

# Numerische Untersuchungen zum Einfluss der Aktivmaterialpartikelmorphologie auf die stofflichen Transportvorgänge in Lithium-Ionen Batterien

Zur Erlangung des akademischen Grades einer  
DOKTORIN DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)

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

DISSERTATION

von  
Susanne Cernak, M.Sc.  
aus Braunau am Inn

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Januar 2021

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

Zweitgutachter: Prof. Dr.-Ing. Thomas Wetzel



*Für meine Familie*



# Danksagung

Diese Dissertation entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin in der Arbeitsgruppe Verfahrenstechnische Maschinen (VM) am Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik (MVM) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) zwischen Mai 2017 und November 2020. Während dieser Zeit haben mich viele Menschen auf dem Weg zur Promotion begleitet und unterstützt, wofür ich mich an dieser Stelle sehr herzlich bedanke.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Hermann Nirschl für die Möglichkeit zur Promotion und die vielen Gelegenheiten neue Erfahrungen zu sammeln. Ihr entgegengebrachtes Vertrauen bezüglich der Bearbeitung meines Promotionsprojektes, Ihre stetige Ermunterung zur eigenverantwortlichen Arbeit, sowie die vielen hilfreichen fachlichen Anregungen ermöglichten es mir, mich nicht nur fachlich, sondern vor allem auch persönlich weiterzuentwickeln.

Darüber hinaus bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Thomas Wetzels einerseits für die Übernahme des Zweitgutachtens, andererseits für die Möglichkeit meine Promotion im Rahmen des Graduiertenkollegs „Simulation Mechanisch-Elektrisch-Thermischer Vorgänge in Lithium-Ionen-Batterien“ (SiMET) durchführen zu dürfen. Unter Ihrer Leitung entstand innerhalb des Kollegs eine sehr angenehme Arbeitsatmosphäre, welche die Grundlage für einen regen und unkomplizierten Austausch der beteiligten Forschungsgruppen bildete. Zudem bedanke ich mich für Ihre vielen hilfreichen und konstruktiven Anregungen in den fachlichen Gesprächen und Diskussionen.

Frau Prof. Dr.-Ing. Ellen Ivers-Tiffée, Herrn Dr.-Ing. André Weber, Herrn Dr.-Ing. Jochen Joos und Herrn Adrian Schmidt vom Institut für Angewandte Materialien – Werkstoffe der Elektrotechnik (IAM-WET) danke ich für die tolle Zusammenarbeit, für die vielen anregenden fachlichen Diskussionen und insbesondere für die zur Verfügung gestellten Daten des homogenisierten Modells für den in dieser Arbeit durchgeführten Modellvergleich.

Am MVM ziehen täglich viele Menschen zumeist im Hintergrund die Fäden. Ohne ihren unermüdlichen Einsatz und ihre wertvolle Arbeit wäre jedoch das Institutsleben nicht denkbar. Für die tolle Unterstützung bei allen möglichen organisatorischen und finanziellen

Angelegenheiten möchte ich mich besonders bei Frau Amuthavalli Schnepf, Frau Nadja Hafendörfer, Frau Kerstin Schwab und Frau Verena Barth bedanken. Ein besonderer Dank gilt darüber hinaus Herrn Andreas Baum für seine stets kompetente und schnelle Hilfe bei Fragen und Problemen mit der Rechner-Infrastruktur, was insbesondere als Simulantin von unschätzbarem Wert ist. Ferner bedanke ich mich bei den Mitarbeitern der Partikelmesstechnik, der elektrischen und mechanischen Werkstatt, sowie den Technikern und Angestellten des Instituts, welche mir stets mit Rat und Tat zur Seite standen.

Danken möchte ich auch der gesamten Kollegenschaft der VM-Arbeitsgruppe für das angenehme und kollegiale Arbeitsklima. Insbesondere bedanke ich mich bei meinen Bürokollegen Ernek Asylbekov, Felix Gerbig, Florian Häffele, Benjamin Radel und Amadeus Wolf für die vielen anregenden Diskussionen - mit euch hat die Zeit am Institut sehr viel Spaß gemacht.

Zudem möchte ich Herrn Dr.-Ing. Simon Hammerich, Herrn Dr.-Ing. Michael Kespe, Herrn Dr.-Ing. Sebastian Möller, Herrn Harald Wiegand und Frau Ingrida Melková für die tolle gemeinsame Zeit am Institut bzw. am KIT danken.

Darüber hinaus gilt mein besonderer Dank meinem langjährigen Studenten Florian Schürholz, dessen Bachelorarbeit ich betreuen durfte und welcher mich als wissenschaftliche Hilfskraft tatkräftig beim Erstellen der Mikrostrukturen unterstützte.

Ein großer Dank gilt allen Kollegiat(inn)en des Graduiertenkollegs und allen Student(inn)en, welche zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Herrn Dr.-Ing. Simon Hammerich und Herrn Dr.-Ing. Michael Kespe danke ich für das akribische Korrekturlesen des Manuskripts.

Meinen Eltern danke ich für ihre Unterstützung bei der Entscheidungsfindung eine Promotion anzustreben und insbesondere für ihren Rückhalt, vor allem in schwierigen Lebenslagen. Ebenso danke ich meinen Schwestern und ihren Familien für die ermutigenden und motivierenden Worte, trotzdem dieser Lebensabschnitt, der geografischen Distanz geschuldet, leider nur wenig gemeinsame Zeit zuließ.

Meinem Verlobten danke ich von Herzen für seinen Rückhalt, seine tolle Unterstützung und seine Geduld mit mir während der Fertigstellung der Arbeit.

Abschließend möchte ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) danken, welche mit ihrer Finanzierung im Rahmen des Graduiertenkollegs SiMET unter der Projektnummer 281041241/GRK2218 diese Arbeit ermöglicht hat. Zudem gilt mein Dank dem Ministerium für Wissenschaft, Forschung und Kunst Baden-Württemberg und dem Bundesministerium für Bildung und Forschung, welche diese Arbeit durch die Förderung der Supercomputer bwUniCluster 1 und 2, sowie ForHLR 1 und 2 unterstützten.

## Kurzfassung

Die leistungsbestimmenden Ladungs- und Stofftransportprozesse in Lithium-Ionen Batterien sind auf der partikulären und subpartikulären Ebene im Mikro- und Nanometerbereich lokalisiert. Diese Prozesse sind experimentell schwer zugänglich, weswegen für die Untersuchung morphologischer Einflüsse auf die Leistungsfähigkeit von positiven Lithium-Ionen Batteriehalbzellen in dieser Arbeit ein dreidimensional orts aufgelöstes, elektrochemisches Modell Anwendung findet.

Ein Modellvergleich mit einem homogenisierten Newman-Modell dient der Verifikation des verwendeten orts aufgelösten elektrochemischen Modells, was die Anwendbarkeit des Modells auf weiterführende Fragestellungen erlaubt.

Die Analyse der Simulationsergebnisse nicht-sphärischer Lithium-Mangan-Oxid-Spinell (LMO) Partikel mit unterschiedlicher Form und Größe zeigt, dass der Einfluss der Partikelstruktur auf die nutzbare Kapazität mit steigender Entladerate zunimmt. Dabei wirken sich kurze Diffusionslängen im Feststoff, wie etwa bei Ellipsoiden, positiv auf eine homogene Lithiierung der Partikel aus. Hingegen erweisen sich spitzwinklige Ecken und Kanten von Partikeln als negativ in Bezug auf das Erreichen hoher nutzbarer Kapazitäten. Bei identischem Partikelbau, zeigt sich, dass die nutzbare Kapazität der Partikel mit größeren äußeren Abmessungen sinkt. Darüber hinaus lässt sich ein positiver Zusammenhang zwischen der volumenspezifischen Oberfläche und der nutzbaren Kapazität eines Partikels feststellen.

Die Ergebnisse der Untersuchung rauer Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt-Oxid (NMC) Partikel zeigen, dass für geringe Entladeraten  $<1C$  die Annahme von glatten und kugelförmigen Aktivmaterialpartikeln in Simulationsmodellen gerechtfertigt ist. Bei höheren C-Raten steigt der Einfluss der Partikelstruktur. Folglich ist in diesen Fällen die Partikelrauigkeit zu berücksichtigen, da dies andernfalls zu einer Unterschätzung der nutzbaren Kapazität führen kann. Für Hochleistungsanwendungen erweisen sich Partikel mit geringer äußerer Abmessung und großer Rauheitstiefe als besonders geeignet. Ferner zeigt sich bei hohen Entladeraten eine Korrelation zwischen der kleinsten absoluten Diffusionslänge und der nutzbaren Kapazität eines Partikels.

Im Vergleich zu nicht-porösen NMC-Partikeln weisen poröse Aktivmaterialpartikel geringere Transportlimitierungen auf. Dies zeigt sich in niedrigeren lokalen Überpotentialen und einer homogeneren Lithium-Konzentrationsverteilung im Feststoff, was zu höheren nutzbaren Kapazitäten führt. Für den Einsatz in Hochenergieanwendungen mit geringen Entladeraten  $\ll 1C$  zeigen sich nicht-poröse Aktivmaterialpartikel als am besten geeignet. Bei Anwendungen mit mittlerer bis hoher Leistung  $\geq 1C$  erweisen sich hingegen Partikel mit einer inneren Porosität im Bereich zwischen  $10\% < \varepsilon < 20\%$  als besonders leistungsfähig. Liegen keine Einschränkungen des Batterievolumens vor, wie beispielsweise bei stationären Anwendungen, zeigen Partikel mit höchster Porosität  $\varepsilon > 40\%$  beste elektrochemische Leistungseigenschaften. Eine optimale innere Porosität der Aktivmaterialpartikel ist demnach abhängig von der Anwendung.

## Abstract

The performance-determining charge and species transport processes in lithium-ion batteries are localized on the particulate and sub-particulate level on the micro- and nanometer range. These processes are difficult to access experimentally. Therefore, a three-dimensional, spatially resolved electrochemical model is used to investigate the influence of the morphology of active material particles on the performance of positive lithium-ion battery half-cells.

A model comparison with a homogenized Newman model serves to verify the spatially resolved electrochemical model, which allows the utilization of the model on further research questions.

The analysis of the simulation results of non-spherical lithium-manganese-oxide-spinel (LMO) particles with different shapes and sizes shows that the influence of the particle structure on the utilizable capacity rises with increasing discharge rate. Short diffusion lengths in the solid, such as in ellipsoids, have a positive effect on the homogeneity of the lithiation of the particles. On the other hand, sharp corners and edges of particles turn out to reduce the ability of achieving high utilizable capacities. For identical particle shapes, the numerical results reveal that the utilizable capacity of the particles decreases with increasing size. In addition, a positive correlation between the volume-specific surface area of a particle and its utilizable capacity is shown.

The results of the investigation of rough lithium-nickel-manganese-cobalt-oxide (NMC) particles show that the assumption of smooth and spherical active material particles in simulation models is justified for low discharge rates  $<1C$ . At higher C-rates, the influence of the particle morphology increases and the roughness must be taken into account. Otherwise this may lead to a significant underestimation of the utilizable capacity. Small particles with a high roughness depth prove to be particularly suitable for high-performance applications. Furthermore, at high discharge rates a correlation between the smallest absolute diffusion length and the utilizable capacity of a particle is found.

Compared to non-porous NMC particles, porous active material particles show lower transport limitations. This manifests in lower local overpotentials and a more homogeneous lithium concentration distribution in the solid, which leads to higher utilizable capacities.

For use in high-energy applications with low discharge rates  $\ll 1C$ , non-porous particles are found to suite best. For applications with discharge rates  $\geq 1C$  particles with an internal porosity in the range between  $10\% < \varepsilon < 20\%$  prove to be particularly efficient. If there are no restrictions on the battery volume, such as in stationary applications, particles with the highest porosity  $\varepsilon > 40\%$  show the best electrochemical performance. Therefore, an optimal internal porosity of the active material particles depends on the intended application.

# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Theoretische Grundlagen .....	3
2.1	Aufbau und Funktionsweise von Lithium-Ionen Batterien.....	3
2.1.1	Fertigung von Lithium-Ionen Batteriezellen .....	5
2.1.2	Betriebsarten von Lithium-Ionen Batterien.....	6
2.2	Kathodenaktivmaterialien .....	7
2.2.1	Herstellung von Aktivmaterialien .....	9
2.3	3D Lithium-Ionen Batteriemodelle auf partikulärer Ebene.....	11
2.4	Modell für die orts aufgelöste elektrochemische Simulation .....	13
2.4.1	Mischmaterialelektroden .....	16
2.5	Parameter zur Bewertung der Batterieperformance .....	17
2.6	Einflüsse auf die Performance von Lithium-Ionen Batterien.....	19
3	Generierung unterschiedlicher Partikelstrukturen .....	21
3.1	Nicht-sphärische Einzelpartikel.....	21
3.2	Raue und poröse Einzelpartikel.....	28
3.2.1	Generierung rauer Partikel .....	29
3.2.2	Generierung poröser Partikel .....	31
3.3	Vergleichbarkeit von Partikeleigenschaften.....	34
3.4	Periodische Strukturen im Partikelverbund.....	35
3.4.1	Diskrete Elemente Methode .....	36
3.4.2	Strukturanpassung bei sphärischen Aktivmaterialpartikeln .....	37
3.4.3	Periodische Strukturanpassung beliebig geformter Partikel .....	39

4	Mischmaterialelektroden – ein Modellvergleich .....	43
4.1	Generierung der 3D Elektrodenstruktur .....	43
4.2	Parametrierung des Modells .....	45
4.3	Ergebnisse und Diskussion .....	48
4.3.1	Ortsaufgelöste Simulationsergebnisse der Blendelektrode .....	48
4.3.2	Modellvergleich .....	49
4.3.3	Fluktuationen .....	53
5	Einfluss von Partikelform und -größe .....	61
5.1	Generierung der Partikel .....	61
5.2	Parametrierung des Modells .....	62
5.3	Ergebnisse und Diskussion .....	63
5.3.1	Einfluss der Partikelform .....	63
5.3.2	Sphäroidische Partikel mit identischen Referenzeigenschaften .....	67
6	Einfluss der Partikelrauigkeit .....	73
6.1	Generierung der Partikel .....	73
6.2	Parametrierung des Modells .....	75
6.3	Ergebnisse und Diskussion .....	77
6.3.1	Elektrochemisches Verhalten unterschiedlich rauher Partikel .....	77
6.3.2	Sensitivität von Partikeleigenschaften auf die nutzbare Kapazität .....	81
7	Einfluss der Partikelporosität .....	87
7.1	Generierung der Partikel .....	88
7.2	Parametrierung des Modells .....	90
7.3	Kenngrößen zur Beurteilung der Leistungsfähigkeit .....	92
7.3.1	Gravimetrischer Ansatz .....	92
7.3.2	Volumetrischer Ansatz .....	93
7.4	Ergebnisse und Diskussion .....	94
7.4.1	Identische partikelbezogene Entladerate .....	95
7.4.2	Identische absolute Interkalationsstromstärke .....	100
7.4.3	Gravimetrische und volumetrische Betrachtung .....	103
7.4.4	Nutzenwertanalyse .....	105

---

8 Zusammenfassung und Ausblick .....	115
Anhang .....	123
Symbolverzeichnis .....	131
Abkürzungsverzeichnis .....	139
Literaturverzeichnis .....	141



# 1 Einleitung

Lithium-Ionen Batterien sind heutzutage in vielen Bereichen Teil des täglichen Lebens. Als mobiler Energiespeicher finden sie Anwendung in tragbaren Geräten, wie Smartphones, Laptops und Elektrowerkzeugen. Aber auch im Bereich der Elektromobilität kommen diese zum Einsatz, z. B. in Elektrofahrrädern, in Elektroautos und in Verkehrsmitteln des öffentlichen Nahverkehrs. Ferner dienen stationäre Energiespeicher auf Basis von Lithium-Ionen Batterien zur Pufferung der fluktuierenden Energieumwandlung bei regenerativen Energiesystemen. [1–3]

Der Grund hierfür ist, dass Lithium-Ionen Batterien dank ihrer hohen Energiedichte, hohen Leistungsfähigkeit, sowie steigenden zyklischen und kalendarischen Alterungsbeständigkeit nach wie vor anderen Batterietechnologien überlegen sind [4]. Dennoch steigt die Nachfrage nach immer leistungsfähigeren, mobilen Energiespeichersystemen. Ein Forschungsschwerpunkt unterschiedlichster Forschungsgruppen weltweit ist daher die Weiterentwicklung von Lithium-Ionen Batterien mit dem Ziel, immer höhere Energie- und Leistungsdichten, eine verbesserte Zyklenstabilität und eine Minimierung der Herstellungskosten unter Wahrung von Sicherheitsaspekten zu erreichen [5].

Lithium-Ionen Batterien bestehen aus mehreren 10  $\mu\text{m}$  bis 100  $\mu\text{m}$  dicken, alternierend angeordneten positiven und negativen Elektrodenschichten, welche jeweils auf einer Stromableiterfolie (z. B. Aluminium bzw. Kupfer) aufgetragen sind. Die beiden Elektrodenschichten bestehen größtenteils aus partikulären Aktivmaterialien unterschiedlicher Zusammensetzung, sowie einem Leitfähigkeitsadditiv und einem Bindemittel. Folglich weisen diese Schichten eine komplexe, partikuläre Struktur im Mikro- und Nanometerbereich auf. Die Elektrodenschichten sind durch eine poröse Separatorfolie elektrisch isoliert, jedoch ionisch leitend verbunden. Hierzu ist der sich ergebende Porenraum mit einem Elektrolyten gefüllt. Beim Betrieb einer Lithium-Ionen Batterie werden Elektronen über einen externen Stromkreis geführt. Der Ladungsausgleich innerhalb der Batteriezelle findet simultan über den Transport der Lithium-Ionen in dem Elektrolyten statt, wobei es an den Oberflächen des Elektrodenaktivmaterials, je nach Stromrichtung, zu Reduktions- bzw. Oxidationsreaktionen kommt. Diesen Reaktionen

nach- bzw. vorgelagert erfolgt die reversible Lithium-Einlagerung in bzw. Entnahme von Lithium aus der Kristallgitterstruktur der Aktivmaterialien, was als Interkalation bezeichnet wird. [6–8]

Unabhängig von der Form und Größe der Batterie, welche eine Elektrodenfläche von mehreren  $\text{cm}^2$  bis  $\text{m}^2$  aufweisen kann, laufen die leistungsbestimmenden Transportprozesse auf Partikel- bzw. Subpartikelebene ab und sind experimentell kaum bzw. nur mit erheblichem messtechnischem Aufwand zugänglich.

In diesem Kontext eignen sich orts aufgelöste numerische Simulationen auf der Partikelebene in besonderem Maße, um zu einem tieferen Verständnis der Zusammenhänge zwischen den morphologischen Eigenschaften der Aktivmaterialpartikel, den resultierenden leistungsbestimmenden Transportprozessen und folglich der elektrochemischen Leistungsfähigkeit von Lithium-Ionen Batterien beizutragen [9].

In der Literatur finden sich zum Großteil Beiträge, welche mit Hilfe von orts aufgelösten elektrochemischen Simulationen Elektrodenstrukturen untersuchen, die entweder auf glatten, sphärischen bzw. idealisierten Aktivmaterialpartikeln und deren Kollektiven basieren [10–21] oder rekonstruierte, reale Elektrodenstrukturen nutzen [9,22–25].

An dieser Stelle setzt die vorliegende Arbeit an, mit dem Ziel, den Einfluss der Partikelmorphologie, wie Form, Größe, Rauigkeit und Porosität der Partikel, auf die Batterieperformance mittels 3D orts aufgelösten, elektrochemischen Simulationen systematisch zu untersuchen und leistungslimitierende Faktoren zu identifizieren.

Nach einer theoretischen Einführung in die Funktionsweise und den Aufbau von Lithium-Ionen Batterien in Kapitel 2, erfolgt die Darstellung des in dieser Arbeit verwendeten orts aufgelösten elektrochemischen Modells. Darauf folgend widmet sich Kapitel 3 der in dieser Arbeit entwickelten Algorithmen zur computergestützten Generierung nicht-sphärischer Aktivmaterialpartikel und der Erstellung periodischer Mikrostrukturen.

In Kapitel 4 kommt das Modell zur Charakterisierung einer positiven Mischmaterialelektrode zum Einsatz. Teil dieses Kapitels ist ferner ein Modellvergleich mit einem homogenisierten Newman-Modell, mit dem Ziel das in dieser Arbeit verwendete orts aufgelöste Elektrodenmodell zu verifizieren.

In den darauffolgenden Kapiteln 5 - 7 liegt der Fokus auf der Untersuchung des Einflusses morphologischer Eigenschaften von nicht-sphärischen, rauen, sowie porösen Partikeln auf die elektrochemische Leistungsfähigkeit von positiven Lithium-Ionen Batterie-Halbzellen. Grundlage hierfür bilden die mithilfe der Algorithmen in Kapitel 3 generierten Aktivmaterial-Einzelpartikel.

Kapitel 8 fasst alle relevanten Ergebnisse zusammen und gibt einen Ausblick auf mögliche weiterführende Forschungsthemen.

## 2 Theoretische Grundlagen

Dieses Kapitel gibt einen Überblick in die theoretischen Grundlagen, welche zum Verständnis der nachfolgenden Kapitel notwendig sind. Dies umfasst den prinzipiellen Aufbau und die Funktionsweise von Lithium-Ionen Batterien. Im Anschluss erfolgt die Erläuterung unterschiedlicher Betriebsweisen und die Beschreibung des in dieser Arbeit verwendeten orts aufgelösten elektrochemischen Modells, sowie die Definition verschiedener Größen zur Bewertung der Batterieleistungsfähigkeit.

### 2.1 Aufbau und Funktionsweise von Lithium-Ionen Batterien

Der Begriff „Lithium-Ionen Batterien“ umfasst unterschiedliche Batteriesysteme, wobei zwischen primären und sekundären Batterien zu unterscheiden ist. Primäre Batterien können nicht wieder aufgeladen werden, da ihre Reduktions-Oxidations-Reaktion irreversibel abläuft. Die sekundären Batterien hingegen, welche auch als Akkumulatoren bezeichnet werden, sind durch Anlegen eines externen Ladestromes wieder aufladbar. [26] Diese Akkumulatoren können unterschiedlichste Bauformen aufweisen und aus einer Vielzahl an Kombinationen von Anoden- und Kathodenmaterialien, sowie Elektrolytkompositionen bestehen. [27]

Lithium ist als Batteriekomponente besonders günstig, da es als drittes Element im Periodensystem und als leichtestes Metall mit seinen physikalischen Eigenschaften besonders hohe Energiedichten in elektrischen Energiespeichern ermöglicht. Darüber hinaus weist es gegenüber der Standard-Wasserstoff-Elektrode das größte negative Standardelektrodenpotential auf. Aus diesem Grund ist es möglich, hohe Zellspannungen zu erreichen. [2,28]

Elektrodenmaterialien sekundärer Lithium-Ionen Batterien lassen sich hinsichtlich ihrer Funktionsweise in zwei unterschiedliche Klassen unterteilen. Zum einen sind dies Materialien, welche auf dem Prinzip der reversiblen stofflichen Umwandlung basieren, sogenannte Konversionselektroden [5]. Demgegenüber lassen sogenannte Interkalationsmaterialien, welche zumeist aus Übergangsmetalloxiden bestehen, eine reversible Einlagerung von Lithium in ihre vorhandene Kristallgitterstruktur zu [8,28]. Der

Interkalationsvorgang führt zu keiner bleibenden Veränderung der vorliegenden Gitterstruktur, da kein Aufbruch von kovalenten Bindungen erfolgt. Dies ist charakteristisch für die Reversibilität des Prozesses [29].

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung von Interkalationsmaterialien sekundärer Lithium-Ionen Batterien. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit bezeichnet der Begriff „Lithium-Ionen Batterie“ diese zuletzt genannte Batterieart.

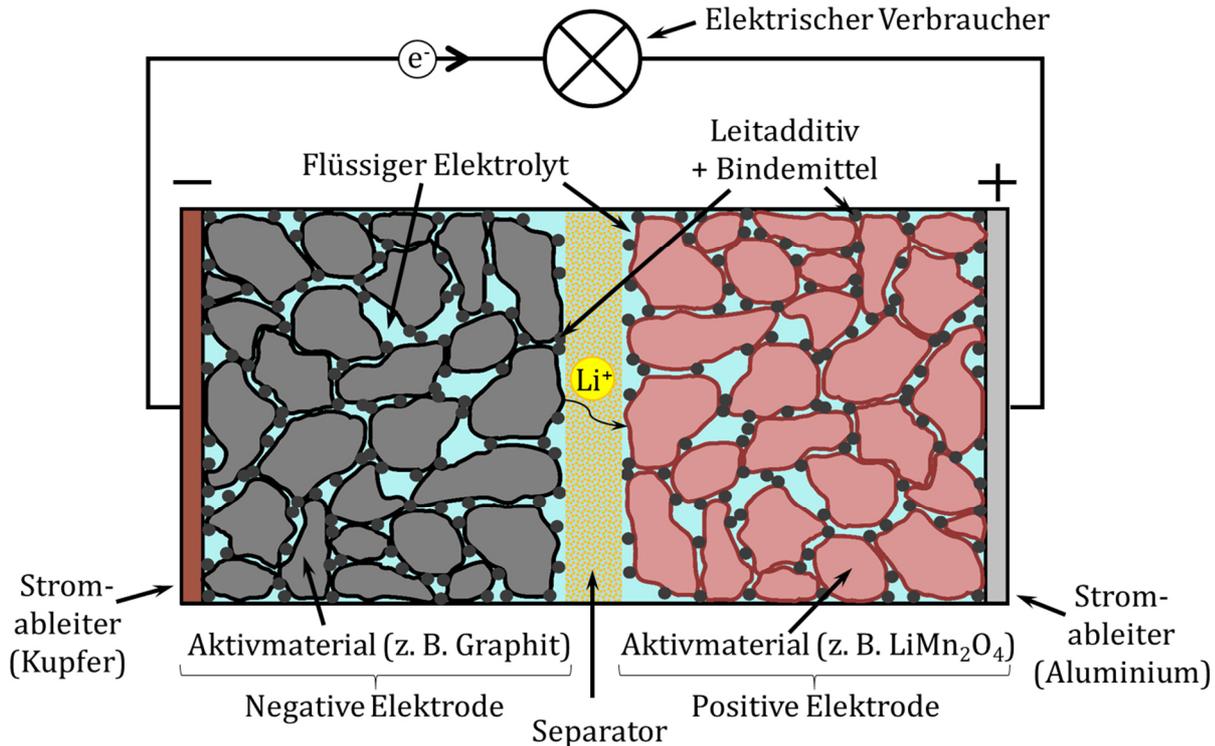


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau einer Lithium-Ionen Batterie.

Der Aufbau einer Lithium-Ionen Batterie ist schematisch in Abbildung 2.1 dargestellt. Die Hauptbestandteile dieser Batterie sind eine positive und eine negative partikulär aufgebaute Elektrode. Diese sind über den flüssigen Elektrolyten ionisch leitend verbunden. Ein mikroporöser elektrisch nichtleitender Separator sorgt für die innere elektrische Isolation der Batterieelektroden. Um einen externen Stromkreis an die Batterie anschließen zu können, verfügt die positive Elektrode über einen Stromableiter aus Aluminium und die negative Elektrode über einen aus Kupfer [6].

Da die meisten Interkalationsmaterialien der positiven Elektrode eine geringe elektrische Leitfähigkeit aufweisen, erfolgt die Zugabe von nanoskaligen Leitadditiven bestehend aus Graphit- oder Leitrußpartikel. Für die Fixierung des heterogenen partikulären Gemisches, kommt häufig ein Polymerbindemittel zum Einsatz, welches dünne, haarähnliche Strukturen ausbildet [6].

Während eines Entladevorganges läuft an der Partikeloberfläche des Interkalationsmaterials der positiven Elektrode eine Reduktionsreaktion (siehe Gleichung (2.1)) und die komplementäre Oxidationsreaktion an der Partikeloberfläche des Interkalationsmaterials der negativen Elektrode (siehe Gleichung (2.2)) ab. Diese lassen sich in allgemeiner Form für beide Elektroden als Halbzellreaktionen darstellen. [7]



Hierbei stellt [K] das Wirtsgitter der positiven Elektrode und [A] jenes der negativen Elektrode dar. Ist kein elektrischer Verbraucher an den externen Stromkreis angeschlossen, so stellt sich in der Batteriezelle ein Gleichgewichtszustand ein, welcher auch als Leerlaufspannung bezeichnet wird. Die Differenz der chemischen Potentiale des Lithiums in den Elektroden im Gleichgewicht ist konzentrationsabhängig und führt so zur ladezustandsabhängigen Gleichgewichtsspannung. [7]

Die etablierte Bezeichnung der negativen Elektrode als Anode und die der positiven Elektrode als Kathode ist korrekterweise nur für den Entladevorgang anwendbar, was auf die ursprünglich nicht wieder aufladbaren Batterien zurückzuführen ist. Beim Ladevorgang läuft die elektrochemische Reaktion an den Elektroden in umgekehrter Richtung ab, weswegen die Bezeichnung zu tauschen wäre. [6]

Für eine eindeutige Zuordnung der Elektroden wird im Verlauf dieser Arbeit die positive Elektrode stets als Kathode und die negative Elektrode als Anode bezeichnet.

### 2.1.1 Fertigung von Lithium-Ionen Batteriezellen

Bei der Fertigung durchläuft eine Lithium-Ionen Batterie eine Reihe von konsekutiven Arbeitsschritten [30]. Zunächst erfolgt die Einwaage der für die gewünschte Elektrodenzusammensetzung benötigten Komponenten, wie beispielsweise für die Kathode Aktivmaterialpartikel, Leitadditiv, Binde- und Lösungsmittel. Vorgelagert kann ein Trockenmischprozess zum Einsatz kommen, oder es findet direkt eine möglichst homogene Vermischung der Komponenten in einem Dispergierprozess statt [31–34]. Im Anschluss daran schließt sich die Beschichtung des jeweiligen Stromableiters mit der Batteriepaste und deren Trocknung an. Für eine höhere volumetrische Energiedichte und zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit der Elektrode, findet eine Verpressung dieser im Zuge einer Kalandrierung statt [35,36].

Danach erfolgt die Konfektionierung der beschichteten Stromableiter durch Zuschneiden und je nach Bauform, das Erstellen eines Zellwickels (zylindrisch oder prismatisch) oder Zellstapels. Letztere bestehen aus übereinanderliegenden Schichten von mit der Kathodenpaste beschichtetem Kathodenstromableiter, dem Separator und dem mit der Anodenpaste beschichteten Anodenstromableiter. [6,30]

Danach werden die Stromableiter mit ihren externen Anschlüssen der fertigen Batterie verschweißt und der gesamte Aufbau in ein festes oder flexibles Gehäuse eingebracht. In einem letzten Fertigungsschritt erfolgt die Befüllung der Batteriezelle mit einem Elektrolyten und die Versiegelung der Batterie. [30]

In der nachfolgenden Formierung der Zelle durchläuft eine Lithium-Ionen Batterie ihre ersten Lade- und Entladezyklen, um eine Stabilisierung der jeweiligen Aktivmaterialpartikeloberfläche gegenüber dem Elektrolyten zu bewirken [6].

Kommerziell verfügbare Lithium-Ionen Batterien sind je nach Elektrodenschichtaufbau und -dicke für unterschiedliche maximale Entladeströme spezifiziert. Hochleistungszellen weisen Elektrodenschichtdicken im Bereich von 30-45  $\mu\text{m}$  [22] auf und Hochenergiezellen Schichtdicken zwischen 70  $\mu\text{m}$  und 320  $\mu\text{m}$  [37]. Folglich zeichnet sich eine Hochleistungszelle durch eine im Vergleich zu Hochenergiezellen geringe Elektrodenschichtdicke aus, was in geringeren inneren Transportwiderständen resultiert und somit größere Entladeströme ermöglicht. Durch den größeren Einsatz an Stromableiter- und Separatorfolie reduziert sich jedoch die volumetrische und gravimetrische Energiedichte der Batteriezelle. [22,37]

### 2.1.2 Betriebsarten von Lithium-Ionen Batterien

Ein wichtiger Bestandteil von Batteriesystemen, welche aus der seriellen und parallelen Zusammenschaltung einzelner Batteriezellen entstehen, ist das so genannte Batteriemanagementsystem (BMS). Es dient der Überwachung des Ladezustandes (engl. state of charge, SOC) des Batteriesystems, sowie der Zellspannungen und Temperaturen. Bei großen Systemen, wie beispielsweise bei jenen in der Elektromobilität oder bei stationären Speichern, dient das BMS zudem dazu, defekte Zellen vom intakten Batteriesystem zu trennen und die Batterietemperatur über ein aktives Kühl- und Heizsystem in einem optimalen Bereich zu halten. Des Weiteren sorgt das BMS für die Beendigung von Lade- und Entladeprozessen, um verstärkte Degradation und Zersetzungsreaktionen in den Batterien zu verhindern, welche beispielsweise bei der Über- bzw. der Unterschreitung der für die eingesetzten Komponenten spezifizierten Lade- und Entladeschlussspannungen (engl. cut off voltage, COV) auftreten. [6]

Darüber hinaus ist es möglich über komplexe Vorhersagealgorithmen den Degradationszustand der Batterie (engl. state of health, SOH) im Vergleich zu einer neuen Batterie und die verbleibende Nutzungszeit (engl. remaining useful life, RUL) bis zur notwendigen Ersetzung der Batterie zu berechnen. [38,39]

Um die Leistungsfähigkeit und Alterungsbeständigkeit von Batterien experimentell zu bestimmen, kommen häufig Zyklisierungs-Langzeittests zum Einsatz. Ein Zyklus beschreibt hierbei das Entladen bzw. Laden der Batteriezelle, bis die jeweiligen Entlade- bzw. Ladeschlussspannungen erreicht sind. Es besteht die Möglichkeit die Zyklisierung anhand von auf die Kapazität der Batterie bezogenen Strömen, sogenannte C-Raten, durchzuführen. Hierbei erfolgt die Angabe des Lade- oder Entladestromes in Bezug auf die theoretische Batteriekapazität pro Stunde.

Die Zyklisierung geschieht dann entweder im reinen galvanostatischen Betrieb, bei welchem der Entladestrom konstant ist (engl. constant current, CC) oder in Kombination mit einem potentiostatischen Betrieb. Bei der kombinierten Betriebsweise liegt zuerst ein konstanter Strom an der Batterie an. Wird die Lade- bzw. Entladeschlussspannung erreicht, verweilt die Batterie bei konstanter Klemmenspannung (engl. constant voltage, CV), bis entweder eine bestimmte Zeit überschritten oder eine bestimmte Stromgrenze unterschritten ist. Je nach Aktivmaterial und Bauform der Batterie variieren die spezifizierten maximalen Lastströme. Diese sind zudem von der vorherrschenden Temperatur abhängig. [6,40]

In der Literatur sind vor allem in Bezug auf die Bewertung der Emissionswerte von Verbrennungsmotoren in der Automobilindustrie standardisierte Testverfahren zu finden. Diese lassen sich in Bezug auf die Elektromobilität überführen, um als einheitlicher Vergleichstest der Leistungsfähigkeit von Batterien zu fungieren. Beispiele hierfür sind etwa der „New European Driving Cycle“ (NEDC) [39], der „Common Artemis Driving Cycle“ (CADC) [41] oder der „Urban Dynamometer Driving Schedule“ (UDDS) [42].

## 2.2 Kathodenaktivmaterialien

Für den Einsatz in Lithium-Ionen Batterien gibt es eine große Vielfalt an Interkalationsmaterialien, welche sich in ihrer chemischen Zusammensetzung, ihrer Kristallgitterstruktur, sowie ihrer physikalischen und elektrochemischen Eigenschaften unterscheiden. Ein Großteil dieser Materialien besteht aus Lithium-Übergangsmetall-Verbindungen, welche Mischkristalle ausbilden. Anhand der Kristallgitterstrukturen ist es möglich, die wichtigsten Vertreter dieser Aktivmaterialien in drei Klassen einzuteilen. [6]

Die erste Klasse besteht aus Oxiden mit schichtartigem Aufbau. Darunter fallen Materialien, wie beispielsweise Lithium-Kobalt-Oxid ( $\text{LiCoO}_2$ , LCO), Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt-Oxid ( $\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$ , NMC) und Lithium-Nickel-Kobalt-Aluminium-Oxid ( $\text{LiNi}_{0,80}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ , NCA). Charakteristisch für diese Materialien ist eine bevorzugte Diffusionsrichtung des Lithiums im Feststoff entlang einer Gitterebene. [43]

LCO weist im Mittel ein Potential von 3,9 V gegenüber  $\text{Li}/\text{Li}^+$  auf und besitzt eine hohe Energiedichte im Vergleich zu anderen Kathodenaktivmaterialien [44]. Jedoch kann die hohe Löslichkeit von Kobalt in gebräuchlichen Elektrolyten zu Kapazitätsverlust und die geringe Stabilität bei Ladungsspannungen über 4,6 V zu Zersetzungsreaktionen und sicherheitstechnischen Problemen führen [45]. Zudem ist dieses Material durch den hohen Bedarf an Kobalt teuer, da Kobalt zu den seltenen Elementen in der Erdkruste zählt [46].

NMC besitzt im Vergleich zu LCO eine bessere Zyklenstabilität und eine höhere reversible Kapazität. Jedoch neigt NMC zu einer Mischbesetzung des Kristallgitters auf den Lithiumpositionen, was zu einem Kapazitätsverlust während der Zyklierung führen kann. Des Weiteren wird Sauerstoff beim Laden von NMC freigesetzt, was Sicherheitsrisiken in sich birgt. [47]

An dieser Stelle schafft die Weiterentwicklung zu der stabileren Verbindung NCA Abhilfe, denn durch den Einbau von Aluminium in seine Gitterstruktur lässt sich die Entstehung von Sauerstoff unterbinden. Wie NMC weist auch NCA im Mittel ein Potential von 3,8 V gegenüber  $\text{Li}/\text{Li}^+$  auf. Zudem weist NCA im Vergleich zu NMC eine verbesserte Zyklenstabilität auch bei hohen Lade- und Entladeraten auf. Beide Materialien sind aufgrund des geringen Vorkommens von Nickel und Kobalt in der Lithosphäre teuer. Zudem ist zukünftig mit einer potenziell limitierten Ressourcenverfügbarkeit zu rechnen. [47]

Die zweite Klasse umfasst Mischkristalle in Spinellform, wie z. B. der Lithium-Mangan-Oxid-Spinell ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , LMO). Hierbei bildet sich ein dreidimensionales Netzwerk aus, durch welches Lithium isotrop diffundieren kann [48].

LMO besitzt im Mittel ein Potential von 4,1 V gegenüber  $\text{Li}/\text{Li}^+$ . Jedoch weist LMO eine geringe Zyklierbarkeit und geringe Temperaturstabilität auf. Eine Ursache hierfür ist, dass LMO nicht säureresistent ist und sich Mangan in dem Elektrolyten löst. Aus diesem Grund kommen häufig Dotierungen und Additive zum Einsatz, um die Löslichkeit des Mangans zu senken. [49]

Die dritte Klasse repräsentiert die sogenannten Olivine. Ein bekannter Vertreter dieser Art ist Lithium-Eisen-Phosphat ( $\text{LiFePO}_4$ , LFP). Durch eine starke Verzerrung des Kristallgitters kommt es zur Ausbildung von eindimensionalen Lithium-Diffusionspfaden. [50]

LFP weist im Mittel ein Potential von 3,45 V gegenüber  $\text{Li}/\text{Li}^+$  auf, jedoch verläuft die Lade- und Entladekurve auf einem sehr flachen Plateau, was auf die Koexistenz von einer Lithium

armen und Lithium reichen Phase während den Lade- und Entladevorgängen zurückzuführen ist. Diese Phasen weisen keine großen Unterschiede in der Ausdehnung des Kristallgitters auf, wodurch dieses Material eine extrem gute Zyklen- und Temperaturstabilität aufweist. Ein Nachteil von LFP ist die geringe elektrische Leitfähigkeit, weswegen bei diesem Material meist nur sehr kleine Partikelgrößen zum Einsatz kommen und diese zum Teil mit einer leitfähigen Schicht ummantelt sind. [51]

In Tabelle 2.1 sind charakteristische Eigenschaften von kommerziellen Kathodenaktivmaterialien zusammengestellt.

Mit Ausnahme von LFP kommen im Folgenden alle der genannten Aktivmaterialien im Rahmen von numerischen Untersuchungen zum Einsatz.

Tabelle 2.1: Typische Kennwerte von kommerziellen Kathodenaktivmaterialien, aus [47].

Aktivmaterial chemische Formel, Name	Kristall- struktur	Spezifische Kapazität / Ah kg <sup>-1</sup>	Potential vs. Li/Li <sup>+</sup> / V	Spezifische Energiedichte / Wh kg <sup>-1</sup>
LiCoO <sub>2</sub> , LCO	geschichtet	140	3,9	546
LiFePO <sub>4</sub> , LFP	Olivin	150 - 170	3,45	518 - 587
LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , LMO	Spinell	100 - 120	4,1	410 - 492
LiNi <sub>0,80</sub> Co <sub>0,15</sub> Al <sub>0,05</sub> O <sub>2</sub> , NCA	geschichtet	180 - 200	3,8	680 - 760
LiNi <sub>0,33</sub> Mn <sub>0,33</sub> Co <sub>0,33</sub> O <sub>2</sub> , NMC	geschichtet	160 - 170	3,7	610 - 650

### 2.2.1 Herstellung von Aktivmaterialien

In der Literatur existiert eine Reihe von Methoden zur Herstellung von Kathodenaktivmaterialien, wobei die Feststoffmethode den einfachsten Prozess darstellt. Bei dieser Methode liegen die Edukte in fester Form vor, welche durch Erhitzen das gewünschte Aktivmaterial bilden. Beispielsweise entsteht bei der Erhitzung der Mischung von LiCO<sub>3</sub> und MnO<sub>2</sub> für 12 Stunden auf 830°C LMO, wobei die Produkte aus diesem Prozess häufig eine gewisse Inhomogenität aufweisen. [52,53]

Die Fällung von Aktivmaterial-Präkursoren in einer wässrigen Lösung stellt eine häufig im großtechnischen Maßstab angewandte Methode dar. Nach der Flüssigkeitsabtrennung, Waschung und Trocknung erfolgt der Prozessschritt der Kalzination des Aktivmaterials, je nach Material bei Temperaturen zwischen 600°C und 1000°C. Die Lithiierung der Präkursoren lässt sich zum einen über die Zugabe von LiOH in die wässrige Fällungs-Lösung, zum anderen durch die Zugabe von einem Lithiumsalz bei hohen Temperaturen,

ähnlich der Feststoffmethode realisieren. Darüber hinaus stellt die sogenannte Kopräzipitation [54] eine weitere Möglichkeit der Lithiierung dar. [53,55–57]

In der Literatur sind weitere Syntheserouten zur Herstellung von Aktivmaterialien genannt, wie etwa Sprühpyrolyseverfahren [53], Sprühtrocknungsverfahren [58], Verbrennungssynthesen [59], Sol-Gel-Verfahren [60] und hydrothermale Syntheseverfahren [52].

Im Anschluss an die Partikelsynthese ist ein Waschungs- und Trocknungsschritt erforderlich, sofern diese in flüssiger Umgebung erfolgt ist. Die genannten Syntheserouten umfassen jeweils einen abschließenden Kalzinationsschritt, bevor die Aktivmaterialien zur Verarbeitung in einer Elektrodenpaste einsetzbar sind. [53]

Um die Leistungsfähigkeit von Batteriematerialien in Bezug auf die Schnellladefähigkeit zu erhöhen, finden sich in der Literatur darüber hinaus Ansätze zur Herstellung nanostrukturierter Elektrodenmaterialien [41,61,62]. Für die Erhöhung der chemischen Stabilität und zur Verbesserung der elektrochemischen Eigenschaften und der Zyklisierbarkeit kommen hierbei auch Dotierungs- und Beschichtungsverfahren zum Einsatz [49,60].

Über Änderungen in der Syntheseroute und bei den Syntheseprozessen können morphologische Eigenschaften der Aktivmaterialpartikel gezielt variiert werden [55,56,63]. Robinson und Koenig [56] untersuchten die Herstellung von Morphologie kontrollierten Lithium-Mangan-Oxid-Vorstufen durch Einstellung der Lösungschemie und erzeugten so sphärische, kubische, rhomboedrische und agglomerierte Präkursoren. Yue et al. [58] synthetisierten NMC mit der Sprühtrocknungsmethode mit gleichmäßigeren Primärpartikeln und verglichen mit nach der Feststoffmethode hergestelltem NMC verbesserter elektrochemischer Performance. Xi et al. [57] stellten kugelförmige LMO Partikel mit dichtem, porösem und gemischtem Aufbau her. Wu et al. [64] erzeugten kubische und sphärische LCO Partikel mittels hydrothermalen Synthese. Ferner stellten Qiao et al. [65] sphärische, schalenförmige und mit Sphären gefüllte schalenförmige Aktivmaterialpartikel her.

In Abbildung 2.2 sind rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen [41] von kommerziellem und porösem nanostrukturiertem NMC dargestellt. Hierbei ist zu erkennen, dass die polykristallinen Sekundärpartikel (links) aus vielen Einkristallen, sogenannten Primärpartikeln, bestehen (Mitte). Die innere Porosität der kommerziellen Partikel beträgt weniger als 4%, diejenige der nanostrukturierten NMC Partikel 40,6%. [41]

Dieser Überblick über die Herstellungsverfahren von Kathodenaktivmaterialien zeigt, dass sich grundsätzlich eine Vielzahl an unterschiedlichen Partikelformen synthetisieren lässt, welche von der idealen Kugelform abweichen.

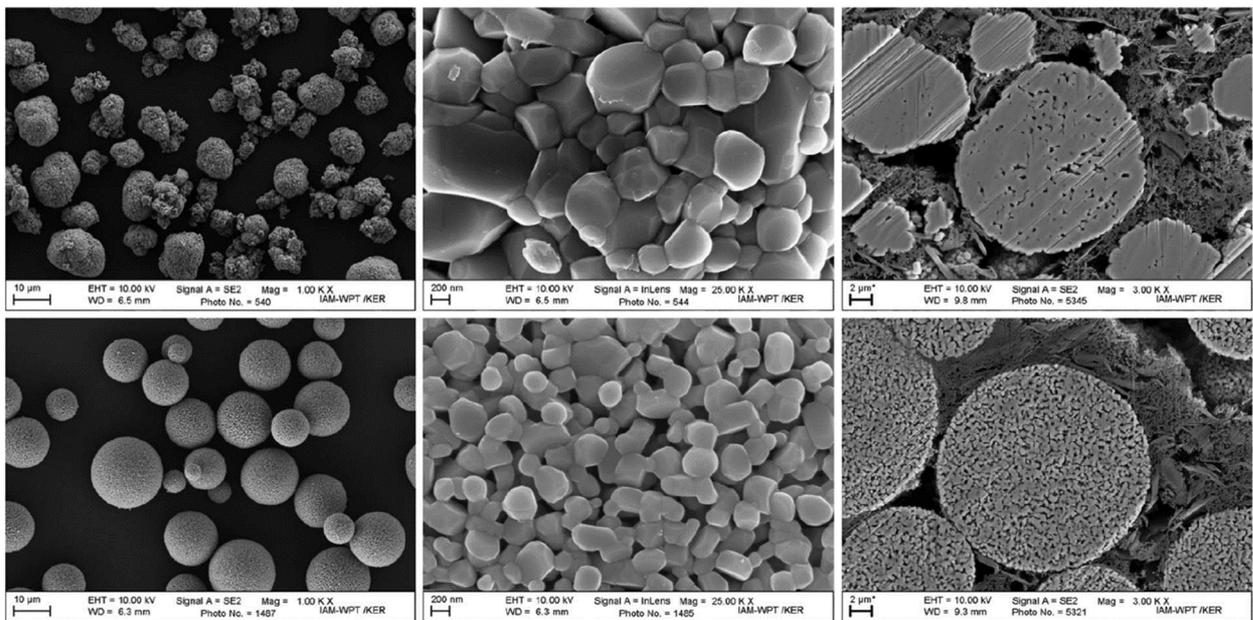


Abbildung 2.2: REM Aufnahmen von kommerziellem NMC-Material (oben) und nanostrukturiertem NMC-Material (unten) mit dazugehörigen Sekundärpartikeln (links), Primärpartikeln (Mitte) und ein jeweiliger Elektrodenquerschnitt (rechts). Die Abbildung ist Teil der Veröffentlichung von Dreizler et al. [41], lizenziert unter [CC BY-NC-ND](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

## 2.3 3D Lithium-Ionen Batteriemodelle auf partikulärer Ebene

Ausgehend von García et al. [10] entstand der Forschungsbereich orts aufgelöster elektrochemischer Simulationen, welche auf kontinuumstheoretischen Betrachtungen basiert. Aufgrund der zu Beginn dieser Untersuchungen limitiert verfügbaren Rechenkapazität erfolgte die Betrachtung einer 2D-aufgelösten Elektrodenstruktur mit kreisförmigen Aktivmaterialpartikeln. [10] Darauf aufbauend erweiterten García und Chiang [11] dieses Modell auf drei Dimensionen mit glatten sphärischen Partikeln. Goldin et al. [12] entwickelten unabhängig davon ein dreidimensionales partikelauflösendes Modell für die Parametrierung von Modellen reduzierter Ordnung. Dafür nutzten Sie regelmäßig angeordnete und geschnittene, glatte und sphärische aktive Partikel. Less et al. [13] veröffentlichten ein experimentell parametrisiertes, orts aufgelöstes elektrochemisches Modell bestehend aus glatten, kubischen Aktivmaterialpartikeln und leiteten eine Korrelation zwischen der Elektrodenmorphologie und der makroskopischen Batterieperformance ab. Wiedemann et al. [9] führten 3D-Simulationen auf der Basis rekonstruierter Elektroden durch. Sie zeigten, dass signifikante lokale Fluktuationen in der Elektrodenstruktur auftreten, welche sich mit idealisierten Mikrostrukturen, wie etwa mit sphärischen Aktivmaterialpartikeln nicht abbilden lassen. Latz und Zausch [14,15] entwickelten eine systematische, thermodynamisch konsistente Theorie zur Beschreibung

von Transportprozessen und thermischen Phänomenen in Batterien, welche auf der Mikrostrukturebene und der Zellebene anwendbar ist. Anhand dieser führten Sie Vergleichsrechnungen durch und zeigten, dass sich das gemittelte thermische Verhalten mit homogenisierten Modellen gut abbilden lässt, jedoch lokale Fluktuationen nicht dargestellt werden können. Mai et al. [16] untersuchten den Einfluss von Mikrostruktur und Entladerate auf die Aktivmaterialbeanspruchung und der entstehenden mechanischen Spannungen anhand von glatten, beliebig geformten und auch sphärischen Partikeln. Hutzenlaub et al. [23] modellierten zusätzlich zur Elektrolyt- und Aktivmaterial-Domäne eine Leitruß-Binder-Domäne und führten Simulationen anhand von rekonstruierten Elektrodenstrukturen durch, um einen realistischeren Ladungs- und Stofftransport zu erhalten. Roberts et al. [24,25] untersuchten numerisch das elektrochemische, mechanische und thermische Verhalten von Lithium-Ionen Batterien anhand rekonstruierter, realer Elektrodenstrukturen. Dabei lag der Fokus vor allem auf der mechanischen Degradation. Kespe et al. [17–19] entwickelten ein 3D-Elektrodenmodell für periodisch fortsetzbare Elektrodenstrukturen, bestehend aus glatten und sphärischen Aktivmaterialpartikeln. Mithilfe dieses Modells untersuchten sie den Einfluss des Elektrodenaufbaus, der Leitrußverteilung und jenen von Blendkathoden auf die elektrochemische Leistungsfähigkeit. Mistry et al. [20] untersuchten das komplexe Zusammenspiel der elektrochemisch gekoppelten Transportprozesse anhand sphärischer Aktivmaterialpartikel und der Auswirkung der Leitrußmorphologie und der Elektrodenporosität auf die Batterieperformance. Rucci et al. [21] verfolgten einen simulativen Ansatz zur Ableitung einer Korrelation zwischen Stellgrößen in der Elektrodenherstellung und der resultierenden Batterieperformance, unter Verwendung glatter und sphärischer Partikel.

