrischer Leitfähigkeit abnimmt. Als Ursache hierfür konnten vertikal zur Elektrodenoberfläche gerichtete Unterschiede in der Interkalationsstromstärke innerhalb der Elektrodenoberfläche identifiziert werden. Eine Folge dieser räumlichen Ungleichverteilung des Interkalationsstroms waren erhöhte lokale Überspannungen, welche eine Reduktion des makroskopischen Halbzellpotentials nach sich zogen. Darüber hinaus zeigte sich, dass, ab eines für die betrachtete Elektrodenstruktur spezifischen Wertes, mit einer Steigerung der räumlich konstanten elektrischen Leitfähigkeit keine Verbesserung der makroskopischen Leistungsfähigkeit einherging. Dies konnte auf einen Wechsel der leistungsbeschränkenden Mechanismen von Ohm'schen Verlusten hin zu Diffusionslimitierungen innerhalb des Aktivmaterials zurückgeführt werden.

Ferner wurde ein Optimierungsalgorithmus zur Bestimmung der idealen Leitfähigkeitsverteilung innerhalb einer gegebenen Elektrodenstruktur entwickelt, welcher auf der räumlichen Verteilung der Stromdichte basierte. Die sich ergebende räumliche Leitfähigkeitsverteilung zeigte in Richtung des Stromableiters zunehmende Werte, wobei die Maximalwerte im Bereich der Partikelkontakte lokalisiert waren. Die volumengemittelte elektrische Leitfähigkeit wies einen im Vergleich zu dem räumlich konstanten Referenzwert um 65% geringeren Wert auf, was einen Hinweis auf Optimierungspotential in Bezug auf den Einsatz von elektrochemisch inertem Leitadditiv lieferte. Der Vergleich der Elektroden mit räumlich konstanter Referenzleitfähigkeit und der räumlich optimierten elektrischen Leitfähigkeit zeigten bis zu der betrachteten Entladerate von 20C eine identische makroskopische Leistungsfähigkeit.

Weiterhin diente das Modell dazu, einen Zusammenhang zwischen der partikulären Elektrodenstruktur und den zu erwartenden Leistungseigenschaften der Halbzelle herzustellen. Hierzu wurden Elektroden betrachtet, deren aktive Komponente einer bidispersen Partikelgrößenverteilung unterlag. Der Vergleich der schichtweisen Anordnung der beiden Partikelfraktionen mit einer zufälligen Partikelanordnung ergab, dass die separatornahe Anordnung der kleineren Partikelfraktion Vorteile in Bezug auf die zyklische Alterungsbeständigkeit der Halbzellen, insbesondere bei großen Entladeraten, zeigte. Denn durch die Erhöhung der aktiven Oberfläche in der Umgebung des Separators, ließ sich elektrolytseitig die ionische Stromdichte innerhalb der partikulären Elektrodenstruktur reduzieren, was positiven Einfluss auf die Wahrscheinlichkeit des Auftretens einer thermisch induzierten Degradation des Elektrolyten erwarten lässt.

Darüber hinaus stellte sich bei der vertikalen Kompression der Strukturen heraus, dass bei der verwendeten Methode zur Erzeugung der partikulären Strukturen, ein Überschreiten einer kritischen relativen Verdichtung zu einer Herabsetzung der aktiven Oberfläche führt. Folglich war bei diesen Strukturen, insbesondere bei erhöhten Entladeraten, eine verminderte nutzbare Kapazität zu beobachten.

Abschließend stand die numerische Simulation von Mischmaterialelektroden, welche aus unterschiedlichen Anteilen der aktiven Komponenten LMO und NMC bestanden, im Fokus. Hierbei zeigte sich auf der makroskopischen Ebene, dass bis zu einer Entladerate $< 5C$ die nutzbare Kapazität einer Elektrode mit zunehmendem Anteil an LMO ansteigt. Durch die Parametrierung mit einer im Vergleich zu NMC kleineren Geschwindigkeitskonstanten der Interkalationsreaktion k_{BV} von LMO, kehrte sich dieser Zusammenhang bei größeren Entladeraten um.

Weiterhin konnte gezeigt werden, dass es auf der partikulären Ebene im Verlauf eines Entladevorgangs zu signifikanten Variationen in der Verteilung der Interkalationsstromstärke zwischen beiden Materialanteilen kommt. Zu Beginn und gegen Ende eines Entladezyklus wurde der Großteil des Interkalationsstroms, unabhängig von der Materialzusammensetzung, von der NMC-Komponente aufgenommen. Aus dieser Beobachtung ließ sich ein Betriebsfenster der Mischmaterialelektrode im Bereich zwischen $0,2 < (1 - SOC) < 0,8$ identifizieren. Im Bereich dieser Entladungszustände ließ sich eine Verringerung der maximal innerhalb der NMC-Komponente auftretenden Lithium-Konzentrationsdifferenzen bei Anwesenheit von LMO nachweisen. Hierbei konnte die Relaxation der maximalen Konzentrationsdifferenz durch einen zunehmenden Anteil an LMO und die Reduktion der Entladerate positiv beeinflusst werden. Räumliche Gradienten in der Lithium-Konzentration stehen in Zusammenhang mit der mechanischen Belastung des Aktivmaterials, welche als eine der Ursachen für deren Degradation gilt. Folglich ist eine Reduktion der maximalen Konzentrationsdifferenz innerhalb der NMC-Komponente ein Indiz für eine mögliche Steigerung der zyklischen Alterungsbeständigkeit einer aus LMO und NMC bestehenden Mischmaterialelektrode.

Darüber hinaus zeigte sich, dass sich durch die schichtweise Anordnung der aktiven Komponenten innerhalb einer Elektrode, Einfluss auf den Betrag der elektrolytseitigen ionischen Stromdichte im Verlauf eines Entladevorgangs nehmen lässt. Im Vergleich zu der zufälligen Partikelanordnung ließ sich durch die separatornahe Anordnung der NMC-Komponente eine Reduktion der ionischen Stromdichte um bis zu 11,2% erzielen. Dies war auf die höhere volumetrische Kapazität der NMC- im Vergleich zu der LMO-Komponente zurückzuführen.

Die Ergebnisse der im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Simulationen zeigen, dass die schichtweise Anordnung der Transport-, Struktur-, bzw. Stoffeigenschaften innerhalb einer Elektrode positive Auswirkungen auf die zu erwartenden Leistungseigenschaften einer Halbzelle hat. Dies ist auf die vertikal zur Elektrodenoberfläche verlaufende Vorzugsrichtung der auf der partikulären Ebene lokalisierten Ladungs- und Stoffströme zurückzuführen. Für die verfahrenstechnische Herstellung geschichteter Elektroden erweisen sich Mehrlagenbeschichtungsverfahren als besonders attraktiv.

Auf diese Weise bestünde beispielsweise die Möglichkeit Elektroden herzustellen, welche sich durch einen vertikalen Gradienten der elektrischen Leitfähigkeit auszeichnen. Denn die Mehrlagenbeschichtungstechnik erlaubt eine horizontal geschichtete Applikation von sich in der Rezeptur unterscheidenden Beschichtungsmassen auf dem Stromableiter. Bezugnehmend auf die numerischen Ergebnisse könnte auf diese Weise der Anteil des elektrochemisch inerten Leitadditivs in Richtung des Separators schrittweise reduziert und somit die integrale volumetrische Energiedichte der Halbzelle bei gleichbleibender Leistungsfähigkeit erhöht werden.

Die Fabrikation von Elektroden mit innerhalb der Elektrodenoberfläche in Richtung des Separators abnehmender Partikelgröße ließe sich ebenso mithilfe eines Mehrlagenbeschichtungsprozesses realisieren. Hierzu wäre der Herstellung der Elektrodenpasten eine Fraktionierung des Aktivmaterials in unterschiedliche Größenklassen vorzuschalten.

Analog ist die Herstellung von geschichtet aufgebauten Mischmaterialelektroden mithilfe eines Mehrlagenbeschichtungsverfahrens möglich. Hierzu sind die Aktivmaterialien der Beschichtungseinheit separat zuzuführen. Gemäß den dargestellten Simulationsergebnissen ist zur Steigerung der Lebensdauer einer Mischmaterialelektrode die elektrochemisch aktivere Komponente möglichst nahe dem Separator anzuordnen.

8.2 Ausblick

Die Grundlage für die in dieser Arbeit durchgeführten Simulationen bildeten aus glatten und sphärischen Aktivmaterialpartikeln aufgebaute Elektrodenstrukturen. Wie rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen und Rekonstruktionen realer Elektroden zeigen, weist die aktive Komponente jedoch zumeist Rauigkeiten an der Oberfläche und eine innere Porosität auf. Zudem sind Abweichungen von der perfekten Sphärizität der aktiven Partikel zu beobachten. Die Struktur der Aktivmaterialpartikel beeinflusst insbesondere die zur Verfügung stehende aktive Oberfläche innerhalb einer Elektrode, was, wie in dieser Arbeit gezeigt, Einfluss auf die zu erwartende makroskopische Leistungsfähigkeit nehmen kann. Daher ist die systematische numerische Untersuchung von aus nicht-sphärischen Partikeln bestehenden und periodisch fortsetzbaren Elektrodenstrukturen für die Ableitung von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen besonders empfehlenswert. Durch die Unabhängigkeit des entwickelten Gleichungslösers von der zugrundeliegenden Geometrie wäre in diesem Zusammenhang die Simulation von realen, rekonstruierten Elektrodenstrukturen ebenfalls direkt möglich und die Ergebnisse als Referenz zu computergenerierten Strukturen besonders wertvoll.

Darüber hinaus ließe sich das implementierte Modell um weitere physikalische Phänomene erweitern. Hiermit wäre beispielsweise die Betrachtung von Phasenseparationseffekten in lithiumarme bzw. lithiumreiche Gebiete innerhalb aktiver Partikel, sowie die Berücksichtigung interkalationsinduzierter mechanischer Spannungen und damit verbundener mechanischer Degradation des aktiven Partikelmaterials möglich. Im Rahmen dieser Arbeit lag der Fokus auf der numerischen Untersuchung der positiven Elektrode von Lithium-Ionen Batteriehalbzellen. Mit der Erweiterung des Modells um die negative Elektrode ergäbe sich weiterhin die Möglichkeit der Verknüpfung beider Elektroden, was die Analyse von auf der partikulären Ebene lokalisierten Transportphänomenen innerhalb von Vollzellen erlaubte.

Ferner waren die im Verlauf des Optimierungsprozesses der elektrischen Leitfähigkeit verwendeten numerischen Modelle jeweils unabhängig von der gegebenen Elektrodengeometrie, sodass die Anwendung des dargestellten Ansatzes auf einen weiten Bereich unterschiedlich aufgebauter Elektrodenstrukturen möglich ist. Von besonderem Interesse wäre die Anwendung auf eine mithilfe der FIB-REM Tomographie rekonstruierte reale Elektrodenstruktur. Auf diese Weise ließe sich die Verteilung der Leitadditivkomponente von Elektrodenstrukturen, welche sich aus bestehenden Herstellungsverfahren ergeben, numerisch optimieren. Infolgedessen wäre im Vorfeld experimenteller Untersuchungen die Abschätzung des Einsparpotentials der eingesetzten

Leitadditivkomponente sowie des Einflusses einer Rezepturanpassung bzw. der Umstellung auf einen Mehrlagenbeschichtungsprozess auf die zu erwartenden Leistungseigenschaften der Elektrode möglich. Durch diese Symbiose aus numerischer Optimierung und experimenteller Praxis ließen sich verschlankte Entwicklungsprozesse ableiten, welche in einer Effizienzsteigerung im Hinblick auf den benötigten Zeit- und Ressourceneinsatz resultierten.

Anhang

A Modellierung der Kontaktkräfte

Auf Basis der Arbeit von Hertz [37] erfolgt die Modellierung der wirkenden Kontaktkräfte zwischen Partikeln und Wänden mithilfe des sogenannten Soft-Sphere Modells. Abweichend zu dem Hard-Sphere Modell ist hierbei eine virtuelle Überlappung ζ_n zweier in Kontakt stehender Partikel gemäß

$$\zeta_n = r_i + r_j - |\vec{p}_i - \vec{p}_j| \quad (\text{A.1})$$

möglich. Mit r_i und r_j sind die Radien, bzw. mit \vec{p}_i und \vec{p}_j die Partikelpositionen der Partikel i und j bezeichnet. Die Berechnung der wirkenden Kontaktkraft erfolgt anhand eines nichtlinearen Feder-Dämpfer-Systems

$$\vec{F}_{kn,i,j} = -k_n \zeta_n^{1,5} \vec{n}_{i,j} - \eta_n \vec{u}_{rel,n,i,j} \quad (\text{A.2})$$

Der erste Term in (A.2) ist eine Funktion der Federkonstanten k_n und der virtuellen Überlappung ζ_n in Normalenrichtung und wirkt als Speicherterm für die elastische Energie. Der zweite Term in (A.2) beschreibt die Energiedissipation auf Basis einer Proportionalität der normal zur Partikeloberfläche gerichteten Relativgeschwindigkeit beider Partikel $\vec{u}_{rel,n,i,j}$ und einem Dämpfungsfaktor η_n . Dabei lässt sich gemäß Hertz [37] die Federkonstante k_n abschätzen zu

$$k_n = \frac{4}{3} E_{i,j} (r_{i,j})^{0,5} \quad (\text{A.3})$$

$E_{i,j}$ kennzeichnet das reduzierte E-Modul und $r_{i,j}$ den reduzierten Partikelradius beider in Kontakt stehender Partikel. Für beide Partikel gilt

$$\frac{1}{E_{i,j}} = \frac{1 - \theta_i^2}{E_i} + \frac{1 - \theta_j^2}{E_j}, \quad (\text{A.4})$$

$$\frac{1}{r_{i,j}} = \frac{1}{r_i} + \frac{1}{r_j}. \quad (\text{A.5})$$

In (A.4) stehen E_i und E_j für die E-Moduli und θ_i bzw. θ_j für die Querkontraktionszahlen beider Partikel. Der Dämpfungsfaktor η_n berechnet sich aus der reduzierten Masse $m_{i,j}$ der Partikel

$$m_{i,j} = \frac{1}{\frac{1}{m_i} + \frac{1}{m_j}}, \quad (\text{A.6})$$

sowie dem Restitutionskoeffizienten e zu

$$\eta_n = 2 \left(\frac{5}{6}\right)^{0,5} \frac{\ln(e)}{(\ln^2(e) + \pi^2)^{0,5}} \left(\left(\frac{3}{2}\right) m_{i,j} k_n\right)^{0,5} (\zeta_n)^{0,5}. \quad (\text{A.7})$$

Darüber hinaus wird die Rotation der Partikel über die Bilanz der angreifenden Momente beschrieben.

Auf Basis eines in tangentialer Richtung wirkenden Feder-Dämpfer-Systems berechnet sich die in tangentialer Richtung wirkende Kontaktkraft $\vec{F}_{kt,i,j}$ mit der tangentialen Überlappung ζ_t zu

$$\vec{F}_{kt,i,j} = -k_t \zeta_t \vec{n}_{i,j} - \eta_t \vec{u}_{rel,t,i,j}. \quad (\text{A.8})$$

Mit dem reduzierten Schubmodul $O_{i,j}$ zweier in Kontakt stehender Partikel

$$\frac{1}{O_{i,j}} = \frac{2(2 - \theta_i)(1 + \theta_i)}{E_i} + \frac{2(2 - \theta_j)(1 + \theta_j)}{E_j}. \quad (\text{A.9})$$

ergibt sich die Federkonstante für den elastischen tangentialen Kontakt k_t zu

$$k_t = 80_{i,j}(r_{i,j}z_t)^{0,5}. \quad (\text{A.10})$$

Des Weiteren lässt sich die Dämpfungskonstante des tangentialen Kontaktes η_t gemäß

$$\eta_t = 2 \left(\frac{5}{6}\right)^{0,5} \frac{\ln(e)}{(\ln^2(e) + \pi^2)^{0,5}} (k_t m_{i,j})^{0,5} \quad (\text{A.11})$$

bestimmen.

Tabelle A.1: DEM-Simulationsparameter zur Strukturgenerierung

Parameter	Wert	Referenz
E-Modul E [GPa]	150	[158]
Querkontraktionszahl θ [–]	0,3	[158]
Dichte ρ [$kg\ m^{-3}$]	4540	[149]
Restitutionskoeffizient e [–]	0,9	[159]

Die für die Durchführung der DEM-Simulationen notwendigen Parameter sind in Tabelle A.1 zusammengefasst und orientieren sich an Materialkennwerten für LMO. Aufgrund einer derzeit unzureichenden experimentellen Datenlage und einer strukturellen Ähnlichkeit von LMO zu Titandioxid [149], ist für die Simulationen der Restitutionskoeffizient e von Titandioxid herangezogen.