Dieser Literaturüberblick zeigt, dass die mit Hilfe von orts aufgelösten elektrochemischen Simulationen untersuchten Elektrodenstrukturen entweder auf glatten, sphärischen bzw. idealisierten Aktivmaterialpartikeln und deren Kollektiven basieren oder rekonstruierte, reale Elektrodenstrukturen zum Einsatz kamen. Letztere stellen jeweils nur einen kleinen Ausschnitt der gesamten Elektrodenschicht dar, was sich negativ auf die Repräsentativität der Ergebnisse für die gesamte Elektrode auswirken kann. Rekonstruktionen realer Elektrodenstrukturen, wie etwa von Wiedemann et al. [9], Hutzenlaub et al. [23] und Roberts et al. [24,25] publiziert, zeigen zudem, dass die Morphologie der aktiven Partikel zum Teil signifikant von der idealen glatten Kugelform abweicht.

## 2.4 Modell für die orts aufgelöste elektrochemische Simulation

Das dieser Arbeit zugrundeliegende Modell [66] berücksichtigt den Ladungs- und Stofftransport in räumlich aufgelösten elektrochemischen Halbzellen. Hierbei koexistieren zwei sich nicht überlappende Teilgebiete. Einerseits ist dies der Bereich der Feststoffelektrode  $\Omega_S$ , welcher aus Aktivmaterialpartikeln  $\Omega_S^A$  und elektrochemisch inerten Leitruß-Binder-Brücken, sogenanntem Passivmaterial  $\Omega_S^P$  besteht. Andererseits liegt ein flüssiger Elektrolytbereich  $\Omega_E$  vor, welcher in einen Bereich eines freien Elektrolyten  $\Omega_E^{frei}$  und einen Separatorbereich  $\Omega_E^{sep}$  unterteilt ist. Abbildung 2.3 zeigt eine schematische Darstellung des verwendeten Modells.

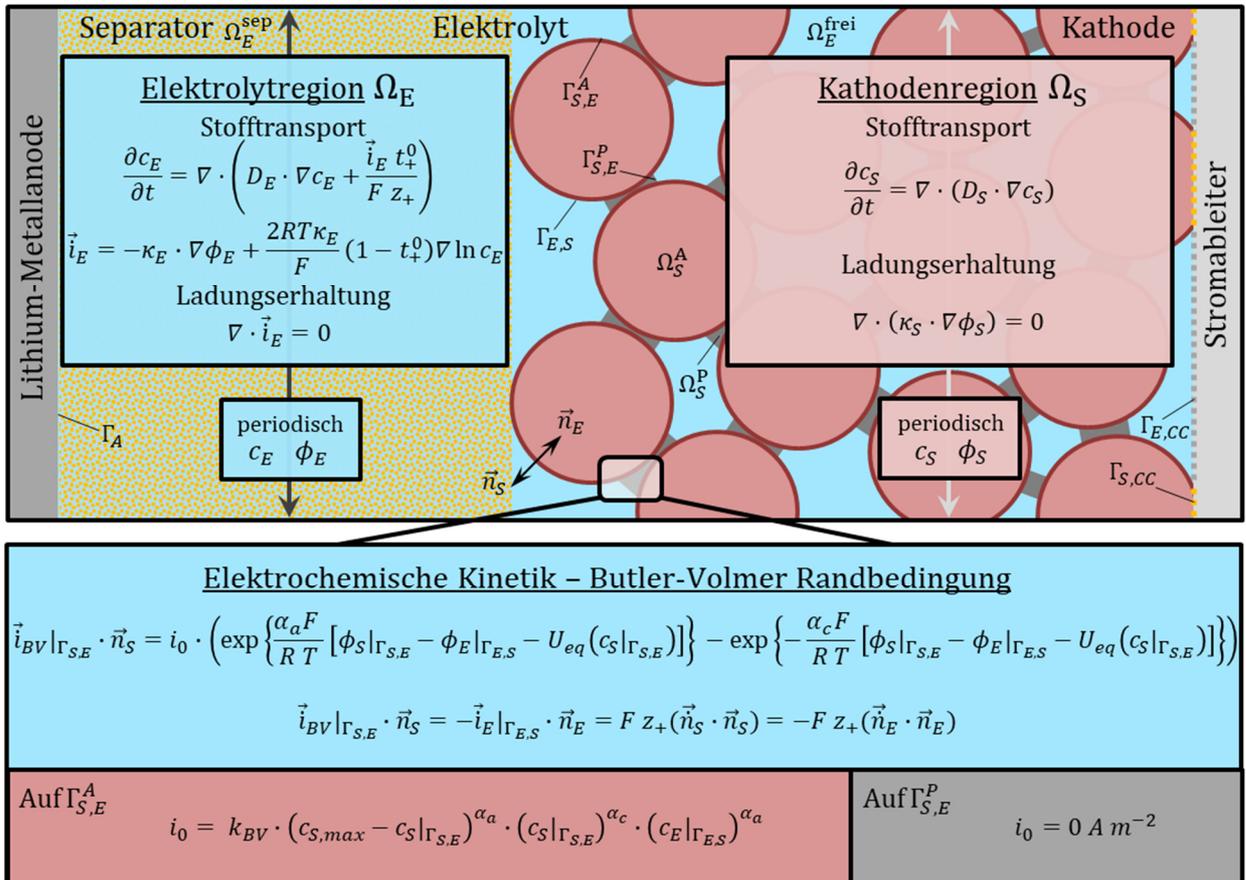


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung des orts aufgelösten Modells einer positiven Elektrode mit dazugehörigen Modellgleichungen, nach [66].

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf der Simulation der positiven Elektrode. Daher ist die Anode nicht aufgelöst dargestellt. Da es sich um die Betrachtung von Halbzellen handelt, ist die Anode als aus metallischem Lithium bestehend angenommen. Diese verfügt über ein elektrochemisches Potential im unbelasteten Zustand von 0 V. Ferner wird vorausgesetzt, dass die an der Anodenoberfläche ablaufenden Reaktionen schnell sind, sodass die

Überspannung an der Anode verschwindend klein wird und somit das elektrische Potential im Verlauf der simulierten Lade- und Entladevorgänge konstant 0 V beträgt. Das Verhalten der Anode ist über eine Randbedingung am Rand  $\Gamma_A$  modelliert. Hierbei ist ferner berücksichtigt, dass der absolute Ionenstrom an der Anode gleich dem elektrischen Strom am Stromableiter der Kathode ist, um die Ladungserhaltungsbedingung über die gesamte Halbzelle zu erfüllen. Hierbei ist nur der Bereich des Randes der Feststoffelektrode  $\Gamma_{s,cc}$  elektrisch leitend. Ebenso erfolgt die Modellierung des Stromableiters der Kathode  $\Gamma_{cc}$  über eine Randbedingung, welche detailliert in [66] beschrieben ist.

Der Ladungstransport innerhalb der Feststoffelektrode erfolgt gemäß Gleichung (2.3). Hierbei stellt  $\vec{i}_S$  die lokale elektrische Stromdichte,  $\phi_S$  das elektrische Potential und  $\kappa_S$  die elektrische Leitfähigkeit im Feststoff dar. Es gilt die Ladungserhaltung, welche Gleichung (2.4) beschreibt.

$$\vec{i}_S = -\kappa_S \cdot \nabla \phi_S \quad (2.3)$$

$$\nabla \cdot \vec{i}_S = \nabla \cdot (\kappa_S \cdot \nabla \phi_S) = 0 \quad (2.4)$$

Darüber hinaus wird der Lithiumtransport in den Aktivmaterialpartikeln über Feststoffdiffusion (Gleichung (2.5)) modelliert. In diesem Zusammenhang stellt  $\vec{n}_S$  den Lithium-Stoffstrom,  $c_S$  die Lithiumkonzentration und  $D_S$  den räumlich aufgelösten Diffusionskoeffizienten von Lithium im Feststoff dar, wobei im Rahmen dieser Arbeit die Transporteigenschaften als isotrop angenommen sind. Gleichung (2.6) beschreibt die Erhaltungsgleichung für interkaliertes Lithium im Aktivmaterial.

$$\vec{n}_S = -D_S \cdot \nabla c_S \quad (2.5)$$

$$\frac{\partial c_S}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{n}_S = \nabla \cdot (D_S \cdot \nabla c_S) \quad (2.6)$$

Der flüssige Elektrolyt wird mit der Theorie der konzentrierten Lösungen modelliert, wobei Ladungsneutralität vorausgesetzt wird [14,67]. In Gleichung (2.7) steht  $c_E$  für die Lithiumkonzentration,  $D_E$  für den Diffusionskoeffizienten und  $\vec{i}_E$  für die Ionenstromdichte im Elektrolyten. Der Indikator für die Mobilität von Lithium-Ionen im Elektrolyten ist die Hittorf'sche Überführungszahl  $t_+^0$ . Darüber hinaus ist mit  $F$  die Faraday-Konstante bezeichnet.

$$\frac{\partial c_E}{\partial t} = -\nabla \vec{n}_E = \nabla \cdot \left( D_E \cdot \nabla c_E + \frac{\vec{i}_E}{F} \frac{t_+^0}{z_+} \right) \quad (2.7)$$

$$\vec{i}_E = -\kappa_E \cdot \nabla \phi_E + \frac{2 R T \kappa_E}{F} (1 - t_+^0) \nabla \ln(c_E) \quad (2.8)$$

In Gleichung (2.8) stellt  $\phi_E$  das elektrische Potential innerhalb des Elektrolyten und  $R$  die universelle Gaskonstante dar. Weiterhin ist  $\kappa_E$  die Ionenleitfähigkeit und  $T$  die absolute Temperatur. Die Ionenstromdichte am Stromableiter der Kathode  $\Gamma_{E,CC}$  beträgt in Normalenrichtung  $\vec{i}_E|_{\Gamma_{E,CC}} \cdot \vec{n}_E = 0 \text{ A m}^{-2}$ , da dieser für Lithiumionen undurchlässig ist.

Zur Kopplung der Teilgebiete der Kathode auf  $\Gamma_{S,E}$  und des Elektrolyten auf  $\Gamma_{E,S}$ , kommt eine elektrochemische Kinetikrandbedingung vom Butler-Volmer-Typ zum Einsatz [67–69].

Gleichung (2.9) zeigt, dass die lokale Austauschstromdichte  $\vec{i}_{BV}$  von der materialspezifischen kinetischen Konstante  $k_{BV}$ , den Lithiumkonzentrationen im Elektrolyten  $c_E$  und im Aktivmaterial  $c_S$  an der Partikeloberfläche, sowie von der maximalen stöchiometrischen Lithiumkonzentration des Aktivmaterials  $c_{S,max}$  abhängt. Ferner ist mit  $\eta$  das Überpotential und mit  $\alpha_a$  bzw.  $\alpha_c$  der anodische bzw. kathodische Durchtrittsfaktor bezeichnet. [67]

$$\vec{i}_{BV} = k_{BV} \cdot (c_{S,max} - c_S|_{\Gamma_{S,E}})^{\alpha_a} \cdot (c_S|_{\Gamma_{S,E}})^{\alpha_c} \cdot (c_E|_{\Gamma_{E,S}})^{\alpha_a} \cdot \left[ \exp\left(\frac{\alpha_a F \eta}{R T}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_c F \eta}{R T}\right) \right] \quad (2.9)$$

Das lokale Überpotential  $\eta$  errechnet sich aus der Differenz zwischen den elektrischen Potentialen des Aktivmaterialgebiets  $\phi_S$ , sowie des Elektrolyten  $\phi_E$  an der Partikeloberfläche und dem materialspezifischen, konzentrationsabhängigen Gleichgewichtspotential  $U_{eq}(c_S)$ , siehe Gleichung (2.10).

$$\eta = \phi_S|_{\Gamma_{S,E}} - \phi_E|_{\Gamma_{E,S}} - U_{eq}(c_S|_{\Gamma_{S,E}}) \quad (2.10)$$

Ferner gilt an der Oberfläche der aktiven Partikel die in Gleichung (2.11) dargestellte Kontinuitätsbedingung. Folglich ist die Ionenstromdichte  $\vec{i}_E$ , welche elektrolytseitig normal zur aktiven Oberfläche vorliegt, mit dem Normalenvektor  $\vec{n}_E$  identisch zu der Interkalationsstromdichte  $\vec{i}_{BV}$  mit dem Normalenvektor  $\vec{n}_S$ , welche partikelseitig normal zur aktiven Oberfläche vorliegt. Dabei ist zu beachten, dass  $\vec{n}_S$  und  $\vec{n}_E$  in die entgegengesetzten Richtungen zeigen.

$$\vec{i}_{BV}|_{\Gamma_{S,E}} \cdot \vec{n}_S = -\vec{i}_E|_{\Gamma_{E,S}} \cdot \vec{n}_E \quad (2.11)$$

Die Abhängigkeit der ionischen Leitfähigkeit  $\kappa_E$  im Elektrolyten von seiner lokalen Lithiumkonzentration  $c_E$  wird in Gleichung (2.12) auf Basis der von Less et al. [13] publizierten Korrelation modelliert.

$$\kappa_E = -2,39 \cdot 10^{-11} c_E^4 + 1,21 \cdot 10^{-7} c_E^3 - 2,89 \cdot 10^{-4} c_E^2 + 0,32 c_E - 2,789 \quad (2.12)$$

Zur Berücksichtigung der Konzentrationsabhängigkeit des Lithium-Diffusionskoeffizienten im Elektrolyten  $D_E$ , findet in Gleichung (2.13) die von Kespe et al. [18] angepasste Korrelation Anwendung, welche auf den veröffentlichten Daten von Less et al. [13] basiert. Die Elektrolytkonzentration  $c_E$  ist in  $\text{mol m}^{-3}$  anzugeben.

$$D_E = 1,2 \cdot 10^{-21} c_E^4 - 6,5 \cdot 10^{-18} c_E^3 + 1,14 \cdot 10^{-14} c_E^2 - 8,06 \cdot 10^{-12} c_E + 2,24 \cdot 10^{-9} \quad (2.13)$$

Die Modellierung des Separators erfolgt mit Hilfe von effektiven Transporteigenschaften in Form der Separatordiffusivität  $D_E^{\text{sep}}$  (Gleichung (2.14)) und der mittleren ionischen Leitfähigkeit innerhalb des Separators  $\kappa_E^{\text{sep}}$  (Gleichung (2.15)) [19].

$$D_E^{\text{sep}} = D_E \cdot \frac{\varepsilon_{\text{sep}}}{\tau_{\text{sep}}} \quad (2.14)$$

$$\kappa_E^{\text{sep}} = \kappa_E \cdot \frac{\varepsilon_{\text{sep}}}{\tau_{\text{sep}}} \quad (2.15)$$

Die dargestellten Modellgleichungen sind in der Open-Source-Simulationsplattform OpenFOAM® der Version 6 implementiert, wobei die numerische Lösung auf der Finite-Volumen-Methode basiert.

### 2.4.1 Mischmaterialelektroden

Mischmaterialelektroden bestehen aus einer physikalischen Mischung zweier oder mehrerer aktiver Materialien. Bei einer geeigneten Mischung verschiedener Interkalationsmaterialien lassen sich Vorteile im Hinblick auf elektrochemische Leistungseigenschaften, die Alterungsbeständigkeit bzw. die Sicherheit von Lithium-Ionen Batterien im Vergleich zu Batterien mit nur einem Kathodenaktivmaterial erzielen. [70]

Das Modell zur Berechnung von Mischmaterialelektroden [19] basiert prinzipiell auf den in Kapitel 2.4 dargestellten Modellgleichungen. Hierbei wird jedoch lokal zwischen den Materialparametern der unterschiedlichen aktiven Komponenten unterschieden (siehe Abbildung 2.4). Die sich unterscheidenden Materialeigenschaften sind dabei nicht nur in den Transportgleichungen (Gleichungen (2.4) und (2.6)), sondern auch in einer je nach Aktivmaterial variierenden Interkalationskinetik (Gleichungen (2.9) und (2.10)) berücksichtigt. Eine detaillierte Darstellung der Modellerweiterung zur Beschreibung von Mischmaterialelektroden ist in [19] zu finden.

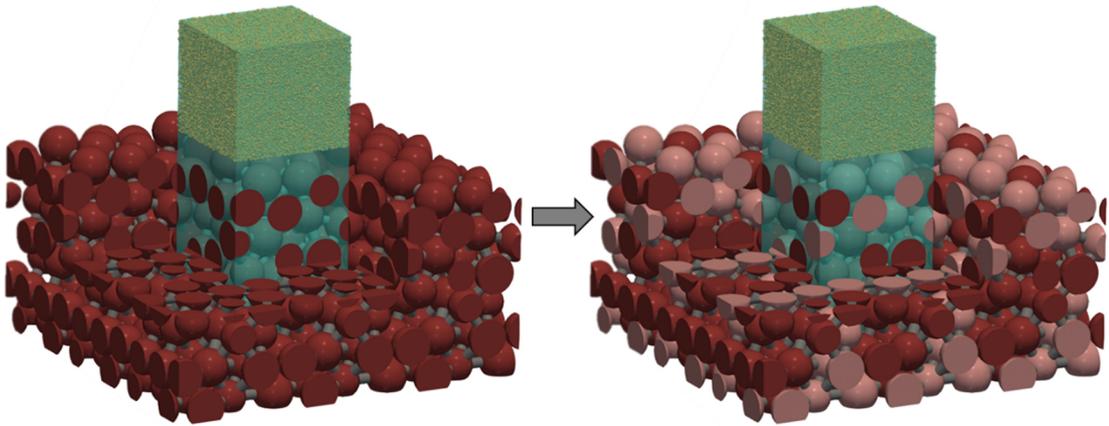


Abbildung 2.4: Modellerweiterung ausgehend von einem Aktivmaterial (links) zur Möglichkeit der Berechnung von Mischmaterialelektroden mit zwei verschiedenen Aktivmaterialien, welche in hellrot und in dunkelrot dargestellt sind (rechts), nach [19].

## 2.5 Parameter zur Bewertung der Batterieperformance

Für den Vergleich der numerischen Ergebnisse ist der Entladezustand (DOD) ein wichtiger Batterieparameter. Der Entladezustand gibt an, wie viel von der theoretischen Maximalkapazität der Batterie bereits entladen ist. Im ortsaufgelösten Modell ist diese Größe für den Elektrodenbereich  $\Omega_s$  durch Gleichung (2.16) gegeben.

$$DOD(t) = \frac{\sum_{n=1}^N \left( \int_{\Omega_{S,n}^A} (c_{S,n}(\vec{x}, t) - c_{S,n,ref}) dV_{AM,n} \right)}{\sum_{n=1}^N \left( \int_{\Omega_{S,n}^A} (c_{S,n,max} - c_{S,n,ref}) dV_{AM,n} \right)} \quad (2.16)$$

Da eine Elektrode aus einem oder mehreren eine Aktivmaterialien bestehen kann, wird die eingelagerte Lithiummenge über das gesamte Volumen  $V_{AM}$  der aktiven Komponenten  $n$  aufsummiert und durch die gesamte maximale Lithiummenge geteilt, welche die positive Elektrode während eines Entladezyklus aufnehmen kann. Der Index  $n$  steht hierbei für das jeweilige Aktivmaterial. Ferner bezeichnen die Indizes  $ref$  und  $max$  die

Referenzkonzentrationen im vollständig geladenen Zustand und die stöchiometrische Maximalkonzentration der aktiven Komponente  $n$  [19,66].

Um die Leistungsfähigkeit einer simulierten Batterie-Halbzelle zu bestimmen, dient der Parameter "nutzbare Kapazität" (UC).

$$UC = \frac{DOD(COV)}{DOD_{eq}(COV)} \cdot 100 \quad (2.17)$$

In Gleichung (2.17) steht COV für eine festgelegte Entladeschlussspannung. Die Wahl dieser Spannung hängt zum Großteil von den eingesetzten Materialien ab, da bei adäquater Wahl eine beschleunigte Batteriedegradation verhindert werden kann [6]. Der Parameter UC gibt den unter den gegebenen Betriebsbedingungen vorliegenden DOD bei Erreichen der Entladeschlussspannung, bezogen auf den bei vorherrschender Entladeschlussspannung theoretisch maximalen DOD im Gleichgewicht (Index eq) an [19,66].

Die Lade- oder Entladerate einer Batterie oder Batterie-Halbzelle wird als C-Rate bezeichnet [71]. Die C-Rate wird verwendet, um verschiedene Arten von Batterien und Materialien vergleichen zu können. Sie ist definiert als der konstante Strom, der zum vollständigen Laden oder Entladen der Halbzelle innerhalb einer Stunde erforderlich ist, multipliziert mit dem Betrag der C-Rate. In Gleichung (2.18) steht  $\bar{i}_{BV}$  für die mittlere Interkalationsstromdichte,  $A_{AM}$  steht für die Aktivmaterialpartikeloberfläche und  $V_{AM}$  für das Partikelvolumen.

$$C\text{-Rate} = \frac{3600 \frac{S}{h} \cdot \bar{i}_{BV} \cdot A_{AM}}{F \cdot (c_{S,max} - c_{S,ref}) \cdot V_{AM}} \quad (2.18)$$

Aufgrund der unterschiedlichen Kapazitäten der Aktivmaterialien und deren Volumenanteilen in der Mischmaterialelektrode, ist es notwendig den für eine C-Rate erforderlichen Strom abweichend von Gleichung (2.18) zu berechnen. Hierbei errechnet sich die für eine bestimmte galvanostatische Entladerate erforderliche Interkalationsstromstärke in Mischmaterialelektroden, welche betragsmäßig identisch als elektrischer Strom am Stromableiter  $I_{S,CC}^{Soll}$  vorliegt anhand Gleichung (2.19) [19].

$$I_{S,CC}^{Soll} = \frac{C\text{-Rate} \cdot F \cdot \sum_{n=1}^N \left( \int_{\Omega_{S,N}^A} (c_{S,n,max} - c_{S,n,ref}) dV_{AM,n} \right)}{3600 \frac{S}{h}} \quad (2.19)$$

## 2.6 Einflüsse auf die Performance von Lithium-Ionen Batterien

Neben den materialspezifischen Eigenschaften beeinflussen viele weitere Faktoren wie z.B. jene der Elektrodenherstellung die spätere elektrochemische Leistungsfähigkeit der fertiggestellten Zelle. Einige Beispiele dieser besagten Einflussfaktoren sind etwa die spezifische Zusammensetzung der Elektrodenpaste [21,33] und die Prozessschritte mit mechanischem Energieeintrag, wie Trockenmischen [34,72], Dispergieren [33] und Kalandrieren [32,35,36]. Des Weiteren ist die elektrochemische Performance von den morphologischen Eigenschaften der eingesetzten Aktivmaterialpulver abhängig [41].

Der Herstellungsprozess von Lithium-Ionen Batterien ist stochastischen Schwankungen unterworfen. Um einerseits die Beeinflussung der Ergebnisse der elektrochemischen Simulationen durch den Elektrodenaufbau zu reduzieren bzw. zu eliminieren und andererseits bei der Untersuchung des Aktivmaterialverhaltens die Verschmierung der Kurvenverläufe durch Partikelgrößenverteilungen, die Verteilung des Leitrußes in der Elektrode oder deren Porengrößenverteilung zu vermeiden, kommen für die morphologischen Untersuchungen computergenerierte Halbzellen mit einem Aktivmaterial-Einzelpartikel als Elektrode zum Einsatz.



## 3 Generierung unterschiedlicher Partikelstrukturen

Wie in Kapitel 2.2 dargestellt, weichen die in einer Kathode von Lithium-Ionen Batterien eingesetzten Aktivmaterialpartikel häufig von einer ideal glatten und sphärischen Form ab. Dadurch resultieren auf der Elektrodenoberfläche komplexe partikuläre Strukturen, die das elektrochemische Verhalten einer Zelle beeinflussen. Um diesen Einfluss der Partikelmorphologie zu quantifizieren, dient eine systematische Variation von Aktivmaterialpartikelstrukturen. In diesem Kapitel sind die verwendeten Ansätze und Algorithmen zur computergestützten Generierung der in dieser Arbeit untersuchten Aktivmaterialpartikel und Mikrostrukturen dargestellt.

### 3.1 Nicht-sphärische Einzelpartikel

Zur Abbildung von Oberflächenrauigkeiten computergenerierter Partikel und für die Handhabbarkeit von nicht-sphärischen Partikeln mittels der „Diskrete Elemente Methode“ (DEM), kommt der sogenannte „Multisphere“-Ansatz zum Einsatz. Hierbei wird eine vorgegebene Form eines Partikels mit Hilfe von sich zum Teil überlappenden und starr miteinander verbundenen Kugeln approximiert. Die nicht-sphärische Partikelform kann dabei entweder als computergeneriertes Oberflächengitter oder über Mikrostruktur Analysenmethoden generierte Aufnahmen und deren Rekonstruktion, erstellte stereolithographische Daten (STL) [73] vorliegen. Diese Analysen können beispielsweise nicht-invasiv über einen Mikro-Röntgen-Computertomographen ( $\mu$ CT) oder mit einem über einen fokussierten Ionenstrahl realisierten Materialabtrag kombiniert mit einem Rasterelektronenmikroskop (FIB-REM) stattfinden.

In der Literatur sind einige Ansätze zur Bildung von Multikugelmodellen zu finden [74–78]. Einige dieser Methoden lassen jedoch nur die Abbildung konvexer, nicht jedoch konkaver Partikel zu, oder schneiden die Oberfläche des betrachteten Partikels [79]. Eine Punktmenge ist dann konvex, wenn eine zwischen zwei beliebigen Punkten der Gesamtmenge gebildete Gerade vollständig innerhalb der Punktmenge liegt. Trifft dies nicht zu, so ist die Punktmenge konkav [80]. Der Ansatz von Ferrellec und McDowell [78] ermöglicht die Abbildung konvexer und konkaver Partikel und behält die ursprüngliche

Partikelumrandung bei, weshalb dieser Ansatz als Basis für die Implementierung des Multisphere-Algorithmus in MATLAB® der Version R2017a dient.

Zu Beginn des Algorithmus steht das Einlesen der abzubildenden Partikeloberfläche im STL-Format. Diese stereolithografischen Daten liegen in Form eines triangulierten Oberflächengitters vor, welches aus den jeweiligen Dreieckseckpunkten mit zugehöriger Flächennormale besteht [73]. Die Flächennormale ist gemäß Konvention stets von dem 3D-Gebilde nach außen gerichtet, siehe Abbildung 3.1.

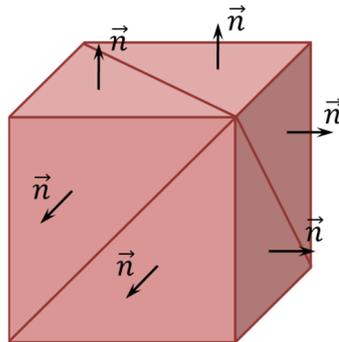


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung eines einfachen triangulierten Kubus mit jeweils zu den Dreiecksflächen gehörenden und nach außen gerichteten Flächennormalenvektoren  $\vec{n}$ , nach [73].

Es gibt zwei Formate unter welchen STL-Dateien abgespeichert sein können, entweder im etwas weniger datenintensiven binär-Format oder im für den Anwender lesbaren „American Standard Code for Information Interchange“ ASCII-Format [73]. Für die Erstellung der Multikugel-Geometrien kommt letzteres zum Einsatz. Der Aufbau einer STL-Datei im ASCII-Format ist in Abbildung 3.2 dargestellt.

```

solid name
  facet normal    nx ny nz
    outer loop
      vertex p1x p1y p1z
      vertex p2x p2y p2z
      vertex p3x p3y p3z
    endloop
  endfacet
  :
endsolid name

```

Abbildung 3.2: Aufbau einer STL-Datei im ASCII-Format, nach [73].

Hierbei stellt „solid“ und „endsolid“ den Raum in der STL-Datei dar, in welchem die jeweiligen Dreiecke mit „facet“ und „endfacet“ der Geometrie beschrieben sind. Das hier

aufgeführte Pseudonym „name“ steht als Platzhalter für den jeweiligen Geometriennamen. Die drei Werte  $n_x$ ,  $n_y$  und  $n_z$  hinter dem Schlagwort „facet normal“ stellen die Flächennormalen-Vektoreinträge von  $\vec{n}$  für das kartesische Koordinatensystem dar. Innerhalb der mit „outer loop“ und „endloop“ begrenzten Einträge  $p_{1x}$  bis  $p_{3z}$  hinter dem jeweiligen Schlagwort „vertex“ bezeichnen die  $x$ -,  $y$ -, und  $z$ -Koordinaten der Dreieckseckpunkte.

Nach dem Einlesen der Geometrie erfolgt die Abfrage der Geometriegrenzen  $\vec{p}_{min}$  und  $\vec{p}_{max}$ , wie in den Gleichungen (3.1) und (3.2) dargestellt.

$$\vec{p}_{min} = \begin{pmatrix} x_{min} \\ y_{min} \\ z_{min} \end{pmatrix} \quad (3.1)$$

$$\vec{p}_{max} = \begin{pmatrix} x_{max} \\ y_{max} \\ z_{max} \end{pmatrix} \quad (3.2)$$

In der Anwendung hat sich gezeigt, dass sich die Fehleranfälligkeit des Algorithmus durch eine Verschiebung der Geometrie in den ersten Oktanten und in die Nähe des Ursprungs des Koordinatensystems verringern lässt, siehe Gleichung (3.3).

$$\vec{p}_i = \vec{p}_{i,STL} - \vec{p}_{min} \quad (3.3)$$

Im Anschluss daran erfolgt die Ermittlung des geringsten Abstands zweier Gitterpunkte  $p_i$  und  $p_j$  (siehe Gleichung (3.4)), was als Grenzwert für den minimalen Radius  $r_{lim}$  einer Kugel dient. Dieser Grenzwert kann manuell größer, jedoch nicht kleiner gewählt werden.

$$r_{lim} = \min(|\vec{p}_i - \vec{p}_j|) \quad (3.4)$$

Da für die weitere Berechnung nur die Richtung der Flächennormalenvektoren von Interesse ist, werden diese gemäß Gleichung (3.5) normiert.

$$\vec{n}_{norm} = \frac{\vec{n}}{|\vec{n}|} \quad (3.5)$$

Charakteristisch für STL-Dateien ist, dass ein Dreieckseckpunkt mit identischen Koordinaten in mehreren aneinandergrenzenden Dreiecken auftritt, jedoch weisen die Flächennormalenvektoren der besagten Dreiecke in unterschiedliche Richtungen. Da diese Darstellung für die nachfolgenden Geometrieoperationen sich als umständlich erwies, erfolgt eine Vereinfachung der Geometrie mit gleichzeitiger Datenreduktion. Hierzu werden

die Dreiecke mit ihren jeweils drei Eckpunkten und dem Flächennormalenvektor auf den jeweiligen Flächenschwerpunkt der Dreiecke und ihren normierten Normalenvektor  $\vec{n}_{norm}$  reduziert (siehe Abbildung 3.3). Auf diese Weise findet eine Entfernung redundanter Punkte aus dem System statt und die Normalenvektoren werden ohne Verlust relevanter geometrischer Daten den Flächenschwerpunkten eindeutig zugewiesen.

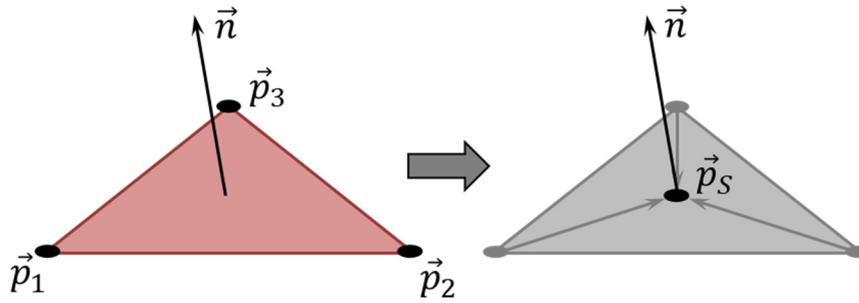


Abbildung 3.3: Darstellung der Datenreduktion von den drei Eckpunkten des Dreieckes mit Flächennormale auf den Flächenschwerpunkt mit normierter Flächennormale.

Die Berechnung des Flächenschwerpunktes  $\vec{p}_s$  erfolgt dabei gemäß Gleichung (3.6).

$$\vec{p}_s = (\vec{p}_1 + \vec{p}_2 + \vec{p}_3)/3 \quad (3.6)$$

Im Anschluss findet die Nachbildung der Geometrie anhand von sich überlappenden Kugeln statt. Dabei besteht die Möglichkeit, die Geometrie mit einer Minimalzahl an Kugeln unter Berücksichtigung einer kleinsten Kugelgröße oder mit gleich großen Kugeln zu erstellen. Als Startpunkt der Kugelbildung dient ein mit Hilfe eines Zufallsgenerators ausgewählter Flächenschwerpunkt  $\vec{p}_{si}$ . Die Bestimmung der maximal möglichen Kugelgröße erfolgt durch die Berechnung des geringsten Kugelradius, für Punkte  $\vec{p}_{sj}$  (mit  $j \neq i$ ) welche in einem Aktionsbereich zwischen Richtungsvektoren  $\vec{r}_{ij}$  in Gleichung (3.7) und negativem Normalenvektor  $\vec{n}_i$  (siehe Gleichung (3.8)) mit Winkel  $\gamma_{ij} < \pi/2$  aufweisen. Die Berechnung des Winkels  $\gamma_{ij}$  erfolgt anhand der Gleichung (3.9).

$$\vec{r}_{ij} = \vec{p}_{sj} - \vec{p}_{si} \quad (3.7)$$

$$\vec{n}_i = -1 \cdot \vec{n}_{norm} \quad (3.8)$$

$$\gamma_{ij} = \cos^{-1} \left( \frac{\vec{r}_{ij} \cdot \vec{n}_i}{|\vec{r}_{ij}| \cdot |\vec{n}_i|} \right) \quad (3.9)$$

Da der Startpunkt und der Punkt, mit welchem der gemeinsame Richtungsvektor gebildet wird, zu dem zu bildenden Kugelmittelpunkt  $\vec{k}_{mi}$  eine gleiche Schenkellänge für das

resultierende Dreieck aufweisen (siehe Abbildung 3.4), lässt sich der Radius der Kugel  $k_{ri}$  gemäß Gleichung (3.10) berechnen. Die Kenntnis des Flächenschwerpunktes  $\vec{p}_{si}$ , des negativen und normierten Normalenvektors  $\vec{n}_i$  und des Radius  $k_{ri}$  erlaubt darüber hinaus die Berechnung des Kugelmittelpunktes  $\vec{k}_{mi}$  gemäß Gleichung (3.11).

$$k_{ri} = \frac{|\vec{r}_{ij}|}{2 \cdot \cos(\gamma_{ij})} \quad (3.10)$$

$$\vec{k}_{mi} = \vec{p}_{si} + \vec{n}_i \cdot k_{ri} \quad (3.11)$$

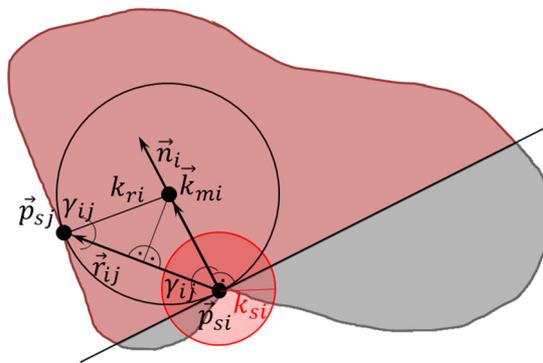


Abbildung 3.4: Kugelbildungsvorgang des implementierten Multisphere-Ansatzes.

Der gegenüber allen Punkten mit  $\gamma_{ij} < \pi/2$  kleinste Radius  $k_{ri}$  ergibt den Radius der zu erstellenden Kugel. Unterschreitet dieser Wert die festgesetzte Mindestgröße  $r_{lim}$ , wird der Punkt  $\vec{p}_{si}$  entfernt und die Kugelbildung startet an einem neuen Zufallspunkt.

Fällt der Wert größer aus, erfolgt eine Bereinigung der verbleibenden Punkte  $\vec{p}_{sj}$  und die Speicherung der Kugelinformationen. Diejenigen Punkte  $\vec{p}_{sj}$ , welche innerhalb einer Kugel mit auf dem Startpunkt  $\vec{p}_{si}$  liegenden Mittelpunkt und vordefiniertem Radius  $k_{si}$  (z. B.  $0,5 k_{ri}$ ) liegen (siehe Gleichung (3.12)), kommen als mögliche Startpunkte für eine weitere Kugelbildung nicht in Betracht. Aus den übrigen Startpunkten erfolgt die Auswahl eines nächsten Zufallspunktes und der Kugelbildungsalgorithmus startet von Neuem.

$$k_{si} > |\vec{r}_{ij}| \quad (3.12)$$

Für die Generierung von Partikeln mit gleich großen Kugeln erfolgt die Erstellung analog, jedoch mit dem Unterschied, dass der Wert  $r_{lim}$  mit dem Radius der zuvor festgelegten Kugelgröße übereinstimmt. Aus diesem Grund ist eine Bestimmung der Kugelgröße nicht erforderlich.

Abbildung 3.6 zeigt eine exemplarische Gegenüberstellung der Ergebnisse beider Ansätze für unterschiedliche Partikelgeometrien. Hierbei sind auf der linken Seite Ergebnisse des

Ansatzes mit über den kleinsten Abstand zweier Punkte  $r_{\text{lim}}$  des STL-Gitters definierte kleinste Kugelgröße und rechts die Ergebnisse des Ansatzes mit konstantem Kugelradius von  $0,2 \mu\text{m}$  abgebildet. Die geometrischen Abmessungen und die Anzahl der für die Abbildung der Partikelgeometrien notwendigen Kugeln sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst. Ferner zeigt Abbildung 3.5 die anzahlbezogene Dichteverteilung  $q_0$  über dem jeweiligen Kugelradius  $r$ , wobei hier lediglich der Ansatz mit variierender Kugelgröße berücksichtigt ist. Hierbei ist zu erkennen, dass der Kubus, welcher Ecken und Kanten besitzt, im Vergleich zu den übrigen Geometrien eine hohe Anzahl kleinerer Kugeln aufweist. Demgegenüber ergibt sich für die Partikel, deren äußere Form größere Krümmungsradien zeigt, eine Verschiebung der Verteilungsdichte hin zu größeren Kugelradien.

Tabelle 3.1: Geometrische Abmessung und Kugelanzahl der gezeigten Multisphere-Partikel.

Geometrie-name	Max. Länge $l / \mu\text{m}$	Max. Breite $b / \mu\text{m}$	Max. Höhe $h / \mu\text{m}$	Kugelanzahl fixe min. Größe $n / -$	Kugelanzahl fixer Radius $0,2 \mu\text{m}$ $n / -$
Ellipsoid	4	4	2	253	1850
Kubus	4	4	4	1923	3957
Torus	6	6	2	402	4924

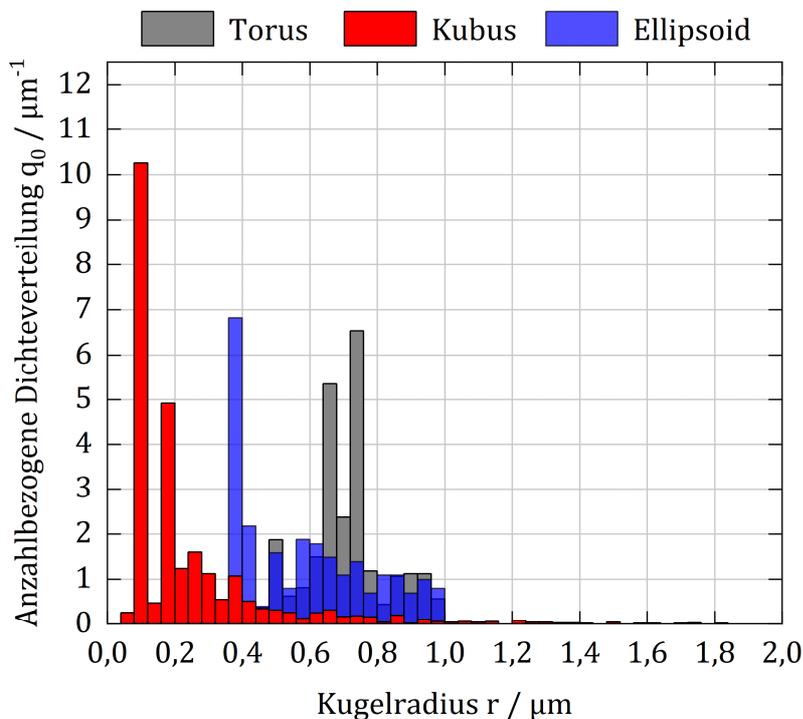


Abbildung 3.5: Anzahlbezogene Dichteverteilung  $q_0$  der anhand des Ansatzes mit definierter kleinster Kugelgröße gebildeten Multisphere-Partikel über den Kugelradius  $r$ .

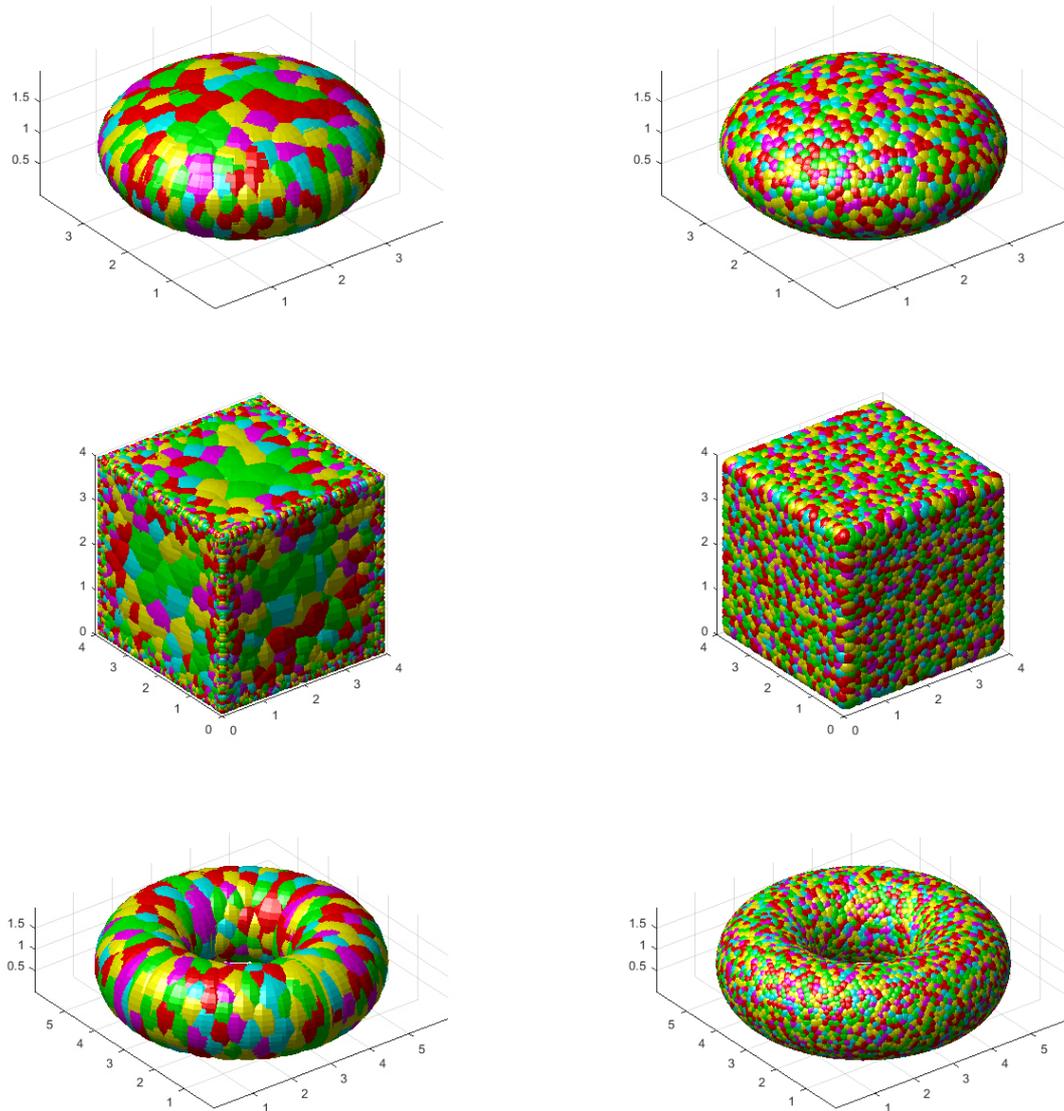


Abbildung 3.6: Anhand des Multisphere-Ansatzes generierte Geometrien mit festgelegter kleinster Kugelgröße (links) und konstanter Kugelgröße (rechts). Das Ellipsoid und der Kubus stellen konvexe Körper dar, der Torus hingegen ist ein konkaver Körper.

Über die Parametrierung des Multisphere-Algorithmus ist es möglich, die Genauigkeit der abzubildenden Partikelgeometrien und der damit verbundenen Kugelanzahl anzupassen. Folglich ließen sich in nachgelagerten DEM Simulationen zur Generierung von aus willkürlich geformten Partikeln bestehenden Elektrodenstrukturen durch die Verwendung von wenigen und möglichst großen Kugeln, Steigerungen in der Recheneffizienz erzielen. Denn unabhängig von der starren Verbindung der Kugeln innerhalb der Multisphere-Partikel sind in einer DEM Simulation für jede der Kugeln die Bewegungs- und

Impulserhaltungsgleichungen zu lösen. Zudem bewirkt dieses Vorgehen eine Reduktion der für die Strukturgenerierung benötigten Simulationszeit.

### 3.2 Raue und poröse Einzelpartikel

Grundlage des entwickelten Algorithmus für die Erstellung rauer und poröser Einzelpartikel bildet die Fibonacci-Lattice-Methode [81]. Diese erlaubt die Berechnung einer möglichst gleichmäßigen Verteilung von Punkten auf einer Kugel. Im Rahmen dieser Methode beschreibt der Winkel  $\theta_i$  jedes Punktes  $i$  gemäß Gleichung (3.13) den Azimutwinkel in Kugelkoordinaten mit Werten zwischen 0 und  $2\pi$ . Der Goldene Schnitt  $(1 + \sqrt{5})/2$  dient als Grundlage für die Berechnung der Fibonacci-Zahlen, weshalb dieser Ansatz Fibonacci-Lattice-Methode genannt wird [81].

$$\theta_i = 2\pi \cdot \frac{(1 + \sqrt{5})}{2} \cdot (i - 0,5) \quad (3.13)$$

Der Winkel  $\varphi_i$  beschreibt den Polarwinkel in Kugelkoordinaten und kann Werte zwischen 0 (Nordpol) und  $\pi$  (Südpol) annehmen. Er errechnet sich aus Gleichung (3.14), über den fortlaufenden Punktindex  $i = \{1, \dots, n\} \in \mathbb{N}$  und die Gesamtzahl der Punkte  $n$ .

$$\varphi_i = \cos^{-1} \left( 1 - \frac{2 \cdot (i - 0,5)}{n} \right) \quad (3.14)$$

Über eine Transformation des Koordinatensystems von Kugelkoordinaten auf kartesische Koordinaten folgt die Berechnung der x-, y- und z-Koordinaten der jeweiligen Punkte  $i$  auf einer beliebig großen Kugel mit Radius  $r$  anhand der Gleichungen (3.15) - (3.17).

$$x_i = \cos(\theta_i) \cdot \sin(\varphi_i) \cdot r \quad (3.15)$$

$$y_i = \sin(\theta_i) \cdot \sin(\varphi_i) \cdot r \quad (3.16)$$

$$z_i = \cos(\varphi_i) \cdot r \quad (3.17)$$

### 3.2.1 Generierung rauer Partikel

Rumpf, Moser und Sartor [82] untersuchten die bei der Adhäsion auftretenden wichtigsten Haftmechanismen zwischen Partikeln bzw. zwischen einem Partikel und einer ebenen Platte. Ein Teil dieser Studie bestand in der Ermittlung des Einflusses von Oberflächenrauigkeiten auf diese Haftkräfte. Hierbei entwickelten sie ein Modell, wobei die Partikelrauigkeit als kleine Kugel auf einer größeren Kugel dargestellt ist. Dieser Ansatz wird im Folgenden aufgegriffen und für die Modellierung der Partikelrauigkeit verwendet.

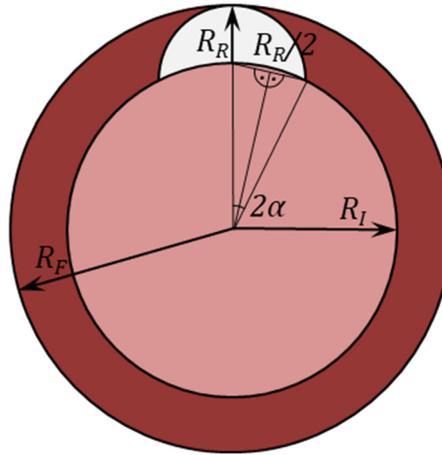


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung der geometrischen Überlegungen zur Erstellung rauer Aktivmaterialpartikel.

Für die Erstellung der unterschiedlich rauen Partikel erfolgt eine Verknüpfung des Rauigkeitsmodells nach Rumpf et al. [82] mit der Fibonacci-Lattice-Methode. Hierbei dienen als Grundlage für die Generierung der Partikel mit variierender Oberflächenrauigkeit rein geometrische Überlegungen (vgl. Abbildung 3.7). Der Radius der Rauigkeitskugeln  $R_R$  und der Feret-Radius  $R_F$  [83] definierten die Parameter für die Geometrieerstellung. Der innere Radius  $R_I$  ist folglich jener Radius  $r$  des Fibonacci-Lattice Ansatzes, auf dem die Rauigkeitskugeln gebildet werden. Er resultiert aus Gleichung (3.18).

$$R_I = R_F - R_R \quad (3.18)$$

Ferner ergibt sich der Winkel  $\alpha$  des rechtwinkligen Dreiecks mit  $R_I$  als Hypotenuse und  $R_R/2$  als Gegenkathete gemäß Gleichung (3.19).

$$\alpha = \sin^{-1} \left( \frac{R_R}{2 \cdot R_I} \right) \quad (3.19)$$

Folglich berechnet sich die Mantelfläche  $A_R$  der Kugelkappe der inneren Kugel, welche eine Rauigkeitskugel belegt anhand Gleichung (3.20).

$$A_R = 2 \cdot R_I^2 \cdot \pi \cdot (1 - \cos(2\alpha)) \quad (3.20)$$

Mit der Kugeloberfläche der inneren Kugel  $A_I$  aus Gleichung (3.21) lässt sich die Anzahl  $n$  der Rauigkeitskugeln in Gleichung (3.22) berechnen. Diese Anzahl  $n$  geht in den Fibonacci-Lattice-Ansatz für die Erstellung der Aktivmaterialpartikelgeometrien mit gleichverteilten Kugeln auf einer Sphäre mit Radius  $r = R_I$  ein.

$$A_I = 4 \cdot R_I^2 \cdot \pi \quad (3.21)$$

$$n = \frac{A_I}{A_R} \quad (3.22)$$

Abbildung 3.8 zeigt exemplarisch eine Partikelgeometrie, welche mit Hilfe des soeben erläuterten Algorithmus erstellt wurde. Die Rauigkeitskugelanzahl beträgt  $n = 900$  und der innere Radius ist  $r = R_I = 4,6875 \mu\text{m}$ , auf welchem die Rauigkeitskugelmittelpunkte mit einem Kugelradius von  $R_R = 0,3125 \mu\text{m}$  verteilt sind. Somit ergibt sich ein raues Partikel mit einem Feret-Durchmesser von  $D_F = 10 \mu\text{m}$ .

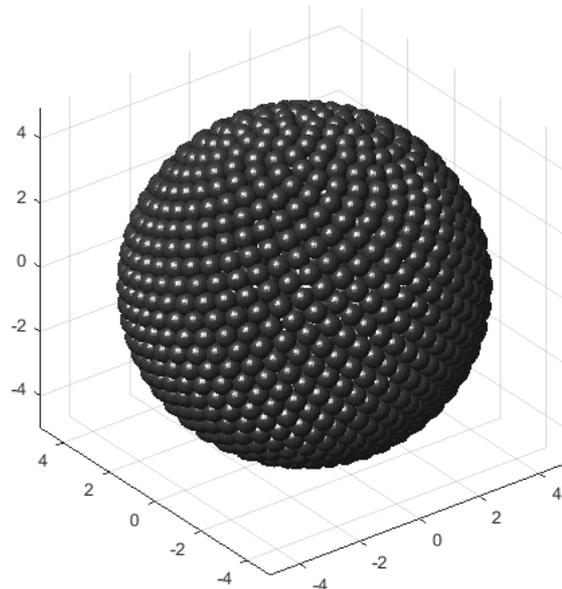


Abbildung 3.8: Beispielgeometrie einer rauen Kugel, welche mit dem Fibonacci-Lattice Ansatz und dem Rauigkeitsmodell nach Rumpf et al. [82] mit einem Feret-Durchmesser von  $D_F = 10 \mu\text{m}$  und einem Rauheitstiefe von  $R_R = 0,3125 \mu\text{m}$  mit einer Gesamtkugelanzahl von  $n = 900$  in MATLAB® erzeugt wurde.

### 3.2.2 Generierung poröser Partikel

Abweichend zu der Generierung der rauen Partikel findet die Partikelerstellung für die porösen Partikel anhand eines Schalenbaus statt. Das Grundprinzip ist in Abbildung 3.9 schematisch dargestellt. Hierbei sind  $M_S$  und  $R_S$  der Mittelpunkt und der Radius des Sekundärpartikels. Weiterhin ist mit  $M_P$  und  $R_P$  der Mittelpunkt und der Radius eines Primärpartikels und  $S_X$  die Schale mit  $X = \{1 \dots N\} \in \mathbb{N}$ , auf welcher die Primärpartikel über eine annähernde Gleichverteilung mittels Fibonacci-Lattice-Methode aufgetragen sind, bezeichnet.  $N$  stellt hierbei die Gesamtschalenanzahl dar.

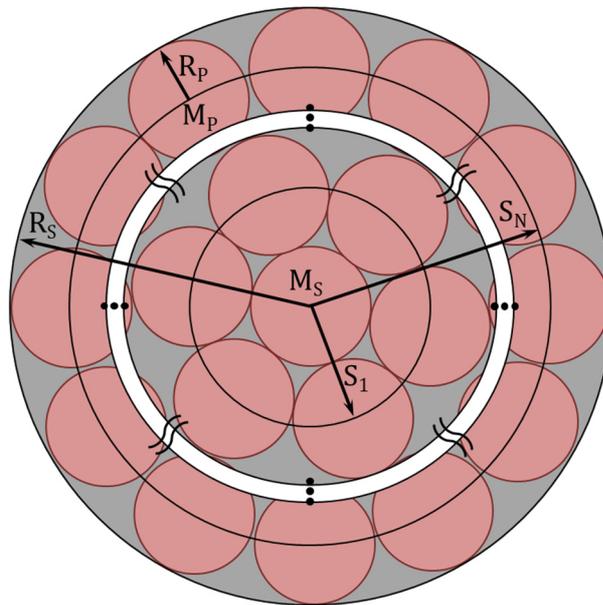


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung des Aufbaus der porösen Aktivmaterialpartikel.

Der Radius  $S_X$  der jeweiligen Schale, beginnend am Sekundärpartikelmittelpunkt  $M_S$ , ergibt sich aus Gleichung (3.23).

$$S_X = R_S - (2N - 2X + 1) \cdot R_P \quad (3.23)$$

Die Kugelanzahl  $n$  der jeweiligen Schale stammt aus rein geometrischen Überlegungen. Die Oberfläche der jeweiligen Schale berechnet sich anhand Gleichung (3.24).

$$A_X = 4 \cdot S_X^2 \cdot \pi \quad (3.24)$$

Um jedem Primärpartikel genügend Raum zu geben, kommt für die Erstellung der porösen Partikel nicht wie zuvor die Kugelkappe, welche die Primärpartikeln an der Schalenoberfläche einnehmen, zum Einsatz, sondern die Fläche  $A_P$ , welche ein Quadrat mit Primärpartikeldurchmesser als Länge belegt, gemäß Gleichung (3.25).

$$A_P = (2R_P)^2 \quad (3.25)$$

$$n = \frac{A_X}{A_P} \quad (3.26)$$

Da die resultierenden Werte der Kugelanahl  $n$  aus Gleichung (3.26) nicht Ganzzahlig sein müssen, werden diese auf die nächste ganze Zahl aufgerundet. In Tabelle 3.2 sind die Werte für  $n$  und  $r = S_X$  als Eingabeparameter der Fibonacci-Lattice-Methode aufgelistet. Das entstehende poröse Partikel weist einen Sekundärpartikeldurchmesser von  $10 \mu\text{m}$  auf. Der Primärpartikeldurchmesser beträgt  $1 \mu\text{m}$  und die Gesamtprimärpartikelanzahl  $n_P = 522$ .

Tabelle 3.2: Eigenschaften der Schalen der erstellten porösen Partikel.

Schalennummer $X / -$	Schalradius $S_X / \mu\text{m}$	Primärpartikelradius $R_P / \mu\text{m}$	Schalenoberfläche $A_X / \mu\text{m}^2$	Primärpartikeleinnahmefläche $A_P / \mu\text{m}^2$	Kugelanahl $n / -$
0	0,0	0,5	0,0	1	1
1	0,5	0,5	3,1	1	4
2	1,5	0,5	28,3	1	29
3	2,5	0,5	78,5	1	79
4	3,5	0,5	153,9	1	154
5	4,5	0,5	254,5	1	255

Das Primärpartikel in Schale 0 dient lediglich zur Füllung des in Schale  $X = 1$  entstehenden, undefinierten Hohlraumes zwischen den Partikeln. In Abbildung 3.10 sind die einzelnen Schalen des entstehenden, porösen Partikels dargestellt. Im Vergleich zu einem glatten und sphärischen Partikel mit einem Durchmesser von  $10 \mu\text{m}$ , beträgt die Gesamtporosität des porösen Partikels  $48,1\%$ .

Die Erstellung der Geometrien erfolgt mit der eigens in MATLAB® der Version R2017a implementierten Fibonacci-Lattice-Methode. Für die Erzeugung der unterschiedlichen Porosität durch eine virtuelle Versinterung kommt ANSYS® SCDM der Version 19.2 zum Einsatz.

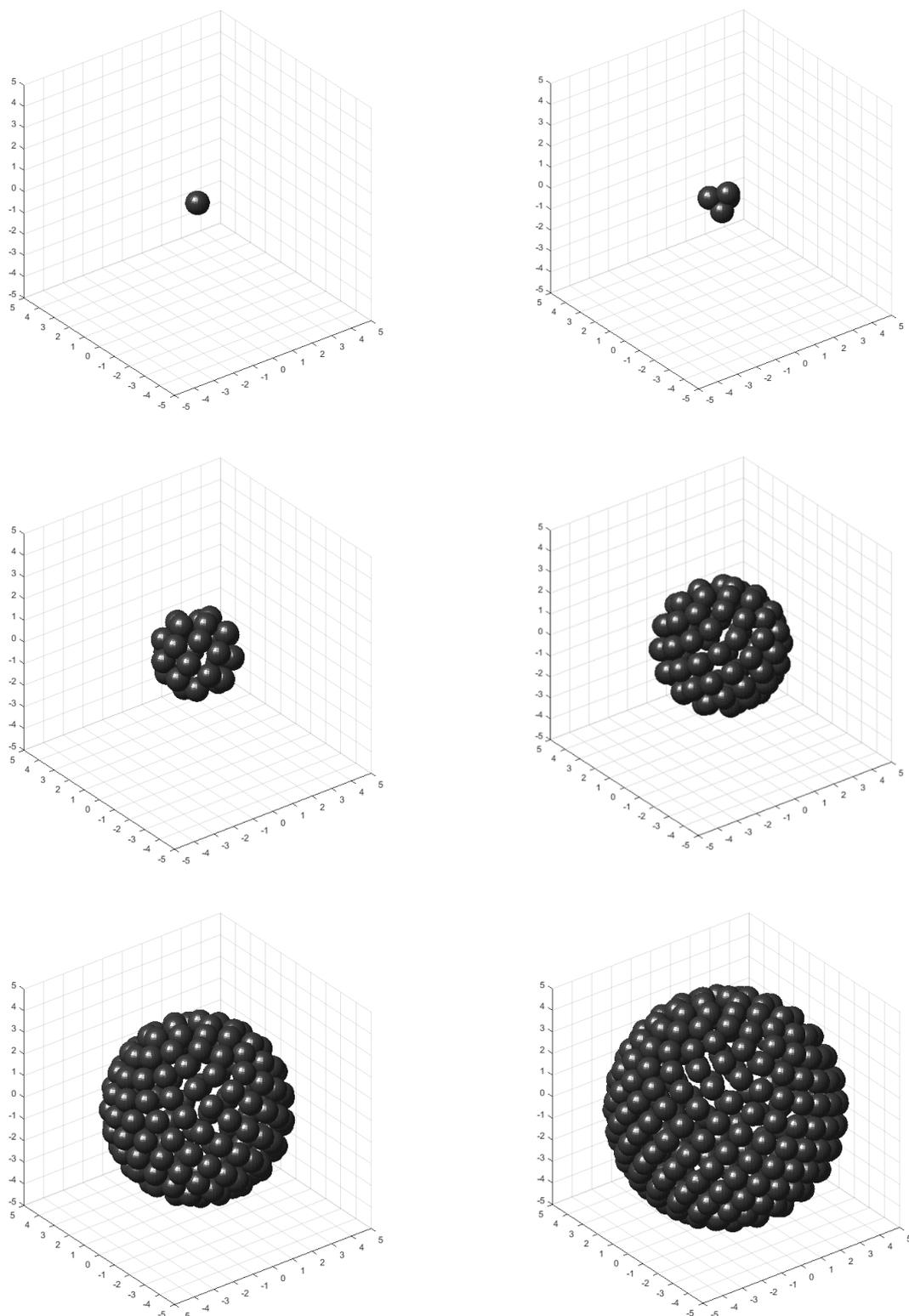


Abbildung 3.10: Schalenweise Darstellung des mit der Fibonacci-Lattice Methode in MATLAB® erstellten porösen Partikels.

### 3.3 Vergleichbarkeit von Partikeleigenschaften

Um die Leistungsfähigkeit von Aktivmaterialpartikeln unterschiedlicher Form und Größe miteinander vergleichen zu können, kommen in dieser Arbeit vier unterschiedliche Vergleichsparameter zum Einsatz. Anhand der vorgestellten Zusammenhänge ist es möglich, die computergenerierten Aktivmaterialpartikel in der Weise räumlich linear zu skalieren, um Partikel mit genau den gewünschten Vergleichseigenschaften wie ein jeweiliges Referenzpartikel zu erhalten.

In diesem Zusammenhang ist zuerst der Feret-Durchmesser [83] zu nennen. Der Feret-Durchmesser ist jene Abmessung welche resultiert, wenn das Partikel mit einer Schieblehre vermessen wird. Für die Bestimmung des maximalen Feret-Durchmessers findet eine räumliche Drehung des Partikels statt, um bei der Messung mit der Schieblehre, also entlang einer Dimension, den größten Wert zu erhalten. Analog invers verhält es sich bei der Bestimmung des minimalen Feret-Durchmessers.

Ein weiterer Vergleich kann über die gleiche aktive Oberfläche der Partikel durchgeführt werden. Hierbei bezeichnet die aktive Oberfläche jene Partikeloberfläche, welche mit dem Elektrolyten in Kontakt steht und an der Interkalationsreaktion teilnimmt. Eingeschlossene Poren und Flächen mit Kontakt zum Stromableiter und zum Inertmaterial zählen nicht dazu. In dieser Arbeit kommt der Begriff Oberfläche als Synonym für die aktive Oberfläche zum Einsatz. Für den Erhalt gleicher Oberflächen der betreffenden Partikel im Vergleich zu einem Referenzpartikel mit Oberfläche  $A_{Ref}$ , erfolgt eine lineare Skalierung der Ausgangspartikel mit Oberfläche  $A_{AM}$  um den Faktor  $x_A$ , wobei die Oberflächenanpassung mit  $x_A^2$  korreliert, siehe Gleichung (3.27) und (3.28).

$$A_{Ref} = A_{AM} \cdot x_A^2 \quad (3.27)$$

$$x_A = \sqrt{\frac{A_{Ref}}{A_{AM}}} \quad (3.28)$$

Bei Verwendung des gleichen Aktivmaterialvolumens, wie jenes eines Referenzpartikels  $V_{Ref}$ , stellt sich bei konstanter partikelbezogener C-Rate am Stromableiter eine identische Interkalationsstromstärke ein. Durch eine lineare Skalierung der Partikel mit Ausgangsvolumen  $V_{AM}$  um den Faktor  $x_V$ , lässt sich das Volumen proportional  $x_V^3$  anpassen. Die Berechnung des Skalierungsfaktors erfolgt anhand Gleichung (3.29) und (3.30).

$$V_{Ref} = V_{AM} \cdot x_V^3 \quad (3.29)$$

$$x_V = \sqrt[3]{\frac{V_{Ref}}{V_{AM}}} \quad (3.30)$$

Da jedoch die vorherrschende Interkalationsstromdichte, welche an der aktiven Oberfläche des Partikels vorliegt, maßgeblich das elektrochemische Verhalten beeinflusst, kommt die vierte Vergleichsgröße, die volumenspezifische Oberfläche  $A_V$ , zur Anwendung. Um die gleiche volumenspezifische Oberfläche wie das Referenzpartikel  $A_{V,Ref}$  zu erhalten, wird die Gleichung (3.31) umgestellt, sodass sich der lineare Skalierungsfaktor  $x_{A_V}$  ergibt, siehe Gleichung (3.32).

$$A_{V,Ref} = \frac{A_{Ref}}{V_{Ref}} = \frac{A_{AM} \cdot x_{A_V}^2}{V_{AM} \cdot x_V^3} \quad (3.31)$$

$$x_{A_V} = \frac{A_{AM} \cdot V_{Ref}}{V_{AM} \cdot A_{Ref}} \quad (3.32)$$

### 3.4 Periodische Strukturen im Partikelverbund

Die Rechenleistung von derzeit bestehenden Hochleistungsrechnersystemen reicht nicht aus, um alle Vorgänge einer gesamten Lithium-Ionen Batterieelektrode auf partikulärer Ebene zu simulieren. Aus diesem Grund erfolgen numerische Simulationen häufig an kleineren Ausschnitten einer Elektrodenstruktur. Dabei liegt die Schwierigkeit darin, den Ausschnitt der Elektrode so zu wählen, dass dieser repräsentativ für die gesamte Elektrode ist. Nur so sind die anhand des Ausschnittes generierten Ergebnisse auf die makroskopische Elektrode übertragbar.

Eine solche Möglichkeit bietet die Nutzung periodisch fortsetzbarer Einheitszellen, welche in der Elektrodenebene einen periodisch verknüpften Stofftransport zulassen und somit eine unendlich ausgedehnte Batterieelektrode darstellen. [66]

Der in dieser Arbeit verwendete Ablauf zur Generierung periodischer Elektrodenstrukturen besteht aus drei konsekutiven Schritten. Zunächst erfolgt die Erstellung der Geometrie mittels einer DEM-Simulation. Im Anschluss daran findet eine Überarbeitung und Vereinfachung der Elektrodenmikrostruktur statt. Abschließend erfolgt

die räumliche Diskretisierung des Elektrodengebiets anhand von Volumengittern. Das Vorgehen ist nachfolgend näher erläutert.

### 3.4.1 Diskrete Elemente Methode

Für die Erstellung von periodischen Geometrien kommt die von Cundall und Strack [84] entwickelte „Diskrete Elemente Methode“ (DEM) zur Anwendung. Diese stellt originär ein numerisches Modell zur Beschreibung des mechanischen Verhaltens von kugelförmigen Partikeln dar. Das gitterlose Verfahren dient der Beschreibung der Bewegung granularer Medien. Anwendungen dafür sind beispielsweise die Auslegung von Silos [85] oder von partikulären Mischprozessen [86]. Die Interaktionen der Partikel untereinander und mit der Wand werden über unterschiedliche Kontaktmodelle, z. B. Hertz [87], und den dazugehörigen Impulserhaltungsgleichungen nach den Newton'schen Gesetzen [88] abgebildet. In dieser Arbeit erfolgte die Erstellung der periodischen Geometrien mithilfe des Open-Source DEM Programms LIGGGHTS® [89,90] der Version 3.8.0. Für die hier durchgeführte Generierung der Strukturen wird die Gravitationskraft berücksichtigt, jedoch werden Wechselwirkungen wie Coulomb'sche oder van-der-Waals Kräfte vernachlässigt.

Die DEM dient im Rahmen dieser Arbeit rein der Erstellung der periodisch fortsetzbaren partikulären Strukturen, somit ist nur das stationäre Endergebnis von Interesse. Aus diesem Grund ist die detaillierte Modellierung der Partikel-Partikel- bzw. Partikel-Wand-Wechselwirkungen, welche bei der transienten Betrachtung innerhalb der Elektrodenfertigung auftreten [91,92], nicht Teil dieser Arbeit.

Die Erstellung der periodischen Geometrien erfolgt mit in x- und y-Richtung periodischen Rändern, siehe Abbildung 3.11 (Mitte). Eine feste Wand bei  $z = 0 \mu\text{m}$  dient als Fläche, auf welcher die Mikrostrukturen aufgebaut werden. Die Anordnung der Partikel erfolgt über eine zufällige Startposition in der Einlasszone oberhalb der zu erstellenden Struktur (siehe Abbildung 3.11, links). Die Partikel im Simulationsgebiet erfahren eine Beschleunigung in negativer z-Richtung anhand einer eingestellten Gravitationskraft. Stöße zwischen den Partikeln führen zu einer Durchmischung der Partikel.

Innerhalb der DEM-Simulation ist es möglich die Partikel über eine bewegliche Wand, ähnlich der Kalandrierung, zu komprimieren und so den Porenraum zu verringern, siehe Abbildung 3.11 (rechts). Des Weiteren ist es auch möglich neben einer monodispersen Partikelverteilung, verschiedene Partikelgrößen einzubringen. Eine Funktionalität, welche für nicht-sphärische Partikel unumgänglich ist, ist die Handhabbarkeit von Multisphere-Partikeln. Hierbei besteht ein Partikel aus vielen, sich teilweise überlappenden und starr

miteinander verbundenen Kugeln (vgl. Kapitel 3.1). Mit dieser Funktionalität ist die Erstellung von periodischen Strukturen bestehend aus nicht-sphärischen Partikeln mittels der DEM-Simulation möglich.

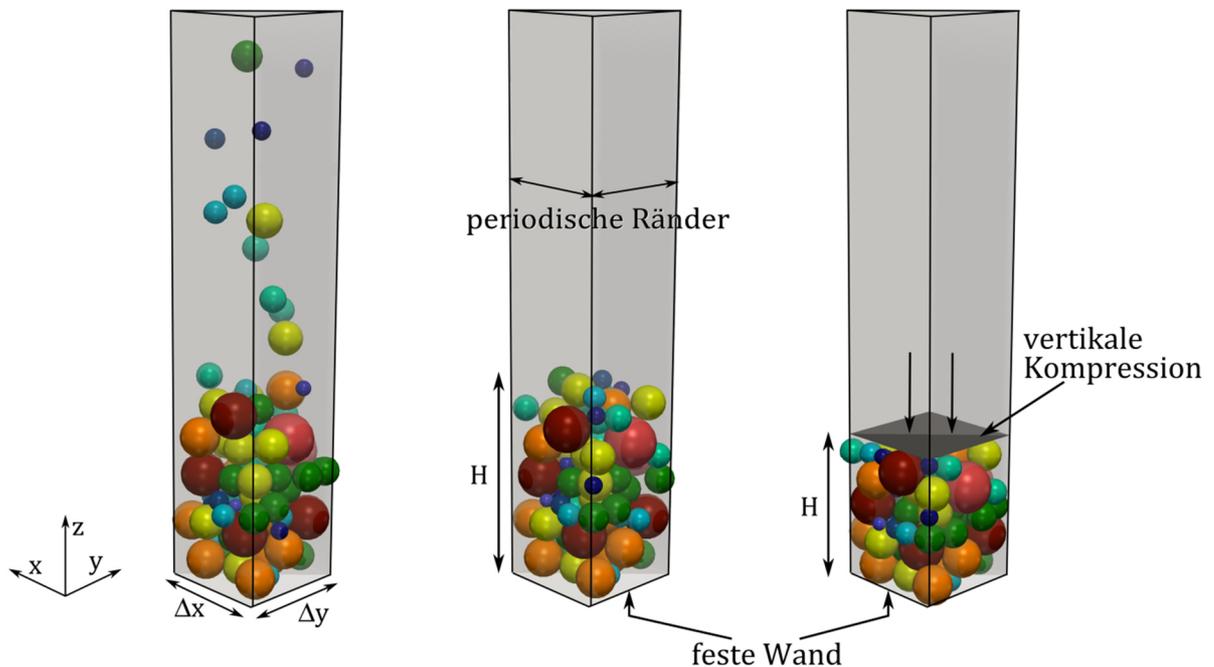


Abbildung 3.11: Erstellung von periodisch fortsetzbaren Elektrodenstrukturen, welche aus glatten und sphärischen Aktivmaterialpartikeln bestehen, aus [66].

Bleiben die Abmessungen der periodischen Zelle gleich groß, so können anhand einer variierenden Partikelanzahl unterschiedliche Schichtdicken der periodischen Zelle erzeugt werden. Aus der DEM-Simulation folgt somit eine periodische Partikelanordnung, welche jedoch nur die Koordinaten und Radien jener Kugeln beinhaltet, deren Mittelpunkte innerhalb der festgelegten Geometriegrenzen liegen. Die Erweiterung der über die periodischen Grenzen ragenden Partikel erfolgt mit einem nachgeschalteten Geometrierekonstruktions-Algorithmus [66] in MATLAB®.

### 3.4.2 Strukturanpassung bei sphärischen Aktivmaterialpartikeln

Das Ziel des Geometrierekonstruktions-Algorithmus besteht darin, aus den Kugelpositionen und Radien der vorangegangenen DEM-Simulation die fehlenden Kugelpositionen an den periodischen Rändern zu ergänzen und eine gut vernetzbare Struktur zu erstellen.

Letzteres bedeutet einerseits die Vermeidung von Punktkontakten zwischen den Partikeln. Dies erfolgt über die Einbringung von zylinderförmigen Leitruß-Binder-Brücken. Hierbei

wird ein Brückenfüllungswinkel von  $\beta = 18^\circ$  verwendet. Der Winkel bezieht sich auf das kleinere der zwei in Kontakt stehenden Partikeln (vgl. Abbildung 3.12). [66]

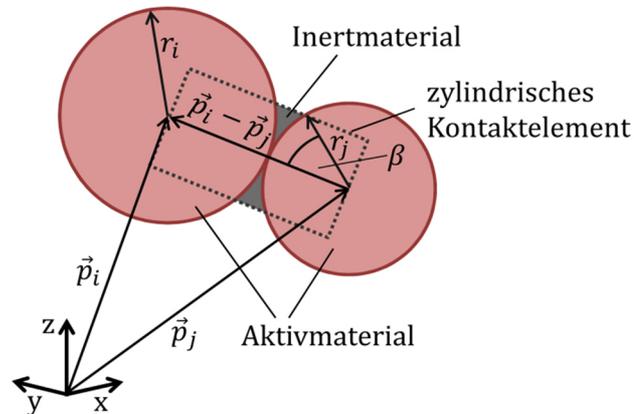


Abbildung 3.12: Darstellung der Erstellung der Leitruß-Binder-Brücken anhand des etablierten Strukturgenerators, aus [66].

Andererseits können auch an den periodischen Rändern durch Punktkontakte an der Wand stark verzerrte Netzelemente entstehen. Aus diesem Grund erfolgt eine Verschiebung und Skalierung einzelner Partikel. Eine Veranschaulichung der potentiellen Netzfehlstellen sind in Abbildung 3.13 dargestellt. [66]

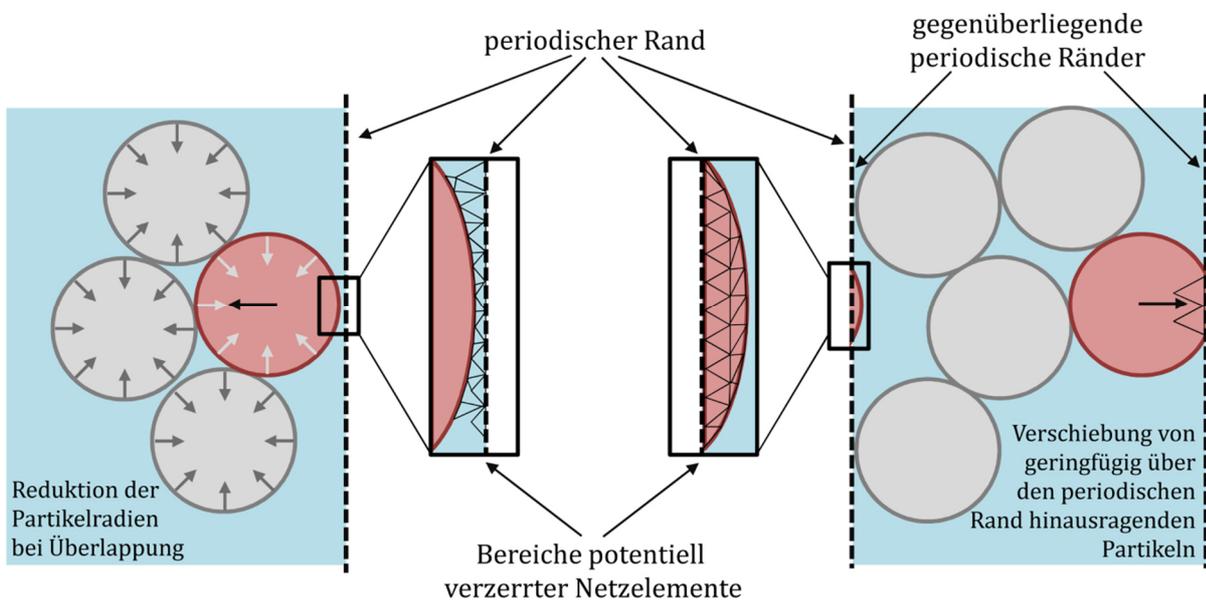


Abbildung 3.13: Darstellung der Bereiche potentiell verzerrter Netzelemente, aus [66].

Im Anschluss an die Geometrie Anpassung erfolgt eine Überführung der Geometrie in die ANSYS® Workbench. Mit Hilfe dieser Software entsteht die an ihren periodischen Rändern geschnittene und vernetzte Einheitszelle, welche in OpenFOAM® importierbar ist.

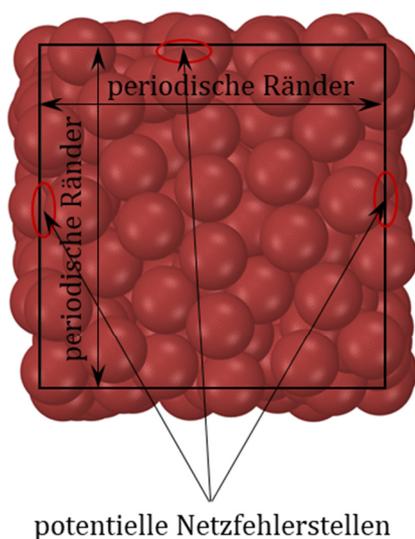
### 3.4.3 Periodische Strukturangepassung beliebig geformter Partikel

Für die Generierung von periodischen Geometrien aus rauen, porösen und nicht-sphärischen Partikeln wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Anpassungsalgorithmus für beliebig geformte Partikel entwickelt. Für eine vereinfachende Illustration ist die Funktionsweise des Algorithmus im Folgenden anhand sphärischer Partikel dargestellt.

In einem ersten Schritt werden die Daten eines einzelnen Multisphere-Partikels aufgerufen. Nachfolgend werden die Daten aus der DEM-Simulation eingelesen. Insbesondere bei Multisphere-Partikeln, die aus identisch großen Einzelkugeln aufgebaut sind und vom Partikelschwerpunkt aus betrachtet symmetrische Abmessungen aufweisen, ist eine der Herausforderungen, deren Lage im Raum eindeutig zu bestimmen. Hierzu werden zwei Kugeln des Multisphere-Partikels mit einer minimalen Abweichung der Radien markiert. Diese Markierung besteht bereits bei der Erstellung der periodischen Geometrie mittels DEM-Simulation.

In einem Folgeschritt erfolgt die Abfrage der periodischen Ränder, sowie der Größe des periodischen Erweiterungsbereichs. Hinzu kommt die Bestimmung eines Bereiches in der Nähe der periodischen Ränder der Geometrie, in welchem keine Partikel anfangen oder enden dürfen, siehe Abbildung 3.14 b). Dies dient der Vermeidung von verzerrten Netzelementen im Bereich der periodischen Ränder (vgl. Abbildung 3.14 a)).

a) Geometrie aus LIGGGHTS



b) Angepasste Geometrie

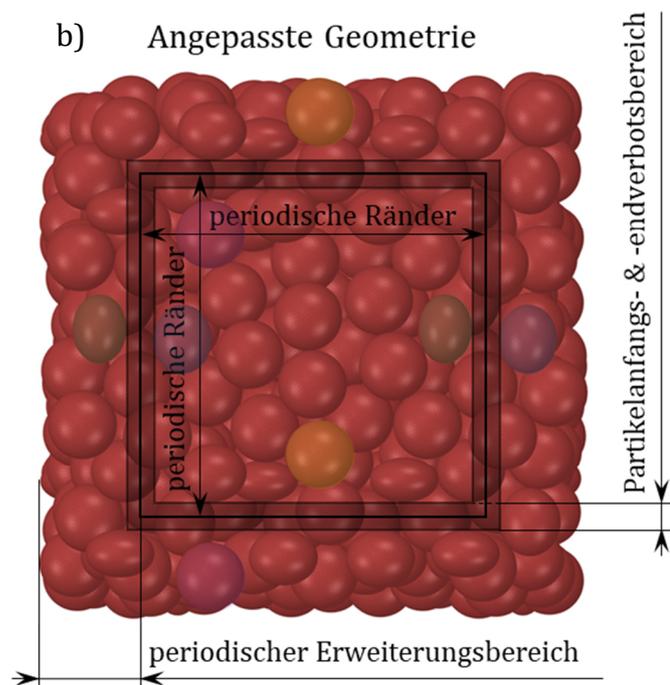


Abbildung 3.14: Darstellung a) der Bereiche potentieller Netzfehler und b) deren Beseitigung anhand des in dieser Arbeit entwickelten Algorithmus.

Des Weiteren erfolgt die Berechnung des Einzelpartikelschwerpunktes und die Berechnung der Ausrichtung des einzelnen Multisphere-Partikels anhand der zwei markierten Kugeln in der Geometrie und deren Vektoren vom Schwerpunkt aus, siehe Abbildung 3.15 a).

Bei der DEM-Simulation erfolgt nur die Abspeicherung der Kugeln, deren Mittelpunkt innerhalb der periodischen Ränder liegen, siehe Abbildung 3.15 b).

Aus diesem Grund erfolgt zunächst die Erweiterung der Multisphere-Partikelfragmente aus der DEM-Simulation mit ganzen Partikeln und deren periodische Erweiterung an den periodischen Rändern. Ragt ein Multisphere-Partikel über eine Kante des periodischen Randes, so ist dieses zweifach zu erweitern mit einem jeweiligen Abstand der periodischen Abmessung in der Raumrichtung, über welche das Partikel ragt. Ist dies an den Ecken der Geometrie der Fall, ist das Partikel entsprechend vierfach an jeder Ecke zu erweitern.

Nach erfolgreicher periodischer Erweiterung der Geometrie, kommt die Berechnung der Ausrichtung der Partikel über die beiden markierten Kugeln zur Anwendung.

Endet ein Multisphere-Partikel innerhalb der Verbotszone (dunkler Bereich in Abbildung 3.14 b)), so erfolgt eine Verkleinerung in der Raumrichtung, in welcher das Partikel in der Verbotszone endet, sodass dieses schlussendlich außerhalb der Verbotszone liegt.

Im Anschluss erfolgt die Berechnung der jeweiligen Partikelschwerpunkte, mit Hilfe derer die Translation ausgehend von dem einzelnen Multisphere-Partikel berechnet wird.

Nach erfolgreicher Berechnung der Strukturmodifikationen erfolgt die Speicherung der Daten für die Übertragung und Erstellung der angepassten Geometrie mittels eines in der Softwareplattform OpenFOAM® verfügbaren Algorithmus zur Manipulation von Oberflächengittern (STL). Dies erlaubt die Skalierung, Rotation und Translation der Einzelpartikel. Exemplarisch zeigt Abbildung 3.15 c) eine so periodisch ergänzte Geometrie.

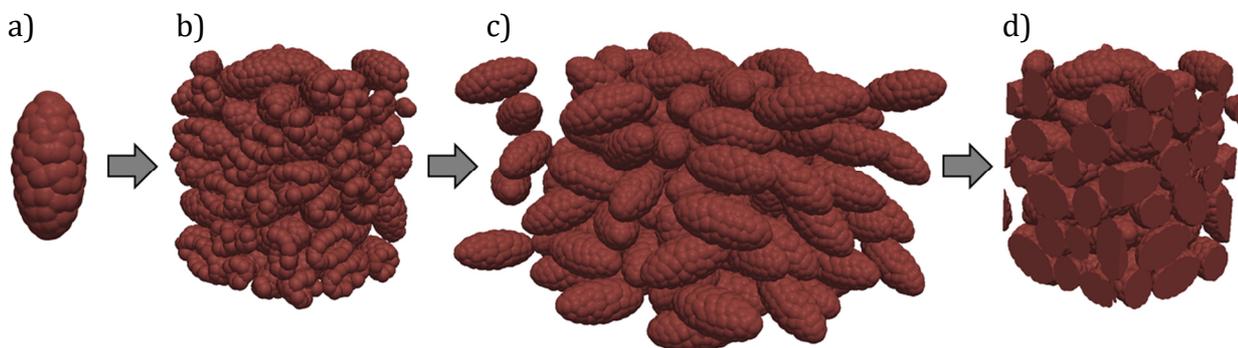


Abbildung 3.15: Erstellung einer periodischen Einheitszelle aus Multisphere-Partikeln. Ausgehend von a) einem einzelnen Multisphere-Partikel, erfolgt die Erstellung einer b) periodischen Geometrie mit der DEM Software LIGGGHTS®. Die über den Anpassungsalgorithmus errechneten Werte führen zur c) periodisch erweiterten und manipulierten STL-Geometrie. Durch schneiden an den periodischen Rändern entsteht die für die Batteriesimulation d) fertiggestellte Mikrostruktur.

Die generierte STL-Datei wird in das ANSYS® Tool Spaceclaim überführt und dort an den periodischen Rändern geschnitten (vgl. Abbildung 3.15 d)). Abschließend wird die Elektrolytregion in Form eines Oberflächengitters hinzugefügt, siehe Abbildung 3.16.

In Abbildung 3.16 sind drei periodisch erweiterbare Mikrostrukturen mit einem Abstand der periodischen Ränder von  $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$  einer Batteriehalbzelle dargestellt. Hierbei weisen die Aktivmaterialpartikel eine sphäroidische Form mit einem maximalen Feret-Durchmesser von  $10\ \mu\text{m}$  und Oberflächenrauigkeiten auf. Die länglichen Ellipsoide besitzen zwei kurze Achsen mit jeweils  $5\ \mu\text{m}$  Länge, die abgeplatteten Ellipsoide weisen eine kurze Achse mit diesem Wert auf. Tabelle 3.3 zeigt eine Gegenüberstellung der Anzahlen der Kugeln der jeweiligen Multispherepartikel, der Partikelanzahl aus der DEM Simulation und der Partikelanzahl aus dem Algorithmus zur periodischen Erweiterung der Multispherepartikel.

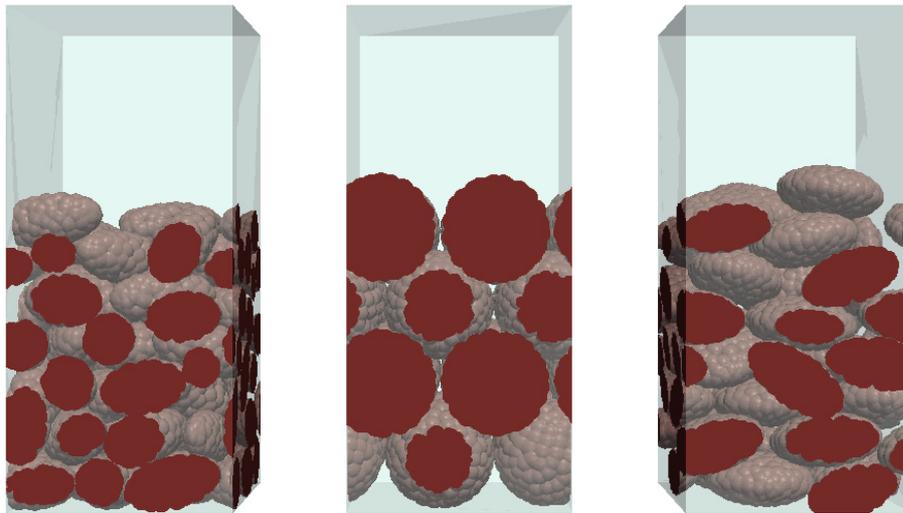


Abbildung 3.16: Darstellung periodischer Einheitszellen bestehend aus raunen Aktivmaterialpartikeln unterschiedlicher Form und den dazugehörigen Elektrolytregionen.

Tabelle 3.3: Merkmale der erstellten periodischen Mikrostrukturen.

Multispherepartikelname	Kugelanahl eines Multispherepartikels / -	Multispherepartikelanzahl DEM / -	Periodisch erweiterte Multispherepartikelanzahl / -
Abgeplattetes Ellipsoid	156	29	90
Längliches Ellipsoid	96	57	162
Raue Kugel	219	16	46

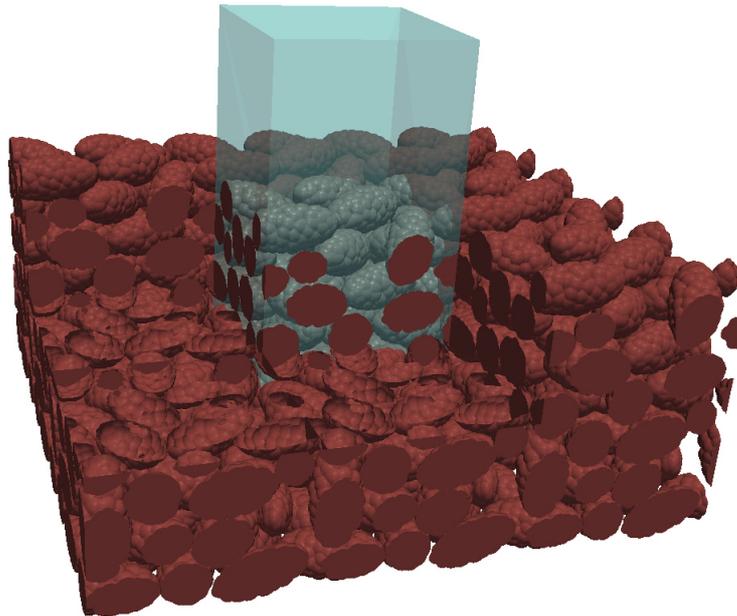


Abbildung 3.17: Darstellung einer periodischen Einheitszelle bestehend aus nicht-sphärischen Partikeln mitsamt des Elektrolyten in einer für die bessere Ersichtlichkeit im Vordergrund angeschnittene periodische Anordnung.

Der letzte Bearbeitungsschritt der periodisch fortsetzbaren Elektrodenstruktur vor der Anwendbarkeit des elektrochemischen Modells ist die räumliche Diskretisierung ausgehend von dem Oberflächengitter in ein Volumengitter. Eine Möglichkeit hierzu stellt der in OpenFOAM® verfügbare Vernetzungsalgorithmus „snappyHexMesh“ dar, welcher die Erstellung hexagonaler Gitter erlaubt.

Auf diese Weise entsteht eine periodische Einheitszelle, die in der Elektrodenebene beliebig mit ihrer Struktur erweiterbar ist. Exemplarisch ist dies in Abbildung 3.17 dargestellt.

Bei der Erstellung der Volumengitter wurde jedoch festgestellt, dass die notwendige Auflösung am Übergang zwischen Aktivmaterial und Elektrolyt für die Abbildung von Aktivmaterialpartikeln mit z. B. Oberflächenrauigkeit oder innerer Porosität, sehr hoch zu wählen ist. Folglich ist die Zahl der notwendigen finiten Volumenelemente zur räumlichen Diskretisierung dieser Strukturen sehr groß. Dies macht periodisch fortsetzbare Elektrodenstrukturen, welche aus den genannten Partikeln aufgebaut ist, mit der derzeitigen Leistung verfügbarer Hochleistungsrechner nicht mehr handhabbar. Zudem bedingt eine Geometrie bestehend aus einer großen Anzahl an Gitterzellen einen hohen Speicherbedarf, nicht nur für die Gittererstellung, sondern auch während der Berechnung der Erhaltungsgleichungen, sowie bei der Speicherung der Simulationsergebnisse.

## 4 Mischmaterialelektroden – ein Modellvergleich

Ziel dieses Kapitels ist es, einen Modellvergleich zwischen dem etablierten homogenisierten Newman-Modell [67] und dem in der vorliegenden Arbeit verwendeten orts aufgelösten Modellansatz (vgl. Kapitel 2.4) durchzuführen. Die Gegenüberstellung der numerischen Ergebnisse auf der makroskopischen Ebene und der Elektrodenoberfläche dient einer Modellverifikation des verwendeten orts aufgelösten elektrochemischen Modells.

Der Modellvergleich erfolgt anhand einer computergenerierten Mikrostruktur, deren Eigenschaften sich an der Kathode einer kommerziellen Zelle orientieren. Da diese Kathode aus einer Mischung zweier Aktivmaterialien besteht, kommt im Folgenden das in Kapitel 2.4.1 dargestellte Blendkathoden-Modell zum Einsatz.

Im Anschluss an den Vergleich der beiden Modelle erfolgt eine detaillierte Diskussion der Ergebnisse der dreidimensional orts aufgelösten Simulationen.

Die Simulationen der homogenisierten Mischmaterialelektrode wurden von Herrn Adrian Schmidt am Institut für Angewandte Materialien – Werkstoffe der Elektrotechnik (IAM-WET, KIT) durchgeführt. Das homogenisierte Blendelektrodenmodell ist nicht Teil dieser Arbeit. Die Darstellung der Ergebnisse der Vergleichsrechnung des homogenisierten Modells erfolgt mit freundlicher Genehmigung von Herrn Adrian Schmidt.

### 4.1 Generierung der 3D Elektrodenstruktur

Für den Modellvergleich kommt eine computergestützt erstellte, dreidimensionale Elektrodenmikrostruktur in Anlehnung an die positive Elektrode einer kommerziell erhältlichen Lithium-Ionen Batterie zum Einsatz. Diese Batterie (siehe Abbildung 4.1, links) dient als eine Referenzzelle im Graduiertenkolleg „Simulation Mechanisch-Elektrisch-Thermischer Vorgänge in Lithium-Ionen-Batterien“ (SiMET). Hierbei handelt es sich um eine Hochleistungszelle des Herstellers KOKAM® mit einer Kapazität von 350 mAh. Die Kathode dieser Batteriezelle besteht aus einer Mischung von Lithium-Kobalt-Oxid (LCO) und Lithium-Nickel-Kobalt-Aluminium-Oxid (NCA).

Zur Generierung der periodisch fortsetzbaren Elektrodenmikrostruktur der Referenzkathode (vgl. Abbildung 4.1, rechts) kam der in Kapitel 3.4.2 dargestellte

Algorithmus zum Einsatz. Die periodische Fortsetzbarkeit der Elektrodenstruktur dient einer effizienten Nutzung von Rechenressourcen, da sich auf diese Weise eine in der Ebene unendlich ausgedehnte Elektrodenschicht berechnen lässt. Kespe [66] zeigte, dass bereits ab einer periodischen Zellgröße von  $30\ \mu\text{m} \times 30\ \mu\text{m}$  in der Elektrodenebene, das makroskopische Halbzellverhalten im Hinblick auf die elektrochemische Performance unter Anwendung periodischer Randbedingungen repräsentativ abbildbar ist.

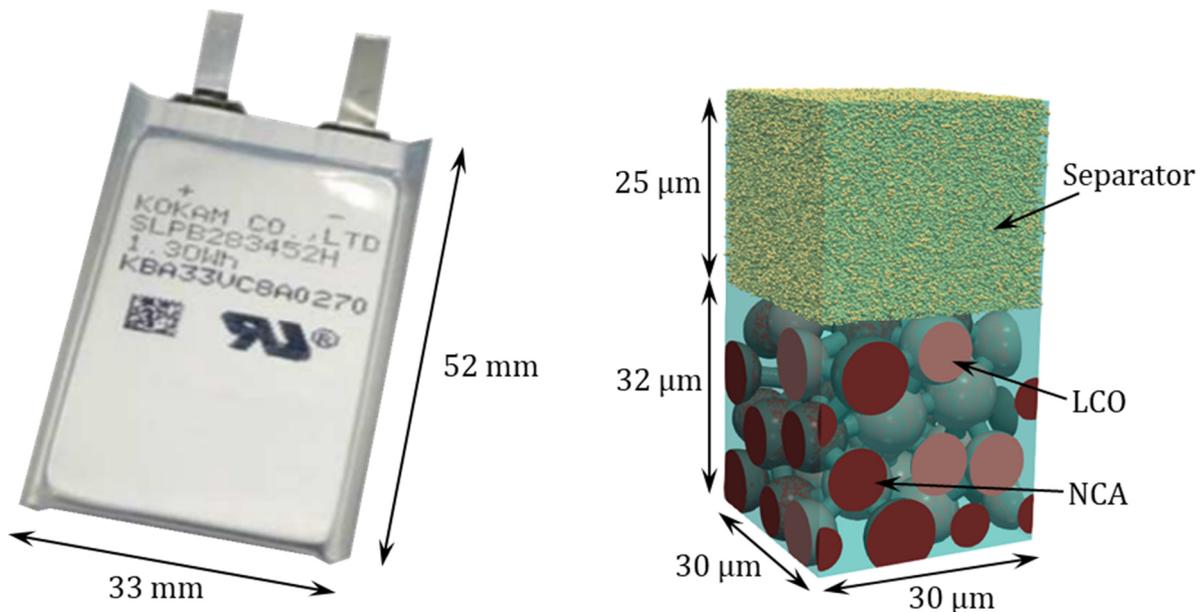


Abbildung 4.1: KOKAM® Hochleistungszelle mit 350 mAh (links, © IAM-WET) und Aufbau der, computergenerierten, periodisch fortsetzbaren Elektrodenmikrostruktur mit glatten und sphärischen Aktivmaterialpartikeln welche über Leitruß-Binder-Brücken verbunden sind (rechts).