Symbolverzeichnis

Lateinische Symbole

Symbol	Einheit	Bezeichnung
\vec{a}_i	$m s^{-2}$	Beschleunigung des Partikels i
B_a	s^{-1}	Materialabhängiger Faktor für die anodische Reaktionsrichtung
B_k	s^{-1}	Materialabhängiger Faktor für die kathodische Reaktionsrichtung
c_E	$mol m^{-3}$	Elektrolytkonzentration
c_E^0	$mol m^{-3}$	Anfangsbedingung der Elektrolytkonzentration
\bar{c}_E^{Sep}	$mol m^{-3}$	Mittlere Elektrolytkonzentration an der Oberseite des Separators
c_E^O	$mol m^{-3}$	Elektrolytkonzentration an der Oberseite des Elektrolytgebiets
c_E^U	$mol m^{-3}$	Elektrolytkonzentration an der Unterseite des Elektrolytgebiets
c_S	$mol m^{-3}$	Elektrodenseitige Lithium-Konzentration
c_S^0	$mol m^{-3}$	Anfangsbedingung der elektrodenseitigen Lithium-Konzentration
c_S^{max}	$mol m^{-3}$	Stöchiometrische Maximalkonzentration
$c_{S_m}^{max}$	$mol m^{-3}$	Stöchiometrische Maximalkonzentration der Komponente m bei Blend-Elektroden
d_p	μm	Partikeldurchmesser
D_E	$m^2 s^{-1}$	Diffusionskoeffizient im Teilgebiet des Elektrolyten

D_E^{eff}	$m^2 s^{-1}$	Effektiver Diffusionskoeffizient im Teilgebiet des Elektrolyten
D_E^{Sep}	$m^2 s^{-1}$	Effektiver Diffusionskoeffizient im Teilgebiet des Separators
D_S	$m^2 s^{-1}$	Elektrodenseitiger Diffusionskoeffizient
D_S^A	$m^2 s^{-1}$	Elektrodenseitiger Diffusionskoeffizient der aktiven Komponente
D_S^P	$m^2 s^{-1}$	Elektrodenseitiger Diffusionskoeffizient des Passivmaterials
e	–	Restitutionskoeffizient
E	$N m^{-2}$	Elastizitätsmodul
f_{\pm}	–	Mittlerer molarer Aktivitätskoeffizient
f_i	–	Aktivitätskoeffizient der Komponente i
F	$96485,33 A s mol^{-1}$	Faraday-Konstante
$\vec{F}_{kn,i,j}$	$kg m s^{-2}$	Normal zur Partikeloberfläche gerichtete Kontaktkraft der Partikel i und j
$\vec{F}_{kt,i,j}$	$kg m s^{-2}$	Tangential zur Partikeloberfläche gerichtete Kontaktkraft der Partikel i und j
ΔG_a^{\ddagger}	$J mol^{-1}$	Freie Aktivierungsenthalpie der anodischen Reaktion
ΔG_k^{\ddagger}	$J mol^{-1}$	Freie Aktivierungsenthalpie der kathodischen Reaktion
h_B	m^{-1}	Inverser Abstand zwischen Zell- und Flächenmittelpunkt des betrachteten periodischen Randelements
h_N	m^{-1}	Inverser Abstand zwischen Zell- und Flächenmittelpunkt des benachbarten periodischen Randelements
H	m	Schichtdicke der Elektrode
H_{Sep}	m	Schichtdicke des Separators

i_0	$A m^{-2}$	Austauschstromdichte
i_a	$A m^{-2}$	Anodische Stromdichte
i_{BV}	$A m^{-2}$	Interkalationsstromdichte
\vec{i}_E	$A m^{-2}$	Ionische Stromdichte
$\overline{\vec{i}_{E,A}}$		Räumlich gemittelte ionische Stromdichte am anodenseitigen Rand
i_k	$A m^{-2}$	Kathodische Stromdichte
\vec{i}_S	$A m^{-2}$	Elektrische Stromdichte im Teilgebiet der Elektrode
$\vec{i}_{S,B}$	$A m^{-2}$	Stromdichte am betrachteten periodischen Rand
$\vec{i}_{S,N}$	$A m^{-2}$	Stromdichte am benachbarten periodischen Rand
$I_{S,CC}$	A	Integrale Stromstärke am Stromableiter der Elektrode
$I_{S,CC}^{Soll}$	A	Sollstromstärke bei galvanostatischem Betrieb
k_a	s^{-1}	Reaktionskonstante der anodischen Reaktionsrichtung
k_{BV}	$m^{2,5} mol^{-0,5} s^{-1}$	Reaktionskonstante der Interkalationsreaktion
$k_{BV,m}$	$m^{2,5} mol^{-0,5} s^{-1}$	Reaktionskonstante der Interkalationsreaktion für die aktive Komponente m einer Blend-Elektrode
k_n	$N m^{-1}$	Federkonstante in Normalenrichtung
k_k	s^{-1}	Reaktionskonstante der kathodischen Reaktionsrichtung
k_t	$N m^{-1}$	Federkonstante in tangentialer Richtung
K_A	$A h m^{-2}$	Flächenbezogene Nennkapazität
K_g	$A h kg^{-1}$	Gravimetrische Nennkapazität
K_{Nutz}^{rel}	–	Relative nutzbare Kapazität
m_i	kg	Masse des Partikels i
\tilde{M}_{Li}	$g mol^{-1}$	molare Masse von Lithium

\vec{n}_E	–	Elektrolytseitiger Normalenvektor
$\vec{n}_{E,CC}$	–	Elektrolytseitiger Normalenvektor auf dem Rand des Stromableiters
\vec{n}_S	–	Elektrodenseitiger Normalenvektor
$\vec{n}_{S,B}$	–	Elektrodenseitiger Normalenvektor des betrachteten periodischen Randes
$\vec{n}_{S,CC}$	–	Elektrodenseitiger Normalenvektor auf dem Rand des Stromableiters
$\vec{n}_{S,N}$	–	Elektrodenseitiger Normalenvektor des benachbarten periodischen Randes
\vec{n}_i	$mol\ m^{-2}\ s^{-1}$	Stoffstromdichte der Komponente i
\vec{n}_S	$mol\ m^{-2}\ s^{-1}$	Lithiumstromdichte innerhalb der Elektrode
\dot{N}	$mol\ s^{-1}$	Stoffstrom
$\Delta N_{Li_B}^{rel}(t)$	–	Relative Abweichung der interkalierten Lithiumstoffmenge
$O_{i,j}$	$N\ m^{-2}$	Reduziertes Schubmodul
\vec{p}_i	m	Ortsvektor des Partikels i
\vec{p}_j	m	Ortsvektor des Partikels j
r	m	Partikelradius
r_i	m	Radius des Partikels i
R	$8,314\ J\ mol^{-1}\ K^{-1}$	Universelle Gaskonstante
S_V	m^{-1}	Volumenspezifische aktive Oberfläche
t	s	Zeit
t_+^0	–	Hittorf'sche Überföhrungszahl
t^{end}	s	Vorgegebenes Ende der Simulation
t^n	s	Aktuelle Simulationszeit
Δt	s	Zeitschrittweite
T	K	Temperatur

\vec{u}_i	$m s^{-1}$	Geschwindigkeit des Partikels i
u^F	<i>Abhängig von der betrachteten Größe</i>	Wert des Randflächenelements
u_D^F	<i>Abhängig von der betrachteten Größe</i>	Dirichlet-Anteil des Randflächenelements
u^I	<i>Abhängig von der betrachteten Größe</i>	Wert des Feldes u im zugeordneten Zellmittelpunkt
U_{eq}	V	Gleichgewichtspotential
U_{eqm}	V	Gleichgewichtspotential der aktiven Komponente m einer Blend-Elektrode
\vec{v}_i	$m s^{-1}$	Geschwindigkeit der Komponente i
\vec{v}_j	$m s^{-1}$	Geschwindigkeit der Komponente j
$W_{i,j}$	$kg s^{-1}$	Reibungskoeffizient der Komponenten i, j
V	m^3	Volumen
V_{Ges}	m^3	Gesamtvolumen
V_{Hohl}	m^3	Hohlraumvolumen
\vec{x}	m	Ortskoordinate
Δx	m	Ausdehnung der Einheitszelle in x-Richtung
Δy	m	Ausdehnung der Einheitszelle in y-Richtung
z_+	–	Ladungszahl

Griechische Symbole

Symbol	Einheit	Bezeichnung
α_a	—	Anodischer Durchtrittsfaktor
α_k	—	Kathodischer Durchtrittsfaktor
α_{a_m}	—	Anodischer Durchtrittsfaktor für die aktive Komponente m einer Blend-Elektrode
α_{k_m}	—	Kathodischer Durchtrittsfaktor für die aktive Komponente m einer Blend-Elektrode
β	°	Brückenfüllungswinkel
γ	—	Bruggeman-Koeffizient
Γ	—	Rand
Γ_A	—	Rand der Anode
Γ_{CC}	—	Rand des Stromableiters
$\Gamma_{E,CC}$	—	Elektrolytseitiger Teil des Stromableiters
$\Gamma_{E,S}$	—	Elektrolytseitiger Rand der Elektrode-Elektrolyt Grenzfläche
$\Gamma_{S,B}^{\Pi}$	—	Betrachteter, elektrodenseitiger periodischer Rand
$\Gamma_{S,CC}$	—	Elektrodenseitiger Teil des Stromableiters
$\Gamma_{S,E}^A$	—	Elektrodenseitiger, aktiver Rand der Elektrode-Elektrolyt Grenzfläche
$\Gamma_{S,E}^{A,isoliert}$	—	Elektrodenseitiger Rand eines elektrisch isolierten aktiven Partikels
$\Gamma_{S,E}^O$	—	Elektrodenseitiger Rand der Elektrode-Elektrolyt Grenzfläche an der Oberseite der Elektrode
$\Gamma_{S,E}^P$	—	Elektrodenseitiger, passiver Rand der Elektrode-Elektrolyt Grenzfläche
$\Gamma_{S,N}^{\Pi}$	—	Benachbarter elektrodenseitiger, periodischer Rand
δ	—	Konvergenzkriterium

ϵ	%	Porosität
ϵ_{Sep}	%	Porosität des Separators
ζ_n	m	Virtuelle Überlappung in Normalenrichtung
ζ_t	m	Virtuelle Überlappung in tangentialer Richtung
η	V	Überspannung
θ	–	Querkontraktionszahl
Θ_i	$kg\ m^2$	Massenträgheitsmoment des Partikels i
κ_D	$A\ m^{-1}$	Diffusive Leitfähigkeit
κ_E	$S\ m^{-1}$	Ionische Leitfähigkeit des Elektrolyten
κ_E^{Sep}	$S\ m^{-1}$	Effektive ionische Leitfähigkeit des Separators
κ_S	$S\ m^{-1}$	Elektrische Leitfähigkeit des Elektrodengebiets
κ_S^{eff}	$S\ m^{-1}$	Effektive elektrische Leitfähigkeit des Elektrodengebiets
$\kappa_{S,opt}^{eff}$	$S\ m^{-1}$	Effektive elektrische Leitfähigkeit bei räumlich optimierter Leitfähigkeit
$\kappa_{S,B}^I$	$S\ m^{-1}$	Elektrodenseitige elektrische Leitfähigkeit im Zellmittelpunkt des betrachteten periodischen Randelements
$\kappa_{S,N}^I$	$S\ m^{-1}$	Elektrodenseitige elektrische Leitfähigkeit im Zellmittelpunkt des benachbarten periodischen elektrodenseitigen Randelements
$\kappa_S^{konst.}$	$S\ m^{-1}$	Räumlich konstante elektrische Leitfähigkeit
κ_S^{opt}	$S\ m^{-1}$	Räumlich optimierte elektrische Leitfähigkeit
κ_S^P	$S\ m^{-1}$	Elektrische Leitfähigkeit des Passivmaterials
λ	–	Linearer Gewichtungsfaktor der Robin-Randbedingung
Λ_S	V	Elektrisches Potentialfenster
μ_i	$J\ mol^{-1}$	Elektrochemisches Potential der Komponente i

ν_t	–	Zeitlicher Variationskoeffizient
ξ_A	%	Volumenanteil des Aktivmaterials
ξ_P	%	Volumenanteil des Passivmaterials
ρ_{Li}	$kg\ m^{-3}$	spezifische Dichte von Lithium
$\rho_{S,m}$	$kg\ m^{-3}$	Spezifische Dichte der Komponente m bei Blend-Elektroden
τ	–	Tortuosität
τ_{Sep}	–	Tortuosität des Separators
Φ_E	V	Elektrisches Potential innerhalb des Elektrolyten
Φ_E^0	V	Anfangsbedingung des elektrolytseitigen Potentials
$\Phi_{E,A}$	V	Elektrolytseitiges Potential auf dem Rand der Anode
Φ_S	V	Elektrisches Potential innerhalb der Elektrode
Φ_S^0	V	Anfangsbedingung des elektrodenseitigen Potentials
Φ_S^O	V	Elektrisches Potential an der Oberseite der Elektrode
Φ_S^{max}	V	Maximale Spannung
Φ_S^{min}	V	Minimale Spannung
Φ_S^{Soll}	V	Vorgegebene Spannung am elektrodenseitigen Stromableiter
Φ_S^U	V	Elektrisches Potential am Stromableiter der Elektrode
$\Phi_{S,B}^F$	V	Elektrisches Potential im Flächenmittelpunkt des betrachteten periodischen Randelements
$\Phi_{S,B}^I$	V	Elektrisches Potential im Zellmittelpunkt des betrachteten periodischen Randelements
$\Phi_{S,D}^F$	V	Dirichlet-Anteil des elektrischen Potentials im Flächenmittelpunkt eines aktiven Partikels
$\Phi_{S,N}^F$	V	Elektrisches Potential im Flächenmittelpunkt des benachbarten periodischen Randelements

$\Phi_{S,N}^I$	V	Elektrisches Potential im Zellmittelpunkt des benachbarten periodischen Randelements
Ψ_m	–	Anteil der Interkalationsstromstärke für die Komponente m bei Blend-Elektroden
$\vec{\omega}_i$	s^{-1}	Winkelgeschwindigkeit des Partikels i
Ω	–	Gesamtes Rechengebiet
Ω_E	–	Teilgebiet des Elektrolyten
Ω_E^{frei}	–	Teilgebiet des freien Elektrolyten
Ω_E^{sep}	–	Teilgebiet des Separators
Ω_S	–	Teilgebiet der Elektrode
Ω_S^A	–	Teilgebiet der aktiven Partikel
$\Omega_{S m}^A$	–	Teilgebiet der aktiven Komponente m innerhalb einer Mischmaterialelektrode
Ω_S^P	–	Teilgebiet des Passivmaterials

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bezeichnung
<i>SOC</i>	Ladungszustand (engl. State of charge)
<i>LMO</i>	Lithium-Mangan-Spinell $LiMn_2O_4$
<i>NMC</i>	Lithium-Nickel-Mangan-Cobalt-Oxid $Li[Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}]O_2$
<i>FIB</i>	Fokussierter Ionenstrahl (engl. Focused ion beam)
<i>REM</i>	Rasterelektronenmikroskop
<i>DEM</i>	Diskrete Elemente Methode
<i>OpenFOAM</i>	Frei verfügbare CFD-Simulationsplattform (Open Source Field Operation and Manipulation)
<i>LIGGGHTS</i>	Frei verfügbare DEM-Simulationsplattform (LAMMPS improved for general granular and granular heat transfer simulations)
<i>LAMMPS</i>	Frei verfügbare Molekulardynamik-Simulationsplattform (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator)
<i>CFD</i>	Numerische Strömungssimulation (engl. Computational fluid dynamics)
<i>IAM – WET</i>	Institut für Angewandte Materialien – Werkstoffe der Elektrotechnik
<i>KIT</i>	Karlsruher Institut für Technologie
<i>CNT</i>	Kohlenstoff-Nanoröhrchen (engl. carbon nano tubes)
<i>NCA</i>	Lithium-Nickel-Cobalt-Aluminium-Oxid $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$
<i>SOC</i>	Ladungszustand (engl. State of charge)
<i>LMO</i>	Lithium-Mangan-Spinell $LiMn_2O_4$
<i>NMC</i>	Lithium-Nickel-Mangan-Cobalt-Oxid $Li[Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}]O_2$

Literaturverzeichnis

- [1] Blomgren, G. E. The Development and Future of Lithium Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, **164**(1), A5019–A5025, 2017.
- [2] Tarascon, J.-M. Key challenges in future Li-battery research. *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences*, **368**(1923), 3227–41, 2010.
- [3] Corazza, M. V., Guida, U., Musso, A., and Tozzi, M. A European vision for more environmentally friendly buses. *Transportation Research Part D: Transport and Environment*, **45**, 48–63, 2016.
- [4] Winter, M. and Brodd, R. J. What are batteries, fuel cells, and supercapacitors? *ACS Publications*, **104**(10), 4245–4270, 2004.
- [5] Tarascon, J.-M. M. and Armand, M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature*, **414**(6861), 359–67, 2001.
- [6] Bohn, E. Partikel-Modell für Lithium-Diffusion und mechanische Spannungen einer Interkalationselektrode. Partikel-Modell für Lithium-Diffusion und mechanische Spannungen einer Interkalationselektrode, Shaker, Aachen, 2012.
- [7] Winter, M., Besenhard, J. O., Spahr, M. E., and Novak, P. Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries. *Advanced materials*, **10**(10), 725–763, 1998.
- [8] Speirs, J., Contestabile, M., Houari, Y., and Gross, R. The future of lithium availability for electric vehicle batteries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **35**, 183–193, 2014.
- [9] Kespe, M., Keller, F., Dörfler, W., and Nirschl, H. Numerische Untersuchungen interkalationsinduzierter Spannungen in Elektrodeneinzelpartikeln von Lithium-Ionen-Batterien. *Chemie Ingenieur Technik*, **85**(12), 1878–1887, 2013.
- [10] Xu, W., Wang, J., Ding, F., Chen, X., Nasybulin, E., Zhang, Y., and Zhang, J.-G. Lithium metal anodes for rechargeable batteries. *Energy Environ. Sci.*, **7**(2), 513–537, 2014.
- [11] Nitta, N., Wu, F., Lee, J. T., and Yushin, G. Li-ion battery materials: Present and future. *Materials Today*, **18**(5), 252–264, 2015.
- [12] McKinnon, W. R. and Haering, R. R. Physical mechanisms of intercalation. *Modern Aspects of electrochemistry*, **15**(4), 235–304, 1983.