Um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse der Simulationsmethoden zu gewährleisten, kommen glatte und sphärische Aktivmaterialpartikel in der Mikrostruktur zum Einsatz.

Die Kenngrößen der computergenerierten Elektrodenstruktur sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Im Vergleich zu realen Elektrodenstrukturen [72] fällt die Porosität der computergenerierten Elektrode um etwa 50% höher aus. Diese Abweichung ist jedoch für die in diesem Kapitel betrachtete Modellverifikation nicht von Bedeutung, da die Strukturparameter für die Simulationen mit dem homogenisierten Newman-Modell identisch zu der computergenerierten 3D-Mikrostruktur sind. Somit ist die Vergleichbarkeit der numerischen Ergebnisse beider Modellansätze gewährleistet.

Tabelle 4.1: Struktureigenschaften der untersuchten Elektrode.

Strukturparameter	Wert	Einheit
Elektrodenschichtdicke $H_c$ aus [22]	32	$\mu\text{m}$
Separatordicke $H_{\text{sep}}$ aus [7]	25	$\mu\text{m}$
Porosität der Elektrode $\epsilon_c$	0,58	-
Tortuosität der Elektrode $\tau_c$	1,20	-
Elektrodenvolumenanteil von LCO	0,21	-
Elektrodenvolumenanteil von NCA	0,18	-
Elektrodenvolumenanteil an Inertmaterial	0,03	-
Mittl. LCO Partikeldurchmesser $\bar{d}_{50,1,\text{LCO}}$	$8,62 \pm 0,59$	$\mu\text{m}$
Mittl. NCA Partikeldurchmesser $\bar{d}_{50,1,\text{NCA}}$	$8,68 \pm 0,58$	$\mu\text{m}$

## 4.2 Parametrierung des Modells

Dieses Kapitel dient der Parametrierung des, zur Berechnung von Blendelektroden angewandten, elektrochemischen Modells, siehe Kapitel 2.4.1.

Bei kommerziellen Batteriezellen, wie es bei der in diesem Vergleich herangezogenen Zelle der Fall ist, sind die Angaben über eine genaue Zusammensetzung der Elektrode, über die Elektrolytkomposition und über die Materialparameter der einzelnen Aktivmaterialkomponenten nicht frei zugänglich. Dies ist der Tatsache geschuldet, dass diese Informationen zumeist Firmengeheimnisse der jeweiligen Hersteller darstellen. Aus diesem Grund erfolgt die Parametrierung der Blendkathode anhand von Literaturdaten.

Die verwendeten Modellparameter für LCO und NCA, dem Elektrolyten und der Butler-Volmer-Kinetik sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst.

Die elektrische Leitfähigkeit der Leitruß-Binder-Brücken  $\kappa_{S,\text{inert}}$  sind in der gesamten Elektrode auf  $20 \text{ S m}^{-1}$  und der Diffusionskoeffizient  $D_{S,\text{inert}}$  auf den sehr kleinen Wert von  $10^{-20} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  gesetzt [19]. Die Elektroden- und Elektrolytdomäne sind über periodische Randbedingungen in der Elektrodenenebene gekoppelt. Für die Simulationen gilt die Annahme eines isothermen Betriebs bei  $T = 298 \text{ K}$ .

Tabelle 4.2: Materialeigenschaften von LCO, NCA, Elektrolyt und Butler-Volmer-Kinetik.

Parameter von LCO	Wert	Einheit	Referenz
Elektrische Leitfähigkeit $\kappa_{S,LCO}$	20	$S\ m^{-1}$	[19]
Feststoffdiffusionskoeffizient $D_{S,LCO}$	$1 \cdot 10^{-14}$	$m^2\ s^{-1}$	[93]
Lithiumkonzentration bei Gleichgewichts-Anfangsbedingungen bei 4,2 V $c_{S,LCO,ref}$	24113	$mol\ m^{-3}$	[93,94]
Maximale stöchiometrische Lithiumkonzentration $c_{S,LCO,max}$	51555	$mol\ m^{-3}$	[93]
Gleichgewichtspotential $U_{eq,LCO}(c_S)$	$f(c_S)$	V	Gl. (A.3) [94]
Parameter von NCA	Wert	Einheit	Referenz
Elektrische Leitfähigkeit $\kappa_{S,NCA}$	20	$S\ m^{-1}$	[19]
Feststoffdiffusionskoeffizient $D_{S,NCA}$	$2 \cdot 10^{-14}$	$m^2\ s^{-1}$	[95]
Lithiumkonzentration bei Gleichgewichts-Anfangsbedingungen bei 4,2 V $c_{S,NCA,ref}$	16736	$mol\ m^{-3}$	[96,97]
Maximale stöchiometrische Lithiumkonzentration $c_{S,NCA,max}$	46308	$mol\ m^{-3}$	[96]
Gleichgewichtspotential $U_{eq,NCA}(c_S)$	$f(c_S)$	V	Gl. (A.1) [97]
Parameter von Elektrolyt und Separator	Wert	Einheit	Referenz
Ionische Leitfähigkeit $\kappa_E$	$f(c_E)$	$S\ m^{-1}$	Gl. (2.12) [13]
Hittorf'sche Überföhrungszahl $t_+^0$	0,4	-	[13]
Diffusionskoeffizient $D_E$	$f(c_E)$	$m^2\ s^{-1}$	Gl. (2.13) [13]
Anfängliche Lithiumkonzentration $c_{E,ref}$	1000	$mol\ m^{-3}$	[19]
Porosität des Separators $\epsilon_{sep}$	0,85	-	[98]
Tortuosität des Separators $\tau_{sep}$	1,5	-	[7]
Parameter der Butler-Volmer-Kinetik	Wert	Einheit	Referenz
Kathodischer Durchtrittsfaktor $\alpha_c$	0,5	-	[99]
Anodischer Durchtrittsfaktor $\alpha_a$	0,5	-	[99]
Geschwindigkeitskonstante der Interkalationsreaktion von LMO $k_{BV,LCO}$	$2,252 \cdot 10^{-6}$	$A\ m^{2,5}\ mol^{-1,5}$	[93]
Geschwindigkeitskonstante der Interkalationsreaktion von NCA $k_{BV,NCA}$	$1,155 \cdot 10^{-6}$	$A\ m^{2,5}\ mol^{-1,5}$	[100]

In Abbildung 4.2 sind die beiden Gleichgewichtspotentiale der Einzelkomponenten der verwendeten Aktivmaterialien NCA [97] und LCO [94] über dem Entladezustand dargestellt. Die Kurvenverläufe sind in dem Modell als analytische Funktionen hinterlegt (vgl. Gleichung (A.1) und Gleichung (A.3) im Anhang dieser Arbeit). Der Verlauf dieser Potentiale ist maßgeblich dafür verantwortlich, ob und in wie weit eine Komponente in der Mischmaterialelektrode an der Interkalationsreaktion beteiligt ist. Die Reaktivität der jeweiligen Komponente steigt mit zunehmendem Überpotential, welches sich aus der Differenz der an der Aktivmaterialoberfläche vorherrschenden lokalen elektrischen Potentiale des Feststoffes, des Elektrolyten und der Gleichgewichtsspannung ergibt, siehe Gleichung (2.10). Da in der Blendelektrode eine Mischung der aktiven Komponenten vorliegt, ist das resultierende Gleichgewichtspotential der Mischmaterialelektrode eine anteilige Kombination der Gleichgewichtspotentiale der einzelnen Aktivmaterialien [101]. Aus den hier gezeigten Kurven ist zu sehen, dass bei einem Entladezustand von  $\text{DOD} < 0,4$  die Kurven eine ähnliche Steigung aufweisen. Im Anschluss daran knickt die Potentialkurve von NCA ab, während bei LCO das Potential bis zu einem hohen Entladezustand auf einem hohen Niveau verbleibt. Dies lässt darauf schließen, dass zuerst beide Komponenten in etwa gleichmäßig an der Interkalationsreaktion beteiligt sind und ab einem Entladezustand von  $\text{DOD} = 0,4$  LCO die aktivere Komponente ist, bis die Kapazität von LCO aufgebraucht ist. Danach fällt die Halbzellspannung ab und NCA nimmt vermehrt Lithium auf.

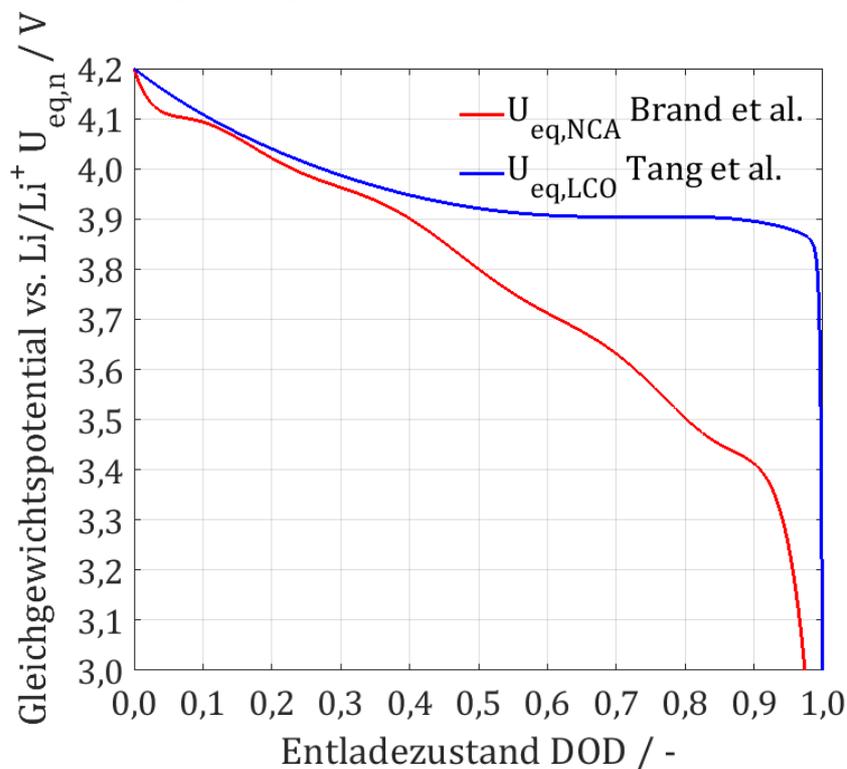


Abbildung 4.2: Gleichgewichtspotentiale der zwei Aktivmaterialien NCA [97] und LCO [94].

### 4.3 Ergebnisse und Diskussion

Für eine klarere Darstellung und zur Trennung der rein anhand des ortsaufgelösten Modells generierten Ergebnisse und denen des Modellvergleichs mit dem homogenisierten Modell, ist der Ergebnisteil in Unterkapitel strukturiert. Zuerst erfolgt die Erläuterung des Verhaltens der Mischmaterialelektrode anhand von Ergebnissen des 3D Modells, nachfolgend ist der Modellvergleich dargestellt und zuletzt findet eine weiterführende Analyse der Ergebnisse des ortsaufgelösten Modells statt.

#### 4.3.1 Ortsaufgelöste Simulationsergebnisse der Blendelektrode

Abbildung 4.3 zeigt die Simulationsergebnisse des ortsaufgelösten Modells bei einer Entladerate von 1C zu jeweils unterschiedlichen Zeitpunkten bzw. Entladezuständen. Zu allen Zeitpunkten liegt im Bereich des Separators (oberer Teil der Halbzelle, ohne Aktivmaterial) eine sehr homogene ionische Stromdichte mit Werten um  $|\vec{i}_E| \approx 10 \text{ A m}^{-2}$  vor. Im Bereich von den Aktivmaterialpartikeln steigt aufgrund der Verringerung des Querschnitts des Elektrolytbereichs die ionische Stromdichte im Elektrolyten stark an und erreicht lokal Maxima von bis zu  $40 \text{ A m}^{-2}$ . Da durch die Interkalationsreaktion an der Oberfläche der Aktivmaterialpartikel Lithium aus dem Elektrolyten in die Partikel eingelagert wird, führt dies zu einer stetigen Abnahme der Lithium-Ionenstromdichte im Elektrolyten in Richtung des Stromableiters. An diesem sinkt die ionische Stromdichte auf einen Wert von  $0 \text{ A m}^{-2}$ .

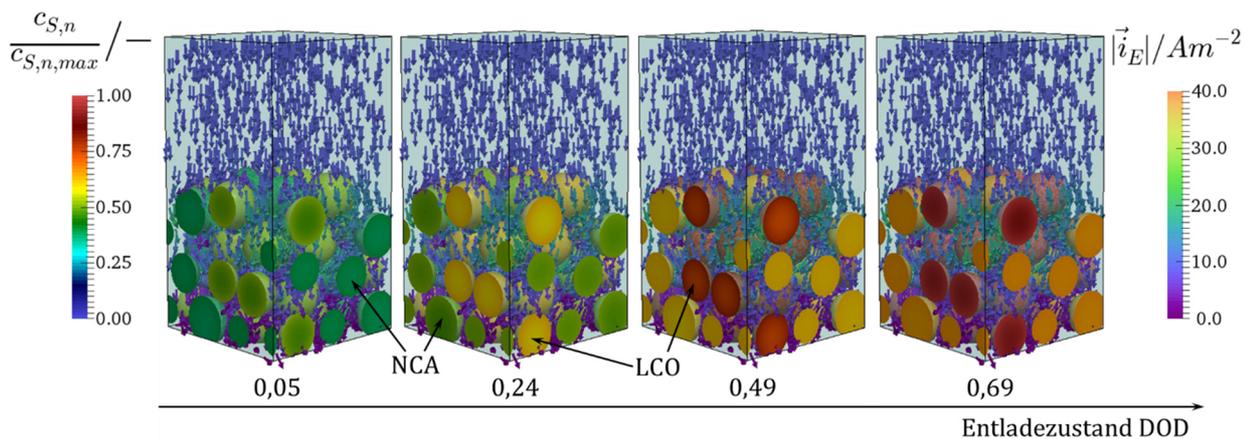


Abbildung 4.3: Ortsaufgelöste Simulationsergebnisse bei einer Entladerate von 1C zu vier Entladezuständen im Verlauf einer galvanostatischen Entladung.

Der Einfluss des unterschiedlichen Materialverhaltens beider Aktivmaterialien auf die Interkalationsreaktion ist bereits zu Beginn des Entladevorganges an den unterschiedlichen relativen Lithium-Konzentrationen innerhalb der aktiven Komponenten

zu erkennen (siehe Abbildung 4.3). Die relative Lithiumkonzentration im Gleichgewicht liegt bei einer Anfangsspannung von 4,2 V für LCO bei 0,47 und für NCA bei 0,36. Bei der vergleichenden Betrachtung aller abgebildeten Entladezustände ist zu erkennen, dass NCA im Vergleich zu LCO eine stets geringere relative Lithiumkonzentration aufweist. Bei einem Gesamtentladezustand von  $\text{DOD} = 0,69$  ist die relative Oberflächenkonzentration bei LCO annähernd 1, was bedeutet, dass diese Materialkomponente in diesem Bereich vollständig lithiiert ist. NCA hingegen weist zu diesem Zeitpunkt eine relative Konzentration an Lithium im Bereich der Partikeloberfläche von 0,66 auf. Dies führt dazu, dass bei hohen Entladezuständen das Verhalten der Elektrode maßgeblich vom Interkalationsverhalten von NCA abhängt.

### 4.3.2 Modellvergleich

In Abbildung 4.4 sind die Verläufe der mittels der beiden verwendeten Modellansätze simulierten Halbzellpotentiale über den Entladezustand der Blendelektrode für drei unterschiedliche C-Raten vergleichend gegenübergestellt. Für geringe Entladeraten von 0,5C und 1C sind die numerisch ermittelten Potentialverläufe über die gesamte galvanostatische Entladung annähernd deckungsgleich. Beide Modelle weichen dabei maximal um 0,05% bei 0,5C bzw. um 0,26% bei 1C voneinander ab.

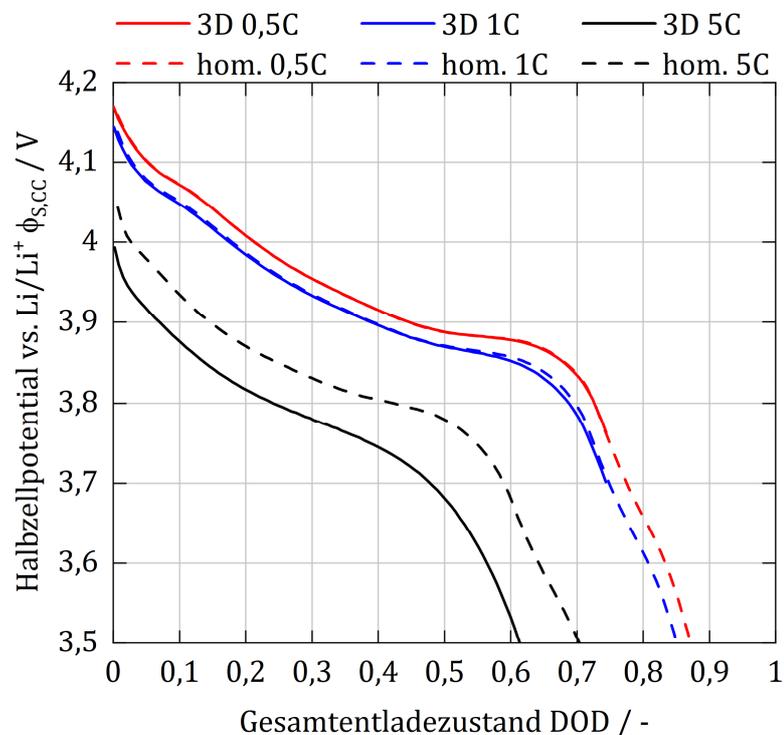


Abbildung 4.4: Vergleich der simulierten Halbzellpotentialverläufe des ortsaufgelösten (durchgezogene Linien) und des homogenisierten (gestrichelte Linien) Modells in Anlehnung an die KOKAM®-Hochleistungszelle bei drei unterschiedlichen C-Raten.

Der Vergleich der makroskopischen Halbzellpotentiale des 3D-Modells und des etablierten Newman-Modells zeigt für geringe Entladeraten  $\leq 1C$  eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse. Bei Entladeraten  $> 1C$  zeigen sich jedoch größere Abweichungen zwischen den Modellen (vgl. Abbildung 4.4). So ergibt sich bei dem orts aufgelösten Modell im Vergleich zu dem homogenisierten Modell bei einer Entladerate von  $5C$  über den gesamten Entladezyklus hinweg ein geringeres Potential am Stromableiter. Die maximale Abweichung der Ergebnisse beider Modelle beträgt  $4,14\%$  bei einem Entladungszustand von  $DOD = 0,61$ , bezogen auf das Simulationsergebnis des homogenisierten Ansatzes.

Der Grund für das verfrühte Ende der Entladungen der orts aufgelösten Simulationen bei einem Entladezustand von  $DOD = 0,74$  liegt an der hohen Lithiumkonzentration an der Oberfläche der LCO Partikel. Durch letztere fällt das Gleichgewichtspotential von LCO ab und somit auch die Halbzellspannung der Elektrode. Die Steigung des Gleichgewichtspotentials von LCO nimmt in dem Bereich der hohen Oberflächenkonzentrationen sehr hohe negative Werte an, was zu einem instabilen Betrieb der kinetischen Butler-Volmer-Randbedingung führt und somit in einen Abbruch der Simulationen resultiert.

In Abbildung 4.5 a) und c) sind die von beiden Modellen simulierten aktivmaterialspezifischen Entladezustände und in Abbildung 4.5 b) und d) die aktivmaterialspezifischen Interkalationsstromanteile in Abhängigkeit des Gesamtentladezustands der Elektrode für zwei betrachtete Entladeraten dargestellt. Diese Art der Darstellung ermöglicht einen direkten Vergleich des Aktivmaterialverhaltens auf der Elektrodenoberfläche und lässt so eine Gegenüberstellung der Ergebnisse mit dem homogenisierten Modellansatz zu.

Wäre nur ein Aktivmaterial vorhanden, würde der aktivmaterialspezifische Entladezustand mit der ersten Winkelhalbierenden in Abbildung 4.5 a) und c) zusammenfallen und der aktivmaterialspezifische Interkalationsstromanteil (siehe Abbildung 4.5 b) und d)) wäre konstant eins. Die in Abbildung 4.5 b) und d) erkennbaren Unterschiede der Interkalationsstromanteile ergeben sich zum einen aus den unterschiedlichen Aktivmaterialvolumenanteilen in der Elektrode. Zum anderen resultieren sie aus den Unterschieden in den konzentrationsabhängigen Gleichgewichtspotentialen beider Materialien und hängen somit von der lokalen Lithiumkonzentration an der Partikeloberfläche ab. Da das resultierende Gleichgewichtspotential der Mischmaterialelektrode eine anteilige Kombination der Gleichgewichtspotentiale der einzelnen Aktivmaterialien darstellt [101], fallen die Entladezustands-Bereiche der reinen Aktivmaterialien nicht mit denen der Blendelektrode zusammen.

Die Berechnung des aktivmaterialspezifischen Entladungszustandes erfolgt ebenso wie der Gesamtentladezustand über die Gleichung (2.16). Hierbei werden jedoch die Werte der Aktivmaterialien für Berechnung des DOD nicht aufsummiert, sondern es gehen nur die Werte für das betreffende Aktivmaterial in die Berechnung mit ein.

Abbildung 4.5 a) und b) ist zu entnehmen, dass sich für eine Entladerate von 0,5C mit beiden Modellansätzen eine gute Übereinstimmung der Verläufe des aktivmaterialspezifischen Interkalationsstromanteils und als Folge dessen des aktivmaterialspezifischen Entladezustands beider Materialien ergibt. Die maximale, auf das homogenisierte Modell bezogene, relative Abweichung des von beiden Modellen prädizierten Interkalationsstromanteils beträgt bei den flacheren Kurvenverläufen 4,9%, im Bereich des steilen Kurvenverlaufs bei  $\text{DOD} \approx 0,72$  15,6%. Für den aktivmaterialspezifischen Entladezustand liegt die relative Abweichung der Ergebnisse beider Modelle bei  $<0,43\%$ .

Für die betrachtete Entladerate von 0,5C zeigt sich ein charakteristischer Kurvenverlauf des Interkalationsstromanteils. Hierbei zeigt sich zu Beginn der Entladung für  $\text{DOD} < 0,2$  ein erhöhter relativer Interkalationsstromanteil für NCA. Dies lässt sich auf den in diesem Bereich flacheren Kurvenverlauf des Gleichgewichtspotentials von NCA gegenüber LCO (vgl. Abbildung 4.2,  $0,05 < \text{DOD} < 0,1$ ) erklären. Denn für diesen Fall bedingen kleine Änderungen in dem Halbzellpotential temporär größere Interkalationsströme. Ab einem Gesamtentladezustand von 0,35 sinkt die Beteiligung von NCA an der Interkalationsreaktion und LCO nimmt den übermäßigen Anteil an Interkalationsstrom auf, bis die Maximalkonzentration von LCO bei  $\text{DOD} \approx 0,72$  erreicht ist, siehe Abbildung 4.5 a). Im Anschluss daran steigt der Interkalationsstromanteil von NCA an, bis zum Erreichen des Endes des Entladezyklus.

Diese Betrachtung zeigt, dass bei der gegebenen Materialpaarung von NCA und LCO, LCO in einem weiten Bereich von  $0,35 < \text{DOD} < 0,72$  den Großteil des Interkalationsstromanteils aufnimmt und damit eine im Vergleich zu NCA höhere Entladerate erfährt. In dem Bereich von  $\text{DOD} > 0,72$  ist dies für NCA der Fall. Somit entstehen in der jeweils stärker belasteten Aktivmaterialkomponente höhere Konzentrationsgradienten, welche laut Literatur [102,103] mit höheren mechanischen Spannungen korrelieren und somit eine mechanisch induzierte Degradation des Materials, wie etwa durch Partikelbruch, begünstigen. Folglich ist diese Materialpaarung in einer Blendelektrode als unvorteilhaft anzusehen, zumindest für die mit Hilfe des angenommenen Parametersatzes generierten Simulationsergebnisse der computergenerierten Elektrodenstruktur.

Analog zu den Beobachtungen zum simulierten Verlauf der makroskopischen Halbzellspannung ist auch in Abbildung 4.5 c) und d) zu erkennen, dass die Abweichungen zwischen den Ergebnissen beider Modelle auch auf der partikulären Ebene mit steigender

Entladerate zunehmen. Bei der dargestellten Entladerate von 5C ergibt sich für den aktivmaterialspezifischen Entladezustand eine maximale relative Abweichung von 11,9%. Für die Interkalationsstromstärke beträgt die relative Abweichung im Maximum 21,9%, wobei die Ergebnisse des homogenisierten Modells jeweils als Referenz dienen.

Zudem ist in Abbildung 4.5 d) zu erkennen, dass im Vergleich zu dem homogenisierten Modell der Verlauf des Interkalationsstromanteils für beide Aktivmaterialkomponenten weniger akzentuiert ist. Dieser Effekt nimmt mit steigender Entladerate zu und ist in abgeschwächter Form auch für eine Entladerate von 1C zu erkennen (vgl. Abbildung A.8.1).

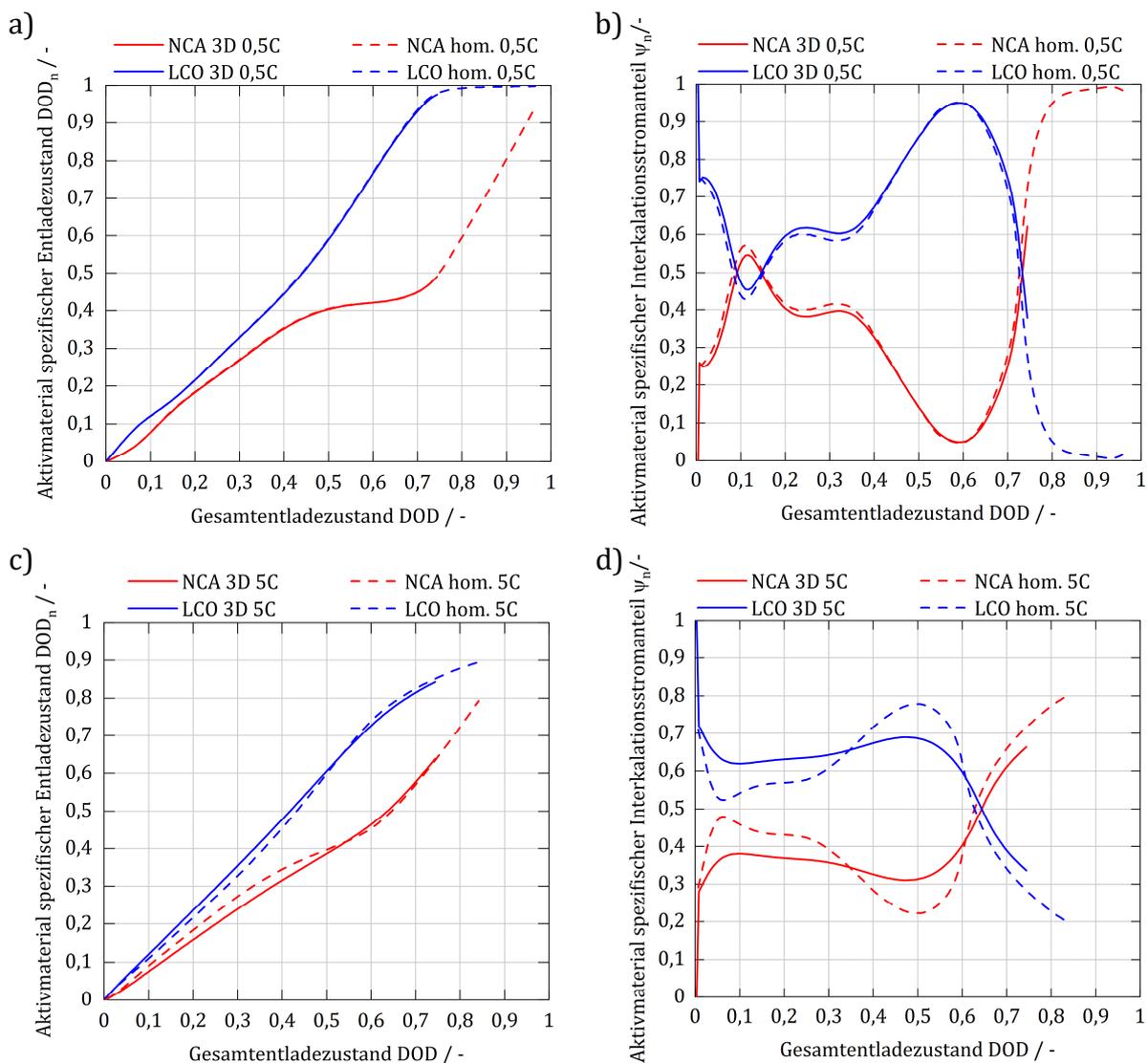


Abbildung 4.5: Aktivmaterialspezifischer Vergleich der Ergebnisse des ortsaufgelösten und des homogenisierten Modells für die C-Raten 0,5C in den Diagrammen a) und b), sowie 5C in den Diagrammen c) und d).

Die Ursache der beobachteten Abweichungen beider Modelle bei höheren Entladeraten liegt in dem steigenden Einfluss der räumlichen Details der Elektrodenstruktur begründet. Denn die Ergebnisse des homogenisierten Modells basieren auf einer monodispersen Partikelgrößenverteilung des Aktivmaterials, welches homogen innerhalb der Elektrodenstruktur verteilt ist und einzeln betrachtet eine homogene Lithiierung erfahren. Demgegenüber weist die Partikelgrößenverteilung des orts aufgelösten Modells aufgrund des verwendeten Rekonstruktionsalgorithmus eine geringe Verteilungsbreite auf. Darüber hinaus liegen, bedingt durch die räumliche Anordnung des Aktivmaterials, über die Höhe der Elektroden schicht betrachtet Bereiche vor, die nicht identisch aufgebaut sind. Zudem sind die Partikel innerhalb der 3D Elektrodenstruktur über elektrochemisch inerte Leitruß-Binder-Brücken miteinander verbunden. Folglich ergibt sich eine räumlich inhomogene Verteilung der Interkalationsstromdichte auf der Partikeloberfläche, da an den Kontaktflächen des Aktivmaterials zum Inertmaterial keine Interkalationsreaktion stattfindet. Eine detaillierte Betrachtung der resultierenden Fluktuationen der Ergebnisfelder des orts aufgelösten Modells ist Gegenstand der weiterführenden Ergebnisdiskussion in Kapitel 4.3.3. Aus diesen Gründen ist insbesondere für steigende Entladeraten eine größer werdende Abweichung beider Modelle zu erwarten.

Bei geringen Entladeraten  $\leq 1C$  zeigt sich jedoch eine gute Übereinstimmung sowohl in den Ergebnissen auf der makroskopischen Ebene des Halbzellpotentials, wie auch bei der aktivmaterialspezifischen Auswertung auf Elektroden ebene beider Modelle. Hieraus lässt sich schließen, dass das orts aufgelöste Modell die Transportprozesse in Lithium-Ionen Batterien in korrekter Weise abzubilden vermag, wodurch das Modell als verifiziert gilt und die Anwendbarkeit des Modells im weiteren Verlauf dieser Arbeit gegeben ist.

### 4.3.3 Fluktuationen

Bei dem Modellvergleich zwischen dem orts aufgelösten und dem homogenisierten Elektrodenmodell (vgl. Kapitel 4.3.2) hat sich gezeigt, dass insbesondere bei erhöhten Entladeraten  $>1C$  größere Abweichungen zwischen den Ergebnissen beider Modelle zu beobachten sind. Als eine Ursache für diese Modellabweichungen wurde der steigende Einfluss lokaler Effekte innerhalb der Elektrodenstruktur identifiziert. Zu einem ähnlichen Ergebnis kamen auch Latz und Zausch [15], welche vergleichende Simulationen mit einem orts aufgelösten und einem homogenisierten Modell durchführten. Hierbei stellte sich heraus, dass das orts aufgelöste Modell hohe lokale Fluktuationen der Werte des Überpotentials und der durch ohmsche Verluste hervorgerufenen Joule'schen Wärme von mehr als 100% prädizierte. In Anlehnung hierzu liegt der Fokus der folgenden

Untersuchung auf der Quantifizierung der Streuung der berechneten Größen innerhalb der untersuchten Mischmaterialelektrode.

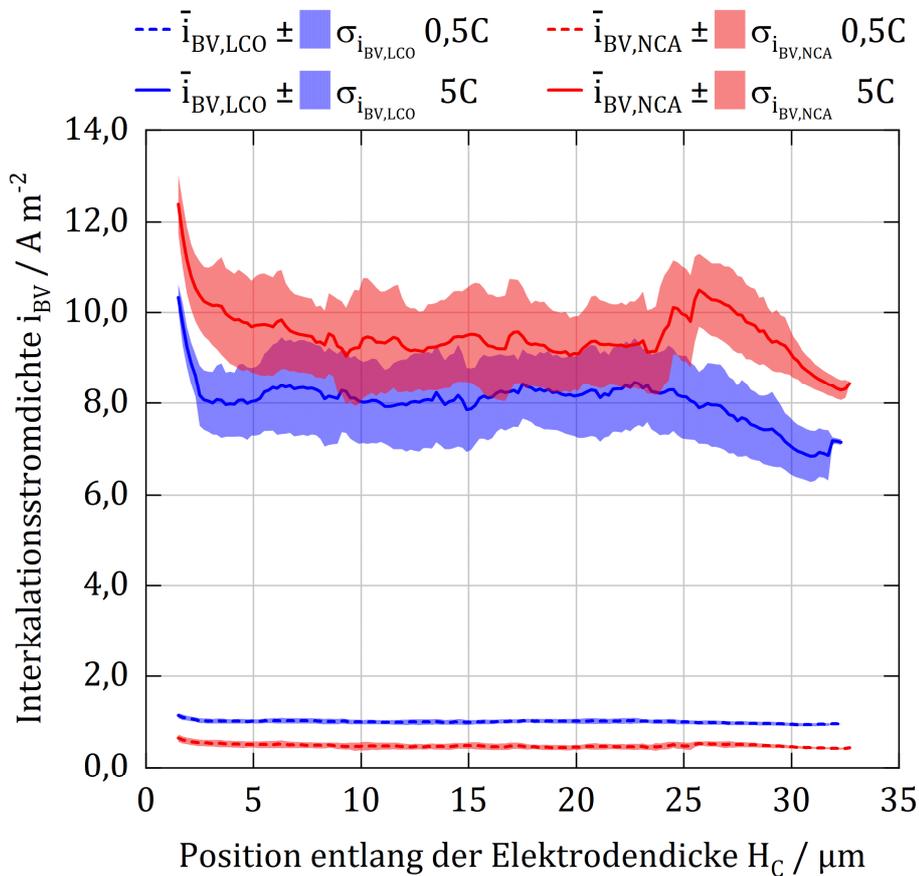


Abbildung 4.6: Darstellung der an der Partikeloberfläche auftretenden mittleren Interkalationsstromdichten von LCO und NCA mit zugehörigen Standardabweichungen, aufgetragen über deren Position entlang der Elektrodendicke bei einem DOD von 0,5.

In Abbildung 4.6 ist die Standardabweichung der auftretenden lokalen Interkalationsstromdichten für zwei unterschiedliche C-Raten von 0,5C und 5C über die Elektrodendicke aufgetragen. Die Mittelwerte der Interkalationsstromdichten von NCA und LCO ergeben sich aus einer flächengewichteten Mittelung der Werte  $\bar{i}_{BV,z}$  in Abschnitten mit einer diskreten Breite von  $0,2 \mu\text{m}$  über die gesamte Elektrodendicke  $H_C$ , siehe Gleichung (4.1). Hierbei stellt  $M_z$  die Gesamtanzahl der in einem Abschnitt  $z$  auftretenden Werte dar. Die Größen  $i_{BV,m}$  und  $A_m$  stehen für die einzelnen Werte der Interkalationsstromdichten und der Flächen in den Abschnitten auf welche die Stromdichten wirken, wobei  $m = \{1 \dots M_z\}$  gilt. In Gleichung (4.2) ist der Zusammenhang zur Berechnung der Standardabweichung  $\sigma_{i_{BV,z}}$  der auftretenden Interkalationsstromdichten innerhalb eines jeweiligen Abschnittes  $z$  dargestellt.

$$\bar{i}_{BV,z} = \frac{\sum_{m=1}^{M_z} (i_{BV,m} \cdot A_m)}{\sum_{m=1}^{M_z} (A_m)} \quad (4.1)$$

$$\sigma_{i_{BV,z}} = \sqrt{\frac{1}{M_z - 1} \sum_{m=1}^{M_z} |i_{BV,m} - \bar{i}_{BV,z}|^2} \quad (4.2)$$

Unter Vernachlässigung der Abweichungen am Stromableiter und in Nähe des Separators, liegen die Mittelwerte der Interkalationsstromdichte in einem sehr engen Wertebereich. Die Standardabweichungen des Mittelwertes von LCO beträgt bei den betrachteten C-Raten im Maximum 2,2% und jene von NCA maximal 5,0%, was auf eine gleichmäßige Anordnung der Aktivmaterialpartikel innerhalb der Struktur schließen lässt. Weiterhin ist in Abbildung 4.6 zu erkennen, dass die Standardabweichungen der Interkalationsstromdichten bei steigender C-Rate zunehmen, was auf einen zunehmenden Einfluss lokaler Effekte innerhalb der Elektrodenstruktur bei steigenden C-Raten hindeutet.

Des Weiteren ist in Abbildung 4.6 die Entwicklung der mittleren Interkalationsstromdichten der einzelnen Aktivmaterialien über der Entladestromstärke zu sehen. Der Mittelwert von  $\bar{i}_{BV,NCA}$  liegt bei einem Entladezustand von DOD = 0,5 und einer Entladerate von 0,5C bei 48% des Wertes von LCO und steigt bei der 1C Entladung bereits auf 64% der Interkalationsstromdichte von LCO an. Hingegen nehmen die Werte bei der 5C-Entladung und gleichem Entladezustand von 0,5 einen mittleren  $\bar{i}_{BV,NCA}$  des NCA Materials von 9,51 A m<sup>-2</sup>, was 118% des mittleren  $\bar{i}_{BV,LCO}$  von LCO entspricht. Dieses Ergebnis scheint zuerst im Widerspruch mit den Ergebnissen der Gesamtbetrachtung in Abbildung 4.5 d) zu stehen, bei welcher LCO immer noch den größten absoluten Interkalationsstromanteil aufnimmt.

Jedoch liegen einerseits ungleiche Aktivmaterialvolumenanteile vor und andererseits zeigt LCO bereits eine hohe relative Oberflächenkonzentration im Bereich zwischen 0,86 und 0,95 der maximalen stöchiometrischen Konzentration, siehe Abbildung 4.7. Letzteres führt zu einer Verringerung des Interkalationsstromanteils in LCO (vgl. Gleichung (2.9)). Um für den galvanostatischen Betrieb die Entladestromstärke bzw. die Interkalationsstromstärke konstant zu halten, sinkt durch ein steigendes Überpotential das Halbzellpotential, wodurch sich der Interkalationsstromanteil in Richtung von NCA verschiebt.

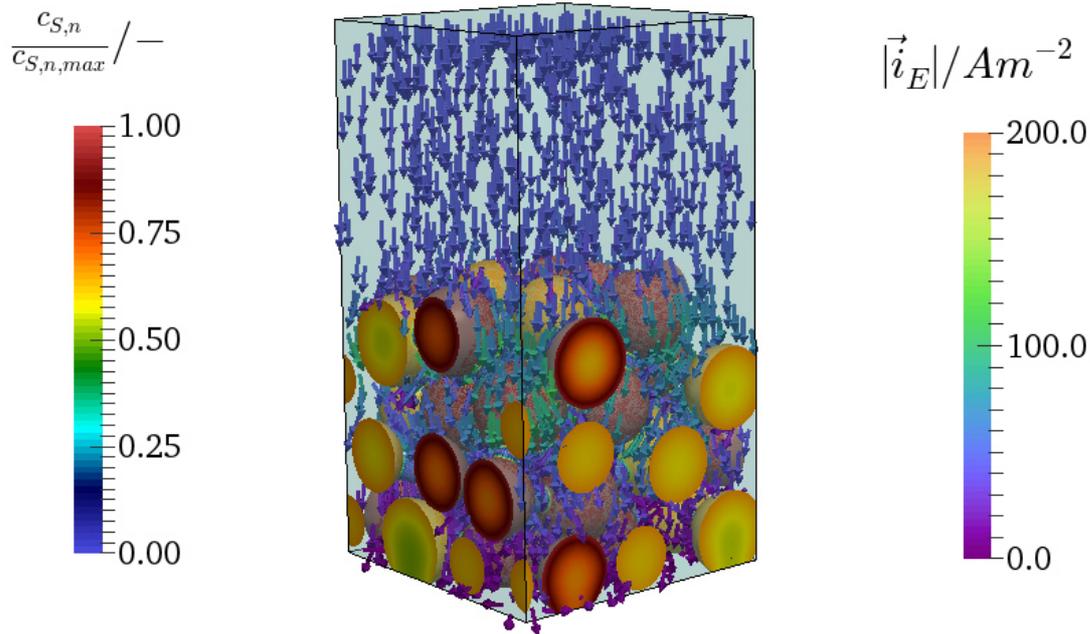


Abbildung 4.7: Ortsaufgelöstes Simulationsergebnis bei einer C-Rate von  $5C$  und einem Entladezustand von  $DOD = 0,5$ . Die relative Lithiumkonzentration der unterschiedlichen Aktivmaterialien ist farblich nach der Legende links codiert. Die ionische Stromdichte ist über die Pfeile in der Abbildung dargestellt (Legende rechts).

In Abbildung 4.7 ist weiterhin zu erkennen, dass sich bei der Entladerate von  $5C$  das interkalierte Lithium in den Aktivmaterialpartikeln nicht homogen verteilt. Stattdessen bildet sich eine Konzentrationsdifferenz von der Oberfläche hin zum Schwerpunkt der Partikel aus. Der Grund dafür liegt an dem geringen Diffusionskoeffizienten von Lithium innerhalb des Aktivmaterials. Bei einer niedrigeren C-Rate von  $1C$ , vgl. Abbildung 4.3, verringert sich die Interkalationsstromdichte an der Partikeloberfläche. Dies führt zu geringeren Konzentrationsdifferenzen des Lithiums in den Aktivmaterialpartikeln und somit zu höheren erreichbaren Entladezuständen beim Entladevorgang.

In Abbildung 4.8 sind die Variationskoeffizienten der Interkalationsstromdichten der unterschiedlichen Aktivmaterialien über die Elektrodendicke bei den zwei Entladeraten von  $0,5C$  und  $5C$  aufgetragen. Der Variationskoeffizient  $v_z$  stellt die auf den Mittelwert  $\bar{i}_{BV,z}$  bezogene relative Standardabweichung  $\sigma_z$  dar und berechnet sich gemäß Gleichung (4.3).

$$v_{i_{BV,z}} = \frac{\sigma_{i_{BV,z}}}{\bar{i}_{BV,z}} \quad (4.3)$$

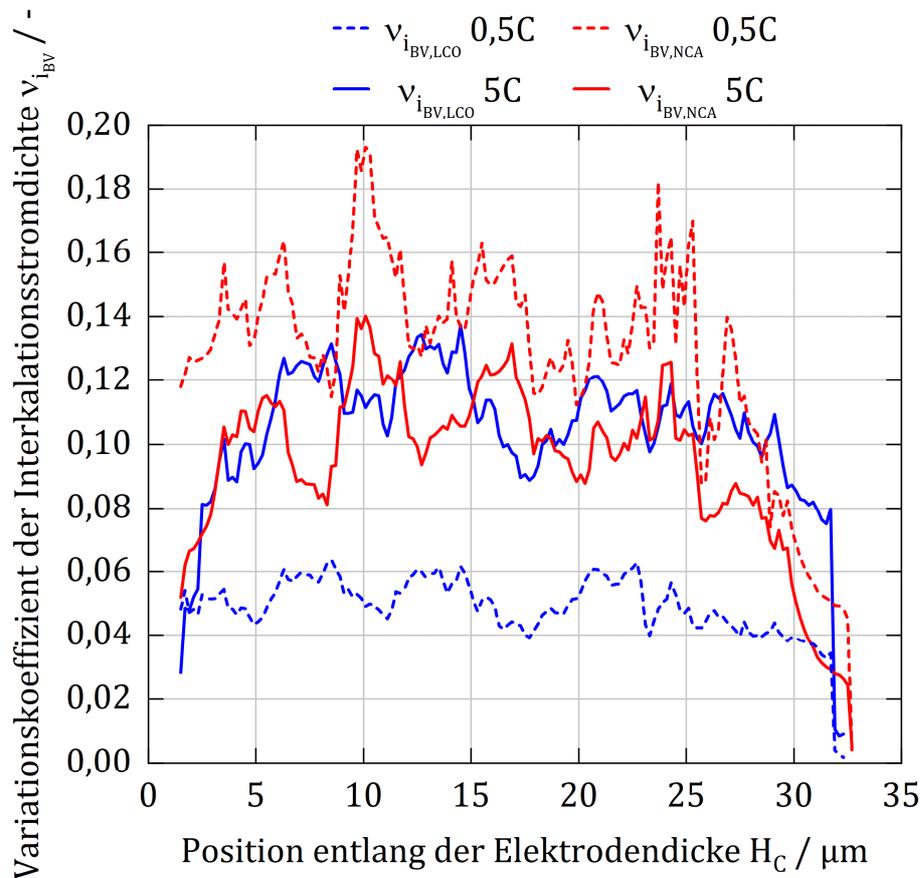


Abbildung 4.8: Variationskoeffizienten der Interkalationsstromdichte für die jeweiligen Aktivmaterialien LCO (blau) und NCA (rot) bei einem Entladezustand von  $DOD = 0,5$  und den Entladeraten von 0,5C, sowie 5C über die Elektrodendicke aufgetragen.

Bei einer Entladerate von 5C liegt der Variationskoeffizient der Interkalationsstromdichte über die Schichtdicke der Elektrode für LCO und NCA in einem ähnlichen Wertebereich um etwa 10%. Für die geringere Entladerate von 0,5C hingegen fällt auf, dass der Variationskoeffizient der Interkalationsstromdichte für LCO und NCA weiter auseinanderliegen. Hier ergibt sich für NCA ein mittlerer Variationskoeffizient von 12,8% und für LCO von 4,9%. Ein Grund für die hohen Werte des Variationskoeffizienten von NCA bei geringen Entladeraten ist, dass die absolute Größe des Mittelwertes der Interkalationsstromdichte von NCA sehr gering ist und somit moderate Fluktuationen zu hohen relativen Abweichungen führen.

Ortsaufgelöste Simulationen erlauben die räumliche Lokalisierung kritischer Bereiche mit z. B. hohen Interkalationsströmen oder hohen Überpotentialen, da die aktive Oberfläche ortsaufgelöst vorliegt. Ferner ist eine quantitative Analyse dieser Größen innerhalb der Mikrostruktur möglich. Hierzu dient im Folgenden eine flächengewichtete Verteilungsdichte der Interkalationsstromdichten mit 100 linear skalierten Intervallen.

In Abbildung 4.9 und Abbildung 4.10 sind diese Flächenanteile der gesamten aktiven Oberfläche über den Intervallen der Interkalationsstromdichte für zwei unterschiedliche Entladeraten bei jeweils einem Entladezustand von DOD = 0,5 dargestellt.

In Abbildung 4.9 ist ersichtlich, dass die Verteilungsbreite der bei 0,5C auftretenden Interkalationsstromdichten von etwa  $0,4 \text{ A m}^{-2}$  für LCO und  $0,5 \text{ A m}^{-2}$  für NCA, im Vergleich zu Abbildung 4.10 bei einer Entladerate von 5C, schmal ist. Die Werte der Interkalationsstromdichten der einzelnen Aktivmaterialien überschneiden sich bei 0,5C nicht, weswegen der Gesamtanteil der Interkalationsstromdichten (grau) in dem Diagramm für die 0,5C Entladung mit den Flächenanteilen der einzelnen Aktivmaterialien zusammenfällt und nicht separat zu sehen ist. Die mittlere Interkalationsstromdichte von NCA beträgt hierbei  $0,48 \text{ A m}^{-2}$  und jene für LCO  $1,00 \text{ A m}^{-2}$ . Die geringen Verteilungsbreiten lassen sich dadurch erklären, dass bei dieser niedrigen C-Rate der Betrieb der Halbzelle in Nähe ihres Gleichgewichtszustandes stattfindet.