- [13] Choi, Y.-M. and Pyun, S.-I. Effects of intercalation-induced stress on lithium transport through porous LiCoO₂ electrode. *Solid State Ionics*, **99**(3)–(4), 173–183, 1997.
- [14] Manthiram, A., Fu, Y., Chung, S. H., Zu, C., and Su, Y. S. Rechargeable lithium-sulfur batteries. *Chemical Reviews*, **114**(23), 11751–11787, 2014.
- [15] Wild, M., O'Neill, L., Zhang, T., Purkayastha, R., Minton, G., Marinescu, M., and Offer, G. J. Lithium sulfur batteries, a mechanistic review. *Energy Environ. Sci.*, **8**(12), 3477–3494, 2015.
- [16] Bruce, P. G. Energy storage beyond the horizon: Rechargeable lithium batteries. *Solid State Ionics*, **179**(21)–(26), 752–760, 2008.
- [17] Nazri, G.-A. and Pistoia, G. *Lithium batteries: science and technology*. Springer Science & Business Media, 2008.
- [18] Whittingham, M. S. Lithium batteries and cathode materials. *Chemical Reviews*, **104**(10), 4271–4301, 2004.
- [19] Bauer, W., Nötzel, D., Wenzel, V., and Nirschl, H. Influence of dry mixing and distribution of conductive additives in cathodes for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, **288**, 359–367, 2015.
- [20] Yan, B., Lim, C., Yin, L., and Zhu, L. Three Dimensional Simulation of Galvanostatic Discharge of LiCoO₂ Cathode Based on X-ray Nano-CT Images. *Journal of the Electrochemical Society*, **159**(10), A1604–A1614, 2012.
- [21] Hutzenlaub, T., Thiele, S., Zengerle, R., and Ziegler, C. Three-Dimensional Reconstruction of a LiCoO₂ Li-Ion Battery Cathode. *Electrochemical and Solid-State Letters*, **15**(3), A33, 2012.
- [22] Zielke, L., Hutzenlaub, T., Wheeler, D. R., Chao, C.-W., Manke, I., Hilger, A., Paust, N., Zengerle, R., and Thiele, S. Three-Phase Multiscale Modeling of a LiCoO₂ Cathode: Combining the Advantages of FIB-SEM Imaging and X-Ray Tomography. *Advanced Energy Materials*, **5**(5), 2015.
- [23] Wiedemann, A. H., Goldin, G. M., Barnett, S. A., Zhu, H., and Kee, R. J. Effects of three-dimensional cathode microstructure on the performance of lithium-ion battery cathodes. *Electrochimica Acta*, **88**, 580–588, 2013.
- [24] Joos, J., Carraro, T., Ender, M., Rüger, B., Weber, A., and Ivers-Tiffée, E. Detailed Microstructure Analysis and 3D Simulations of Porous Electrodes. *ECS Transactions*, **35**(1), 2357–2368, 2011.
- [25] Goldin, G. M., Colclasure, A. M., Wiedemann, A. H., and Kee, R. J. Three-dimensional particle-resolved models of Li-ion batteries to assist the evaluation of empirical parameters in one-dimensional models. *Electrochimica Acta*, **64**, 118–129, 2012.
- [26] Less, G. B., Seo, J. H., Han, S., Sastry, A. M., Zausch, J., Latz, A., Schmidt, S., Wieser, C., Kehrwald, D., and Fell, S. Micro-Scale Modeling of Li-Ion Batteries: Parameterization and Validation. *Journal of The Electrochemical Society*, **159**(6), A697, 2012.

- [27] Gupta, A., Seo, J. H., Zhang, X., Du, W., Sastry, A. M., and Shyy, W. Effective Transport Properties of LiMn₂O₄ Electrode via Particle-Scale Modeling. *Journal of The Electrochemical Society*, **158**(5), A487, 2011.
- [28] Feinauer, J., Brereton, T., Spetl, A., Weber, M., Manke, I., and Schmidt, V. Stochastic 3D modeling of the microstructure of lithium-ion battery anodes via Gaussian random fields on the sphere. *Computational Materials Science*, **109**, 137–146, 2015.
- [29] Westhoff, D., Feinauer, J., Kuchler, K., Mitsch, T., Manke, I., Hein, S., Latz, A., and Schmidt, V. Parametric stochastic 3D model for the microstructure of anodes in lithium-ion power cells. *Computational Materials Science*, **126**, 453–467, 2017.
- [30] Chung, D.-W., Ebner, M., Ely, D. R., Wood, V., and Edwin García, R. Validity of the Bruggeman relation for porous electrodes. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, **21**(7), 074009, 2013.
- [31] Cundall, P. A. and Strack, O. D. L. A discrete numerical model for granular assemblies. *geotechnique*, **29**(1), 47–65, 1979.
- [32] Anand, A., Curtis, J. S., Wassgren, C. R., Hancock, B. C., and Ketterhagen, W. R. Predicting discharge dynamics of wet cohesive particles from a rectangular hopper using the discrete element method (DEM). *Chemical Engineering Science*, **64**(24), 5268–5275, 2009.
- [33] Ketterhagen, W. R., Curtis, J. S., Wassgren, C. R., and Hancock, B. C. Predicting the flow mode from hoppers using the discrete element method. *Powder Technology*, **195**(1), 1–10, 2009.
- [34] Alizadeh, E., Bertrand, F., and Chaouki, J. Discrete element simulation of particle mixing and segregation in a tetrapodal blender. *Computers and Chemical Engineering*, **64**, 1–12, 2014.
- [35] Laurent, B. F. C. and Cleary, P. W. Comparative study by PEPT and DEM for flow and mixing in a ploughshare mixer. *Powder Technology*, **228**, 171–186, 2012.
- [36] Schmelzle, S., Leppert, S., and Nirschl, H. Influence of impeller geometry in a vertical mixer described by DEM simulation and the dispersion model. *Advanced Powder Technology*, **26**(5), 1473–1482, 2015.
- [37] Hertz, H. On the contact of elastic solids. *J. Reine Angew Math.*, **92**, 156–171, 1881.
- [38] Kaiser, J., Wenzel, V., Nirschl, H., Bitsch, B., Willenbacher, N., Baunach, M., Schmitt, M., Jaiser, S., Scharfer, P., and Schabel, W. Prozess- und Produktentwicklung von Elektroden für Li-Ionen-Zellen. *Chemie-Ingenieur-Technik*, **86**(5), 695–706, 2014.
- [39] Giménez, C. S., Finke, B., Nowak, C., Schilde, C., and Kwade, A. Structural and mechanical characterization of lithium-ion battery electrodes via DEM simulations. *Advanced Powder Technology*, **29**(10), 2312–2321, 2018.

- [40] Rebughini, S., Cuoci, A., and Maestri, M. Handling contact points in reactive CFD simulations of heterogeneous catalytic fixed bed reactors. *Chemical Engineering Science*, **141**, 240–249, 2016.
- [41] Augier, F., Idoux, F., and Delenne, J. Y. Numerical simulations of transfer and transport properties inside packed beds of spherical particles. *Chemical Engineering Science*, **65**(3), 1055–1064, 2010.
- [42] Bu, S. S., Yang, J., Zhou, M., Li, S. Y., Wang, Q. W., and Guo, Z. X. On contact point modifications for forced convective heat transfer analysis in a structured packed bed of spheres. *Nuclear Engineering and Design*, **270**, 21–33, 2014.
- [43] Dixon, A. G., Nijemeisland, M., and Stitt, E. H. Systematic mesh development for 3D CFD simulation of fixed beds: Contact points study. *Computers and Chemical Engineering*, **48**, 135–153, 2013.
- [44] Wang, C.-W., Cook, K. A., and Sastry, A. M. Conduction in Multiphase Particulate/Fibrous Networks. *Journal of The Electrochemical Society*, **150**(3), A385–A397, 2003.
- [45] Zheng, H., Liu, G., Song, X., Ridgway, P., Xun, S., and Battaglia, V. S. Cathode Performance as a Function of Inactive Material and Void Fractions. *Journal of The Electrochemical Society*, **157**(10), A1060–A1066, 2010.
- [46] Haselrieder, W., Ivanov, S., Tran, H. Y., Theil, S., Froböse, L., Westphal, B., Wohlfahrt-Mehrens, M., and Kwade, A. Influence of formulation method and related processes on structural, electrical and electrochemical properties of LMS/NCA-blend electrodes. *Progress in Solid State Chemistry*, **42**(4), 157–174, 2014.
- [47] Indrikova, M., Grunwald, S., Golks, F., Netz, A., Westphal, B., and Kwade, A. The Morphology of Battery Electrodes with the Focus of the Conductive Additives Paths. *Journal of The Electrochemical Society*, **162**(10), A2021–A2025, 2015.
- [48] Bauer, W., Nötzel, D., Wenzel, V., and Nirschl, H. Influence of dry mixing and distribution of conductive additives in cathodes for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, **288**, 359–367, 2015.
- [49] Ender, M., Weber, A., and Ivers-Tiffée, E. A novel method for measuring the effective conductivity and the contact resistance of porous electrodes for lithium-ion batteries. *Electrochemistry Communications*, **34**, 130–133, 2013.
- [50] Chen, Y.-H., Wang, C.-W., Liu, G., Song, X.-Y., Battaglia, V. S., and Sastry, A. M. Selection of conductive additives in li-ion battery cathodes a numerical study. *Journal of the Electrochemical Society*, **154**(10), A978–A986, 2007.
- [51] Chen, Y. H., Wang, C. W., Zhang, X., and Sastry, A. M. Porous cathode optimization for lithium cells: Ionic and electronic conductivity, capacity, and selection of materials. *Journal of Power Sources*, **195**(9), 2851–2862, 2010.

- [52] Kespe, M., Hammerich, S., Gleiß, M., and Nirschl, H. Numerical Optimization of the spatial Conductivity Distribution within Cathode Microstructures of Lithium-Ion Batteries considering the Cell Performance. *International Journal of Energy Research*, **41**(14), 2282–2296, 2017.
- [53] Bird, R. B. Transport phenomena. *Applied Mechanics Reviews*, **55**(1), R1–R4, 2002.
- [54] Grathwohl, P. *Diffusion in natural porous media: contaminant transport, sorption/desorption and dissolution kinetics*. Vol. 1, Springer Science & Business Media, 2012.
- [55] Epstein, N. On tortuosity and the tortuosity factor in flow and diffusion through porous media. *Chemical engineering science*, **44**(3), 777–779, 1989.
- [56] Kehrwald, D., Shearing, P. R., Brandon, N. P., Sinha, P. K., and Harris, S. J. Local Tortuosity Inhomogeneities in a Lithium Battery Composite Electrode. *Journal of The Electrochemical Society*, **158**(12), A1393–A1399, 2011.
- [57] Bruggeman, V. D. A. G. Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen. *Annalen der physik*, **416**(7), 636–664, 1935.
- [58] Doyle, M. Comparison of Modeling Predictions with Experimental Data from Plastic Lithium Ion Cells. *Journal of The Electrochemical Society*, **143**(6), 1890–1903, 1996.
- [59] Thorat, I. V., Stephenson, D. E., Zacharias, N. A., Zaghbi, K., Harb, J. N., and Wheeler, D. R. Quantifying tortuosity in porous Li-ion battery materials. *Journal of Power Sources*, **188**(2), 592–600, 2009.
- [60] Kespe, M. and Nirschl, H. Numerical simulation of lithium-ion battery performance considering electrode microstructure. *International Journal of Energy Research*, **39**(15), 2062–2074, 2015.
- [61] Froboese, L., Titscher, P., Westphal, B., Haselrieder, W., and Kwade, A. Mercury intrusion for ion- and conversion-based battery electrodes – Structure and diffusion coefficient determination. *Materials Characterization*, **133**(September 2016), 102–111, 2017.
- [62] Fick, A. Ueber diffusion. *Annalen der Physik*, **170**(1), 59–86, 1855.
- [63] Fourier, J. *Théorie analytique de la chaleur*. Chez Firmin Didot, père et fils, 1822.
- [64] Hutzenlaub, T., Thiele, S., Paust, N., Spotnitz, R., Zengerle, R., and Walchshofer, C. Three-dimensional electrochemical Li-ion battery modelling featuring a focused ion-beam/scanning electron microscopy based three-phase reconstruction of a LiCoO₂ cathode. *Electrochimica Acta*, **115**, 131–139, 2014.
- [65] Qi, X., Blizanac, B., Dupasquier, A., Oljaca, M., Li, J., and Winter, M. Understanding the influence of conductive carbon additives surface area on the rate performance of LiFePO₄ cathodes for lithium ion batteries. *Carbon*, **64**, 334–340, 2013.

- [66] Zhang, X., Shyy, W., and Marie Sastry, A. Numerical Simulation of Intercalation-Induced Stress in Li-Ion Battery Electrode Particles. *Journal of The Electrochemical Society*, **154**(10), A910–A916, 2007.
- [67] Costard, J., Joos, J., Weiss, M., and Ivers-Tiffée, E. Charge Transfer Parameters (r_{CT} , j_0 and k) Determined By Combining Tomography Analysis with Impedance Modelling. Charge Transfer Parameters (r_{CT} , j_0 and k) Determined By Combining Tomography Analysis with Impedance Modelling, in *Meeting Abstracts*, 2016, (2), 213.
- [68] Costard, J. and Ivers-Tiffée, E. Combined Impedance Study (EIS) and microstructure analysis (FIB/SEM) of intercalation electrodes: Determination of charge transfer parameters. Combined Impedance Study (EIS) and microstructure analysis (FIB/SEM) of intercalation electrodes: Determination of charge transfer parameters, in *Book of Abstracts*, 2017, 103.
- [69] Newman, J. and Thomas-Alyea, K. E. *Electrochemical systems*. John Wiley & Sons, 2012.
- [70] Georén, P. and Lindbergh, G. Characterisation and modelling of the transport properties in lithium battery polymer electrolytes. *Electrochimica Acta*, **47**(4), 577–587, 2001.
- [71] Nyman, A., Behm, M., and Lindbergh, G. Electrochemical characterisation and modelling of the mass transport phenomena in LiPF_6 -EC-EMC electrolyte. *Electrochimica Acta*, **53**(22), 6356–6365, 2008.
- [72] Atkins, P. W. and De Paula, J. *Physikalische chemie*. John Wiley & Sons, 2013.
- [73] Doyle, M. Modeling of Galvanostatic Charge and Discharge of the Lithium/Polymer/Insertion Cell. *Journal of The Electrochemical Society*, **140**(6), 1526–1533, 1993.
- [74] Fuller, T. F. Simulation and Optimization of the Dual Lithium Ion Insertion Cell. *Journal of The Electrochemical Society*, **141**(1), 1–10, 1994.
- [75] Newman, J. and Chapman, T. W. Restricted diffusion in binary solutions. *AIChE Journal*, **19**(2), 343–348, 1973.
- [76] Ma, Y., Doyle, M., Fuller, T. F., Doeff, M. M., De Jonghe, L. C., and Newman, J. The Measurement of a Complete Set of Transport Properties for a Concentrated Solid Polymer Electrolyte Solution. *Journal of the Electrochemical Society*, **142**(6), 1859–1868, 1995.
- [77] Djian, D., Alloin, F., Martinet, S., Lignier, H., and Sanchez, J. Y. Lithium-ion batteries with high charge rate capacity : Influence of the porous separator. *Journal of Power Sources*, **172**(1), 416–421, 2007.
- [78] Schmickler, W. and Lingner, M. *Grundlagen der Elektrochemie*. Vol. 193, Vieweg Braunschweig, 1996.