■ Gesamtanteil 0,5C   ■ Anteil NCA 0,5C   ■ Anteil LCO 0,5C

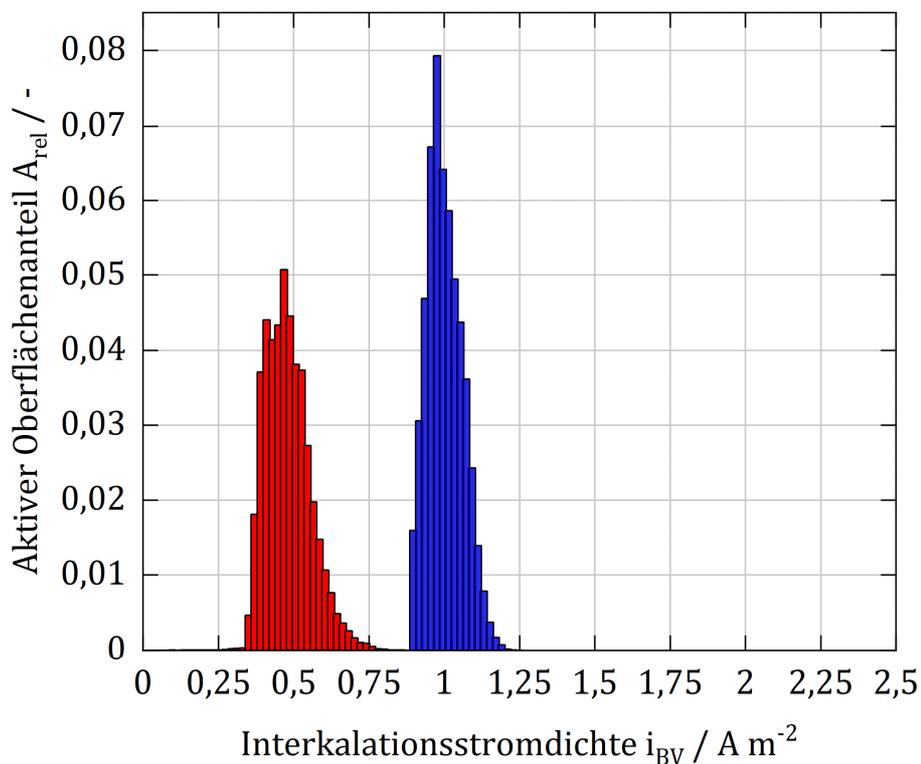


Abbildung 4.9: Auf die gesamte aktive Oberfläche bezogener Oberflächenanteil von NCA, LCO und gesamt bei 0,5C und einem DOD von 0,5, welcher die jeweilige Interkalationsstromdichte erfährt.

Bei Erhöhung der Entladerate auf 5C (vgl. Abbildung 4.10) zeigt sich eine Verbreiterung der oberflächenanteiligen Verteilung, sodass sich die Bereiche der Interkalationsstromdichten der jeweiligen Aktivmaterialien überschneiden. Die flächengewichteten Mittelwerte der Interkalationsstromdichten betragen für LCO  $8,05 \text{ A m}^{-2}$  und  $9,51 \text{ A m}^{-2}$  für NCA.

Die zunehmende Streubreite der Interkalationsstromdichten bei größeren Entladeraten führt dazu, dass bei diesen Entladeraten ein größer werdender Bereich an Interkalationsstromdichten innerhalb der Elektrodenstruktur auftritt. Dies wiederum ist die Ursache für die in Abbildung 4.5 d) beobachtete geringere Akzentuierung des von dem orts aufgelösten Modell prädizierten Interkalationsstromanteils über den Entladezustand der Elektrode im Vergleich zu dem Ergebnis des homogenisierten Modellansatzes.

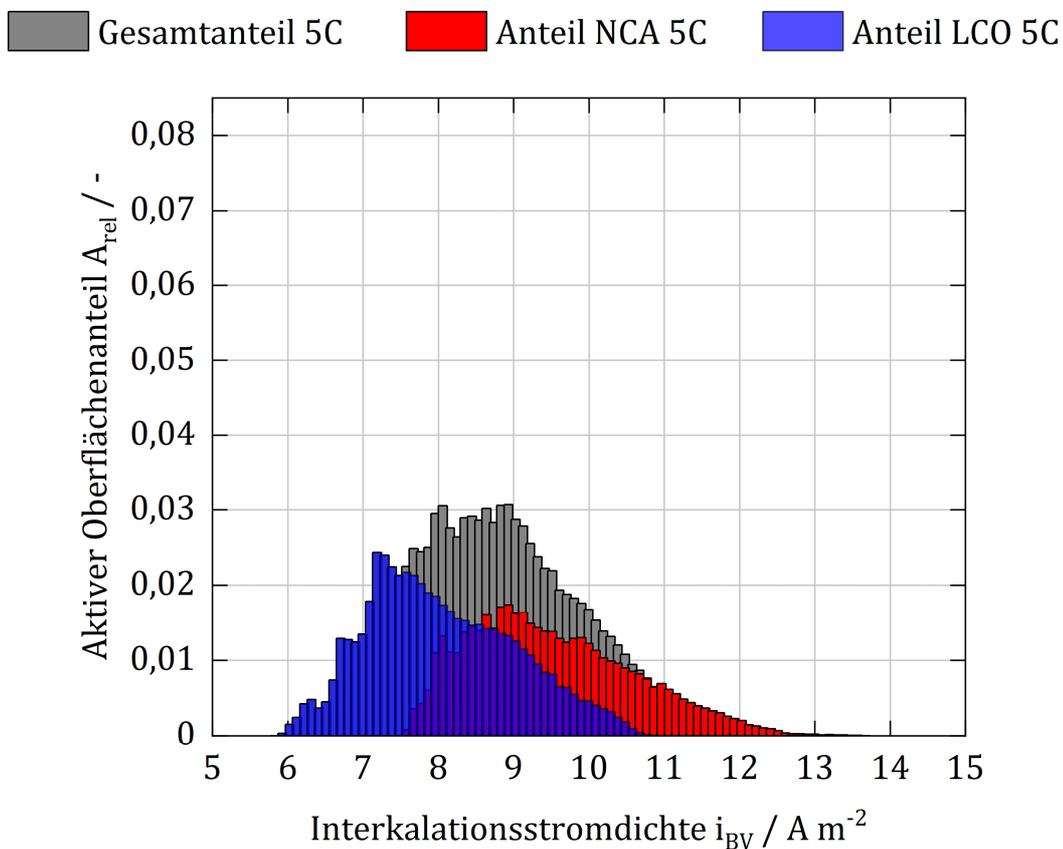


Abbildung 4.10: Auf die gesamte aktive Oberfläche bezogener Oberflächenanteil von NCA, LCO und gesamt bei 5C und DOD = 0,5, welcher die jeweilige Interkalationsstromdichte erfährt.

Der in Abbildung 4.10 erkennbare Bereich der Verteilungsdichte in Richtung höherer Interkalationsstromdichten ist für die Analyse von Alterungsmechanismen realer Batteriestrukturen von besonderem Interesse. Denn diese Bereiche mit im Vergleich hohen Interkalationsströmen können einer verstärkten Alterung unterliegen, wodurch der

alterungsbedingte Verlust an nutzbarer Kapazität steigt und die Zyklenstabilität abnimmt [104].

Aus diesem Grund können orts aufgelöste Simulationen dazu beitragen, eine optimierte Mikrostruktur von Batterieelektroden in Bezug auf die Leistungsfähigkeit und Alterungsbeständigkeit zu ermitteln [15].

Somit können, bei adäquater Parametrierung, orts aufgelöste Elektrodensimulationen dazu herangezogen werden, eine mikrostrukturbedingte lokale Degradationsneigung sowie die Leistungseigenschaften der Batteriezelle auf makroskopischer Ebene vorherzusagen und Handlungsempfehlungen für einen verbesserten Herstellungsprozess von Lithium-Ionen Batterien abzuleiten.

## 5 Einfluss von Partikelform und -größe

Mikrostrukturanalysen und Rekonstruktionen von Ausschnitten der Elektroden-schichten aus Lithium-Ionen Batterien haben gezeigt, dass reale Aktivmaterialpartikel zum Teil stark von der idealen, glatten und sphärischen Form abweichen [9,22–25].

Zudem ist es möglich, über den Syntheseprozess die morphologischen Eigenschaften der Aktivmaterialpartikel gezielt einzustellen (vgl. Kapitel 2.2.1). Beispielsweise untersuchten Robinson und Koenig [56] die Herstellung von Lithium-Mangan-Oxid-Vorstufen durch Einstellung der Lösungsschemie und erzeugten so sphärische, kubische, rhomboedrische und agglomerierte Partikel.

Das Ziel dieses Kapitels ist es, mit Hilfe von orts aufgelösten Simulationen den Einfluss von unterschiedlichen Partikelformen und -größen auf die Elektrodenperformance zu untersuchen. Ferner dienen die Simulationsergebnisse zur Identifikation von Bereichen der Aktivmaterialpartikel, welche anfällig für Transportlimitierungen sind. Ein sphärisches Partikel dient als Referenz. Für die Vergleichbarkeit der Partikel untereinander, erfolgt eine Skalierung auf Basis unterschiedlicher Partikeleigenschaften (vgl. Kapitel 3.3).

### 5.1 Generierung der Partikel

Die untersuchten Partikel sind als aus Lithium-Mangan-Oxid (LMO) in Spinellform angenommen und umfassen zunächst von mathematischen Körpern abgeleitete Partikelformen (Ellipsoid, Kegel, Kugel, Zylinder, siehe Abbildung 5.1) mit identischen maximalen Feret-Durchmessern von 12  $\mu\text{m}$ . Andererseits kommen sphäroidische Partikel zum Einsatz, welche jeweils eine gleiche Referenzeigenschaft wie ein sphärisches Partikel mit einem Durchmesser von 10  $\mu\text{m}$  aufweisen. Dies sind die vier betrachteten Eigenschaften des maximalen Feret-Durchmessers, der identischen aktiven Oberfläche, des identischen Feststoffvolumens und der identischen volumenspezifischen Oberfläche.

Die Abbildungen aller simulierten Partikel sind gemeinsam mit ihren Ergebnissen in Kapitel 5.3 ersichtlich. Die Partikelgenerierung erfolgt mit dem Multisphere-Ansatz aus Kapitel 3.1.

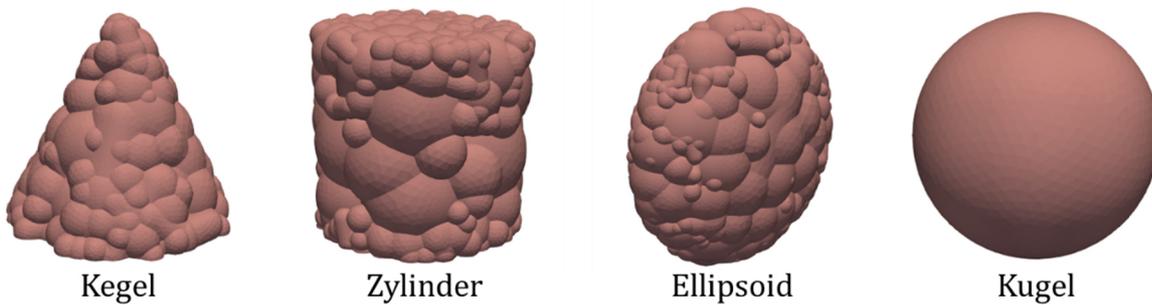


Abbildung 5.1: Darstellung der untersuchten Partikel mathematischer Form.

## 5.2 Parametrierung des Modells

Für diese Studie kommt das elektrochemische Modell aus Kapitel 2.4 zur Anwendung. Die materialspezifischen Modellparameter für LMO, den Elektrolyten und die Butler-Volmer-Kinetik sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst.

Tabelle 5.1: Modellparameter für die Untersuchung nicht-sphärischer LMO-Partikel.

Parameter von LMO	Wert	Einheit	Referenz
Elektrische Leitfähigkeit $\kappa_s$	3,8	$S\ m^{-1}$	[10]
Diffusionskoeffizient $D_s$	$7,08 \cdot 10^{-15}$	$m^2\ s^{-1}$	[102]
Lithiumkonzentration bei Initialbedingungen von 4,12 V $c_{s,ref}$	7100	$mol\ m^{-3}$	[17]
Max. stöch. Lithiumkonzentration $c_{s,max}$	23671	$mol\ m^{-3}$	[13]
Gleichgewichtspotential $U_{eq,LMO}(c_s)$	$f(c_s)$	V	Gl. (A.5) [105]
Parameter des Elektrolyten	Wert	Einheit	Referenz
Ionische Leitfähigkeit $\kappa_E$	$f(c_E)$	$S\ m^{-1}$	Gl. (2.12) [13]
Hittorf'sche Überführungszahl $t_+^0$	0,4	-	[13]
Diffusionskoeffizient $D_E$	$f(c_E)$	$m^2\ s^{-1}$	Gl. (2.13) [13]
Initiale Lithiumkonzentration $c_{E,ref}$	1000	$mol\ m^{-3}$	[19]
Parameter der Butler-Volmer-Kinetik	Wert	Einheit	Referenz
Kathodischer Durchtrittsfaktor $\alpha_c$	0,5	-	[99]
Anodischer Durchtrittsfaktor $\alpha_a$	0,5	-	[99]
Geschwindigkeitskonstante der Interkalationsreaktion $k_{BV}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$A\ m^{2,5}\ mol^{-1,5}$	[17]

Die Simulationen erfolgen anhand von aus einem Einzelpartikel bestehenden elektrochemischen Halbzellen, wobei das jeweilige Aktivmaterial-Einzelpartikel die positive Elektrode darstellt (vgl. Abbildung 5.2). Das Einzelpartikel ist dabei elektrisch an der Unterseite mit dem Stromableiter der Kathode verbunden. Zur Vermeidung von Punktkontakten sind die Partikel an dieser Kontaktseite angeschnitten. Die negative Elektrode ist aus reinem Lithium-Metall bestehend angenommen. Das Partikel ist von Elektrolyt umgeben, was das Ablauen der elektrochemischen Interkalationsreaktion an der aktiven Partikeloberfläche ermöglicht. Die Elektrolyt domäne ist über periodische Randbedingungen in der Elektroden ebene verknüpft. Es gilt die Annahme eines isothermen Betriebs bei  $T = 298 \text{ K}$ . Für die folgenden Untersuchungen beträgt die Entladeschlussspannung  $COV = 3,7 \text{ V}$ .

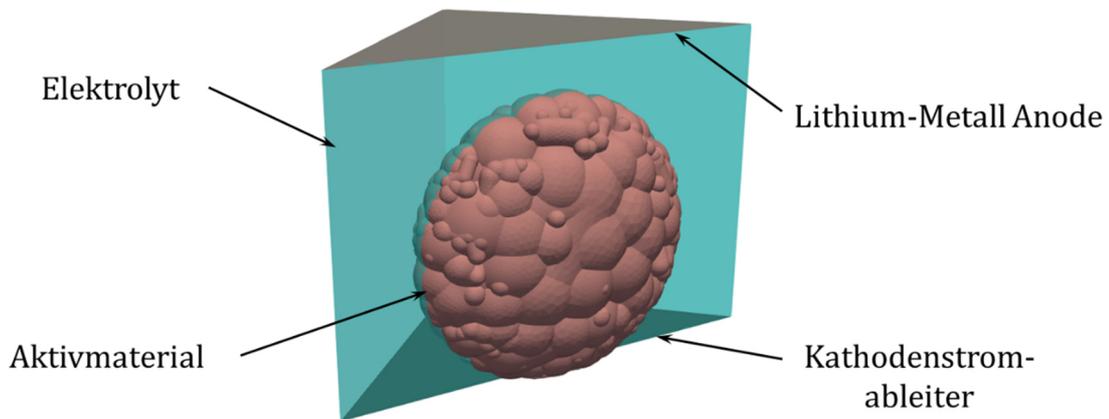


Abbildung 5.2: Exemplarischer Simulationsaufbau für die Untersuchungen an den nicht-sphärischen LMO-Partikeln.

## 5.3 Ergebnisse und Diskussion

### 5.3.1 Einfluss der Partikelform

Die numerische Untersuchung des Einflusses der Form von Aktivmaterialpartikeln auf die elektrochemische Leistungsfähigkeit erfolgt anhand von vier Aktivmaterialpartikeln, welche aus LMO bestehen. Die geometrischen Eigenschaften der untersuchten Partikel sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst.

Den betrachteten Partikeln ist der maximale Feret-Durchmesser von  $12 \mu\text{m}$  gemein (vgl. Abbildung 5.3, oben). Die Partikelformen für den Performancevergleich sind ein Kegel, ein Zylinder, ein abgeplattetes Ellipsoid und eine glatte Kugel. Letztere dient als Referenz. Die kurze Achse des Ellipsoids misst dabei mit  $6 \mu\text{m}$  die Hälfte der beiden anderen Achsen.

Tabelle 5.2: Geometrische Eigenschaften der Partikel unterschiedlicher Form.

Partikel- bezeichnung	Kugelanzahl Multisphere- partikel n / -	Volumen $V_{AM} / \mu\text{m}^3$	Aktive Oberfläche $A_{AM} / \mu\text{m}^2$	Volspez. Oberfläche $A_v / \mu\text{m}^{-1}$
Kegel	164	347,5	234,0	0,67
Zylinder	216	1162,3	570,7	0,49
Ellipsoid	261	412,1	318,3	0,77
Kugel	1	895,4	429,1	0,48

In Abbildung 5.3 (unten) ist die relative Lithiumkonzentration der orts aufgelösten Simulationen bei einer Entladerate von 5C und identischem Entladezustand von DOD = 0,48 abgebildet. Hierbei zeigt das Ellipsoid die höchste Lithiumkonzentration im Partikelzentrum, im Vergleich zu den drei anderen Partikeln. Der Grund hierfür liegt an der geringeren Abmessung der kurzen Achse des Ellipsoids, welche in der Darstellung in der Zeichenebene liegt. Dadurch ist die effektive Diffusionslänge zwischen der Partikeloberfläche und dem Zentrum des Partikels geringer, was eine gleichmäßigere Lithiierung des Partikels begünstigt.

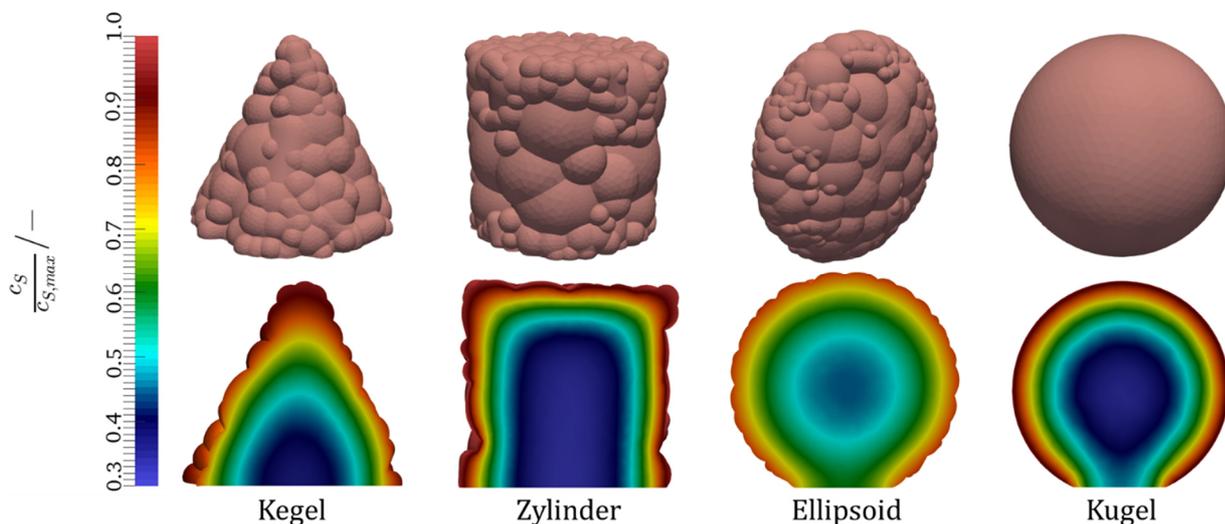


Abbildung 5.3: Untersuchte Partikelformen bei einer 5C Entladung und einem jeweils gleichen Entladezustand von DOD = 0,48.

Des Weiteren ist in Abbildung 5.3 zu erkennen, dass zu dem gezeigten Zeitpunkt in Bereichen mit spitzwinkligen Ecken und Kanten beispielsweise des kegelförmigen oder des zylindrischen Partikels bereits die stöchiometrische Maximalkonzentration  $c_s / c_{s,max} = 1$  erreicht ist. Dies liegt darin begründet, dass die genannten Bereiche einerseits über eine große aktive Oberfläche verfügen, an der die Interkalationsreaktion abläuft. Andererseits

weist LMO einen geringen Feststoffdiffusionskoeffizienten auf, weswegen das eingelagerte Lithium nicht mit der Geschwindigkeit in das Partikelinnere transportiert werden kann, mit der es an der aktiven Oberfläche interkaliert. Folglich neigen diese Bereiche zu Diffusionslimitierungen.

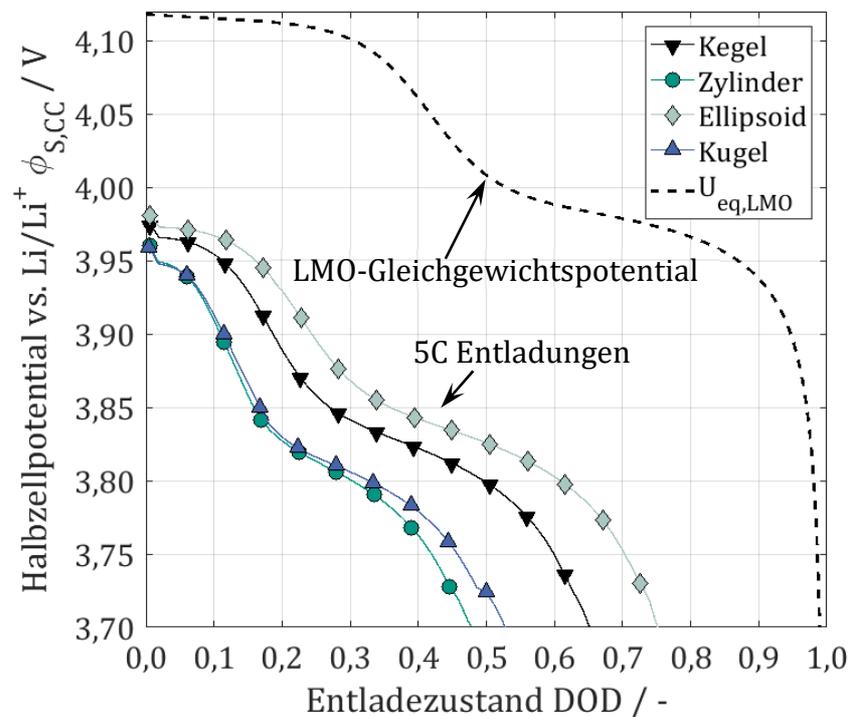


Abbildung 5.4: Halbzellpotentiale der vier betrachteten Partikel in Abhängigkeit des Entladezustandes bei einer Entladerate von 5C.

In Abbildung 5.4 sind die Halbzellpotentiale am Kathodenstromableiter  $\phi_{s,CC}$  über den Entladezustand der Elektrodenpartikel im Verlauf einer galvanostatischen Entladung bei 5C aufgetragen. Die Simulationen gelten als beendet, wenn das elektrische Halbzellpotential den Wert der Entladeschlussspannung von 3,7 V erreicht.

Für einen Vergleich mit dem Gleichgewichtszustand der Batterie ist zusätzlich die Gleichgewichtsspannung von LMO in dem Diagramm dargestellt. Die Entladezustände am Ende der jeweiligen Simulation zeigen, dass die Partikel Unterschiede in der elektrochemischen Performance aufweisen.

Bei den in Abbildung 5.4 dargestellten Entladekurven ist jedoch die Definition der C-Rate für einen galvanostatischen Entladungszyklus zu berücksichtigen, siehe Gleichung (2.18). Hierbei hängt die Interkalationsstromstärke von der theoretischen Kapazität des eingesetzten Aktivmaterials ab, welches sich direkt proportional zum Aktivmaterialvolumen bzw. hier dem Partikelvolumen verhält. Demnach führt eine geringere volumenspezifische Oberfläche zu höheren Interkalationsstromdichten an der

Oberfläche der Partikel, wie beispielsweise bei dem zylindrischen oder dem kugelförmigen Partikel zu beobachten ist. Durch den geringen Diffusionskoeffizienten von Lithium im Feststoff und der hohen Interkalationsstromdichte der beiden letztgenannten Partikelformen, liegt eine höhere Lithiumkonzentration an der Oberfläche der Partikel vor. Somit fällt bei galvanostatischem Betrieb die lokale, konzentrationsabhängige und materialspezifische Gleichgewichtsspannung ab (siehe Gleichung (2.9)), was makroskopisch durch ein abfallendes Halbzellpotential erkennbar wird. Letzteres hat ein früheres Erreichen der Entladeschlussspannung zur Folge. Da der Entladezustand beim Erreichen der Entladeschlussspannung bei den gegebenen Betriebsbedingungen gemäß Gleichung (2.17) in die Berechnung der nutzbaren Kapazität eingeht, ist diese für das zylindrische und kugelförmige Partikel gegenüber den übrigen Partikelformen reduziert. Für eine galvanostatische Entladung bei 5C ergeben sich die nutzbaren Kapazitäten für das ellipsoidische Partikel zu 76%, für das kegelförmige Partikel zu 66%, für das kugelförmige Partikel zu 53% und für das zylindrische Partikel zu 48%.

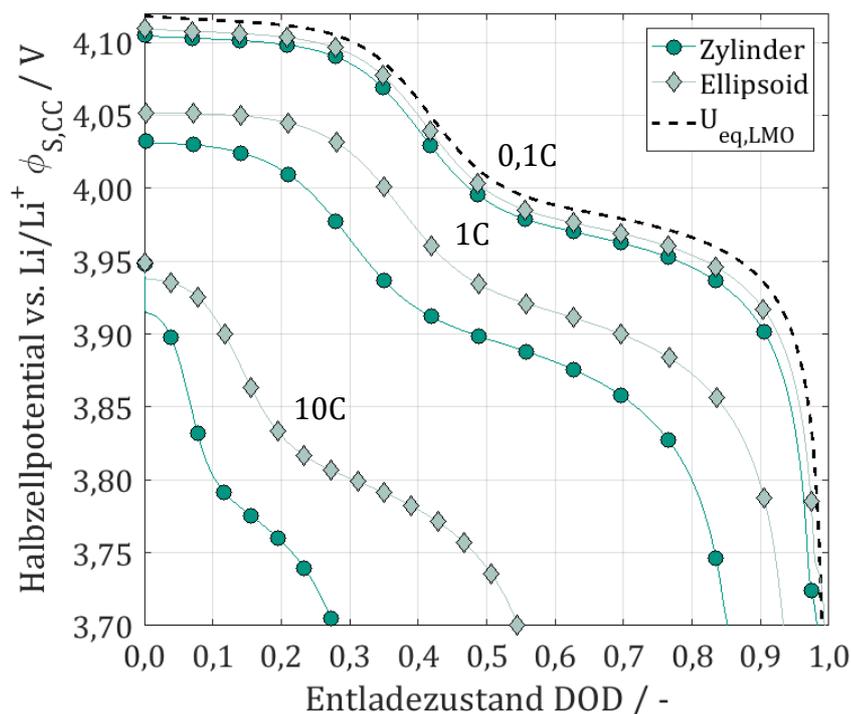


Abbildung 5.5: Halbzellpotentiale des abgeplatteten Ellipsoids und des zylindrischen Partikels in Abhängigkeit des Entladezustandes bei drei unterschiedlichen C-Raten 0,1C, 1C und 10C.

In Abbildung 5.5 ist der Verlauf des Halbzellpotentials des ellipsoidischen und des zylindrischen Partikels bei drei unterschiedlichen Entladeraten über den Entladezustand dargestellt. Diese Partikel markieren für die hier betrachteten Partikelformen die Extrema

in Bezug auf die erreichbare nutzbare Kapazität bei galvanostatischen Bedingungen. Die Gegenüberstellung aller Ergebnisse sind im Anhang unter Abbildung A.8.5 zu finden. Bei einer geringen C-Rate von 0,1C liegen die Halbzellpotentialkurven der Partikel sehr nahe an der Gleichgewichtspotentialkurve von LMO. Die nutzbaren Kapazitäten erreichen annähernd ihr stöchiometrisches Maximum und die nutzbare Kapazität des abgeplatteten Ellipsoids ist, bezogen auf die nutzbare Kapazität des zylindrischen Partikels, um 1,1% größer. Mit steigender C-Rate nimmt der Unterschied zwischen den beiden Partikelformen in Bezug auf die erreichbare nutzbare Kapazität zu. Hierbei erreicht das ellipsoidische Partikel bei einer Entladerate von 1C eine um 9,6% und bei 10C eine um 96,8% höhere nutzbare Kapazität, jeweils bezogen auf die nutzbare Kapazität des zylindrischen Partikels. Die gezeigten Ergebnisse lassen einen größer werdenden Einfluss der Struktur der Aktivmaterialpartikel mit steigender C-Rate erkennen. Analog invers ist bei geringeren Entladeraten hingegen die Form der Partikel von untergeordneter Bedeutung.

### 5.3.2 Sphäroidische Partikel mit identischen Referenzeigenschaften

Unter den in Kapitel 5.3.1 betrachteten Partikelformen weist das abgeplattete Ellipsoid die besten Leistungseigenschaften bei hohen Entladeraten auf. Aus diesem Grund kommen für die nachfolgende Untersuchung der elektrochemischen Leistungsfähigkeit von Partikeln mit identischen Referenzeigenschaften, sphäroidische LMO-Partikel mit unterschiedlichen Achsenverhältnissen zum Einsatz.

Die im Folgenden betrachteten Partikelformen sind in Abbildung 5.6 dargestellt und bestehen aus einer glatten Kugel, einer rauen Kugel, einem länglichen Ellipsoid und einem abgeplatteten Ellipsoid. Hierbei dient das glatte, kugelförmige Partikel mit einem Durchmesser von 10  $\mu\text{m}$  als Referenz. Um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse in Bezug auf die Strukturkenngößen herzustellen, kommt die in Kapitel 3.3 dargestellte, räumlich lineare Skalierung der rauen Partikelformen zum Einsatz.

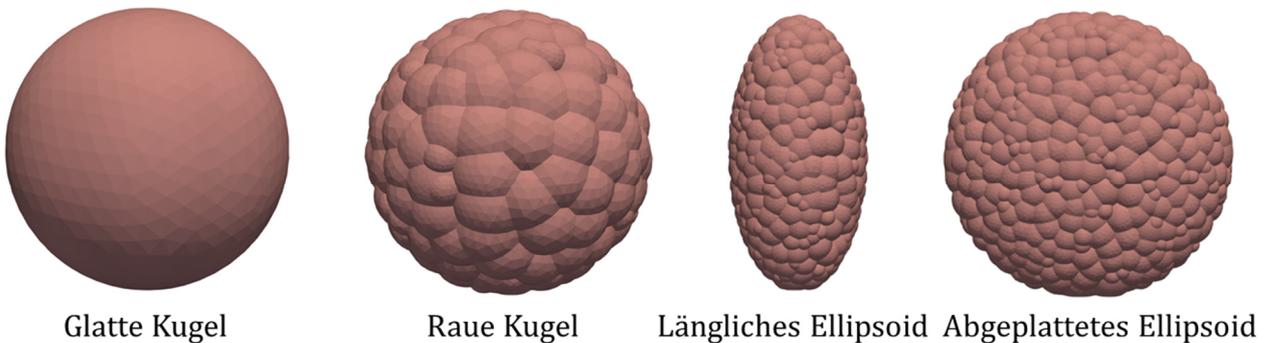


Abbildung 5.6: Darstellung der für die Referenzuntersuchungen betrachteten Aktivmaterialpartikel mit identischem maximalen Feret-Durchmesser von 10  $\mu\text{m}$ .

In Abbildung 5.6 sind die zu untersuchenden Partikel mit identischem maximalem Feret-Durchmesser von  $10\ \mu\text{m}$  dargestellt. Das längliche Ellipsoid weist halb so große Abmessungen der beiden kurzen Achsen mit  $a_0 = b_0 = 5\ \mu\text{m}$  auf, wie die lange Achse mit  $c_0 = 10\ \mu\text{m}$ . Das abgeplattete Ellipsoid besitzt zwei lange Achsen mit  $a_0 = b_0 = 10\ \mu\text{m}$  und eine kurze Achse mit  $c_0 = 5\ \mu\text{m}$ . Somit ergibt sich ein Achsenverhältnis  $\gamma = c_0/a_0 = 2$  für das längliche und  $\gamma = 0,5$  für das abgeplattete Ellipsoid. Die glatte und die raue Kugel weisen jeweils ein Achsenverhältnis von  $\gamma = 1$  auf.

Die vorangegangenen numerischen Untersuchungen haben gezeigt, dass der Einfluss der Partikelform auf die elektrochemische Leistungsfähigkeit einer Halbzelle bei erhöhten C-Raten zunimmt. Aus diesem Grund erfolgen die nachfolgenden Simulationen bei einer Entladerate von 5C.

Die in Abbildung 5.6 dargestellten Partikel sind räumlich isotrop skaliert, sodass weitere Partikel mit den jeweiligen Struktureigenschaften des Referenzpartikels entstehen. Die geometrischen Eigenschaften der insgesamt 13 generierten Partikel ist im Anhang der Tabelle A.8.1 zusammengefasst. Für den Vergleich der elektrochemischen Leistungsfähigkeit der aus den Einzelpartikeln bestehenden Halbzellen, kommt die numerisch ermittelte nutzbare Kapazität zur Anwendung, siehe Gleichung (2.17).

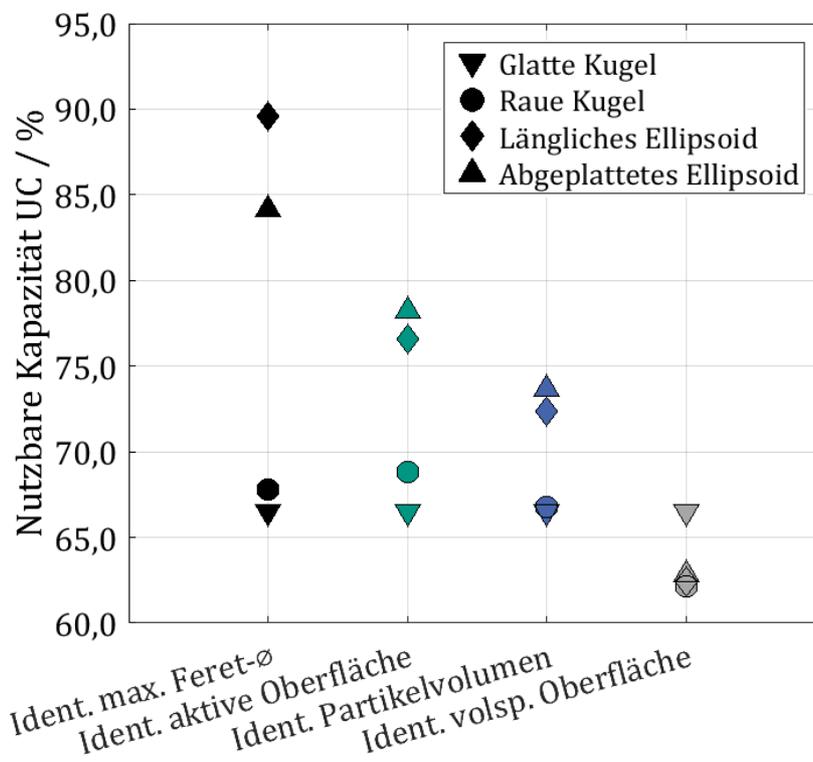


Abbildung 5.7: Nutzbare Kapazität der aus jeweils einem Partikel bestehenden Halbzellen für die betrachteten strukturellen Eigenschaften bei einer Entladerate von 5C. Hierbei stellt die Symbolart die Partikelform dar (siehe Legende).

In Abbildung 5.7 sind die nutzbaren Kapazitäten der verschiedenen Aktivmaterialpartikel über deren jeweils konstant gehaltenen Referenzeigenschaft bei einer Entladerate von 5C aufgetragen. Zur besseren Übersicht stehen die Diagrammsymbole für eine bestimmte Partikelform und die Farbe der Symbole bezeichnen die untersuchten strukturellen Referenzeigenschaften.

Aus dem Diagramm ist ersichtlich, dass die nutzbare Kapazität des länglichen bzw. abgeplatteten Ellipsoids mit der Änderung der Referenzeigenschaft beginnend bei dem gleichen maximalen Feret-Durchmesser von 89,6% bzw. 84,1% nach rechts in Richtung gleicher volumenspezifischer Oberfläche auf 62,4% bzw. 62,8% abnimmt. Bei der rauen Kugel steigt die nutzbare Kapazität von 67,8% im Fall der gleichen aktiven Oberfläche auf 68,8% an und sinkt bei den weiteren Referenzeigenschaften wieder und erreicht bei der gleichen volumenspezifischen Oberfläche 62,1%. Der Grund für dieses Verhalten sind die unterschiedlichen Skalierungsfaktoren der Partikel. Erfahren die Ellipsoide ausgehend von dem Fall des gleichen Feret-Durchmessers eine stetige Vergrößerung, so findet zuerst eine Verkleinerung der rauen Kugel statt, um die gleiche aktive Oberfläche zu erhalten. Erst danach folgen Vergrößerungen, welche in das gleiche Volumen und die gleiche volumenspezifische Oberfläche resultieren. Da die glatte Kugel als Referenz dient, liegt ihre nutzbare Kapazität konstant bei 66,5%.

Die größten Unterschiede in der nutzbaren Kapazität ergeben sich für den gleichen maximalen Feret-Durchmesser. Die Ursache hierfür liegt einerseits an den geringeren absoluten Diffusionslängen begründet, welche bei den beiden Ellipsoiden vorliegen und eine homogene Lithiierung begünstigen, siehe Abbildung 5.8. Andererseits weist das längliche Ellipsoid nur 23,5% des Volumens und 45,3% der Oberfläche des Referenzpartikels auf. Aus diesem Grund beträgt die mittlere Interkalationsstromdichte des länglichen Ellipsoids 51,9% des Referenzpartikels. Dies führt zu einem günstigeren Verhältnis der Interkalationsstromdichte an der Partikeloberfläche und der Diffusion im Feststoff, was eine geringere Beeinträchtigung der elektrochemischen Leistungsfähigkeit durch den feststoffseitigen diffusiven Transport von Lithium bewirkt.

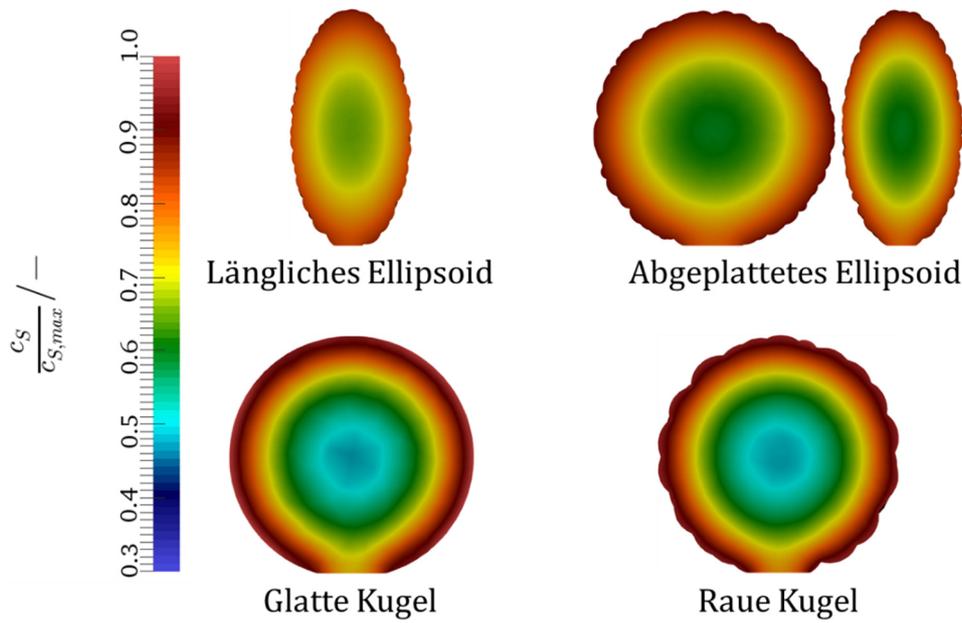


Abbildung 5.8: Relative Lithiumkonzentration der mittig geschnittenen Einzelpartikel mit identischem maximalen Feret-Durchmesser. Die jeweilige Entladerate beträgt 5C und der Entladezustand ist DOD = 0,65. Die Partikel sind im richtigen Größenverhältnis abgebildet.

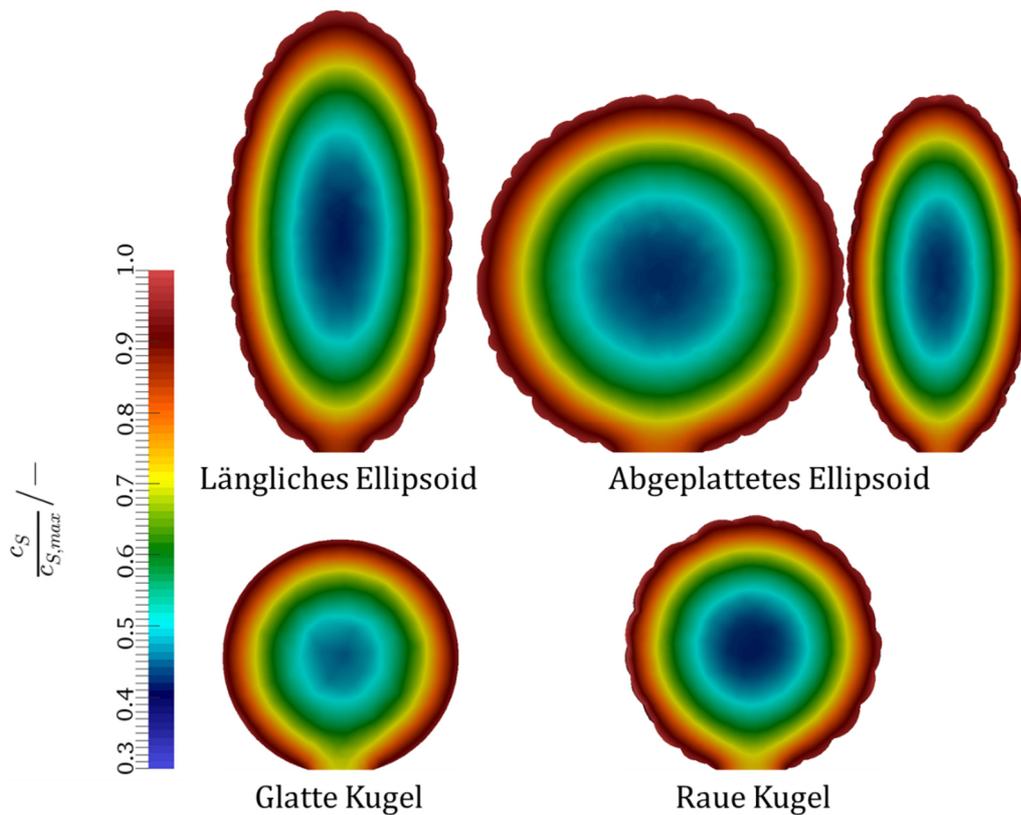


Abbildung 5.9: Relative Lithiumkonzentration der mittig geschnittenen Einzelpartikel mit identischer volumenspezifischer Oberfläche. Die jeweilige Entladerate beträgt 5C und der Entladezustand ist DOD = 0,61. Die Partikel sind im richtigen Größenverhältnis abgebildet.

Der Vergleich der nutzbaren Kapazitäten der Partikel bei identischer volumenspezifischer Oberfläche erscheint zuerst kontraintuitiv, denn die drei skalierten Partikel weisen dabei eine geringere nutzbare Kapazität als das Referenzpartikel (glatte Kugel) auf. Eine identische volumenspezifische Oberfläche bedingt eine gleiche mittlere Interkalationsstromdichte an der Oberfläche der Aktivmaterialpartikel. Hierzu sind die Partikel jedoch unterschiedlich zu skalieren (vgl. Abbildung 5.9), wodurch sich das Volumen der Partikel teils stark unterscheidet. Das längliche Ellipsoid besitzt 168,5% des Volumens und der Oberfläche der Referenzkugel. Das abgeplattete Ellipsoid weist 179,7% und die raue Kugel 125,6% des Volumens und der Oberfläche im Vergleich zum Referenzpartikel auf.

Aus diesem Grund zeigen die genannten Partikelformen Bereiche, welche eine größere effektive Diffusionslänge als das Referenzpartikel aufweisen. Dies begünstigt einen diffusionslimitierten Betrieb und führt so zu geringeren nutzbaren Kapazitäten.

Die Ergebnisse zeigen, dass Partikel mit kleinen Abmessungen vorteilhaft für das Erreichen von hohen nutzbaren Kapazitäten sind. Dies ist in Übereinstimmung mit experimentellen Erkenntnissen von Li und Currie [106], welche zeigen konnten, dass das elektrochemische Leistungsvermögen von kleinen Aktivmaterialpartikeln höher ist als jenes von Partikeln mit größeren Abmessungen.

Die numerischen Ergebnisse der Partikelformen mit identischer aktiver Oberfläche, bzw. identischem Volumen verhalten sich analog zu den zuvor beschriebenen Erkenntnissen. Die im korrekten Größenverhältnis abgebildeten Schnittbilder der räumlichen, relativen Lithiumkonzentration dieser Referenzeigenschaften sind im Anhang in Abbildung A.8.3 und Abbildung A.8.4 dargestellt.

In Abbildung 5.10 sind die simulativ ermittelten nutzbaren Kapazitäten der betrachteten Aktivmaterialpartikel über die volumenspezifische Oberfläche aufgetragen. Hierbei ist ein Trend ersichtlich, dass mit steigender volumenspezifischer Oberfläche die nutzbare Kapazität zunimmt. Ebenso geht aus dieser Darstellung hervor, dass bei hohen Entladeraten der Einsatz von kleinen und flachen oder länglichen Partikeln vorteilhaft ist. Der Grund hierfür ist, dass bei gleicher Partikelform die Oberfläche mit  $x^2$  skaliert, das Volumen jedoch mit  $x^3$ . Somit ergibt sich bei kleinen Partikeln eine höhere volumenspezifische Oberfläche. Durch die geringeren Abmessungen verringert sich jedoch auch die effektive Diffusionslänge zum Partikelzentrum. Da jedoch abhängig von der Partikelmorphologie (z. B. Partikelrauigkeit) die volumenspezifische Oberfläche trotz hohen Werten große Volumina vorhanden sein können, ist immer noch die Betrachtung der absoluten Partikelabmessungen erforderlich, da diese ausschlaggebend für die Beeinträchtigung der

elektrochemischen Performance bzw. für deren Ausmaß durch den feststoffseitigen diffusiven Lithium-Transport sind.

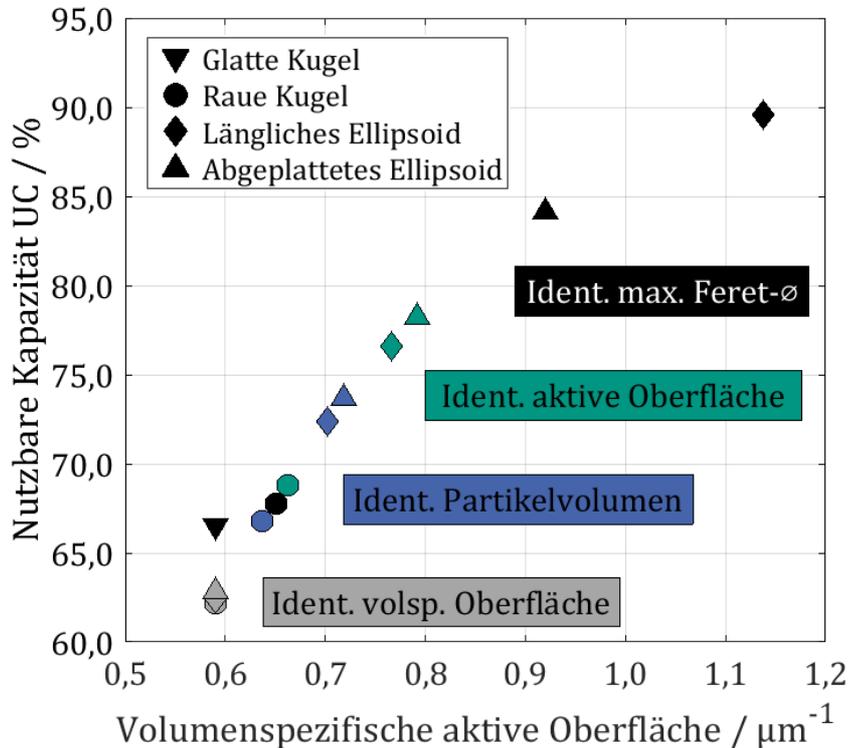


Abbildung 5.10: Abhängigkeit der nutzbaren Kapazität der unterschiedlichen Partikel bei 5C von der volumenspezifischen Partikeloberfläche. Die Partikelformen sind über die Diagrammsymbole gekennzeichnet (siehe Legende).

Die gewonnenen Erkenntnisse zeigen, dass die Form und die Größe der Partikel die makroskopische Leistungsfähigkeit der Einzelpartikel in hohem Maße beeinflussen. In diesem Zusammenhang stellen sich flache Körper, wie z.B. Ellipsoide, mit kleinen Feret-Abmessungen besonders für hohe C-Raten als vorteilhaft heraus. Zudem zeigt sich, dass eine große volumenspezifische Oberfläche und die Vermeidung von spitzwinkligen Ecken und Kanten zu einer höheren nutzbaren Kapazität führen.

## 6 Einfluss der Partikelrauigkeit

Aus FIB-REM und  $\mu$ CT Rekonstruktionen [9,23–25] ist bekannt, dass die reale Morphologie von Aktivmaterialpartikeln zu einem großen Teil stark von der ideal glatten Kugelform abweicht. Darüber hinaus zeigten die Untersuchungen von Chung et al. [107], dass die aktive Oberfläche in  $\mu$ CT Rekonstruktionen von realen LMO-Elektroden 2,5-fach so hoch ist als jene von computergenerierten Elektroden mit ideal glattem und sphärischem Aktivmaterial.

Dieses Kapitel setzt an dieser Stelle an und verfolgt das Ziel, den Einfluss der Partikelrauigkeit auf die elektrochemische Leistungsfähigkeit von Lithium-Ionen Batterien systematisch numerisch zu untersuchen. Hierzu werden im Folgenden aus Kathoden-Einzelpartikeln bestehende elektrochemische Halbzellen betrachtet.

### 6.1 Generierung der Partikel

Für die Untersuchung des Einflusses der Rauigkeit und der damit verknüpften volumenspezifischen aktiven Oberfläche auf die nutzbare Kapazität, erfolgt die computergestützte Generierung von Partikeln mit definierter Rauigkeitstiefe (vgl. Kapitel 3.2.1).