- [79] Doyle, C. M. *Design and simulation of lithium rechargeable batteries*. Lawrence Berkeley National Laboratory, 1995.
- [80] Jasak, H. *Error analysis and estimation for finite volume method with applications to fluid flow*. Imperial College London (University of London), 1996.
- [81] Ferziger, J. H. and Peric, M. *Computational methods for fluid dynamics*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [82] Hamann, C. H., Hamnett, A., and Vielstich, W. *Electrochemistry*. Vol. 2, Wiley-VCH New York, 2007.
- [83] Weller, H. G. and Tabor, G. A tensorial approach to computational continuum mechanics using object-oriented techniques. *Computers in Physics*, **12**(6), 620–631, 1998.
- [84] Greenshields, C. J. *OpenFOAM User Guide*. Vol. 3, OpenFOAM Foundation Ltd, 2015.
- [85] Korthauer, R. *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*. Springer, 2013.
- [86] Boisard, A., Filippi, A., Lestriez, B., Soudan, P., and Guyomard, D. Engineering advanced $\text{Li}_{1.2}\text{V}_3\text{O}_8$ composite electrodes for lithium batteries. *Ionics*, **14**(5), 433–440, 2008.
- [87] Lestriez, B. Functions of polymers in composite electrodes of lithium ion batteries. *Comptes Rendus Chimie*, **13**(11), 1341–1350, 2010.
- [88] Soon, K., Moo, C., Chen, Y., and Hsieh, Y. Enhanced coulomb counting method for estimating state-of-charge and state-of-health of lithium-ion batteries. *Applied Energy*, **86**(9), 1506–1511, 2009.
- [89] Lee, S., Kim, J., Lee, J., and Cho, B. H. State-of-charge and capacity estimation of lithium-ion battery using a new open-circuit voltage versus state-of-charge. *Journal of Power Sources*, **185**(2), 1367–1373, 2008.
- [90] Costard, J., Ender, M., Weiss, M., and Ivers-Tiffée, E. Three-Electrode Setups for Lithium-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, **164**(2), A80–A87, 2017.
- [91] Ender, M., Joos, J., Carraro, T., and Ivers-Tiffée, E. Three-dimensional reconstruction of a composite cathode for lithium-ion cells. *Electrochemistry Communications*, **13**(2), 166–168, 2011.
- [92] Ender, M., Joos, J., Carraro, T., and Ivers-Tiffée, E. Quantitative Characterization of LiFePO_4 Cathodes Reconstructed by FIB/SEM Tomography. *Journal of the Electrochemical Society*, **159**(7), A972–A980, 2012.
- [93] Ender, M. *Mikrostrukturelle Charakterisierung, Modellentwicklung und Simulation poröser Elektroden für Lithiumionenzellen*. Vol. 26, KIT Scientific Publishing, 2014.

- [94] Bockholt, H., Haselrieder, W., and Kwade, A. Intensive powder mixing for dry dispersing of carbon black and its relevance for lithium-ion battery cathodes. *Powder Technology*, **297**, 266–274, 2016.
- [95] Costard, J. *Einfluss von Mikrostruktur und Materialparametern auf die Leistungsfähigkeit poröser Elektroden für Lithium-Ionen Batterien*. KIT Scientific Publishing, 2018.
- [96] Evans, R. G. *Supercomputational science*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [97] Noh, H. J., Youn, S., Yoon, C. S., and Sun, Y. K. Comparison of the structural and electrochemical properties of layered $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$ ($x = 1/3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$ and 0.85) cathode material for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, **233**, 121–130, 2013.
- [98] Liu, G., Zheng, H., Simens, A. S., Minor, A. M., Song, X., and Battaglia, V. S. Optimization of Acetylene Black Conductive Additive and PVDF Composition for High-Power Rechargeable Lithium-Ion Cells. *Journal of The Electrochemical Society*, **154**(12), A1129, 2007.
- [99] Park, M., Zhang, X., Chung, M., Less, G. B., and Sastry, A. M. A review of conduction phenomena in Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, **195**(24), 7904–7929, 2010.
- [100] Huang, Y., Jin, F. M., Chen, F. J., and Chen, L. Improved cycle stability and high-rate capability of Li_3VO_4 -coated $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ cathode material under different voltages. *Journal of Power Sources*, **256**, 1–7, 2014.
- [101] Montoro, L. A. and Rosolen, J. M. The role of structural and electronic alterations on the lithium diffusion in $\text{Li}_x\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$. *Electrochimica Acta*, **49**(19), 3243–3249, 2004.
- [102] Spahr, M. E. Carbon-Conductive Additives for Lithium-Ion Batteries. Carbon-Conductive Additives for Lithium-Ion Batteries, in *Lithium-Ion Batteries*, Springer, 2009, 117–154.
- [103] Spahr, M. E., Goers, D., Leone, A., Stallone, S., and Grivei, E. Development of carbon conductive additives for advanced lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, **196**(7), 3404–3413, 2011.
- [104] Bauer, W. and Nötzel, D. Rheological properties and stability of NMP based cathode slurries for lithium ion batteries. *Ceramics International*, **40**(3), 4591–4598, 2014.
- [105] Molenda, J. Electronic limitations of lithium diffusibility. from layered and spinel toward novel olivine type cathode materials. *Solid State Ionics*, **176**(19)–(22), 1687–1694, 2005.
- [106] Thackeray, M. M. Lithium-ion batteries: An unexpected conductor. *Nature materials*, **1**(2), 81–82, 2002.

- [107] Zaghbi, K., Shim, J., Guerfi, A., Charest, P., and Striebel, K. a. Effect of Carbon Source as Additives in LiFePO_4 as Positive Electrode for Lithium-Ion Batteries. *Electrochemical and Solid-State Letters*, **8**(4), A207–A210, 2005.
- [108] Chen, Z. and Dahn, J. R. Reducing Carbon in LiFePO_4/C Composite Electrodes to Maximize Specific Energy, Volumetric Energy, and Tap Density. *Journal of The Electrochemical Society*, **149**(9), A1184–A1189, 2002.
- [109] Zheng, H., Tan, L., Liu, G., Song, X., and Battaglia, V. S. Calendering effects on the physical and electrochemical properties of $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$ cathode. *Journal of Power Sources*, **208**, 52–57, 2012.
- [110] Ligneel, E., Lestriez, B., Hudhomme, A., and Guyomard, D. Effects of the Solvent Concentration (Solid Loading) on the Processing and Properties of the Composite Electrode. *Journal of The Electrochemical Society*, **154**(3), A235–A241, 2007.
- [111] Huang, W., Cheng, Q., and Qin, X. Carbon nanotubes as a conductive additive in LiFePO_4 cathode material for lithium-ion batteries. *Russian Journal of Electrochemistry*, **46**(2), 175–179, 2010.
- [112] Sever Škapin, A., Pejovnik, S., and Jamnik, J. Determination of the local electrical properties in ceramic materials gained by microcontact impedance spectroscopy. *Journal of the European Ceramic Society*, **21**(10)–(11), 1759–1762, 2001.
- [113] Skapin, A. S., Gaberscek, M., Dominko, R., Bele, M., Drofenik, J., and Jamnik, J. Detection of highly conductive pathways in LiMn_2O_4 -carbon black composites for Li ion batteries by microcontact impedance spectroscopy. *Solid State Ionics*, **167**(3)–(4), 229–235, 2004.
- [114] Chen, L. C., Liu, D., Liu, T. J., Tiu, C., Yang, C. R., Chu, W. B., and Wan, C. C. Improvement of lithium-ion battery performance using a two-layered cathode by simultaneous slot-die coating. *Journal of Energy Storage*, **5**, 156–162, 2016.
- [115] Hong, J. K., Lee, J. H., and Oh, S. M. Effect of carbon additive on electrochemical performance of LiCoO_2 composite cathodes. *Journal of Power Sources*, **111**(1), 90–96, 2002.
- [116] Lu, C. and Lin, S. Influence of the particle size on the electrochemical properties of lithium manganese oxide. **98**, 458–460, 2001.
- [117] Zheng, H., Zhang, L., Liu, G., Song, X., and Battaglia, V. S. Correlation between electrode mechanics and long-term cycling performance for graphite anode in lithium ion cells. *Journal of Power Sources*, **217**, 530–537, 2012.
- [118] Newman, J. and Tiedemann, W. Porous-electrode theory with battery applications. *AIChE Journal*, **21**(1), 25–41, 1975.
- [119] Lu, C. H., Wu, T. Y., Wu, H. C., Yang, M. H., Guo, Z. Z., and Taniguchi, I. Preparation and electrochemical characteristics of spherical spinel cathode powders via an ultrasonic spray pyrolysis process. *Materials Chemistry and Physics*, **112**(1), 115–119, 2008.

- [120] Wang, D., Buqa, H., Crouzet, M., Deghenghi, G., Drezen, T., Exnar, I., Kwon, N. H., Miners, J. H., Poletto, L., and Grätzel, M. High-performance, nano-structured LiMnPO₄ synthesized via a polyol method. *Journal of Power Sources*, **189**(1), 624–628, 2009.
- [121] Fergus, J. W. Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, **195**(4), 939–954, 2010.
- [122] Xiao, L., Guo, Y., Qu, D., Deng, B., Liu, H., and Tang, D. Influence of particle sizes and morphologies on the electrochemical performances of spinel LiMn₂O₄ cathode materials. *Journal of Power Sources*, **225**, 286–292, 2013.
- [123] Xia, H., Wang, H., Xiao, W., Lu, L., and Lai, M. O. Properties of LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ cathode material synthesized by a modified Pechini method for high-power lithium-ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, **480**(2), 696–701, 2009.
- [124] Jo, M., Hong, Y.-S., Choo, J., and Cho, J. Effect of LiCoO₂ Cathode Nanoparticle Size on High Rate Performance for Li-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, **156**(6), A430–A434, 2009.
- [125] Dokko, K., Nakata, N., and Kanamura, K. High rate discharge capability of single particle electrode of LiCoO₂. *Journal of Power Sources*, **189**(1), 783–785, 2009.
- [126] Cho, S., Chen, C.-F., and Mukherjee, P. P. Influence of Microstructure on Impedance Response in Intercalation Electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*, **162**(7), A1202–A1214, 2015.
- [127] Anderman, M. The challenge to fulfill electrical power requirements of advanced vehicles. *Journal of Power Sources*, **127**(1)–(2), 2–7, 2004.
- [128] Latz, A. and Zausch, J. Thermodynamic consistent transport theory of Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, **196**(6), 3296–3302, 2011.
- [129] Abraham, D. P., Knuth, J. L., Dees, D. W., Bloom, I., and Christophersen, J. P. Performance degradation of high-power lithium-ion cells-Electrochemistry of harvested electrodes. *Journal of Power Sources*, **170**(2), 465–475, 2007.
- [130] Botte, G. G., White, R. E., and Zhang, Z. Thermal stability of LiPF₆-EC:EMC electrolyte for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, **97–98**, 570–575, 2001.
- [131] Liu, D., Chen, L. C., Liu, T. J., Chu, W. B., and Tiu, C. Improvement of Lithium-Ion Battery Performance by Two-Layered Slot–Die Coating Operation. *Energy Technology*, **5**(8), 1235–1241, 2017.
- [132] Chikkannanavar, S. B., Bernardi, D. M., and Liu, L. A review of blended cathode materials for use in Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, **248**, 91–100, 2014.
- [133] Appiah, W. A., Park, J., Van Khue, L., Lee, Y., Choi, J., Ryou, M.-H., and Lee, Y. M. Comparative study on experiments and simulation of blended cathode active materials for lithium ion batteries. *Electrochimica Acta*, **187**, 422–432, 2015.

- [134] Tran, H. Y., Täubert, C., Fleischhammer, M., Axmann, P., Küppers, L., and Wohlfahrt-Mehrens, M. LiMn_2O_4 Spinel/ $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ Blends as Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, **158**(5), A556–A561, 2011.
- [135] Lu, C.-H. and Lin, S.-W. Dissolution Kinetics of Spinel Lithium Manganate and its Relation to Capacity Fading in Lithium Ion Batteries. *Journal of Materials Research*, **17**(6), 1476–1481, 2002.
- [136] Kitao, H., Fujihara, T., Takeda, K., Nakanishi, N., and Nohma, T. High-Temperature Storage Performance of Li-Ion Batteries Using a Mixture of Li-Mn Spinel and Li-Ni-Co-Mn Oxide as a Positive Electrode Material. *Electrochemical and Solid-State Letters*, **8**(2), A87, 2005.
- [137] Smith, A. J., Smith, S. R., Byrne, T., Burns, J. C., and Dahn, J. R. Synergies in Blended LiMn_2O_4 and $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$ Positive Electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*, **159**(10), A1696–A1701, 2012.
- [138] Numata, T., Amemiya, C., Kumeuchi, T., Shirakata, M., and Yonezawa, M. Advantages of blending $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ into $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ cathodes. *Journal of Power Sources*, **97–98**, 358–360, 2001.
- [139] Albertus, P., Christensen, J., and Newman, J. Experiments on and Modeling of Positive Electrodes with Multiple Active Materials for Lithium-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, **156**(7), A606, 2009.
- [140] Park, J., Seo, J. H., Plett, G., Lu, W., and Sastry, A. M. Numerical Simulation of the Effect of the Dissolution of LiMn_2O_4 Particles on Li-Ion Battery Performance. *Electrochemical and Solid-State Letters*, **14**(2), A14–A18, 2011.
- [141] Ramadass, P., Haran, B., Gomadam, P. M., White, R., and Popov, B. N. Development of First Principles Capacity Fade Model for Li-Ion Cells. *Journal of The Electrochemical Society*, **151**(2), A196–A203, 2004.
- [142] Mao, Z., Farkhondeh, M., Pritzker, M., Fowler, M., and Chen, Z. Multi-Particle Model for a Commercial Blended Lithium-Ion Electrode. **163**(3), 458–469, 2016.
- [143] Lu, T., Luo, Y., Zhang, Y., Luo, W., Yan, L., and Xie, J. Degradation Analysis of a Lithium-Ion Battery with a Blended Electrode. *Journal of The Electrochemical Society*, **164**(2), A295–A303, 2017.
- [144] Jung, S. Mathematical model of lithium-ion batteries with blended-electrode system. *Journal of Power Sources*, **264**, 184–194, 2014.
- [145] Mao, Z., Farkhondeh, M., Pritzker, M., Fowler, M., Chen, Z., and Safari, M. Model-Based Prediction of Composition of an Unknown Blended Lithium-Ion Battery Cathode. *Journal of the Electrochemical Society*, **162**(4), A716–A721, 2015.
- [146] Fang, W., Kwon, O. J., and Wang, C.-Y. Electrochemical-thermal modeling of automotive Li-ion batteries and experimental validation using a three-electrode cell. *International journal of energy research*, **34**(2), 107–115, 2010.

- [147] Kespe, M., Cernak, S., Gleiß, M., Hammerich, S., and Nirschl, H. Three-Dimensional Simulation of Transport Processes within Blended Electrodes on the Particle Scale. *International Journal of Energy Research*, 1–17, 2019.
- [148] Barker, J., Pynenburg, R., and Koksang, R. Determination of thermodynamic, kinetic and interfacial properties for the Li/Li_xMn₂O₄ system by electrochemical techniques. *Journal of power sources*, **52**(2), 185–192, 1994.
- [149] Christensen, J. and Newman, J. A Mathematical Model of Stress Generation and Fracture in Lithium Manganese Oxide. *Journal of The Electrochemical Society*, **153**(6), A1019–A1030, 2006.
- [150] Vasconcelos, L. S. de, Xu, R., Li, J., and Zhao, K. Grid indentation analysis of mechanical properties of composite electrodes in Li-ion batteries. *Extreme Mechanics Letters*, **9**, 495–502, 2016.
- [151] Carslaw, H. S. and Jaeger, J. C. *Conduction of heat in solids*. Vol. 2, Clarendon press Oxford, 1997.
- [152] Bohn, E., Eckl, T., Kamlah, M., and McMeeking, R. A Model for Lithium Diffusion and Stress Generation in an Intercalation Storage Particle with Phase Change. *Journal of The Electrochemical Society*, **160**(10), A1638–A1652, 2013.
- [153] Vetter, J., Novák, P., Wagner, M. R., Veit, C., Möller, K. C., Besenhard, J. O., Winter, M., Wohlfahrt-Mehrens, M., Vogler, C., and Hammouche, A. Ageing mechanisms in lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, **147**(1)–(2), 269–281, 2005.
- [154] Malavé, V., Berger, J. R., Zhu, H., and Kee, R. J. A computational model of the mechanical behavior within reconstructed Li_xCoO₂ Li-ion battery cathode particles. *Electrochimica Acta*, **130**, 707–717, 2014.
- [155] Klinsmann, Markus and Rosato, Daniele and Kamlah, Marc and McMeeking, R. M. Modeling crack growth during Li extraction in storage particles using a fracture phase field approach. *Journal of The Electrochemical Society*, **163**(2), A102–A118, 2016.
- [156] Klinsmann, M., Rosato, D., Kamlah, M., and McMeeking, R. M. Modeling crack growth during Li insertion in storage particles using a fracture phase field approach. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **92**, 313–344, 2016.
- [157] Huttin, M. and Kamlah, M. Phase-field modeling of stress generation in electrode particles of lithium ion batteries. *Applied Physics Letters*, **101**(13), 133902, 2012.
- [158] Lee, S., Park, J., Sastry, A. M., and Lu, W. Molecular Dynamics Simulations of SOC-Dependent Elasticity of Li_xMn₂O₄ Spinel in Li-Ion Batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, **160**(6), A968–A972, 2013.
- [159] Wang, X. S., Rahman, F., and Rhodes, M. J. Application of discrete element method simulation for studying fluidization of nanoparticle agglomerates. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, **86**(3), 514–522, 2008.