Das in dieser Studie betrachtete Aktivmaterial ist Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt-Oxid (NMC). Dreizler et al. [41] charakterisierten kommerziell erhältliches NMC. Dabei wiesen die annähernd sphärischen Aktivmaterialpartikel aus dichtgepackten und versinterten Primärpartikeln eine Innenporosität von weniger als 4% auf. Dies rechtfertigt die Annahme rauer, porenfreier Partikel für die hier durchgeführten numerischen Untersuchungen.

Des Weiteren zeigen experimentelle Analysen [41,108,109], dass NMC-Partikel typischerweise Primärpartikel im Bereich zwischen 0,2  $\mu\text{m}$  und 3,6  $\mu\text{m}$  und einen volumenbezogenen mittleren Durchmesser  $d_{50,3}$  der Sekundärpartikel zwischen 8  $\mu\text{m}$  und 12  $\mu\text{m}$  aufweisen. Da die Primärpartikel auch an der äußeren Schicht der Sekundärpartikel vorhanden sind, bestimmt die Primärpartikelgröße bei den hier durchgeführten Untersuchungen auch die Rauigkeit der Partikel.

Abbildung 6.1 zeigt schematisch den Aufbau der rauen Partikel unter Verwendung des von Rumpf et al. [82] entwickelten Rauigkeitsmodells. Der Radius der Innenkugel  $R_I$  ist gleichzeitig die kleinste absolute Diffusionslänge des Partikels zum Partikelschwerpunkt. Auf der Innenkugel liegen die Zentren der Rauigkeitskugeln.

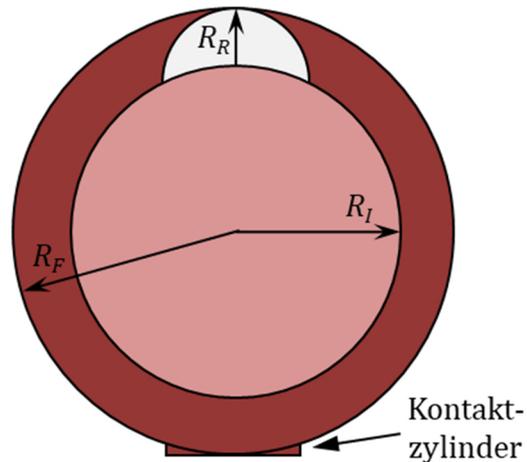


Abbildung 6.1: Schematische Darstellung des Rauigkeitsmodells nach Rumpf et al. [82] mit Rauigkeitsradius  $R_R$  und Radius der inneren Kugel  $R_I$ , sowie der einheitlichen Anbindung der Aktivmaterialpartikel an den Kathodenstromableiter (unten). Das Größenverhältnis zwischen zylindrischer Kontaktierung und der Feret-Kugel mit Radius  $R_F$  ist im richtigen Größenverhältnis dargestellt, nach [110].

Für die Generierung der Partikel mit variierender Oberflächenrauigkeit, erfolgt eine rein geometrische Betrachtung, siehe Kapitel 3.2.1. Die Rauigkeitsradien  $R_R$  nehmen bezogen auf den Feret-Radius  $R_F$  ausgehend von  $R_F/4$  jeweils um die Hälfte bis  $R_F/64$  ab. Ein glattes, sphärisches Partikel mit Radius  $R = R_F$  und Rauigkeitsradius  $R_R = 0 \mu\text{m}$  dient als Referenz. Die Feret-Durchmesser sind im weiteren Verlauf mit  $D_F$  bezeichnet, wobei  $D_F = 2 R_F$  gilt.

Tabelle 6.1 fasst die geometrischen Eigenschaften der betrachteten Aktivmaterialpartikel zusammen. Vereinfachend erfolgt die Bezeichnung der Partikel anhand ihrer Rauigkeit, exemplarisch anstatt  $R_R = R_F/4$  mit  $R/4$ . Die glatte Kugel ist im Folgenden mit  $R$  benannt. Aus Tabelle 6.1 ist ersichtlich, dass das mit  $R/16$  bezeichnete Aktivmaterialpartikel die größte aktive Oberfläche  $A_{AM}$  aufweist. Das Volumen  $V_{AM}$  der jeweiligen Partikel nimmt jedoch, ausgehend von der glatten Kugel, mit steigender Rauigkeit linear ab. Dagegen nimmt die volumenspezifische Oberfläche  $A_V$  mit zunehmender Rauigkeit der hier betrachteten Partikel nichtlinear zu.

Tabelle 6.1: Eigenschaften der computergenerierten Partikel mit  $D_F = 10 \mu\text{m}$ .

Partikel- bezeichnung	Innerer Radius $R_i / \mu\text{m}$	Rauigkeits- kugelanzahl $n / -$	Volumen $V_{AM} / \mu\text{m}^3$	Aktive Oberfläche $A_{AM} / \mu\text{m}^2$	Volspez. Oberfläche $A_v / \mu\text{m}^{-1}$
R/4	3,75	36	387,5	352,9	0,91
R/8	4,375	196	456,7	405,8	0,89
R/16	4,6875	900	491,5	418,2	0,85
R/32	4,84375	3844	508,4	411,0	0,81
R/64	4,921875	15876	516,7	404,5	0,78
R (Referenz)	5	0	524,4	309,7	0,59

In Abbildung 6.2 sind die computergenerierten Aktivmaterialpartikel mit unterschiedlichen Oberflächenrauigkeiten und einem Feret-Durchmesser von  $10 \mu\text{m}$  dargestellt.

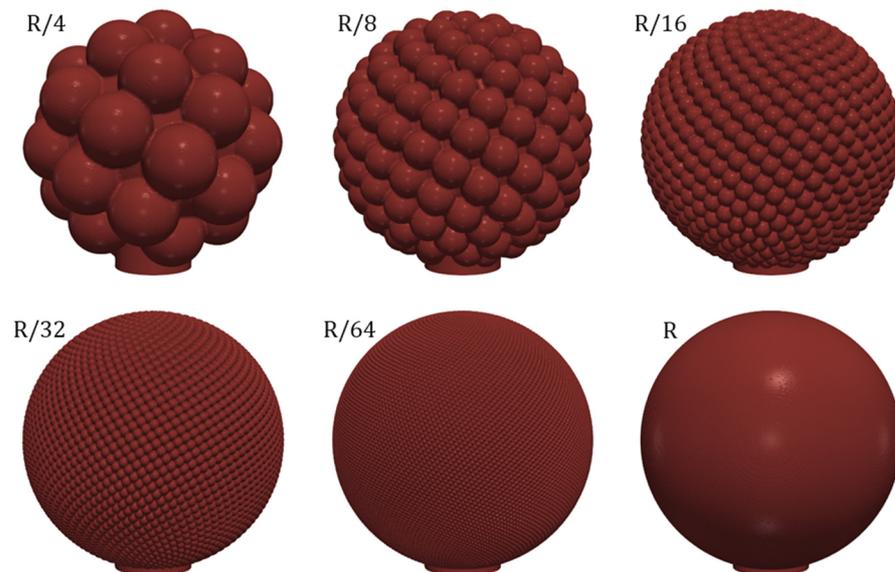


Abbildung 6.2: Darstellung der betrachteten Aktivmaterialpartikel mit unterschiedlicher Rauheitstiefe, nach [110].

## 6.2 Parametrierung des Modells

Für die orts aufgelöste Simulation zur Untersuchung des Einflusses der Rauigkeit der Aktivmaterialpartikel kommt das in Kapitel 2.4 dargestellte elektrochemische Modell zum Einsatz. Die betrachteten elektrochemischen Halbzellen bestehen aus einem aktiven Partikel als positive Elektrode und metallischem Lithium als Anode. Die Anode und der

Kathodenstromableiter sind über entsprechende Randbedingungen modelliert. Die Elektrolyt domäne ist über periodische Randbedingungen in der Ebene gekoppelt. Es gilt die Annahme eines isothermen Betriebs bei  $T = 298 \text{ K}$ . Die Entladeschlussspannung beträgt für die durchgeführten Simulationen  $COV = 3,2 \text{ V}$ . Die im Rahmen der numerischen Untersuchungen verwendeten Modellparameter sind in Tabelle 6.2 zusammengefasst.

Tabelle 6.2: Modellparameter von NMC, des Elektrolyten und der Butler-Volmer-Kinetik.

Parameter von NMC	Wert	Einheit	Referenz
Elektrische Leitfähigkeit $\kappa_s$	10	$\text{S m}^{-1}$	[111]
Diffusionskoeffizient $D_s$	$3,5 \cdot 10^{-15}$	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	[112]
Lithiumkonzentration bei Initialbedingungen von $4,2 \text{ V}$ $c_{s,\text{ref}}$	21736	$\text{mol m}^{-3}$	[69]
Max. stöch. Lithiumkonzentration $c_{s,\text{max}}$	51385	$\text{mol m}^{-3}$	[113]
Gleichgewichtspotential $U_{\text{eq,NMC}}(c_s)$	$f(c_s)$	V	Gl. (A.6) [68,69]
Parameter des Elektrolyten	Wert	Einheit	Referenz
Ionische Leitfähigkeit $\kappa_E$	$f(c_E)$	$\text{S m}^{-1}$	Gl. (2.12) [13]
Hittorf'sche Überföhrungszahl $t_+^0$	0,4	-	[13]
Diffusionskoeffizient $D_E$	$f(c_E)$	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	Gl. (2.13) [13]
Initiale Lithiumkonzentration $c_{E,\text{ref}}$	1000	$\text{mol m}^{-3}$	[19]
Parameter der Butler-Volmer-Kinetik	Wert	Einheit	Referenz
Kathodischer Durchtrittsfaktor $\alpha_c$	0,5	-	[99]
Anodischer Durchtrittsfaktor $\alpha_a$	0,5	-	[99]
Geschwindigkeitskonstante der Interkalationsreaktion $k_{\text{BV}}$	$2,895 \cdot 10^{-7}$	$\text{A m}^{2,5} \text{mol}^{-1,5}$	[69]

## 6.3 Ergebnisse und Diskussion

Die nachfolgende Darstellung der Simulationsergebnisse erfolgt in zwei Schritten. In Kapitel 6.3.1 erfolgt zunächst die Analyse der sechs bereits vorgestellten rauen Aktivmaterialpartikel mit einem Feret-Durchmesser von 10  $\mu\text{m}$  in Bezug auf deren elektrochemische Leistungsfähigkeit.

Kapitel 6.3.2 widmet sich der Sensitivitätsanalyse struktureller Partikeleigenschaften auf die nutzbare Kapazität der Partikel. Hierzu dient eine lineare Skalierung der ursprünglichen Aktivmaterialpartikel, um Partikel mit einem Feret-Durchmesser von 8  $\mu\text{m}$  und 12  $\mu\text{m}$ , sowie Partikel mit gleicher aktiver Oberfläche und Partikel mit gleichem Volumen wie ein glattes und sphärisches Referenzpartikel mit einem Durchmesser von 10  $\mu\text{m}$  zu erhalten.

### 6.3.1 Elektrochemisches Verhalten unterschiedlich rauer Partikel

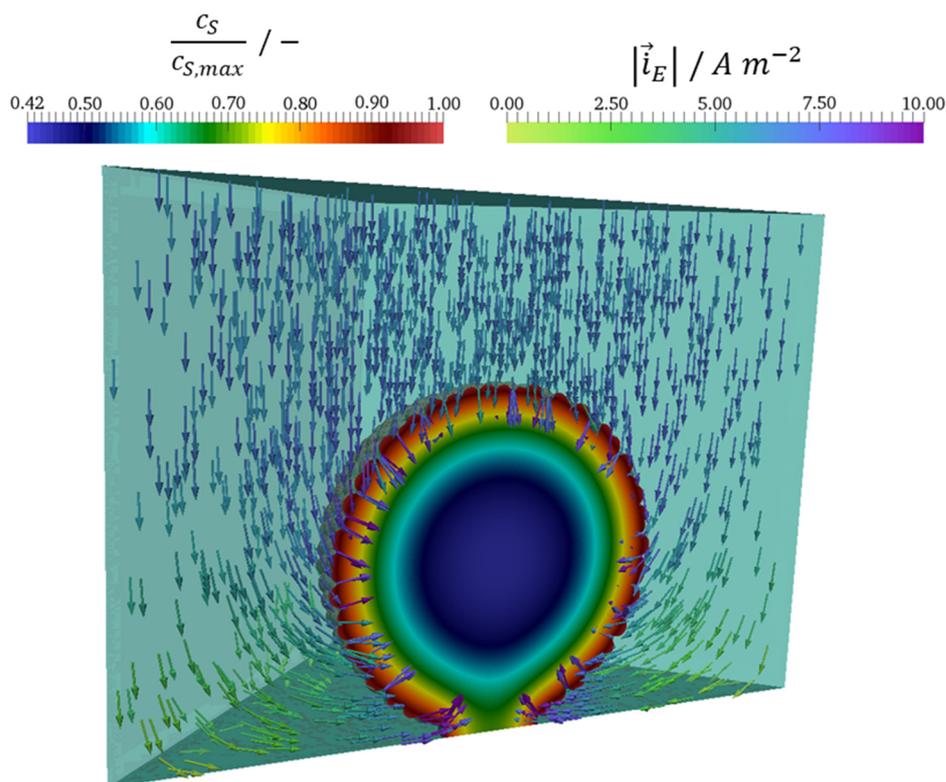


Abbildung 6.3: Exemplarische Darstellung des Partikels R/16 bei einer Entladerate von 4C und einem DOD = 0,49, nach [110].

Abbildung 6.3 zeigt exemplarisch die räumliche, relative Lithiumkonzentration innerhalb des diagonal geschnittenen R/16-Partikel bei einer Entladerate von 4C und zu einem Entladezustand von 0,49. Die Pfeile in der Elektrolytregion stellen die Lithiumionenstromdichte innerhalb des Elektrolyten dar.

Die Lithiumionenstromdichte im Elektrolyten ist ausgehend von der Lithium-Metallanode (Abbildung 6.3 oben) homogen ausgebildet und nimmt in Richtung des Kathodenstromableiters (Abbildung 6.3 unten) ab, da die reversible Einlagerung von Lithium an der Partikeloberfläche stattfindet.

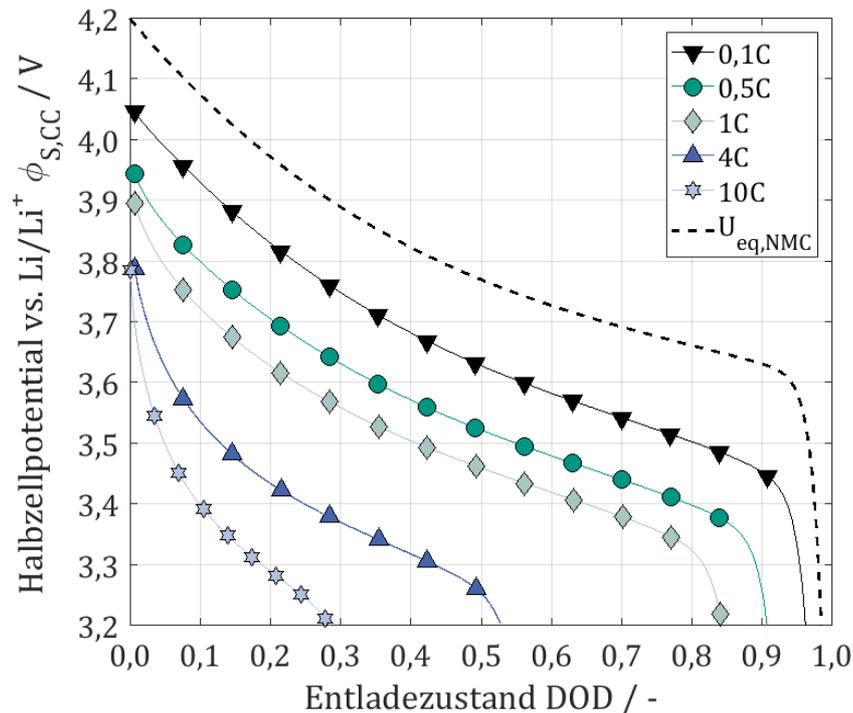


Abbildung 6.4: Galvanostatische Entladekurven bei verschiedenen Entladeraten exemplarisch für das Partikel R/16 mit Feret-Durchmesser  $D_F = 10 \mu\text{m}$ . Der Verlauf des Gleichgewichtspotentials von NMC [68,69], ist als gestrichelte Linie dargestellt, nach [110].

Abbildung 6.4 zeigt den Verlauf des Gleichgewichtspotentials von NMC  $U_{eq,NMC}$  [68,69] und der Halbzellpotentiale des Partikels R/16 mit Feret-Durchmesser  $D_F = 10 \mu\text{m}$  bei verschiedenen Entladeraten von 0,1C bis 10C über den Entladezustand DOD. Hierbei ist zu erkennen, dass mit steigender C-Rate das jeweilige Halbzellpotential geringer wird. Der Grund hierfür ist die stärkere Auslenkung der Zelle aus dem Gleichgewicht durch größere Interkalationsstromdichten an der Partikeloberfläche. Dadurch entsteht ein betragsmäßig höheres Überpotential, welches zu größeren Spannungsabfällen und somit einem früheren Erreichen der Entladeschlussspannung führt. Dies wirkt sich über den Entladezustand bei Erreichen der Entladeschlussspannung  $DOD(COV)$  direkt auf die nutzbare Kapazität aus, siehe Gleichung (2.17).

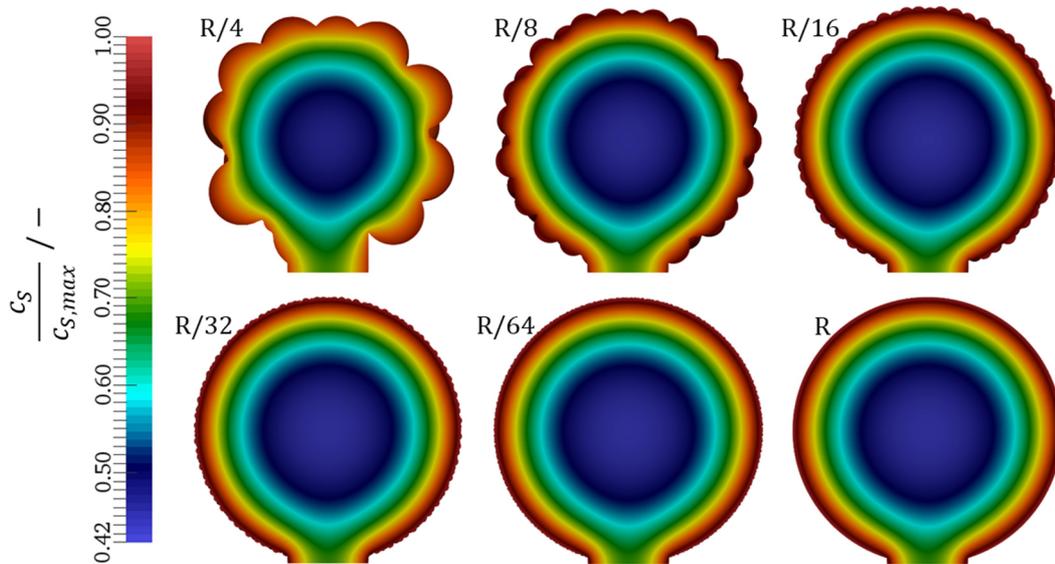


Abbildung 6.5: Konzentrationsprofile der betrachteten Aktivmaterialpartikel bei identischem DOD von 0,49, nach [110].

Abbildung 6.5 zeigt orts aufgelöste Konzentrationsfelder der betrachteten Partikel. Dabei sind die auf die maximale stöchiometrische Lithiumkonzentration in NMC bezogenen Konzentrationsprofile der untersuchten Aktivmaterialpartikel bei identischem Entladezustand von  $\text{DOD} = 0,49$  und einer Entladerate von 4C dargestellt. Das glatte Referenzpartikel R hat hier bereits die Entladeschlussspannung und somit auch das Ende seiner Entladung erreicht.

Aufgrund des geringen Diffusionskoeffizienten von Lithium in dem Aktivmaterial, kommt es bei der betrachteten Entladerate zu der Ausbildung von konzentrischen Bereichen gleicher Konzentration. Da die Partikel über Kontaktzylinder (siehe Abbildung 6.1) mit dem Stromableiter verbunden sind und folglich dieser Teil der Oberfläche nicht an der Interkalationsreaktion teilnimmt, erfolgt die Lithierung dieses Bereichs ausschließlich durch Feststoffdiffusion.

Ferner ist in Abbildung 6.5 zu erkennen, dass die oberflächennahe relative Lithiumkonzentration der Partikel mit zunehmender Rauheitstiefe abnimmt. Dies deutet auf eine mit zunehmender Partikelrauigkeit geringer werdende Interkalationsstromdichte hin. Die Interkalationsstromstärke  $I_{BV}$  ist im galvanostatischen Betrieb, bei identischer partikelbezogener Entladerate, direkt proportional zum Partikelvolumen, welches jedoch mit steigender Rauheitstiefe sinkt. Die mittlere Interkalationsstromdichte hängt gemäß Gleichung (6.1) zudem von der aktiven Partikeloberfläche ab.

$$I_{BV} = \bar{i}_{BV} \cdot A_{AM} \quad (6.1)$$

Des Weiteren wird bei großen Rauheitstiefen durch geringere absolute Diffusionslängen ins Partikelzentrum eine verbesserte volumetrische Zugänglichkeit von Lithium erreicht. Letzteres ist an den geringer werdenden Abmessungen der Bereiche mit niedriger relativer Lithiumkonzentration im Inneren der Partikel zu erkennen (vgl. Abbildung 6.5).

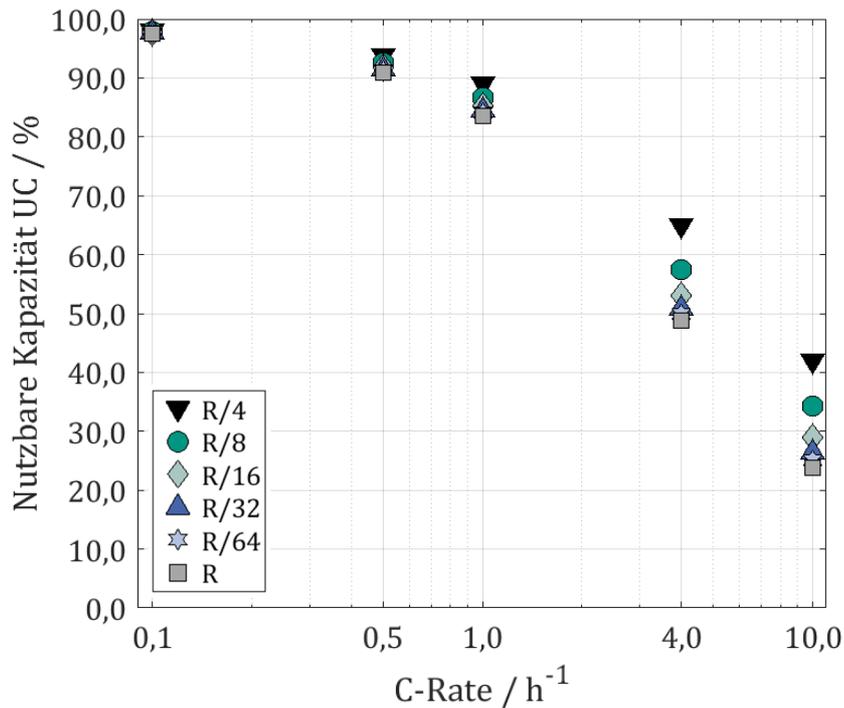


Abbildung 6.6: Nutzbare Kapazitäten der betrachteten rauen Aktivmaterialpartikel mit Feret-Durchmesser  $D_F = 10 \mu\text{m}$ , aufgetragen über den simulierten C-Raten, nach [110].

In Abbildung 6.6 ist die simulierte nutzbare Kapazität in Abhängigkeit der C-Rate für die betrachteten Partikel mit unterschiedlicher Oberflächenrauigkeit dargestellt. Hierbei ist zu erkennen, dass der Unterschied in den nutzbaren Kapazitäten der Partikel mit zunehmender C-Rate ansteigt. Die relative Abweichung zwischen dem Minimum und Maximum der nutzbaren Kapazitäten innerhalb einer C-Rate beträgt 0,7% bei 0,1C, 6,6% bei 1C und 33,2% bei einer Entladerate von 4C. Bei einer Entladerate von 10C erreicht die relative Abweichung der nutzbaren Kapazitäten des R/4-Partikel in Bezug auf die der glatten Kugel R auf 76,1%. Über alle C-Raten hinweg weist das Aktivmaterialpartikel mit Bezeichnung R/4 die größten Werte und das Referenzpartikel R die geringsten Werte der nutzbaren Kapazität auf.

Die Ursache für die beobachteten geringen Abweichungen in der nutzbaren Kapazität bei niedrigen Entladeraten ist, dass die Halbzellen in diesem Fall nahe dem thermodynamischen Gleichgewicht arbeiten. Bei diesen Lastzuständen ist der feststoffseitige diffusive Transport ausreichend schnell, sodass eine durchwegs homogene Lithiumkonzentration im Feststoff vorliegt. Folglich ergeben sich geringe

Konzentrationsunterschiede innerhalb der Aktivmaterialpartikel, was zu größeren nutzbaren Kapazitäten führt. Aus diesem Grund zeigt die Partikelrauigkeit bei niedrigen Lastzuständen einen geringen Einfluss auf die elektrochemische Leistungsfähigkeit.

Bei hohen C-Raten nimmt der Einfluss der Partikelrauigkeit zu, was an den steigenden Unterschieden der nutzbaren Kapazität vor allem bei den Entladeraten von 4C und 10C zu erkennen ist. Bei dem hier betrachteten galvanostatischen Betrieb der Halbzellen ist die Interkalationsstromstärke linear abhängig von dem Volumen der Aktivmaterialpartikel. Gleichzeitig ist die mittlere Interkalationsstromdichte von der zur Verfügung stehenden Partikeloberfläche abhängig. Somit sieht ein Partikel mit geringerem Volumen und hoher Oberfläche bei gleicher C-Rate eine geringere mittlere Interkalationsstromdichte als ein Partikel mit hohem Volumen und geringer Partikeloberfläche (vgl. Gleichung (2.18)). Aus diesem Grund liegt bei dem glatten Partikel R bei gleicher C-Rate eine um 54,2% höhere Interkalationsstromdichte als bei dem R/4-Partikel vor.

Diese Ergebnisse zeigen, dass die Verwendung von glatten sphärischen Aktivmaterialpartikeln in Simulationen von Hochenergieanwendungen mit niedrigen Lade- und Entladeraten unter 1C gerechtfertigt ist. Bei höheren Entladeraten kann jedoch die vereinfachte Betrachtung zu einer signifikanten Unterschätzung der nutzbaren Kapazität führen. Daher ist für die numerische Berechnung der Leistungsfähigkeit von Lithium-Ionen Batterien im Hochleistungsbereich erforderlich, eine möglichst reale Partikelstruktur zu berücksichtigen.

### 6.3.2 Sensitivität von Partikeleigenschaften auf die nutzbare Kapazität

Die soeben gezeigten Ergebnisse beschränken sich auf eine Sekundärpartikelgröße von 10  $\mu\text{m}$ . Da die volumengemittelten Durchmesser der NMC Primär- und Sekundärpartikel einer Größenverteilung unterliegen bzw. eine Streubreite aufweisen (vgl. Kapitel 6.1), kommen nachfolgend zusätzliche Partikel mit unterschiedlicher Größe und Rauigkeit zum Einsatz. Diese dienen einer Sensitivitätsanalyse zur Untersuchung der Abhängigkeit der nutzbaren Kapazität der Partikel von der volumenspezifischen Oberfläche und der Partikelrauigkeit.

Um eine geometrische Ähnlichkeit der Partikelmorphologie und somit der Vergleichbarkeit dieser zu gewährleisten, bilden die sechs Ausgangspartikel (siehe Abbildung 6.2) die Basis dieser Untersuchung. Mithilfe der in Kapitel 3.3 gezeigten Methodik erfolgt eine lineare Skalierung dieser Partikel, sodass diese unterschiedliche Strukturkenngößen aufweisen. Zielgrößen sind die Feret-Durchmesser von 8  $\mu\text{m}$  und 12  $\mu\text{m}$ , sowie Partikel mit

identischem Volumen bzw. identischer Oberfläche, wie das glatte sphärische Referenzpartikel mit einem Durchmesser von  $10\ \mu\text{m}$ .

Eine Veränderung der Partikelgröße bei gleichbleibendem Partikelbau durch Skalierung des Partikels, führt zu einer Veränderung der volumenspezifischen Oberfläche. Für den Vergleich der Leistungsfähigkeit von Partikeln mit einer identischen volumenspezifischen Oberfläche wie das sphärische Referenzpartikel, wären Feret-Durchmesser der rauhen Partikel zwischen  $13,25\ \mu\text{m}$  und  $15,42\ \mu\text{m}$  zu erzeugen. Hierbei hätten die Partikel das 2,3 bis 3,0-fache Volumen und die um den gleichen Faktor vergrößerte Oberfläche in Bezug auf die glatte Kugel mit einem Durchmesser von  $10\ \mu\text{m}$ . Somit lägen die Partikel nicht mehr in dem Bereich der üblichen Partikelgrößen, weswegen dieser Ansatz nicht weiterverfolgt wurde.

Da die relative Partikelrauigkeit bei der linearen Skalierung der Partikel unverändert bleibt, erfolgt die Benennung der skalierten Partikel nach ihrem Ausgangspartikel, beispielsweise R/16, trotz unterschiedlicher Partikelgrößen.

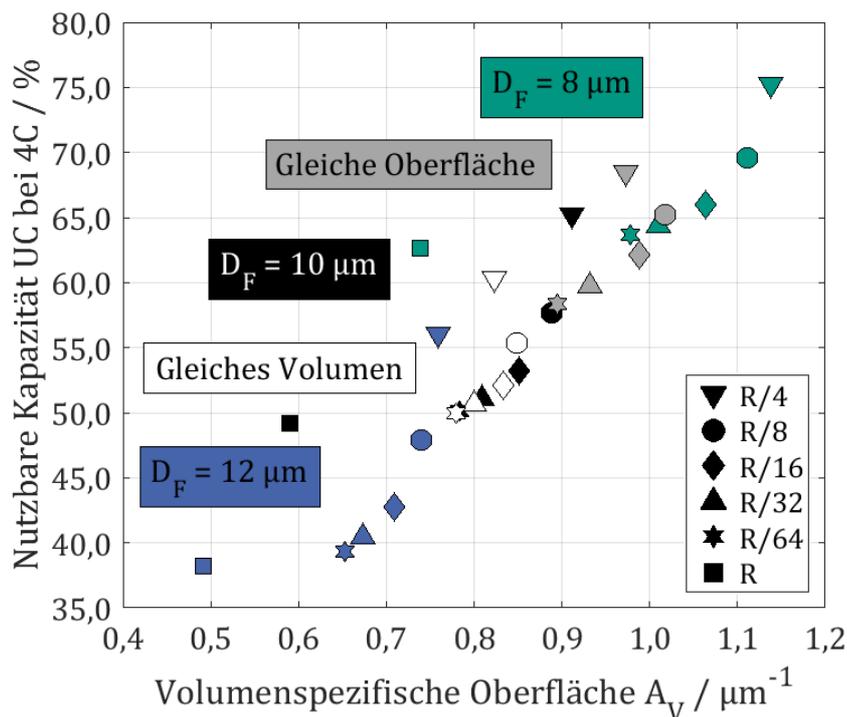


Abbildung 6.7: Nutzbare Kapazität über der volumenspezifischen Oberfläche  $A_V$  der betrachteten Aktivmaterialpartikel bei einer galvanostatischen Entladerate von 4C. Die unterschiedlichen Farben kennzeichnen die jeweils konstant gehaltenen Referenzeigenschaften der Partikel.

In Abbildung 6.7 ist die nutzbare Kapazität über der jeweiligen volumenspezifischen Oberfläche der Partikel bei einer Entladerate von 4C aufgetragen. Hierbei zeigen die kleineren Partikel jeweils höhere erreichbare Werte der nutzbaren Kapazität, als die

größeren Aktivmaterialpartikel. Der Grund für dieses Verhalten ist, dass im Vergleich zu den großen Aktivmaterialpartikeln die absoluten Diffusionslängen zum Partikelzentrum hin kleiner ausfallen. Des Weiteren weisen die rauen Partikel bei gleichem Feret-Durchmesser eine höhere aktive Oberfläche auf, weswegen die Partikel mit selber aktiver Oberfläche wie das glatte Referenzpartikel (grau) im Vergleich zu den Ausgangspartikeln zu verkleinern sind. Deswegen liegen höhere Werte der nutzbaren Kapazität vor als bei jenen mit gleichem Feret-Durchmesser von  $10\ \mu\text{m}$  (schwarz). Bei den Werten für die volumengleichen Partikel wie das Referenzpartikel (weiß) ist der Sachverhalt invers dazu. Das Partikelvolumen der rauen Ausgangspartikel sind kleiner als jenes des Referenzpartikels, weswegen eine Vergrößerung dieser für das Erreichen eines identischen Partikelvolumens notwendig ist. Die Werte ihrer nutzbaren Kapazität liegen somit niedriger als jene der Ausgangspartikel.

Des Weiteren ist in Abbildung 6.7 zu erkennen, dass die nutzbare Kapazität von Partikeln mit gleichem morphologischem Aufbau, jedoch unterschiedlicher Partikelgröße (z. B. Sternsymbole) mit steigender volumenspezifischer Oberfläche zunimmt. Ein Grund hierfür ist die lineare Skalierung der Partikel zwischen unterschiedlichen Referenzeigenschaften. Darüber hinaus ist Abbildung 6.7 zu entnehmen, dass sich innerhalb einer Klasse von Partikeln mit einer bestimmten Referenzeigenschaft ein nicht-linearer positiver Zusammenhang zwischen der volumenspezifischen Oberfläche und der nutzbaren Kapazität ergibt. Dabei zeigt sich, dass die nutzbare Kapazität der Partikel innerhalb dieser Klasse mit steigender Rauigkeit zunimmt.

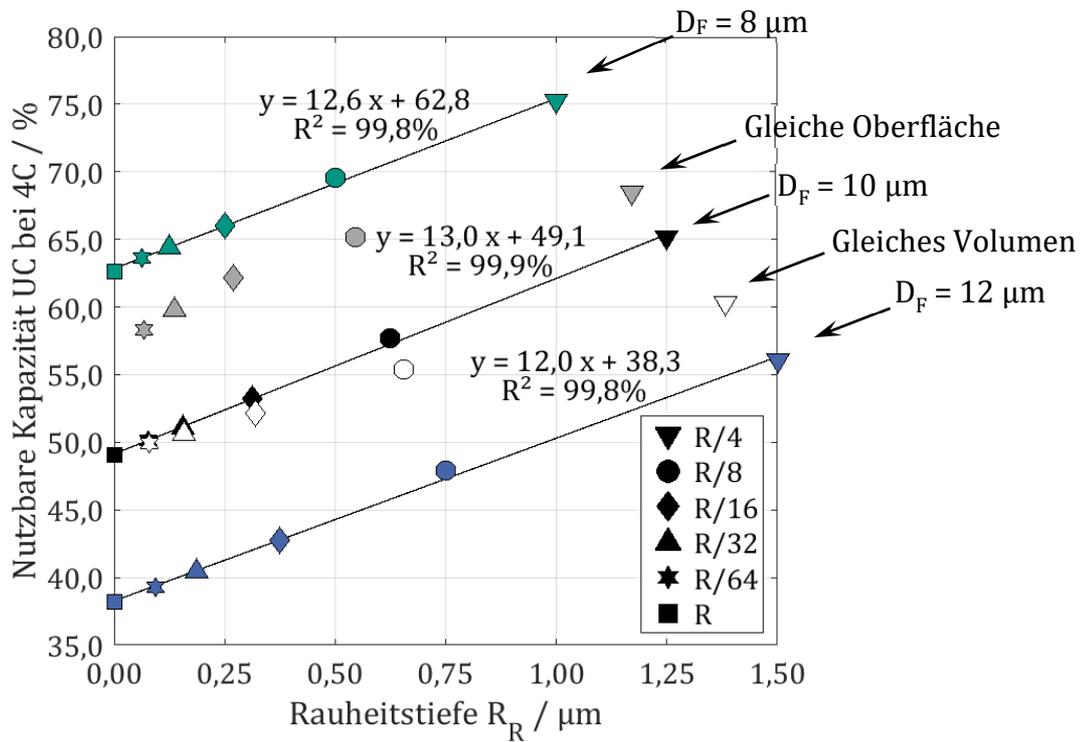


Abbildung 6.8: Nutzbare Kapazität über den Rauigkeitsradius  $R_R$  der untersuchten Aktivmaterialpartikel bei einer galvanostatischen Entladerate von 4C. Die unterschiedlichen Farben kennzeichnen die jeweils konstant gehaltenen Referenzeigenschaften der Partikel, nach [110].

In Abbildung 6.8 ist die nutzbare Kapazität über den Rauigkeitsradius  $R_R$  der untersuchten Aktivmaterialpartikel abgebildet. Hierbei ist zu erkennen, dass unter Berücksichtigung aller Ergebnisse der nutzbaren Kapazitäten als Einzelwerte, keine direkte lineare Abhängigkeit der nutzbaren Kapazität von der Rauigkeitstiefe  $R_R$  gegeben ist.

Bei Betrachtung der Fälle mit jeweils konstantem Feret-Durchmesser kann jedoch jeweils ein linearer Zusammenhang festgestellt werden, welcher mit zunehmender Partikelgröße geringere nutzbare Kapazitäten aufweist. Ein Grund dafür ist, dass sich durch eine lineare Skalierung der Partikel mit gleicher Struktur die Rauigkeit um den Faktor  $x$  ändert. Das Volumen und damit auch die gesamte Interkalationsstromstärke skaliert proportional  $x^3$  (vgl. Gleichung (3.29)) und die Oberfläche, welche mit der Interkalationsstromdichte korreliert, variiert proportional  $x^2$  (vgl. Gleichung (3.27)). Somit wächst bei Vergrößerung der Partikel die absolute Diffusionslänge an und die mittlere Interkalationsstromdichte an der Partikeloberfläche steigt. Folglich nimmt die nutzbare Kapazität mit steigender Partikelgröße bei hohen Entladeraten ab.

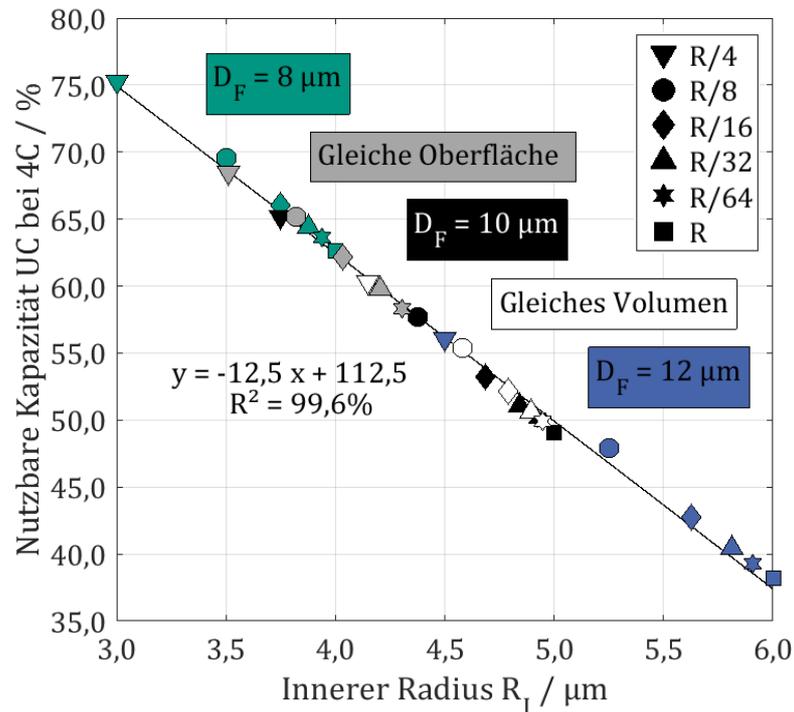


Abbildung 6.9: Nutzbare Kapazität über den Innenradius  $R_i$  der Partikel bei einer galvanostatischen Entladerate von 4C. Die Farben kennzeichnen die jeweils konstant gehaltenen Referenzeigenschaften der Partikel, nach [110].

Abbildung 6.9 zeigt die nutzbare Kapazität der Gesamtheit der simulierten Partikelgeometrien bei einer galvanostatischen Entladerate von 4C in Abhängigkeit des Radius der inneren Kugel  $R_i$ . Letzterer stellt ein Maß für die kleinste absolute Diffusionslänge zum Partikelzentrum dar. Aufgrund der sich unterscheidenden Rauigkeiten der Partikel bzw. deren Skalierung kommt es zu Überschneidungen der inneren Radien zwischen den verschiedenen konstanten Referenzeigenschaften der Partikel.

Du et al. [114] zeigten mithilfe einer globalen Sensitivitätsanalyse, dass die Kathodenperformance von dem feststoffseitigen Diffusionskoeffizienten  $D_s$  abhängt und sich in drei Bereiche einteilen lässt. Bei  $D_s > 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  ist demnach die Batterieperformance unabhängig vom diffusiven Transport und wird ausschließlich durch den Entladestrom und die Partikelgröße bestimmt. Ferner definierten sie eine dimensionslose Zeit  $\tau$  gemäß Gleichung (6.2), wobei  $r$  den Partikelradius darstellt. Bei  $D_s < 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  und  $\tau > 0,2$  hängt gemäß [114] die Leistungsfähigkeit des Aktivmaterials wiederum von dem Entladestrom und der Partikelgröße, jedoch zusätzlich vom Diffusionskoeffizienten ab. Ist im Feststoff  $D_s < 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  und  $\tau < 0,2$ , so liegt ein rein diffusionslimitierter Betrieb vor. [114]

$$\tau = \frac{\text{Entladezeit}}{\text{Diffusionszeit}} = \frac{3600 \frac{\text{S}}{\text{h}} \cdot D_s}{C\text{-Rate} \cdot r^2} \quad (6.2)$$

In den dargestellten Simulationsergebnissen der rauen NMC-Partikel beträgt der feststoffseitige Diffusionskoeffizient  $D_s = 3,5 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  und liegt damit unterhalb des Wertes von  $10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . Ferner ergeben sich für die betrachteten Partikelgrößen zwischen  $8 \text{ }\mu\text{m}$  und  $12 \text{ }\mu\text{m}$  dimensionslose Zeiten von jeweils  $\tau < 0,2$ . Folglich ist für die hier durchgeführten Untersuchungen bei einer Entladerate von  $4C$  von einem diffusionslimitierten Zustand auszugehen.

Dies ist auch der Grund dafür, dass sich ein linearer Zusammenhang zwischen der nutzbaren Kapazität und dem inneren Radius der Partikel ergibt. Somit stellt die minimale absolute Diffusionslänge zum Partikelzentrum den relevanten morphologischen Parameter für die Volumenzugänglichkeit des Lithiums dar.

Die minimale Diffusionslänge lässt sich bei kugelförmigen Sekundärpartikeln einerseits durch die äußeren Abmessungen des Partikels beeinflussen. Andererseits zeigen die Simulationen, dass zunehmende Rauheitstiefen die minimale Diffusionslänge innerhalb der Partikel verringert und sich somit günstig auf die nutzbare Kapazität der Partikel auswirkt. Damit erweist sich bei den betrachteten NMC-Einzelpartikeln die kleinste absolute Diffusionslänge als Stellgröße für die Leistungsfähigkeit in Hochleistungsanwendungen. Inwiefern dies für nicht-sphärische Aktivmaterialpartikel und für einen größeren Partikelverbund zutrifft, ist in weiterführenden Untersuchungen zu klären.

## 7 Einfluss der Partikelporosität

Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt-Oxid (NMC) ist derzeit ein auf dem Batteriemarkt weit verbreitetes Kathodenaktivmaterial [5]. Insbesondere seine hohe spezifische Kapazität, seine hohe Betriebsspannung und geringere Materialkosten durch den reduzierten Einsatz von Kobalt, machen NMC zu einem äußerst interessanten Aktivmaterial [5]. Dennoch besteht für NMC Optimierungspotential, beispielsweise in Bezug auf die feststoffseitigen Transporteigenschaften und die thermische Stabilität [115]. Hierbei bestehen mehrere Möglichkeiten, um Kathodenmaterialien im Hinblick auf die thermische, mechanische und chemische Stabilität zu modifizieren. Einerseits gelingt dies durch eine Variation der chemischen Zusammensetzung [116], andererseits durch die Optimierung der Aktivmaterialpartikelmorphologie [62].

Uddin et al. [62] proklamierten, dass die Nanotechnologie neue Möglichkeiten aufzeigt, um transportbedingte Kapazitätslimitierungen im Kathodenmaterial zu überwinden und dadurch die Leistungsfähigkeit von Batterien zu erhöhen. Dies lässt sich durch eine geeignete Partikelmorphologie oder 3D Nanostrukturen realisieren, welche reduzierte Diffusionslängen in dem Aktivmaterial gewährleisten [62,117–122]. Damit kommt es einerseits zu einer Reduktion der Transportwiderstände. Andererseits steigert dies die effektive Kinetik der Interkalations- und Deinterkalationsreaktion, da eine größere volumenspezifische Oberfläche vorliegt.

Dem Ansatz, durch eine Modifikation der Partikelmorphologie die Leistungseigenschaften des Aktivmaterials zu optimieren, folgt die Entwicklung poröser Aktivmaterialpartikel. In diesem Zusammenhang synthetisierten Shaju und Bruce [123] makroporöses NMC und erhielten ein sehr zyklenfestes Material, welches auch bei erhöhten Temperaturen um 50°C gute Leistungseigenschaften aufwies. Dreizler et al. [41] veredelten kommerziell erhältliches NMC-Material und erzeugten NMC-Partikel mit einer Porosität von über 40%. Im Vergleich zu kommerziell verfügbaren, nicht-porösen Aktivmaterialien mit einer inneren Porosität von <4%, wiesen die porösen Aktivmaterialpartikel eine bessere Schnellladefähigkeit, eine höhere nutzbare Kapazität und eine verbesserte mechanische Stabilität auf.

Auch die numerischen Untersuchungen von Lueth et al. [124], welche auf einem erweiterten homogenisierten Newman-Modell basieren, sagen geringere Transportwiderstände und höhere Entladekapazitäten von porösen NMC-Aktivmaterialpartikeln voraus.

Wie in Kapitel 6 anhand der NMC-Partikelrauigkeit gezeigt, ermöglichen orts aufgelöste elektrochemische Simulation die Untersuchung des Einflusses der Partikelmorphologie auf die Leistungsfähigkeit von Lithium-Ionen Batteriehalbzellen. Das nachfolgende Kapitel setzt diese Untersuchungen fort und legt den Fokus auf den Einfluss der Partikelporosität auf die Leistungsfähigkeit des Aktivmaterials.

Da nachfolgend die reine Aktivmaterialantwort auf die Lastzustände von Interesse ist, kommen Halbzellsimulationen mit nur einem Aktivmaterialpartikel als positive Elektrode zum Einsatz. Dieser Ansatz ermöglicht einen direkten Einblick in die limitierenden Transportprozesse innerhalb der Partikel und eröffnet so die Möglichkeit einer zielgerichteten Ursachenanalyse von Unterschieden in der nutzbaren Energie- und Leistungsdichte der untersuchten porösen Sekundärpartikel.

## 7.1 Generierung der Partikel

Für eine systematische Analyse des Einflusses der Porosität von Aktivmaterialpartikeln auf die elektrochemische Leistungsfähigkeit, kommen computergestützt erzeugte Sekundärpartikel mit identischer Primärpartikelanordnung zum Einsatz. Grundlage für die Anordnung der Primärpartikel innerhalb des Sekundärpartikels bildet die Fibonacci-Lattice-Methode (vgl. Kapitel 3.2.2).

Abbildung 7.1 zeigt den schematischen Aufbau eines porösen Partikels, welcher auf einer homogenen Positionierung von gleichgroßen Primärpartikeln mit Radius  $R_P$  und Mittelpunkten  $M_P$  auf Kugelschalen  $S_1$  bis  $S_N$  basiert. Die Porosität der Partikel lässt sich in einem virtuellen Sintervorgang mithilfe der Stärke der Sinterbrücken zwischen den Primärpartikeln einstellen, wobei der Sekundärpartikelradius  $R_S$  konstant bleibt.  $M_S$  kennzeichnet den Mittelpunkt des Sekundärpartikels. Die Gesamtzahl der Primärpartikel der im Folgenden untersuchten porösen Sekundärpartikel beträgt  $n_P = 522$ , welche auf sechs Kugelschalen aufgeteilt sind. Im unteren Bereich der Darstellung ist eine zylinderförmige Verlängerung des Partikels ersichtlich, welche zur Vermeidung von Punktkontakten und zur einheitlichen Anbindung der Partikel an den Stromableiter dient. NMC-Partikel weisen typischerweise einen Primärpartikeldurchmesser im Bereich zwischen  $0,2 \mu\text{m}$  und  $3,6 \mu\text{m}$  und die daraus resultierenden Sekundärpartikel einen volumenbezogenen mittleren Durchmesser  $d_{50,3}$  zwischen  $8 \mu\text{m}$  und  $12 \mu\text{m}$  auf. [41,108,109] Grundlage für die Generierung der porösen Partikel bilden daher ein

konstanter Primärpartikeldurchmesser von  $1\ \mu\text{m}$  und ein Sekundärpartikeldurchmesser von  $10\ \mu\text{m}$ .

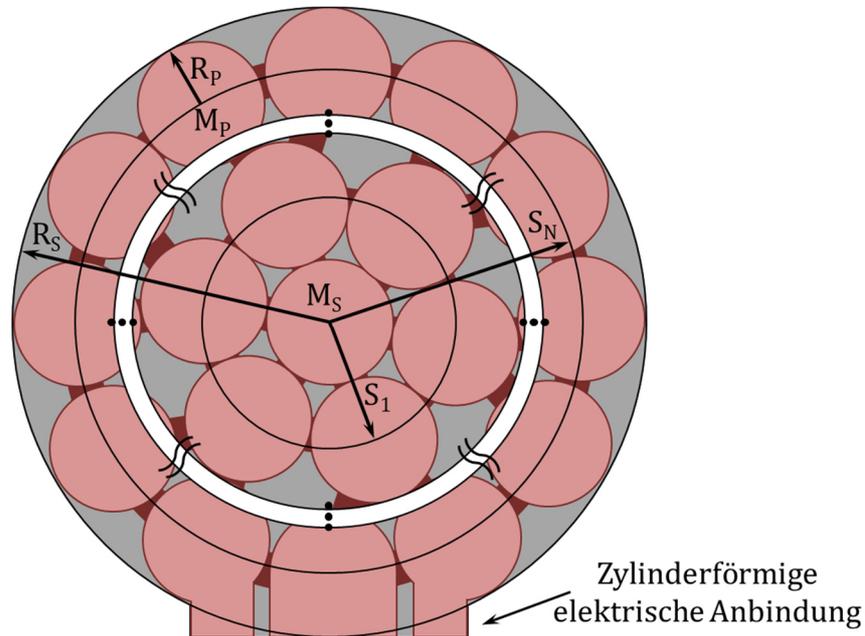


Abbildung 7.1: Schematische Darstellung eines mit Hilfe der Fibonacci-Lattice-Methode generierten Partikels mit innerer Porosität. Die dunkelroten Bereiche stellen die Sinterbrücken dar, mithilfe derer eine unterschiedliche Porosität einstellbar ist, nach [125].

Zur Berechnung der inneren Porosität der computergenerierten Partikel bildet das Aktivmaterialpartikel mit rauher Oberfläche, jedoch vollständig gefülltem Porenraum ( $\varepsilon = 0,0\%$ ) die Referenz. Die strukturellen Eigenschaften der generierten porösen Partikel sind in Tabelle 7.1 zusammengefasst.

Tabelle 7.1: Eigenschaften der verschiedenen porösen NMC-Partikel.

Innere Porosität $\varepsilon / \%$	Feststoffvolumen $V_{AM} / \mu\text{m}^3$	Aktive Oberfläche $A_{AM} / \mu\text{m}^2$	Volumenspezifische Oberfläche $A_V / \mu\text{m}^{-1}$	Massenspezifische Oberfläche $A_M / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$
40,4	278,7	1420,0	5,09	1,08
30,3	326,0	1266,4	3,88	0,87
20,0	374,0	1036,5	2,77	0,59
11,6	413,5	747,3	1,81	0,38
5,5	442,0	541,2	1,22	0,26
0,0	467,7	337,6	0,72	0,15

Die Benennung der Partikel erfolgt nachfolgend anhand ihrer inneren Porosität. Erwartungsgemäß hat das Partikel mit der höchsten Porosität die größte aktive Oberfläche  $A_{AM}$  (vgl. Tabelle 7.1). Das Feststoffvolumen  $V_{AM}$  nimmt linear mit zunehmender Porosität ab. Abbildung 7.2 zeigt die Frontansicht und mittige Schnittbilder von vier der für diese Studie generierten und eingesetzten porösen Aktivmaterialpartikel.

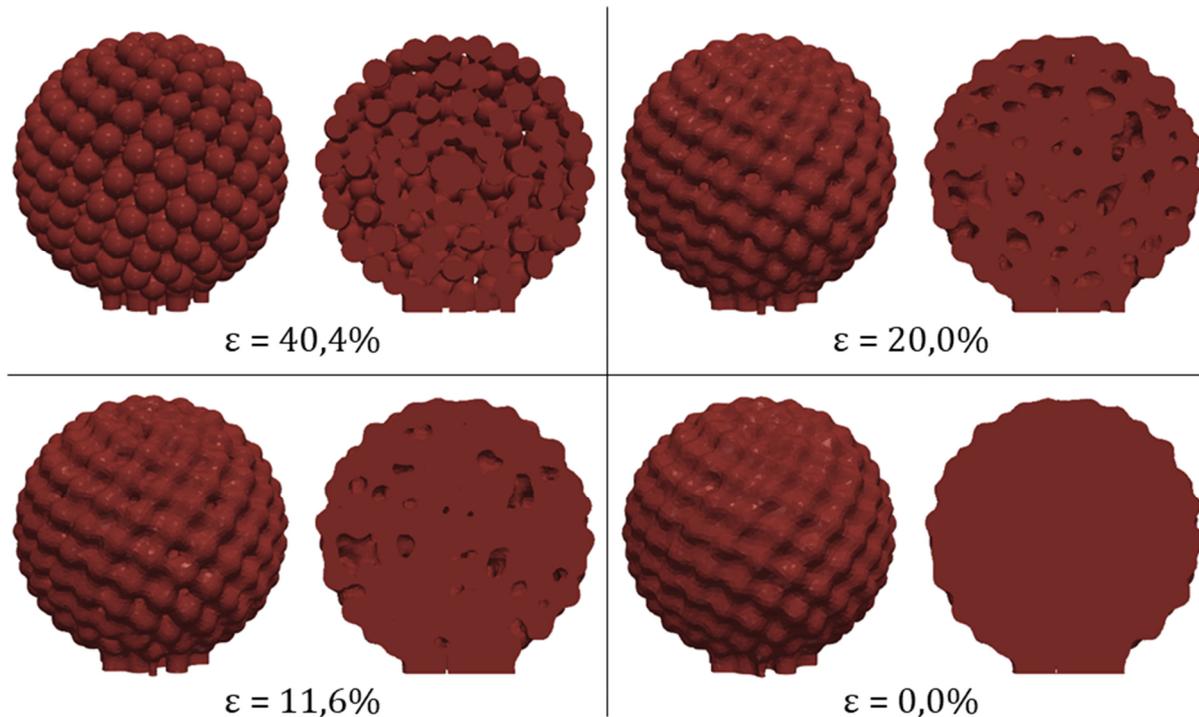


Abbildung 7.2: Frontansicht und mittig geschnittene Darstellung von vier der in dieser Porositätsstudie eingesetzten Aktivmaterialpartikel mit unterschiedlicher Porosität.

## 7.2 Parametrierung des Modells

Grundlage der orts aufgelösten Simulationen zur Untersuchung des Einflusses der Partikelporosität auf die elektrochemische Leistungsfähigkeit bildet das Modell aus Kapitel 2.4. In Tabelle 7.2 sind die dabei verwendeten Eigenschaften der Kathodenbestandteile, sowie die materialspezifischen Modellparameter von NMC, dem Elektrolyten und der Butler-Volmer-Kinetik zusammengefasst.

Die durchgeführten Simulationen basieren auf Halbzellen, wobei jeweils ein Aktivmaterial-Einzelpartikel die positive Elektrode bildet. Die Elektrolyt domäne ist über periodische Randbedingungen in der Elektroden ebene gekoppelt. Es gilt die Annahme eines isothermen Betriebs bei  $T = 298 \text{ K}$ . Die Simulationen starten mit homogenen Lithiumkonzentrationen innerhalb der positiven Elektrode  $c_{S,ref}$  und im Elektrolyten  $c_{E,ref}$ . Das Halbzellpotential zu

Beginn der Simulationen liegt bei  $\phi_{S,ref} = 4,2 \text{ V}$ . Die Entladeschlussspannung beträgt  $COV = 3,25 \text{ V}$ .

Tabelle 7.2: Verwendete Modellparameter für die Untersuchungen zur Partikelporosität.

Parameter der Kathode	Wert	Einheit	Referenz
Feststoffdichte von NMC $\rho_{NMC}$	4700	$\text{kg m}^{-3}$	[109,126]
Feststoffdichte von Leitruß $\rho_{CB}$	2200	$\text{kg m}^{-3}$	[126]
Feststoffdichte von PVDF Binder $\rho_{PVDF}$	1800	$\text{kg m}^{-3}$	[127]
Massenanteil von NMC $w_{NMC}$	0,96	-	[126]
Massenanteil von Leitruß $w_{CB}$	0,02	-	[126]
Massenanteil von PVDF Binder $w_{PVDF}$	0,02	-	[126]
Porosität der Kathodenschicht $\epsilon_c$	0,35	-	[126,128]
Parameter von NMC	Wert	Einheit	Referenz
Elektrische Leitfähigkeit $\kappa_s$	10	$\text{S m}^{-1}$	[111]
Feststoffdiffusionskoeffizient $D_s$	$3,5 \cdot 10^{-15}$	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	[112]
Lithiumkonzentration bei Initialbedingungen von 4,2 V $c_{S,ref}$	21736	$\text{mol m}^{-3}$	[69]
Max. stöch. Lithiumkonzentration $c_{S,max}$	51385	$\text{mol m}^{-3}$	[113]
Gleichgewichtspotential $U_{eq,NMC}(c_S)$	$f(c_S)$	V	Gl. (A.6) [68,69]
Parameter des Elektrolyten	Wert	Einheit	Referenz
Ionische Leitfähigkeit $\kappa_E$	$f(c_E)$	$\text{S m}^{-1}$	Gl. (2.12) [13]
Hittorf'sche Überführungszahl $t_+^0$	0,4	-	[13]
Diffusionskoeffizient $D_E$	$f(c_E)$	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	Gl. (2.13) [13]
Initiale Lithiumkonzentration $c_{E,ref}$	1000	$\text{mol m}^{-3}$	[19]
Parameter der Butler-Volmer-Kinetik	Wert	Einheit	Referenz
Kathodischer Durchtrittsfaktor $\alpha_c$	0,5	-	[99]
Anodischer Durchtrittsfaktor $\alpha_a$	0,5	-	[99]
Geschwindigkeitskonstante der Interkalationsreaktion $k_{BV}$	$2,895 \cdot 10^{-7}$	$\text{A m}^{2,5} \text{mol}^{-1,5}$	[69]

## 7.3 Kenngrößen zur Beurteilung der Leistungsfähigkeit

Zur Bewertung der Leistungsfähigkeit der porösen Aktivmaterialpartikel, kommen die Kenngrößen „nutzbare Energiedichte“ (UED) und „nutzbare Leistungsdichte“ (UPD) zum Einsatz. Hierbei werden die Ergebnisse der Halbzellsimulationen anhand von zwei unterschiedlichen Ansätzen auf die makroskopische Ebene übertragen. Im Falle des gravimetrischen Ansatzes, erfolgt die Übertragung der Ergebnisse und Kenngrößen auf die gleiche Aktivmaterialmasse. Bei dem volumetrischen Ansatz hingegen werden diese auf eine konstante Anzahl von Aktivmaterialpartikeln pro Volumeneinheit einer heterogenen partikulären Kathodenschicht übertragen.

### 7.3.1 Gravimetrischer Ansatz

Bei dem gravimetrischen Ansatz erfolgt die Umrechnung der Simulationsergebnisse der porösen Einzelpartikel auf die gleiche Aktivmaterialmasse. Dies impliziert die Annahme, dass das Einzelpartikelverhalten dominiert und sich das jeweilige Aktivmaterialpulver ausschließlich aus identischen Partikeln hinsichtlich Größe und morphologischen Eigenschaften zusammensetzt. Zudem gilt die Annahme einer idealen und gleichmäßigen elektronischen und ionischen Anbindung der Partikel. Darüber hinaus werden weitere Effekte, wie etwa Lithium verbrauchende Nebenreaktionen und Elektrolytzersetzung, etc. vernachlässigt.

Dieser Ansatz führt dazu, dass bei Betrachtung der gleichen Aktivmaterialmasse, die poröseren Partikel ein größeres Gesamtvolumen einnehmen als jene Partikel mit geringerer Porosität. Die mit diesem Ansatz verbundenen Werte sind mit dem Index MB für "massenbasiert" gekennzeichnet.

Die Berechnung der nutzbaren Energie der jeweiligen Partikel erfolgt mit Gleichung (7.1), wobei die partikelbezogene nutzbare Energie als  $UE_P$ , die Entladestartzeit mit  $t(0)$  und die Zeit bei Erreichen der Entladeschlussspannung mit  $t(COV)$  bezeichnet ist.  $\phi_{s,cc}(t)$  stellt die zeitabhängige elektrische Spannung und  $I_{s,cc}(t)$  den zeitabhängigen elektrischen Strom im Verlauf des simulierten Entladezyklus dar, welche beide am Stromableiter  $\Gamma_{s,cc}$  vorliegen.

$$UE_P = \int_{t(0)}^{t(COV)} \phi_{s,cc}(t) \cdot I_{s,cc}(t) dt \quad (7.1)$$

Die gravimetrische nutzbare Energiedichte  $UED_{MB}$  (vgl. Gleichung (7.2)) ist der Quotient aus der partikelbezogenen nutzbaren Energie  $UE_P$  und der Masse der porösen Einzelpartikel,

welche sich aus der Feststoffdichte  $\rho_{NMC}$  und dem Feststoffvolumen  $V_{AM}$  ergibt. Ferner ergibt sich die gravimetrische nutzbare Leistungsdichte  $UPD_{MB}$  aus dem Quotienten der nutzbaren Energiedichte und der Gesamtsimulationszeit, siehe Gleichung (7.3).

$$UED_{MB} = \frac{UE_P}{\rho_{NMC} \cdot V_{AM}} \quad (7.2)$$

$$UPD_{MB} = \frac{UED_{MB}}{(t(COV) - t(0))} \quad (7.3)$$

### 7.3.2 Volumetrischer Ansatz

Für die Anwendung des volumetrischen Ansatzes bedarf es zusätzlich zu den in Kapitel 7.3.1 genannten Annahmen, weitere Voraussetzungen zur Zusammensetzung der Kathode. Grundlage für die Berechnung der Anzahl der NMC-Partikel  $N_{VB}$  in einem Kubikmeter Kathodenschicht bildet die von Landesfeind et al. [126] veröffentlichte Zusammensetzung einer Kathode einer Lithium-Ionen Batterie. Die sich auf den volumetrischen Ansatz beziehenden Ergebnisse erhalten im Folgenden den Index VB für "volumenbasiert".

In Gleichung (7.4) ist die Berechnung des Volumenanteils von NMC  $\varphi_{NMC}$  in der festen Phase unter Verwendung der jeweiligen Feststoffdichten  $\rho$  und Massenanteilen  $w$  der Kathodenzusammensetzung dargestellt. Die hierfür angenommenen Werte basieren auf [126] und sind in Tabelle 7.2 zusammengefasst.

$$\varphi_{NMC} = \frac{\frac{w_{NMC}}{\rho_{NMC}}}{\frac{w_{NMC}}{\rho_{NMC}} + \frac{w_{CB}}{\rho_{CB}} + \frac{w_{PVDF}}{\rho_{PVDF}}} = 0,91 \quad (7.4)$$

Die Anzahl der Sekundärpartikel  $N_{VB}$  ist durch Gleichung (7.5) unter Verwendung der Kathodenporosität  $\varepsilon_C$  bestimmbar. Da die äußere Form der Aktivmaterialpartikel identisch ist, dient das dichte Partikel mit  $V_{0\%}$  zur Berechnung des Referenzvolumens eines Sekundärpartikels.

$$N_{VB} = \frac{(1 - \varepsilon_C) \cdot \varphi_{NMC}}{V_{0\%}} = 1,27 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-3} \quad (7.5)$$

Die volumetrische nutzbare Energiedichte  $UED_{VB}$  ergibt sich aus dem Produkt des partikelbezogenen Wertes der nutzbaren Energie  $UE_P$  und der volumenspezifischen Partikelzahl  $N_{VB}$ , siehe Gleichung (7.6).

$$UED_{VB} = UE_P \cdot N_{VB} \quad (7.6)$$

Darüber hinaus ergibt sich die volumetrische nutzbare Leistungsdichte  $UPD_{VB}$  aus dem Quotienten der volumetrischen nutzbaren Energiedichte und der Entladezeit bis zum Erreichen der Entladeschlussspannung, siehe Gleichung (7.7).

$$UPD_{VB} = \frac{UED_{VB}}{(t(COV) - t(0))} \quad (7.7)$$

## 7.4 Ergebnisse und Diskussion

Für die Untersuchung des Einflusses der Porosität auf die elektrochemische Leistungsfähigkeit der NMC-Partikel, kommen einerseits eine numerische C-Raten-Studie im Bereich von 0,1C bis 10C und andererseits Simulationen mit identischer absoluter Interkalationsstromstärke zum Einsatz.

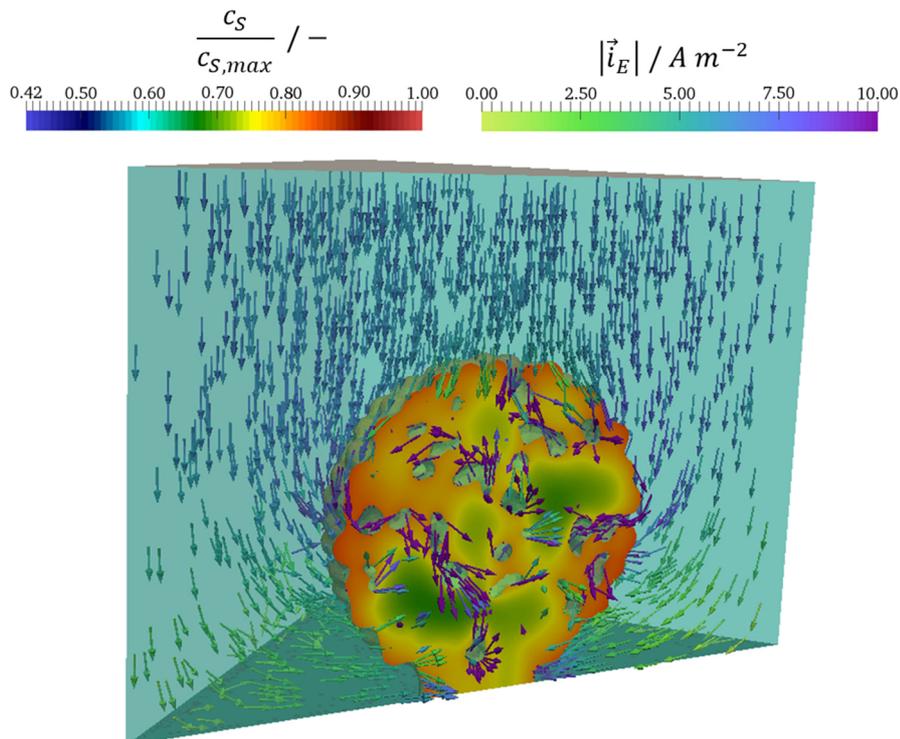


Abbildung 7.3: Relative Lithiumkonzentrationsverteilung innerhalb eines NMC-Partikels mit einer Porosität von  $\epsilon = 11,6\%$  bei einer C-Rate von 4,52C und einem DOD von 0,60. Die Pfeile innerhalb des Elektrolyten stellen die lokale Ionenstromdichte dar, nach [125].

Abbildung 7.3 zeigt exemplarisch den Aufbau einer aus einem porösen Einzelpartikel bestehenden, elektrochemischen Halbzelle, welche in ihrer Diagonale geschnittenen

dargestellt ist. Hierbei ist die relative Lithiumkonzentrationsverteilung in dem Partikel mit einer Porosität von  $\varepsilon = 11,6\%$  bei einer C-Rate von  $4,52C$  und einem Entladezustand von  $DOD = 0,60$  abgebildet.

Die räumlich inhomogene Verteilung der relativen Lithiumkonzentration im Aktivmaterial zeigt den Einfluss der Partikelmorphologie auf den Lithiumtransport innerhalb des Partikels. Bei einer Porosität unterhalb von  $20\%$  treten bereits geschlossene Poren und größere, zusammenhängende Feststoffbereiche in dem Partikel auf. Bei Letzteren findet der Lithiumtransport ausschließlich durch Feststoffdiffusion statt. Da jedoch der Feststoffdiffusionskoeffizient von Lithium in NMC um fünf Größenordnungen kleiner ist als der Diffusionskoeffizient im Elektrolyten, begünstigen diese Bereiche einen durch den feststoffseitigen diffusiven Lithium-Transport limitierten Betriebszustand.

Die Skalierung der ionischen Stromdichte in Abbildung 7.3 zeigt die Unterschiede der ionischen Stromdichte im freien Elektrolyten. Im Porenraum können jedoch lokal bis zu 100-fach höhere Stromdichten auftreten. Dieser Effekt ist insbesondere im Bereich von Poren zu beobachten, die einen geringen Porenquerschnitt aufweisen und gleichzeitig als elektrolytische Verbindung zu einer großen geschlossenen inneren Oberfläche fungieren.

#### 7.4.1 Identische partikelbezogene Entladerate

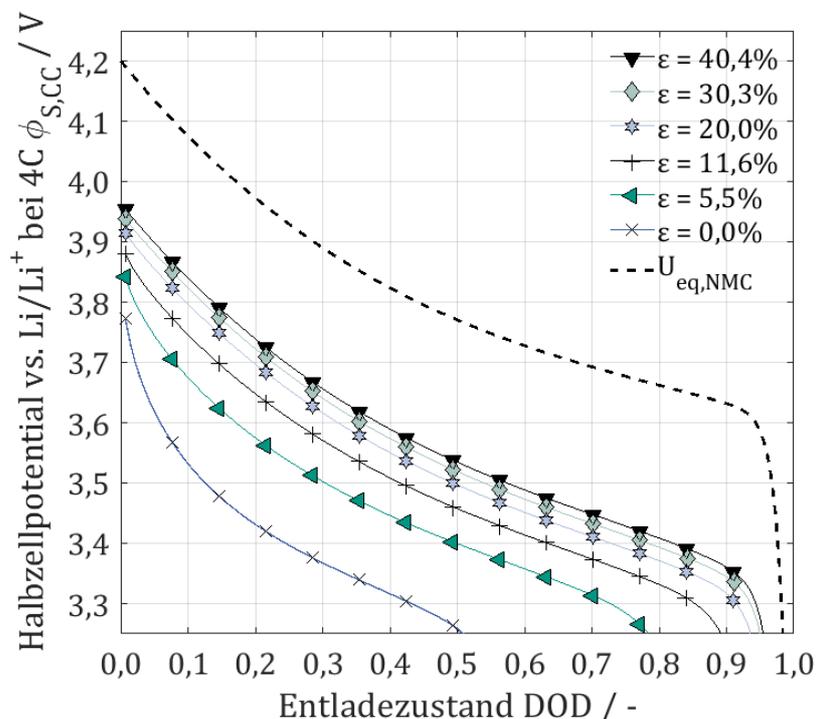


Abbildung 7.4: Halbzellpotentiale der betrachteten porösen Partikel für einen  $4C$  galvanostatischen Entladezyklus, nach [125].

Abbildung 7.4 zeigt die simulierten Halbzellpotentiale bei galvanostatischer Entladung mit einer Entladerate von 4C. Es ist zu erkennen, dass das Halbzellpotential bei identischem Entladezustand mit der Partikelporosität zunimmt. Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, dass eine Steigerung der Porosität mit einer Verringerung der theoretisch maximalen absoluten Kapazität des Aktivmaterialpartikels einhergeht. Folglich sinkt gemäß Gleichung (2.18) bei gleicher C-Rate die absolute Interkalationsstromstärke mit steigender Porosität. Darüber hinaus nimmt die aktive Oberfläche der Partikel mit steigender Porosität zu. Entsprechend sinkt die Interkalationsstromdichte an der Partikeloberfläche, was wiederum zu geringeren lokalen Überpotentialen und geringeren Konzentrationsgradienten führt. Somit ist zu erwarten, dass bei gleicher C-Rate die nutzbare Kapazität der Partikel mit deren innerer Porosität ansteigt.

Die Halbzellpotentiale stellen eine makroskopisch messbare Größe dar. Um jedoch die Ursache für das gezeigte Verhalten zu ermitteln, erfolgt die Auswertung der ortsaufgelösten Konzentrationsfelder im Elektrolyten und in den Aktivmaterialpartikeln.

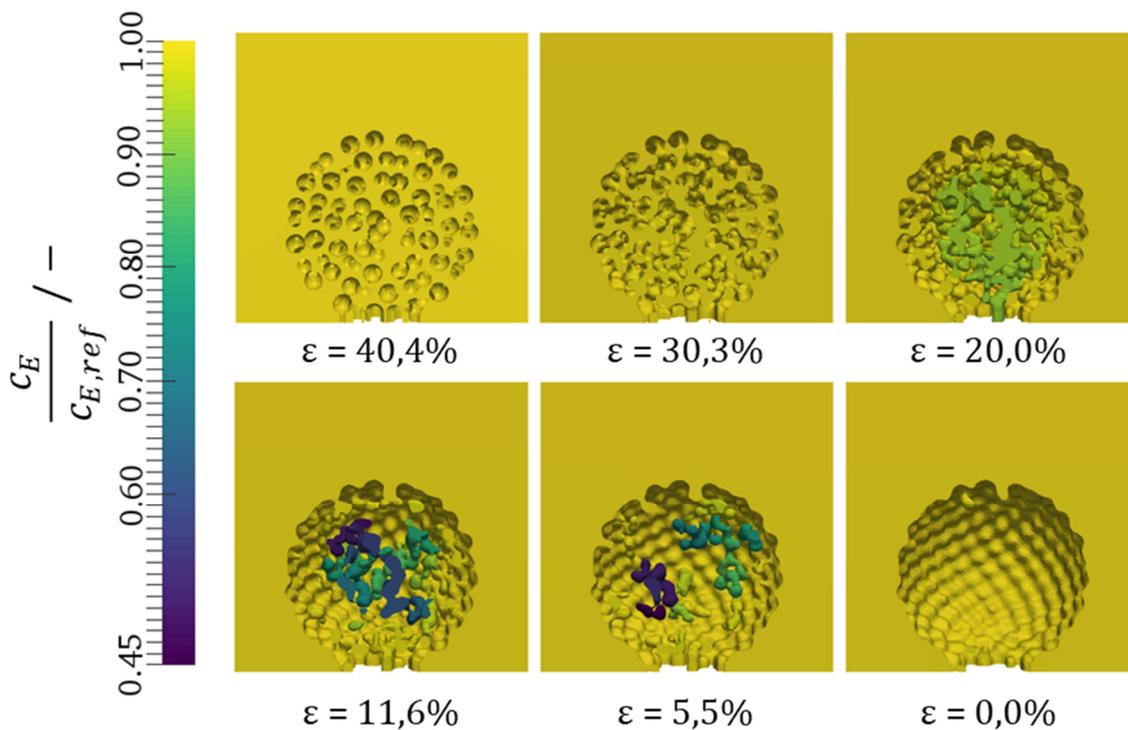


Abbildung 7.5: Relative Lithiumionenkonzentration innerhalb des Elektrolytgebiets, dargestellt jeweils am Ende des galvanostatischen Entladezyklus von 10C, nach [125].

Wie in Gleichung (2.13) dargestellt, ist die Konzentrationsabhängigkeit des elektrolytseitigen Lithium-Diffusionskoeffizienten  $D_E$  berücksichtigt und liegt in der Größenordnung von etwa  $10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . Damit ist dieser etwa fünf Größenordnungen größer als der Feststoffdiffusionskoeffizient von Lithium in NMC. Aus diesem Grund ist es für die

Reduktion effektiver Transportwiderstände günstig, die Lithiumionen über den Elektrolyten in das Innere des Aktivmaterials zu transportieren. Es kann jedoch insbesondere bei erhöhten C-Raten zu einer Verarmung an Lithiumionen im Elektrolyten im Inneren der porösen Partikel kommen. Aus diesem Grund werden im Folgenden die Simulationen mit einer Entladerate von 10C näher betrachtet (siehe Abbildung 7.5).

Abbildung 7.5 zeigt Schnittbilder der auf die Initialkonzentration von Lithium bezogenen relativen Lithiumkonzentrationsfelder des Elektrolytgebiets jeweils zum Ende des simulierten galvanostatischen Entladezyklus bei einer Entladerate von 10C. Hierbei ist zu erkennen, dass die elektrolytseitigen Konzentrationsunterschiede im Inneren der Partikel mit zunehmender Porosität abnehmen. Gleichzeitig ist zu beobachten, dass der die Partikel umgebende Elektrolyt keine erkennbare Lithium-Konzentrationsverarmung aufweist.

Dabei beträgt bei den Partikeln mit  $\varepsilon > 20\%$  die maximale Reduktion der Elektrolytkonzentration im Inneren der Partikel 1,8%, bezogen auf die Lithiumkonzentration in dem partikelumgebenden Elektrolyten. Bei einer Porosität von  $\varepsilon = 20\%$  beträgt die maximale Konzentrationsverarmung 8,4%. Der Maximalwert der Lithiumverarmung ergibt sich bei dem Partikel  $\varepsilon = 5,5\%$  und beträgt 55,1%. Aufgrund der geringen Porosität weist dieses Partikel die geringsten Porenquerschnitte bei gleichzeitig im Vergleich zu dem dichten Referenzpartikel um 60,3% erhöhten Oberfläche auf.

Folglich ist Elektrolytverarmung in Regionen ausgeprägt, in denen Lithiumionen durch enge Porenquerschnitte an eine große innere Oberfläche von ansonsten geschlossenen Poren zu transportieren sind. Die genannten Bereiche geringer Porendurchmesser weisen darüber hinaus häufig lokal hohe Ionenstromdichten auf, welche gemäß Latz und Zausch [14] eine starke Wärmeentwicklung bewirken können. Letzteres begünstigt, wie von Abraham et al. [129] und Botte et al. [130] experimentell untersucht, eine erhöhte Degradation des Aktivmaterials und des Elektrolyten.

Rein den Elektrolyten betrachtend zeigen die soeben diskutierten Ergebnisse, dass für hohe Entladeraten nicht-poröse Partikel oder aber eine offenporige Strukturierung der Aktivmaterialpartikel mit einer Porosität von  $\varepsilon > 20\%$  vorteilhaft sind.

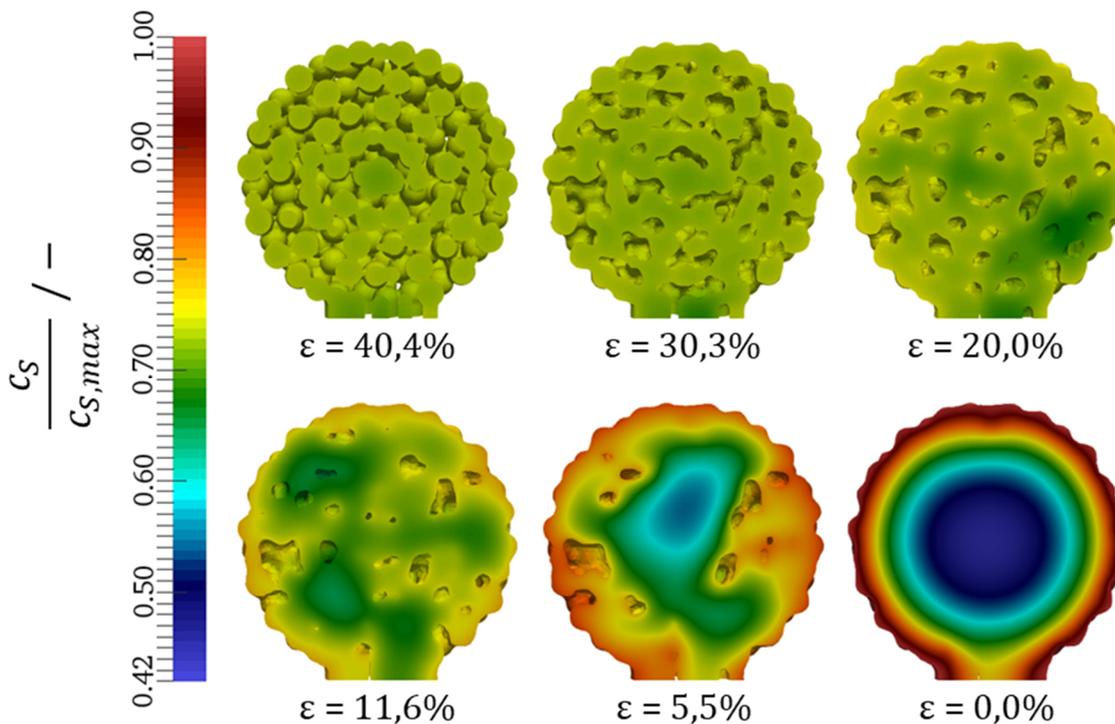


Abbildung 7.6: Relative Lithiumkonzentration innerhalb der simulierten Aktivmaterialpartikel bei einer galvanostatischen Entladerate von 4C und einem konstanten DOD = 0,53, nach [125].

Abbildung 7.6 zeigt die Simulationsergebnisse für die in dieser Studie untersuchten porösen Partikel bei einer galvanostatischen Entladerate von 4C und einem Entladezustand von DOD = 0,53. Das nicht-poröse Partikel mit  $\varepsilon = 0\%$  hat bei dem vorliegenden Entladezustand bereits sein Entladelimit erreicht. Die Bilder zeigen die auf die stöchiometrische Maximalkonzentration von Lithium in NMC bezogenen Konzentrationsfelder.

Bei dem Vergleich der Konzentrationsfelder in Abbildung 7.6 ist zu erkennen, dass die Lithiierung der Partikel mit  $\varepsilon > 20\%$  vergleichsweise gleichmäßig erfolgt. Die Inhomogenität der Lithium-Konzentrationsfelder innerhalb des Aktivmaterials nimmt mit abnehmender innerer Porosität der Partikel zu. Bei einer Porosität  $\varepsilon \leq 20\%$  treten bereits geschlossene Poren im Inneren der Partikel auf. Folglich entstehen zusammenhängende Feststoffbereiche, in denen der Lithiumtransport ausschließlich mittels Feststoffdiffusion erfolgt. Entsprechend kommt es in den genannten Bereichen zu größeren Konzentrationsunterschieden, welche an der lokal geringeren Lithiumkonzentration zu erkennen sind. Folglich setzt die Diffusionslimitierung in diesen Partikeln früher ein als bei Partikeln mit höherer Porosität.

Bei der hier betrachteten konstanten Entladerate steigt die Interkalationsstromstärke mit geringer werdender Porosität an. Da die aktive Oberfläche bei dem nicht-porösen Partikel im Vergleich zu den anderen untersuchten Partikeln am geringsten ist, sind dort hohe

Interkalationsstromdichten die Folge. Zusätzlich führt der Transport von Lithium durch Feststoffdiffusion zu einer erhöhten Lithiumkonzentration an der Partikeloberfläche. Dies lässt einerseits den Betrag des lokalen Überpotentials ansteigen. Andererseits fällt die konzentrationsabhängige lokale Gleichgewichtsspannung insbesondere bei hohen relativen Lithium-Konzentrationen  $>0,95$  stark ab. Beide Effekte überlagern sich und führen makroskopisch zu einem steilen Abfall des Halbzellpotentials und somit zum Ende des Entladevorgangs. Aus diesem Grund ist bei konstanter C-Rate ein Anstieg der nutzbaren Kapazität mit zunehmender Partikelporosität zu beobachten.

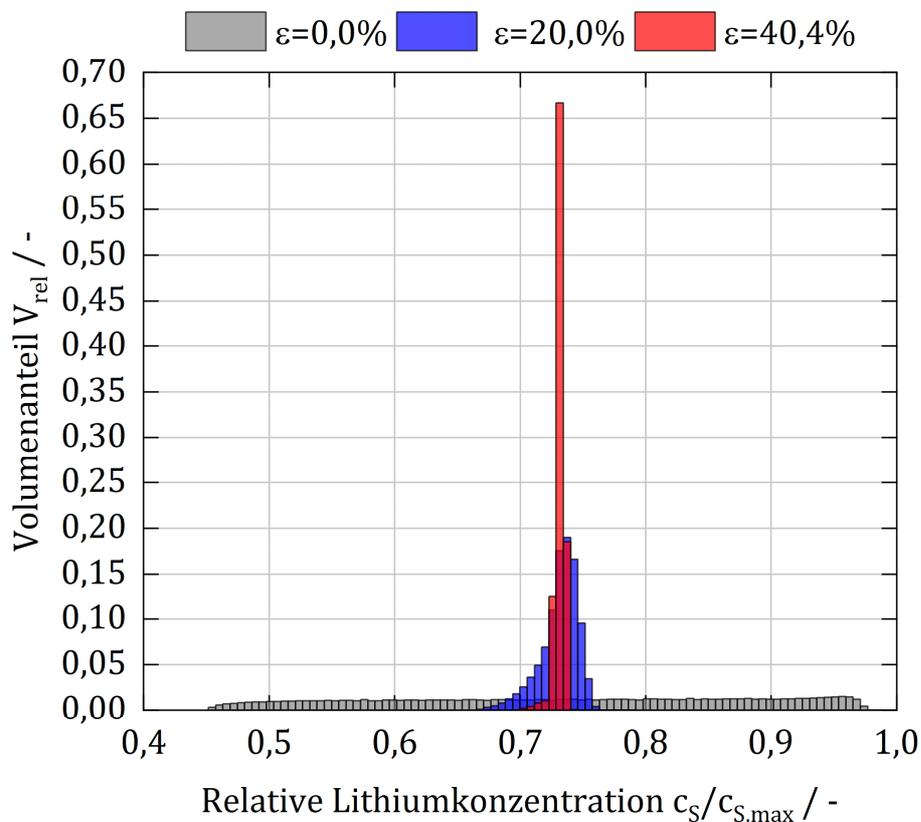


Abbildung 7.7: Volumetrische Verteilung der feststoffseitigen, relativen Lithiumkonzentration für drei unterschiedlich poröse Partikel, jeweils bei einer Entladerate von 4C und einem DOD = 0,53.

Abbildung 7.7 zeigt die volumetrische Verteilung der feststoffseitigen, relativen Lithiumkonzentration dreier ausgewählter Partikel bei einer Entladerate von 4C und einem DOD = 0,53 und dient der Quantifizierung der in Abbildung 7.6 qualitativ dargestellten Beobachtungen. Der volumengewichtete Mittelwert ist bei allen Partikeln gleich groß und liegt bei einer relativen Lithiumkonzentration von 0,732. In Abbildung 7.7 ist zu erkennen, dass das Partikel mit  $\varepsilon = 40,4\%$  die geringste Verteilungsbreite und somit auch die geringste

Standardabweichung von 0,004 aufweist. Mit abnehmender Porosität der Partikel nimmt die Breite der Verteilung zu, sodass die Standardabweichung für das Partikel mit  $\varepsilon = 20,0\%$  einen Wert von 0,014 und für das nicht-poröse Partikel 0,208 annimmt. Weiterhin ist Abbildung 7.7 zu entnehmen, dass aufgrund der Breite der Konzentrationsverteilung ein Teil des nicht-porösen Partikels bereits die für die angenommene Entladeschlussspannung maximale Lithiumkonzentration aufweist. Aus Abbildung 7.6 ist zu erkennen, dass dieser Teil mit der Oberfläche des nicht-porösen Partikels koinzidiert.

Demgegenüber lassen sich die in Abbildung 7.7 dargestellten porösen Partikel weiter entladen. Zum Ende des Entladevorgangs weist das Partikel mit  $\varepsilon = 40,4\%$  einen DOD = 0,96 und das Partikel mit  $\varepsilon = 20,0\%$  einen DOD = 0,94 auf. Eine Gegenüberstellung der volumetrischen Verteilung der relativen Lithiumkonzentration aller Partikel bei einer Entladerate von 4C und einem DOD = 0,53 ist dem Anhang in Abbildung A.8.9 zu entnehmen.

#### 7.4.2 Identische absolute Interkalationsstromstärke

Bei der Anwendung der jeweiligen partikelbezogenen identischen C-Raten zeigt sich, dass eine hohe Porosität vorteilhaft für das Erreichen hoher nutzbarer Kapazitäten des eingesetzten Aktivmaterials ist. Die an den Partikeln jeweils anliegende Interkalationsstromstärke verhält sich jedoch direkt proportional zum Feststoffvolumen und ist somit aufgrund der Partikelporosität nicht identisch. Aus diesem Grund erfolgt nachfolgend eine Gegenüberstellung des elektrochemischen Verhaltens der Halbzellen bei identischer absoluter Interkalationsstromstärke (IAI). Dadurch ergeben sich steigende Entladeraten für Partikel mit höherer Porosität. Die Interkalationsstromstärke des nicht-porösen Partikels bei einer Entladerate von 4C dient als Referenz. Dies führt beispielsweise für das Partikel mit  $\varepsilon = 40,4\%$  zu einer partikelbezogenen Entladerate von 6,71C.

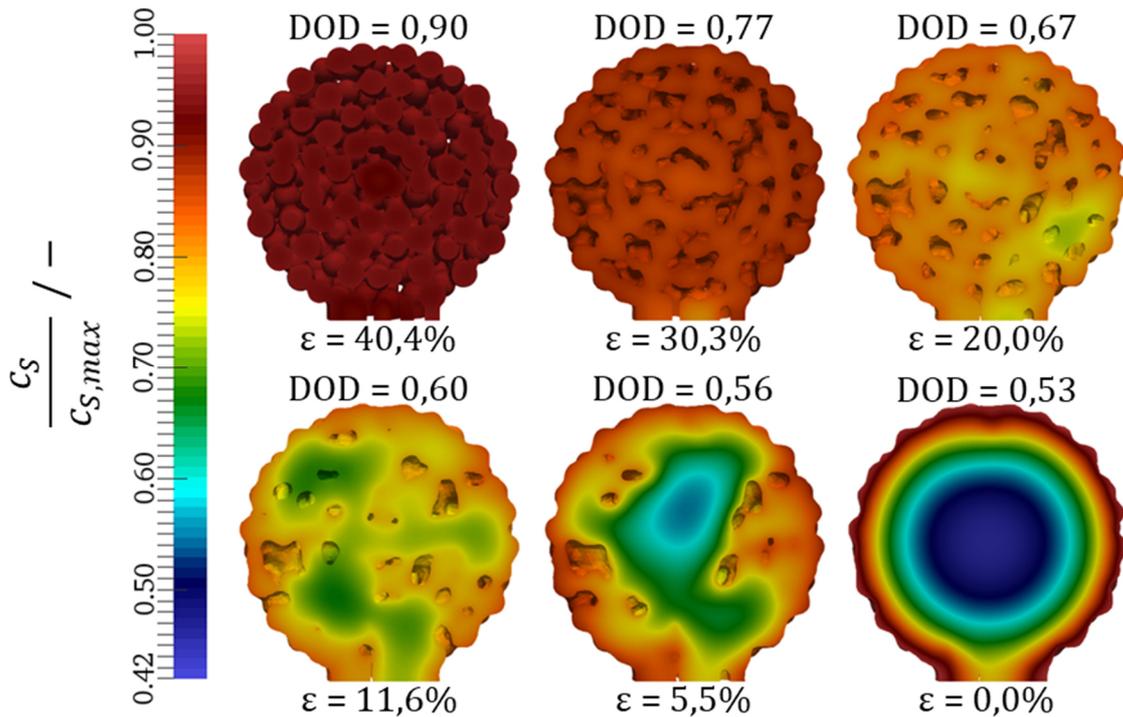


Abbildung 7.8: Relative Lithiumkonzentration für identische absolute Interkalationsstromstärken (IAI) und gleiche Entladezeiten von 480 s der Partikel mit unterschiedlicher Porosität. Als Referenz dient das nicht-poröse Partikel mit einer Entladerate von 4C, nach [125].

Abbildung 7.8 zeigt die relativen Lithium-Konzentrationsfelder der Partikel jeweils nach einer Entladezeit von 480 s. Konsistent mit den vorherigen Ergebnissen weisen auch in diesem Fall Partikel mit einer inneren Porosität von  $\epsilon \geq 20\%$  eine qualitativ homogenere Verteilung der Lithiumkonzentration auf, verglichen mit den weniger porösen Partikeln. Des Weiteren ist zu dem betrachteten Zeitpunkt der Gesamtentladezustand der Partikel mit  $\epsilon > 20\%$  weiter fortgeschritten als bei den Partikeln mit niedrigerer Porosität. Letzteres ist auf die mit steigender Porosität zunehmende Entladerate zurückzuführen. Darüber hinaus ist zu beobachten, dass es bei den Partikeln mit  $\epsilon < 20\%$  zu einer räumlich inhomogenen Verteilung der relativen Lithiumkonzentration kommt, was auf eine vermehrte Neigung zu Diffusionslimitierungen hindeutet. Folglich ist bei den betrachteten Betriebsbedingungen nicht die gesamte theoretische Kapazität der Partikel nutzbar.

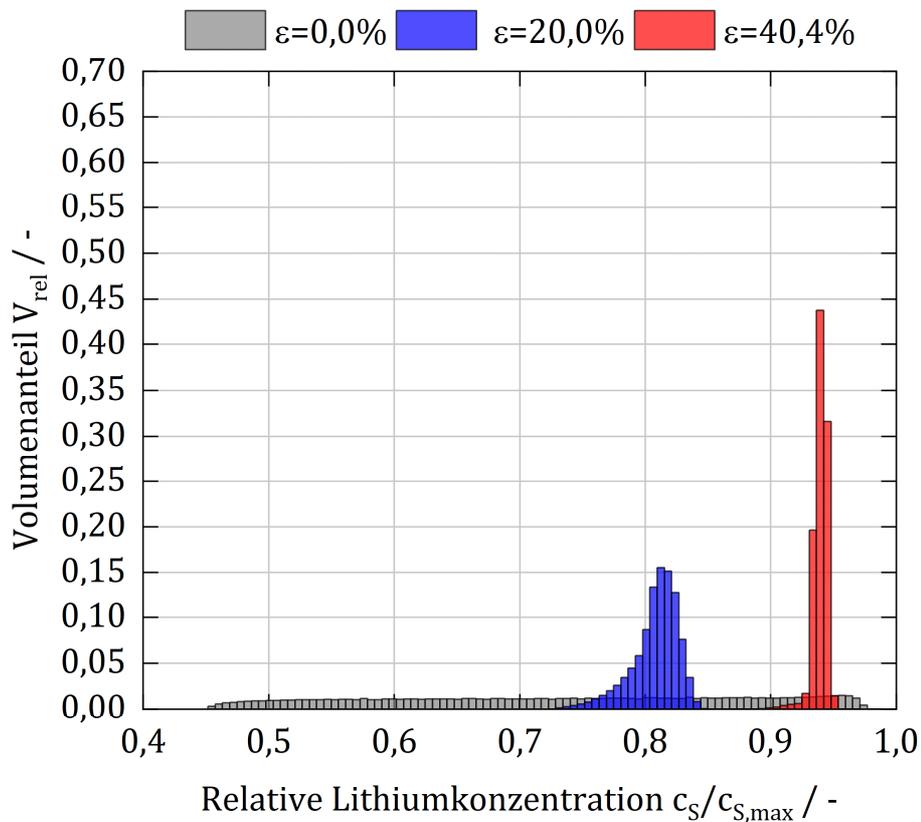


Abbildung 7.9: Volumetrische Verteilung der feststoffseitigen, relativen Lithiumkonzentration für drei unterschiedlich poröse Partikel, bei identischen absoluten Interkalationsstromstärken (IAI) und gleicher Entladezeit von 480 s.

Abbildung 7.9 zeigt die volumetrische Verteilung der feststoffseitigen relativen Lithiumkonzentration für drei ausgewählte Partikel bei identischer Entladestromstärke (IAI) und gleicher Entladezeit und dient der Quantifizierung der in Abbildung 7.8 qualitativ dargestellten Ergebnisse. Wie bei der Betrachtung einer identischen Entladerate (vgl. Abbildung 7.7) ist in Abbildung 7.9 zu erkennen, dass die Verteilungsbreite mit zunehmender Porosität abnimmt. Dabei weist die Konzentrationsverteilung des Partikels mit  $\varepsilon = 40,4\%$  einen volumengewichteten Mittelwert von 0,940 auf und eine Standardabweichung von 0,006 weiterhin die geringste Breite auf. Die Mittelwerte und Standardabweichungen der Konzentrationsverteilungen des Partikels mit  $\varepsilon = 20,0\%$  beträgt 0,808 und 0,018 bzw. des Partikels mit  $\varepsilon = 0,0\%$  beläuft sich auf 0,732 und 0,208. Folglich lässt sich konstatieren, dass eine Erhöhung der Entladerate bei Partikeln mit  $\varepsilon \geq 20\%$  lediglich einen geringen Einfluss auf die Verteilungsbreite der Lithiumkonzentration zeigt.

Demgegenüber ist Abbildung 7.9 zu entnehmen, dass bei gleicher Entladestromstärke und identischer Entladezeit der Entladezustand mit zunehmender Porosität ansteigt. Beispielsweise hat zu dem betrachteten Zeitpunkt das Partikel mit  $\varepsilon = 40,4\%$  beinahe sein Entladelimit erreicht. Das Partikel mit  $\varepsilon = 20,0\%$  hingegen zeigt mit einer maximalen relativen Lithiumkonzentration von 0,85 zu diesem Zeitpunkt noch eine zur Verfügung stehende Restkapazität.

Eine Gegenüberstellung der volumetrischen Verteilung der relativen Lithiumkonzentration aller Partikel bei identischer absoluter Interkalationsstromstärke (IAI) und gleicher Entladezeit ist im Anhang unter Abbildung A.8.8 zusammengestellt.

### 7.4.3 Gravimetrische und volumetrische Betrachtung

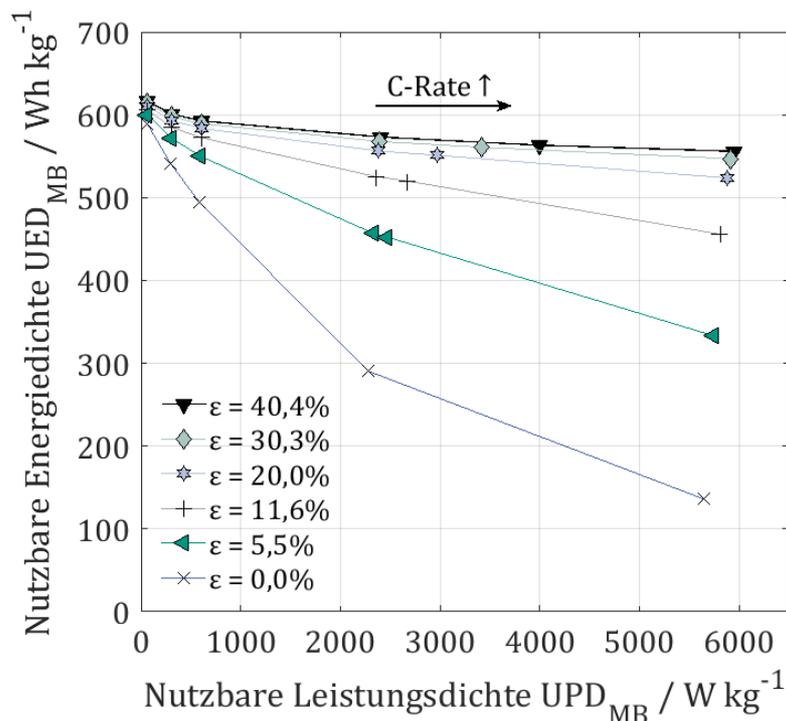


Abbildung 7.10: Gravimetrische nutzbare Energiedichte über der gravimetrischen nutzbaren Leistungsdichte. Die Verbindungslinien dienen der Orientierung entlang der Ergebnisse unterschiedlicher C-Raten für eine Partikelporosität, nach [125].

Die Diagramme in Abbildung 7.10 und in Abbildung 7.11 zeigen die mittels der gravimetrischen und volumetrischen Ansätze errechneten nutzbaren Energiedichten über den nutzbaren Leistungsdichten der untersuchten Einzelpartikel. Die Darstellung erfolgt in Anlehnung an die in der Energiespeicherbeurteilung üblichen Ragone-Diagramme [131]. Erstrebenswert sind hierbei möglichst hohe nutzbare Energiedichten bei hohen nutzbaren Leistungsdichten. Im Vergleich mit den von Winter und Brodd [26] publizierten Werten

stimmen die Ergebnisse gut mit den für Lithium-Ionen Batterien üblichen spezifischen Energie- und Leistungsdichtebereichen überein.

Die Diagramme zeigen die Ergebnisse, welche für jedes poröse Partikel bei der höchsten Energie- und geringsten Leistungsdichte bei 0,1C starten und entlang der Führungslinien über die galvanostatischen Entladeraten von 0,5C, 1C, 4C und IAI bis hin zur höchsten simulierten Entladerate von 10C reichen.

Bei der gravimetrischen Betrachtungsweise (Abbildung 7.10) steigen die Werte der nutzbaren Energie- und Leistungsdichte mit der Porosität an. Das Partikel mit maximaler Porosität weist im Vergleich zu den übrigen Partikeln jeweils höhere Leistungseigenschaften auf. Dies ist durch die hohe innere aktive Oberfläche in Kombination mit einem offenen Porensystem, welches die effektiven Transportwiderstände senkt, begründet. Außerdem zeigt das Partikel mit  $\varepsilon = 40,4\%$  die höchste nutzbare Kapazität. Da die Ergebnisse auf eine jeweils identische Aktivmaterialmasse bezogen sind, ist jedoch bei dieser Partikelmorphologie im Vergleich zu den Partikeln mit geringerer Porosität eine größere Partikelanzahl erforderlich.

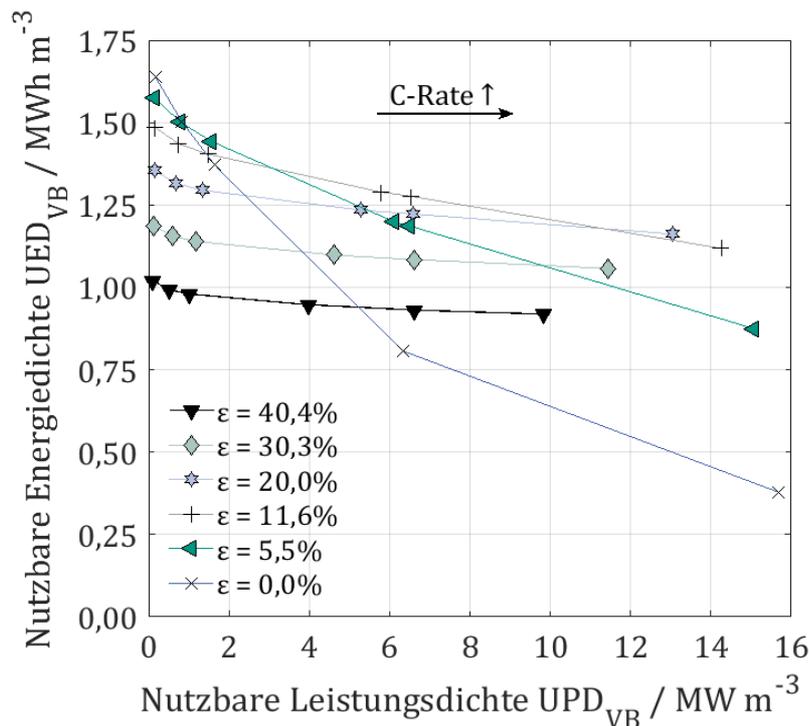


Abbildung 7.11: Volumetrische nutzbare Energiedichte über der volumetrischen nutzbaren Leistungsdichte. Die Verbindungslinien dienen der Orientierung entlang der Ergebnisse unterschiedlicher C-Raten für eine Partikelporosität, nach [125].

In Abbildung 7.11 ist die volumetrische Auswertung der nutzbaren Energie- und Leistungsdichten mit jeweils identischer Aktivmaterialpartikelanzahl pro Volumeneinheit einer Kathodenschicht dargestellt. Dem Diagramm ist zu entnehmen, dass für die Partikel

mit einer Porosität  $\varepsilon \geq 20\%$  bei C-Raten  $< 1C$  die nutzbare Energiedichte geringer ausfällt als bei den weniger porösen Partikeln  $\varepsilon < 20\%$ . Bei  $0,1C$  und dem Partikel mit  $\varepsilon = 40,4\%$  liegt diese um  $37,8\%$  niedriger als jene des nicht-porösen Referenzpartikels. Bei Erhöhung der C-Rate bleibt die nutzbare Energiedichte der Partikel mit  $\varepsilon \geq 20\%$  jedoch in etwa konstant. Bei den Partikeln mit  $\varepsilon < 20\%$  hingegen sinkt die nutzbare Energiedichte bei wachsender C-Rate, wobei der Betrag der Steigung mit abnehmender Porosität zunimmt.

Der in Abbildung 7.11 bei den Partikeln mit  $\varepsilon \geq 20\%$  zu beobachtende geringe Einfluss der C-Rate auf die nutzbare Kapazität lässt auf geringe Transportlimitierungen schließen. Die mit der Porosität sinkende nutzbare Energiedichte resultiert aus den entsprechend geringeren Feststoffvolumina der Partikel, welche eine geringe theoretische Maximalkapazität bedingen.

Zudem ist aus Abbildung 7.11 zu entnehmen, dass die Partikel mit einer Porosität  $11,6\% \leq \varepsilon \leq 20,0\%$  bei nutzbaren Leistungsdichten  $> 10 \text{ W m}^{-3}$  eine höhere nutzbare Energiedichte aufweisen, als die Partikel mit  $5,5\%$  und  $0\%$  Porosität. Dies ist der Fall, trotz der im Vergleich zu dem Partikel mit einer Porosität von  $\varepsilon = 20\%$  um  $18\%$  bzw.  $25\%$  größeren theoretischen Kapazität. Die Ursache hierfür ist, dass die Beeinträchtigung der Leistungsfähigkeit der Partikel mit abnehmender Porosität bei steigender C-Rate durch feststoffseitige Transportlimitierungen steigt, was sich makroskopisch in abnehmenden nutzbaren Energiedichten der jeweiligen Partikel äußert.

#### 7.4.4 Nutzenwertanalyse

Die vorangegangenen Ergebnisse deuten darauf hin, dass Partikel mit hoher Porosität aufgrund geringerer Feststoffdiffusionslängen eine hohe Ausnutzung der Partikelkapazität ermöglichen. Nachteilig erweist sich jedoch die mit steigender Porosität abnehmende absolute theoretische Maximalkapazität der Partikel. Diese beiden gegenläufigen Trends lassen vermuten, dass ein Optimum in Bezug auf die Porosität der Aktivmaterialpartikel existiert. Diese Fragestellung ist Gegenstand der nachfolgenden Untersuchungen.

Für die Bestimmung einer optimalen Partikelporosität kommt im Folgenden die in der betriebswirtschaftlichen Entscheidungslehre für multikriterielle Entscheidungsprobleme eingesetzte Nutzenwertanalyse [132] zum Einsatz. Bei dieser Methode liegt das Optimum im Maximum des Gesamtnutzenwertes  $TUV$ , der durch die Summe der normierten und mittels der Gewichtungsfaktoren  $g(i)$  gewichteten Nutzenwerte  $UV(i)$  berechnet wird, siehe Gleichung (7.8) [132]. In diesem Zusammenhang stellt  $i$  den jeweiligen Nutzenwert dar.

$$TUV(\varepsilon, C\text{-Rate}) = \sum_{i=1}^I g(i) \cdot UV(i)(\varepsilon, C\text{-Rate}) \quad (7.8)$$

Für die Gewichtungsfaktoren  $g(i)$  gilt dabei stets  $0 \leq g(i) \leq 1$  und  $\sum_{i=1}^I g(i) = 1$ , wobei  $I$  für die Gesamtzahl der betrachteten Nutzenwerte steht. Im Rahmen der nachfolgenden Analyse der numerischen Ergebnisse dienen die nutzbare Energiedichte UED, sowie die nutzbare Leistungsdichte UPD als Nutzenwerte. Diese sind einerseits volumetrisch und andererseits gravimetrisch auf ihr in jedem Fallszenario spezifisches Maximum normiert. Die optimale Porosität weist dann den größten Gesamtnutzenwert auf. Im besten Fall nimmt der Gesamtnutzenwert den Wert 1 an, was zutrifft, wenn die maximale nutzbare Energiedichte und die maximale nutzbare Leistungsdichte mit einer bestimmten Partikelporosität zusammenfallen.

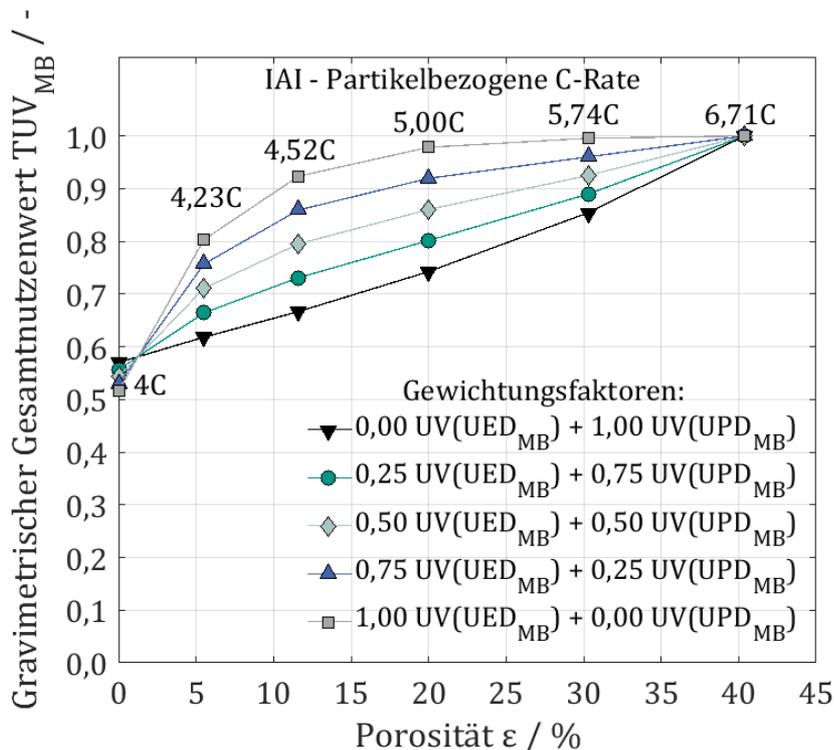


Abbildung 7.12: Gravimetrischer Gesamtnutzenwert  $TUV_{MB}$  der Simulationen mit identischer absoluter Interkalationsstromstärke (IAI) im Verlauf der Partikelporosität  $\varepsilon$ . Die Linien dienen der Orientierung entlang identischer Gewichtungsfaktoren der Nutzenwerte, nach [125].

Abbildung 7.12 und Abbildung 7.13 stellen die gravimetrischen bzw. volumetrischen Gesamtnutzenwerte  $TUV$  nach Bamberg et al. [132] über der Porosität der Partikel bei identischer absoluter Interkalationsstromstärke (IAI) und variierender Gewichtung der normierten Werte von nutzbarer Energie- und Leistungsdichte dar. Hierbei beträgt die

Schrittweite der gewählten Gewichtungsfaktoren  $\Delta g(i) = 0,25$ . Die Verbindungslinien heben die Gesamtnutzenwerte mit identischer Gewichtung hervor. Erwartungsgemäß liegen die Werte der mischgewichteten Gesamtnutzenwerte zwischen jenen der Nutzenwerte von reiner nutzbarer Energiedichte und reiner nutzbarer Leistungsdichte.

In Abbildung 7.12 steigt der Gesamtnutzenwert bezogen auf die nutzbare Leistungsdichte (schwarzes Dreieck) mit steigender Porosität an, da die gleiche absolute Interkalationsstromstärke pro Partikel vorliegt. Da jedoch für den gravimetrischen Ansatz die gleiche Aktivmaterialmasse betrachtet wird, erhöht sich mit steigender Porosität die Anzahl der dafür notwendigen Partikel. Folglich beträgt der sich bei derselben Aktivmaterialmasse ergebende Gesamtstrom für die Partikel mit  $\varepsilon = 40,4\%$  das 1,68-fache der nicht-porösen Referenzpartikel.

Bei der Betrachtung des Gesamtnutzenwertes bezogen auf die nutzbare Energiedichte (graue Quadrate), zeigen wiederum die Partikel mit  $\varepsilon = 40,4\%$  den größten Wert. Mit sinkender Porosität fällt dieser Nutzenwert immer steiler ab und erreicht für die nicht-porösen Partikel 51,6% des Wertes der Partikel mit einer Porosität von  $\varepsilon = 40,4\%$ . Der Grund dafür liegt an den geringen effektiven Transportwiderständen der hochporösen Partikel, welche hauptsächlich auf das Vorliegen einer großen aktiven Oberfläche und kurzen feststoffseitigen Diffusionspfaden zurückzuführen sind. Mit sinkender Porosität steigt der Einfluss des diffusiven Transports im Aktivmaterial auf die elektrochemische Performance an. Bei der gravimetrischen Betrachtung zeigen die Partikel mit maximaler Porosität  $\varepsilon = 40,4\%$  ein Optimum bezüglich beider Nutzenwerte, der nutzbaren Energiedichte und der nutzbaren Leistungsdichte. Somit weisen diese hochporösen Partikel eine optimale Ausnutzung ihrer Kapazität bzw. ihrer Aktivmaterialmasse auf.

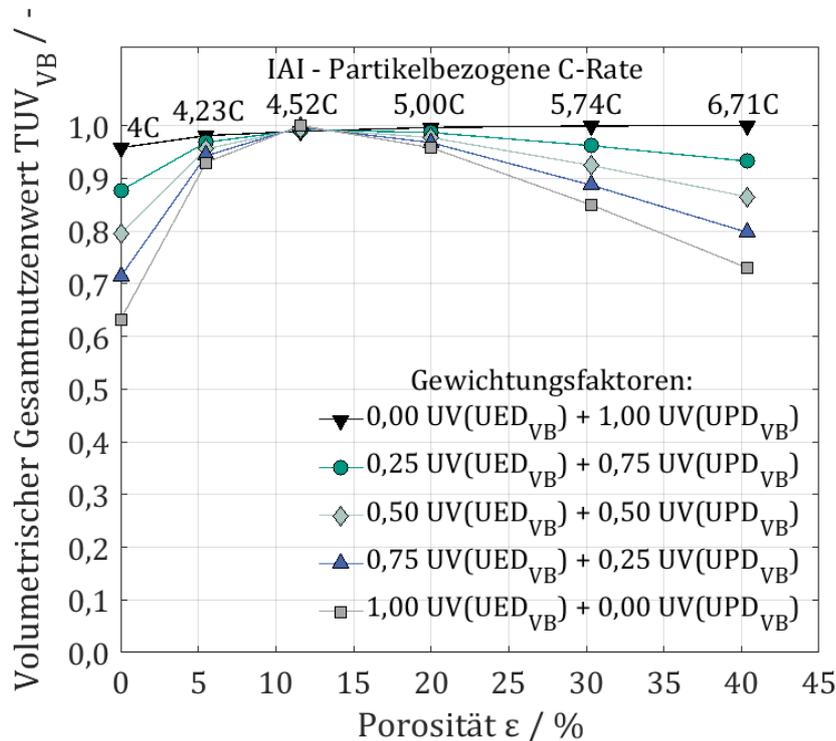


Abbildung 7.13: Volumetrischer Gesamtnutzenwert  $TUV_{VB}$  der Simulationen mit identischer absoluter Interkalationsstromstärke (IAI) im Verlauf der Partikelporosität  $\epsilon$ . Die Linien dienen der Orientierung entlang identischer Gewichtungsfaktoren der Nutzenwerte, nach [125].

In Abbildung 7.13 ist zu erkennen, dass die volumetrischen Gesamtnutzenwerte im Verlauf der Partikelporosität, für alle Gewichtungsfaktoren mit  $g(UE_{D_{VB}}) > 0$  ein Maximum bei  $\epsilon = 11,6\%$  durchlaufen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die nutzbare Energiedichte bei der betrachteten Entladestromstärke im Vergleich zur nutzbaren Leistungsdichte eine stärkere Abhängigkeit von der inneren Partikelporosität zeigt.

Unter Berücksichtigung der reinen volumetrisch nutzbaren Energiedichte (graues Quadrat), erscheint ein Maximum bei  $\epsilon = 11,6\%$  zunächst kontraintuitiv, da die theoretische Energiedichte des Aktivmaterials mit dem Feststoffvolumen korreliert. Die Ursache hierfür liegt einerseits darin, dass bei den nicht-porösen Partikeln und jenen Partikeln mit  $\epsilon = 5,5\%$  ein diffusionslimitierter Betrieb vorherrscht, was zu geringeren nutzbaren Energiedichten führt. Andererseits weisen die Partikel mit  $\epsilon > 20\%$  geringere effektive Transportwiderstände, jedoch auch eine aufgrund der Porosität verringerte theoretische Kapazität auf. Hierdurch reduziert sich folglich deren nutzbare Energiedichte.

Zudem zeigt sich in Abbildung 7.13, dass der Gesamtnutzenwert der volumetrischen nutzbaren Leistungsdichte bei identischer Entladestromstärke mit sinkender Porosität der Partikel abnimmt (schwarzes Dreieck). Die Abhängigkeit der volumetrischen nutzbaren Leistungsdichte von der inneren Porosität der Partikel ist im Vergleich zur nutzbaren

Energiedichte weniger stark ausgeprägt. Die untersuchten Partikel weisen dabei unabhängig von der inneren Porosität nutzbare Leistungsdichten mit Gesamtnutzenwerten von  $TUV_{VB} > 0,95$  auf.

Bei der vorliegenden volumetrischen Betrachtung mit identischer absoluter Interkalationsstromstärke sind die Unterschiede in der nutzbaren Leistungsdichte auf Variationen im Verlauf der Halbzell-Spannung zurückzuführen. Denn die elektrische Leistung ergibt sich aus dem Produkt der Halbzell-Spannung und der Entladestromstärke, wobei letztere jedoch für alle Partikel identisch ist. Die Ursache dieser Abweichungen liegt in der geringeren aktiven Oberfläche der Partikel mit  $\varepsilon < 11,6\%$  begründet. Hierbei kommt es durch eine Zunahme der Transportwiderstände zu einer Reduktion des Halbzellpotentials.

Da die nutzbare Energiedichte als ein zeitlich integraler Wert des Entladevorgangs definiert ist (siehe Gleichungen (7.2) und (7.6)), dient diese im Folgenden der Bewertung der Batterieperformance.

Die kumulierten Simulationsergebnisse in Abbildung 7.14 und Abbildung 7.15 sind auf der Basis des Gesamtnutzenwertes der nutzbaren Energiedichte ausgewertet. Die Gesamtnutzenwerte, welche rein auf der nutzbaren Leistungsdichte basieren sind der Vollständigkeit halber im Anhang in Abbildung A.8.6 und Abbildung A.8.7 dargestellt.

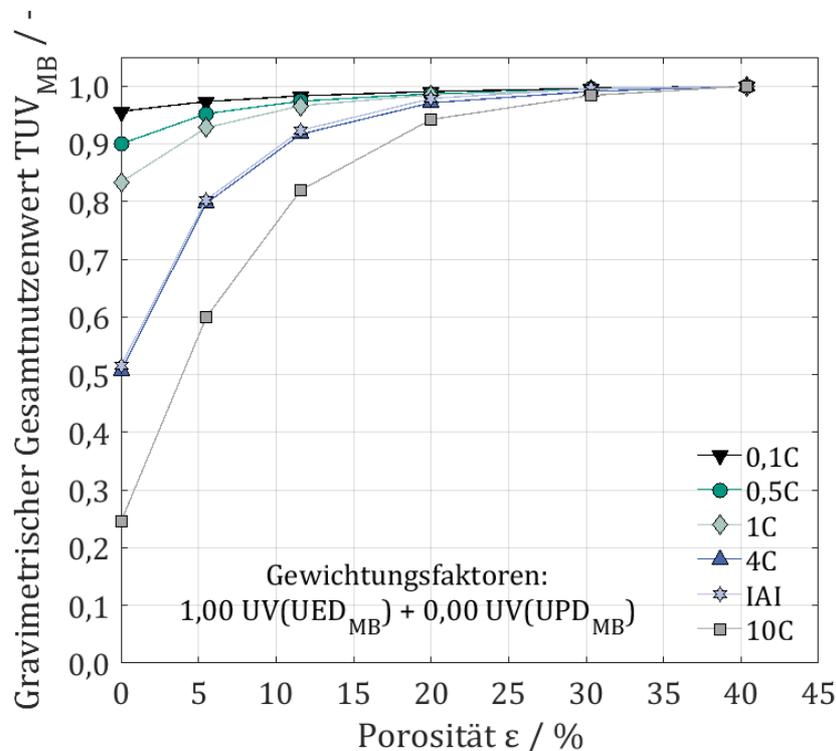


Abbildung 7.14: Gravimetrischer Gesamtnutzenwert  $TUV_{MB}$  der Simulationen mit Gewichtungsfaktoren 1 für  $UED_{MB}$  und 0 für  $UPD_{MB}$  über der Partikelporosität  $\varepsilon$ . Die Linien dienen der Orientierung entlang identischer C-Raten, nach [125].

Abbildung 7.14 und Abbildung 7.15 zeigen die gravimetrischen und volumetrischen Gesamtnutzenwerte bei unterschiedlichen Lastfällen in Abhängigkeit der Partikelporosität. Die hier dargestellten Verbindungslinien dienen der Orientierung entlang der Vergleichsszenarien mit jeweils gleicher C-Rate bzw. mit identischer partikelbezogener Interkalationsstromstärke (IAI).

Die gravimetrische Auswertung (siehe Abbildung 7.14) zeigt, dass die Batterieperformance bezogen auf den Gesamtnutzenwert der nutzbaren Energiedichte mit zunehmender Porosität der Aktivmaterialpartikel ansteigt.

Bei geringen Entladeraten ist das elektrochemische System nahe dem Gleichgewicht. Folglich sind die Ladungs- und Stoffströme innerhalb der elektrochemischen Halbzelle geringer und der Porosität und Oberfläche der Aktivmaterialpartikel kommt eine untergeordnete Rolle zu. Dies ist an der gering ausgeprägten Abhängigkeit des Gesamtnutzenwerts der gravimetrischen Energiedichte für Entladeraten  $<0,5C$  zu erkennen.

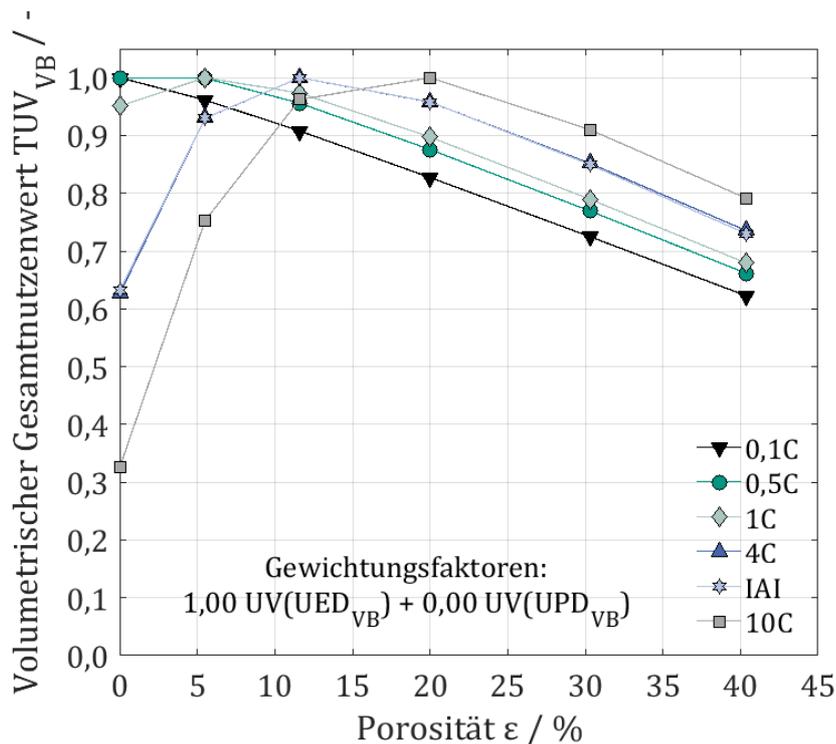


Abbildung 7.15: Volumetrischer Gesamtnutzenwert  $TUV_{VB}$  der Simulationen mit Gewichtungsfaktoren 1 für  $UE_{D_{VB}}$  und 0 für  $UP_{D_{VB}}$  über der Partikelporosität  $\epsilon$ . Die Linien dienen der Orientierung entlang identischer C-Raten, nach [125].

Abbildung 7.15 zeigt den volumetrischen Gesamtnutzenwert der nutzbaren Energiedichte für unterschiedliche Entladeraten im Verlauf der Porosität der Partikel. Hierbei ist zu erkennen, dass sich das Maximum der Kurvenverläufe bei steigenden Entladeraten in Richtung größerer Porositätswerte verschiebt. Folglich ist die optimale innere

Partikelporosität bei volumetrischer Betrachtung abhängig von der C-Rate. So ergibt sich beispielsweise die optimale Porosität bei einer Entladerate von 10C zu  $\varepsilon = 20,0\%$ .

Bei niedrigen Entladeraten  $< 0,5C$  zeigt sich der Maximalwert des Gesamtnutzenwertes bei einer Porosität von  $\varepsilon = 0,0\%$ . Folglich sind für diese Lastzustände nicht-poröse NMC-Partikel die beste Wahl, da sie die höchste theoretische Energiedichte aufweisen und bei niedrigen Entladeraten Transportlimitierungen innerhalb der Partikel eine untergeordnete Rolle spielen.

Des Weiteren lässt sich die Darstellung der Ergebnisse aus Abbildung 7.15 dazu heranziehen, um den Beginn von Transportlimitierungen zu erkennen. Ohne Limitierung, was bei ungefähr 0,1C der Fall ist, sinkt die nutzbare Energiedichte linear mit steigender Partikelporosität. Bei steigenden C-Raten laufen die Kurven der Verbindungslinien der Nutzenwerte durch ein Maximum, z. B. liegt bei einer Entladerate von 4C das Maximum bei  $\varepsilon = 11,6\%$ . Folglich markiert das Kurvenmaximum den Anfang von Transportlimitierungen, welche in Richtung geringerer Partikelporosität zunehmen. Bei der Betrachtung der Steigung der Verbindungslinien, beginnend bei einer hohen Porosität, weist eine Änderung dieser auf eine reduzierte nutzbare Kapazität unter den gegebenen Betriebsbedingungen hin. Da jedoch die volle theoretische Kapazität der Aktivmaterialpartikel nur unter Gleichgewichtsbedingungen ausgeschöpft werden kann, geht eine reduzierte nutzbare Kapazität mit Abweichungen vom Gleichgewichtszustand einher. Die nutzbare Kapazität wird mit steigenden Transportlimitierungen immer geringer.

Zudem ist bei der Betrachtung der Steigung der Verbindungslinien in Abbildung 7.15 im Bereich der Porosität zwischen  $30,3\% < \varepsilon < 40,4\%$  festzustellen, dass die Steigung für alle C-Raten identisch ist. Anhand dieser numerischen Resultate ist daraus abzuleiten, dass selbst bei einer Entladerate von  $>10C$  diffusive Transportprozesse die Leistungsfähigkeit der Partikel nicht beeinträchtigen. Aus diesem Grund wird konstatiert, dass hochporöse Partikel mit  $\varepsilon > 20\%$  für den Einsatz in Hochleistungsanwendungen, in denen mit Entladeraten  $>10C$  zu rechnen ist, gut geeignet sind.

Es ist zu erwarten, dass sich das Optimum der Partikelporosität bei einer weiteren Steigerung der Entladeraten zu höheren Werten verschiebt. Dies ist in Einklang mit experimentellen Untersuchungen zur Leistungsfähigkeit von nanostrukturierten Aktivmaterialien [117–121]. Die mit Methoden der Nanotechnologie erzeugten dreidimensionalen Aktivmaterialstrukturen wiesen dabei Schichtdicken im Bereich von 30 nm bis 200 nm und eine Porosität bis zu 74% auf. Einige dieser Strukturen zeigten selbst bei Entladeraten  $>1000C$  eine nutzbare Kapazität von 38%.

Die Ursache hierfür ist, dass das Aktivmaterial mit  $\varepsilon \geq 20\%$  den feststoffseitigen diffusiven Lithiumtransport in den Partikeln und Strukturen aufgrund geringer

Feststoffdiffusionslängen unterstützt. Gleichzeitig nimmt der Anteil der Lithium-Ionen, die über den elektrolytseitigen Porenraum in das Innere der Aktivmaterialstrukturen transportiert werden, zu. Da der elektrolytseitige Transportwiderstand gegenüber dem feststoffseitigen geringer ist, birgt dies Vorteile hinsichtlich des sich ergebenden effektiven Transportwiderstandes und befähigt das Material signifikant höheren Entladeraten standzuhalten.

Die Simulationsergebnisse zeigen, dass die volumetrische nutzbare Energiedichte des Partikels mit einer Porosität von  $\varepsilon = 20\%$  die nutzbaren Energiedichten der Partikel mit niedriger innerer Porosität bei 10C übersteigt. Folglich weist das NMC-Partikel mit einer inneren Porosität von  $\varepsilon = 20\%$ , vom volumetrischen Standpunkt aus betrachtet, bei 10C die besten Leistungseigenschaften auf.

Die gezeigten Simulationsergebnisse stimmen gut mit Ergebnissen der numerischen Studie von Lueth et al. [124] überein. Bei dieser Studie verwendeten sie das homogenisierte Newman-Modell zur Untersuchung des Einflusses poröser Aktivmaterialpartikel auf die Leistungsfähigkeit von Lithium-Ionen Batteriezellen. Hierbei zeigt sich, dass der Ionentransport durch den Elektrolyten in den Poren zu einer Reduktion der Transportverluste beiträgt, während gleichzeitig die zusätzliche aktive Oberfläche den Ladungsübergangswiderstand senkt. So ergaben sich ebenfalls für poröse Partikel höhere Entladekapazitäten. Gleichzeitig war dieser Effekt bei hohen C-Raten ausgeprägter.

Aber auch die experimentelle Studie von Dreizler et al. [41] hebt den positiven Effekt von porösen Aktivmaterialpartikel hervor. Hierbei ließ sich experimentell zeigen, dass Zellen aus porösem Aktivmaterial eine höhere nutzbare Kapazität im Vergleich zu aus nicht-porösem Referenzmaterial gefertigten Zellen aufwiesen. Dies führten sie auf einen verringerten Zellinnenwiderstand und als Folge davon auf einen geringeren Potentialabfall unter Lastbedingungen zurück. Des Weiteren beobachteten sie, dass die Anzahl der Lade-Entlade-Zyklen in Langzeittests bei aus porösem Aktivmaterial gefertigten Elektroden, unabhängig von der Schichtdicke der Elektroden, höher war.

In Anbetracht eines begrenzten verfügbaren Batterievolumens erweisen sich bei Hochenergieanwendungen, bei welchen mit niedrigen Entladeraten  $< 0,5C$  zu rechnen ist, nicht-poröse Aktivmaterialpartikel als vorteilhaft. In Anwendungen mit Entladeraten zwischen 1C und 10C, zeigen Partikel mit einer Porosität zwischen  $10\% < \varepsilon < 20\%$  die höchsten nutzbaren Energiedichten. Sofern das zur Verfügung stehende Batterievolumen, wie etwa bei stationären Anwendungen, eine untergeordnete Rolle spielt, zeigen poröse Partikel mit  $\varepsilon > 40\%$  die höchste gravimetrische Leistungsfähigkeit und damit die beste Ausnutzung des eingesetzten Aktivmaterials.

Gemäß den gezeigten Ergebnissen beeinflusst die Porosität der Aktivmaterialpartikel die elektrochemische Leistungsfähigkeit in direkter Weise. Daher hängt die optimale innere Partikelporosität von der beabsichtigten Anwendung ab.



## 8 Zusammenfassung und Ausblick

Die Zielstellung der vorliegenden Arbeit bestand in der systematischen numerischen Untersuchung des Einflusses der Größe und der Morphologie von Aktivmaterialpartikeln auf die elektrochemische Leistungsfähigkeit von positiven Lithium-Ionen Batterieelektroden. Grundlage dieser Analyse bildete ein dreidimensional orts aufgelöstes Modell elektrochemischer Halbzellen, welches die Identifikation leistungslimitierender Transportprozesse auf der partikulären Ebene erlaubte.

In einem Modellvergleich mit einem homogenisierten Newman-Modell konnte das in dieser Arbeit verwendete elektrochemische und orts aufgelöste Modell anhand der Betrachtung von Mischmaterialelektroden erfolgreich verifiziert werden. Somit war die Anwendbarkeit des 3D Modells auf weiterführende Fragestellungen in dieser Arbeit gegeben.

Der Elektrodenaufbau von Lithium-Ionen Batterien ist durch den Herstellungsprozess, beispielsweise in Form von lokal variierenden Zusammensetzungen und Partikelgrößenverteilungen, stochastischen Schwankungen unterworfen. Aus diesem Grund kamen für die morphologischen Untersuchungen des Aktivmaterialverhaltens computergenerierte Halbzellen zum Einsatz, wobei die positive Elektrode aus einem Aktivmaterial-Einzelpartikel bestand. Zu diesem Zweck wurden im Rahmen dieser Arbeit einerseits Algorithmen zur computergestützten Generierung von nicht-sphärischen, sowie rauen und porösen Aktivmaterialpartikeln entwickelt. Andererseits fand die Entwicklung eines Algorithmus statt, welcher die Erzeugung von aus willkürlich geformten Partikeln bestehenden, periodisch fortsetzbaren Elektrodenmikrostrukturen erlaubt.

### Mischmaterialelektroden und Modellvergleich

Die Grundlage des Modellvergleichs bildete die positive Elektrode einer kommerziellen Hochleistungszelle, welche aus einer Mischung der Aktivmaterialien LCO und NCA bestand. In Anlehnung an deren Zusammensetzung erfolgte die computergestützte Erstellung einer aus glatten und sphärischen Aktivmaterialpartikeln bestehenden und periodisch fortsetzbaren Elektrodenstruktur. Mithilfe einer identischen Parametrierung des homogenisierten und des orts aufgelösten Modells hinsichtlich struktureller und stofflicher

Eigenschaften der betrachteten Halbzelle ließ sich die Vergleichbarkeit der Ergebnisse herstellen.

Die numerischen Ergebnisse zeigten insbesondere bei geringen Entladeraten  $< 1C$  über die gesamte galvanostatische Entladung eine gute Übereinstimmung der Verläufe des Halbzellpotentials. Bei zunehmenden Entladeraten zeigten sich jedoch Abweichungen in den von beiden Modellen prädizierten makroskopischen Halbzellpotentialen. So ließ sich bei dem orts aufgelösten Modell im Vergleich zu dem homogenisierten Modell bei einer Entladerate von  $5C$  über den gesamten Entladezyklus hinweg ein geringeres Halbzellpotential beobachten.

Die Ursache für die Abweichungen bei steigenden Entladeraten ließ sich dabei auf den Einfluss der Elektrodenmikrostruktur auf die Transportprozesse auf der partikulären Ebene zurückführen. So wies die dreidimensionale Mikrostruktur im Vergleich zum homogenisierten Modell eine Partikelgrößenverteilung mit geringer Verteilungsbreite und eine durch die vorhandenen Leitruß-Binder-Brücken inhomogene Verteilung der Interkalationsstromdichten an der Oberfläche der Aktivmaterialpartikel auf. Darüber hinaus zeigte sich, dass die Interkalationsstromdichte an der Partikeloberfläche lokalen Fluktuationen unterworfen ist. Letztere wiesen eine mit steigender C-Rate breiter werdende Verteilung auf, was auf einen bei steigenden Entladeraten zunehmenden Einfluss der Elektrodenstruktur hindeutet und die zunehmenden Abweichungen zwischen den Modellen begründet.

Im Rahmen einer weiterführenden Untersuchung der Mischmaterialelektrode ließ sich beobachten, dass die beiden Materialien im Verlauf eines Entladevorgangs jeweils zeitlich variierende Anteile der Interkalationsstromstärke aufnahmen. Hierdurch zeigte sich zu Beginn des Entladezyklus bei LCO und gegen Ende der Entladung bei NCA eine höhere materialspezifische Entladerate, als es bei einer aus nur einem Aktivmaterial bestehenden Elektrode bei identischer Entladerate der Fall wäre. Dies resultierte in höhere feststoffseitige Lithium-Konzentrationsgradienten, welche gemäß Christensen und Newman [103], sowie Zhang et al. [102] mit höheren mechanischen Spannungen korrelieren und somit eine mechanisch induzierte Degradation des Materials, wie etwa Partikelbruch, begünstigen. Folglich wurde diese Materialpaarung in einer Blendelektrode als unvorteilhaft angesehen, zumindest für die mit Hilfe des angenommenen Parametersatzes generierten Simulationsergebnisse der computergenerierten Elektrodenstruktur.

## Einfluss von Partikelform und -größe

Aus bildgebenden experimentellen Untersuchungen ist bekannt, dass Aktivmaterialpartikel zum Teil stark von der ideal glatten und sphärischen Form abweichen. Um den Einfluss der Partikelform und -größe auf die elektrochemische Leistungsfähigkeit zu quantifizieren wurden im Rahmen dieser Arbeit aus computergenerierten Einzelpartikeln bestehende Halbzellen numerisch untersucht. Die untersuchten Partikelformen umfassten sowohl mathematische Körper als auch unterschiedliche Sphäroide, wobei jeweils von LMO als Aktivmaterial ausgegangen wurde.

Die Ergebnisse zeigten, dass der Einfluss der Partikelform und -größe des Aktivmaterials auf die elektrochemischen Transportprozesse innerhalb der untersuchten Halbzellen mit steigender C-Rate zunahm. Bei geringeren Entladeraten hingegen war der Einfluss der Partikelmorphologie von untergeordneter Bedeutung.

Die numerischen Untersuchungen zur Partikelform bei identischem maximalem Feret-Durchmesser zeigten, dass möglichst geringe Diffusionslängen zwischen der Partikeloberfläche und dem Partikelzentrum eine homogene Lithiierung des Materials, insbesondere bei erhöhten Entladeraten, begünstigte. Besonders deutlich war dies bei dem ellipsoidischen Partikel zu beobachten, sodass sich dieses im Vergleich zu den weiteren Partikelformen durch eine höhere nutzbare Kapazität auszeichnete. Hingegen wirkten sich Bereiche mit spitzwinkligen Ecken und Kanten, wie etwa bei dem kegelförmigen oder zylindrischen Partikel, kontraproduktiv auf die nutzbare Kapazität aus. Denn aufgrund des im Vergleich zur Interkalationskinetik langsamen feststoffseitigen diffusiven Lithiumtransport kam es in diesen Bereichen zu einer Akkumulation des interkalierten Lithiums. Dies führte zu einer hohen Konzentration an der Partikeloberfläche und im Weiteren zu einem stärkeren Absinken des Halbzellpotentials, was das Erreichen hoher Entladezustände verhinderte.

Darüber hinaus zeigten Untersuchungen von sphäroidischen Partikeln mit unterschiedlichen Achsenverhältnissen, dass die nutzbare Kapazität der Partikel bei identischen partikelbezogenen Entladeraten mit zunehmenden äußeren Abmessungen der Partikel abnimmt. Hierbei bestimmte die volumenspezifische Oberfläche der Partikel den Betrag der Interkalationsstromdichte an der Partikeloberfläche und stellte sich als leistungsbestimmende strukturelle Kenngröße heraus. Denn mit abnehmender volumenspezifischer Oberfläche der Partikel steigt die Interkalationsstromdichte, was bei gleichzeitig steigenden Diffusionslängen zu größeren Konzentrationsunterschieden innerhalb der Partikel führt. Letzteres resultierte in einer geringeren Lithiierung der Partikel und bewirkte somit eine niedrigere nutzbare Kapazität.

Folglich ließ sich zeigen, dass die nutzbare Kapazität der untersuchten Partikel mit der volumenspezifischen Oberfläche zunimmt. Da letztere jedoch von der Partikelmorphologie abhängt, sind für eine verlässliche Prädiktion der elektrochemischen Leistungsfähigkeit zusätzlich die Partikelabmessungen zu berücksichtigen.

## Einfluss der Partikelrauigkeit

Für die Untersuchung des Einflusses der Partikelrauigkeit auf die elektrochemische Leistungsfähigkeit von Lithium-Ionen Batteriehalbzellen, erfolgte eine computergestützte Generierung von Aktivmaterialpartikeln mit definierter Rauheitstiefe. Grundlage für die Quantifizierung der Partikelrauigkeit bildete das Rauigkeitsmodell nach Rumpf et al. [82]. Der im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Algorithmus zur Generierung der Partikel basierte auf der Fibonacci-Lattice-Methode [81]. Die positive Elektrode der simulierten elektrochemischen Halbzellen bestanden dabei jeweils aus einem aktiven Einzelpartikel.

Die Simulationsergebnisse zeigten, dass der Einfluss der Partikelrauigkeit auf die nutzbare Kapazität bei identischen äußeren Feret-Abmessungen bei steigender Entladerate zunimmt. Hierbei wirkte sich eine größere Rauheitstiefe der Partikel bei gleicher galvanostatischer Entladerate positiv auf die erreichbare nutzbare Kapazität aus.

Die mit zunehmender Partikelrauigkeit steigende volumenspezifische Oberfläche der Partikel ließ sich als eine der Ursachen für diese Beobachtung identifizieren. Diese resultierte bei identischer partikelbezogener Entladerate in geringere Interkalationsstromdichten an der Partikeloberfläche.

Insbesondere bei höheren Entladeraten von 4C war festzustellen, dass die kleinste absolute Diffusionslänge zwischen der Partikeloberfläche und dem Partikelzentrum linear mit der nutzbaren Kapazität der Partikel korrelierte. Dadurch erwies sich die minimale feststoffseitige Diffusionslänge als eine weitere morphologische Kenngröße für die elektrochemische Leistungsfähigkeit des eingesetzten Aktivmaterials. Gemäß den Simulationsergebnissen sind folglich Partikel mit geringen äußeren Abmessungen und großen Rauheitstiefen für Hochleistungsanwendungen besonders geeignet.

Analog invers zeigte bei geringen Entladeraten <1C die Rauigkeit der Partikel nur einen geringen Einfluss auf die nutzbare Kapazität. Folglich ist die Verwendung von glatten und sphärischen Aktivmaterialpartikeln in Simulationen von Hochenergieanwendungen mit niedrigen Lade- und Entladeraten <1C als gerechtfertigt anzusehen. Bei höheren Entladeraten führt diese vereinfachte Betrachtung jedoch zu einer signifikanten Unterschätzung der nutzbaren Kapazität. Aus diesem Grund ist es empfehlenswert, für

elektrochemische Simulationen von Lithium-Ionen Batterien im Hochleistungsbereich, die reale Struktur der Aktivmaterialpartikel möglichst exakt abzubilden.

## Einfluss der Partikelporosität

Im Anschluss an Untersuchungen zum Einfluss der äußeren Struktur der Partikel, erfolgten systematische Analysen zur Quantifizierung des Einflusses der inneren Partikelmorphologie in Form einer variierenden Partikelporosität auf die elektrochemische Leistungsfähigkeit. Um die Vergleichbarkeit der numerischen Ergebnisse zu gewährleisten, kam ein im Rahmen dieser Arbeit entwickelter Algorithmus zur computergestützten Erstellung von Partikeln mit identischer Anordnung der Primärpartikel zum Einsatz. Die Einstellung der inneren Porosität der Sekundärpartikel erfolgte dabei durch die Variation der Dicke von virtuellen Sinterbrücken. Die durchgeführte Studie erfolgte anhand elektrochemischer Halbzellen, mit einem Einzelpartikel als positive Elektrode.

Die Ergebnisse der Untersuchungen zeigten insbesondere bei Entladeraten  $\geq 1C$  einen zunehmenden Einfluss der inneren Porosität auf die elektrochemische Leistungsfähigkeit der Aktivmaterialpartikel.

Bei niedrigen Entladeraten  $\ll 1C$  erwiesen sich nicht-poröse Partikel als vorteilhaft, da in diesem Lastbereich diffusive Transportwiderstände im Aktivmaterial eine untergeordnete Rolle spielten. Folglich skalierte in diesem Fall die volumetrische nutzbare Energiedichte mit dem zur Verfügung stehenden Feststoffvolumen.

Bei steigenden C-Raten zeigten sich hingegen Partikel mit einer höheren inneren Porosität  $\varepsilon \geq 20\%$  und einer offenen Porenstruktur als vorteilhaft. Dies ermöglichte den Transport von Lithium-Ionen über den Elektrolyten in das Innere der Partikel, was im Vergleich zum feststoffseitigen diffusiven Transport von Lithium um Größenordnungen schneller erfolgte. Somit wiesen diese einen geringeren effektiven Transportwiderstand innerhalb der Partikel auf. Darüber hinaus ging mit einer zunehmenden inneren Porosität der Partikel ein Anstieg der aktiven Oberfläche einher, was geringere Interkalationsstromdichten an der Partikeloberfläche zur Folge hatte. Dies wiederum führte bei identischen Interkalationsstromstärken zu geringeren lokalen Überpotentialen. Zudem nahm die feststoffseitige maximale Diffusionslänge innerhalb der Partikel mit zunehmender innerer Porosität ab, was eine homogenere Lithiierung des Materials bewirkte und folglich auch bei hohen Entladeraten  $>4C$  zu hohen nutzbaren Kapazitäten führte.

Bei Entladeraten  $>4C$  erwies sich zudem eine innere Porosität  $<20\%$  aus zwei Gründen als nachteilig. Einerseits waren im Bereich von geringen Porenquerschnitten lokal erhöhte elektrolytseitige ionische Stromdichten zu beobachten. Dies war insbesondere der Fall,

wenn diese als ionische Verbindung zu einer großen inneren Oberfläche eines geschlossenen Porenraums dienen. Aus diesem Grund ließen sich diese Bereiche als anfällig für die Ausbildung von Hot-Spots und folglich für eine thermisch induzierte Degradation des Aktivmaterials und des Elektrolyten identifizieren. Andererseits wiesen Feststoffbereiche in der Nähe geschlossener Poren zumeist längere Diffusionspfade auf, was eine inhomogene Lithiierung des Materials und folglich eine reduzierte nutzbare Kapazität bei erhöhten Entladeraten zur Folge hatte.

Eine im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Nutzenwertanalyse diente dazu, eine optimale innere Porosität von Aktivmaterialpartikel in Abhängigkeit des Lastzustandes zu ermitteln. Hierbei stellte sich heraus, dass in Hochenergieanwendungen, mit niedrigen Lade- und Entladeströmen und einem räumlich limitierten Batterievolumen, der Einsatz von nicht-porösen Partikeln vorteilhaft ist. Bei Anwendungen mit Entladeraten zwischen 1C und 10C zeigten Partikel mit einer Porosität zwischen  $10\% < \varepsilon < 20\%$  die volumetrisch höchsten nutzbaren Energiedichten. Für den Fall dass das Batterievolumen keinen limitierenden Faktor darstellt, wie etwa bei stationären Anwendungen, zeigten Partikel mit maximaler innerer Porosität  $\varepsilon = 40,4\%$  für einen weiten Bereich der simulierten Entladeraten die gravimetrisch höchste nutzbare Leistungsdichte. Folglich lässt sich konstatieren, dass die optimale innere Porosität der Aktivmaterialpartikel von dem vorgesehenen Anwendungsgebiet abhängt.

## Ausblick

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten numerischen Untersuchungen können der Ausgangspunkt für weitergehende Forschungsarbeiten in diesem Gebiet sein. Die nachfolgenden Ausführungen dienen hierzu als Anregung.

Für die Untersuchung des Einflusses der Partikelmorphologie auf die zu erwartende elektrochemische Leistungsfähigkeit wurden in dieser Arbeit aus Einzelpartikeln bestehende Halbzellen betrachtet. Die hieraus abgeleiteten Trends basierten dabei auf der Annahme, dass das Verhalten des Partikelkollektivs einer Elektrodenstruktur durch das eines Einzelpartikels dominiert ist. Um zu überprüfen, ob und mit welchen Einschränkungen diese Annahme gerechtfertigt ist, bedarf es der Untersuchung von Elektrodenmikrostrukturen, welche Aktivmaterialpartikel mit den betrachteten morphologischen Eigenschaften beinhalten. Hierzu bieten sich sowohl Analysen von Rekonstruktionen realer Elektroden, als auch die Untersuchung von computergenerierten und periodisch fortsetzbaren Elektrodenmikrostrukturen an. Für die letztgenannte Herangehensweise ließe sich der in dieser Arbeit entwickelte Algorithmus zur Erstellung

von aus willkürlich geformten Partikeln bestehenden periodisch fortsetzbaren Halbzellen verwenden.

Beide Ansätze bedürfen jedoch einer hohen räumlichen Auflösung der Partikeloberflächen, um die Rauigkeit und die Porosität der Partikel abbilden zu können. Dies resultiert in einer großen Anzahl an finiten Volumenelementen, welches große Anforderungen in Bezug auf die Rechenkapazität und den Speicherbedarf von Hochleistungsrechnern stellt. Aufgrund des schnellen technologischen Fortschritts in der Entwicklung von Hochleistungsrechnern, kann dies jedoch in absehbarer Zeit möglich sein.

Einen weiteren Ansatz stellt die Entwicklung eines sogenannten „grey box“-Modells dar, welches die nichtlinearen Transportprozesse in Lithium-Ionen Batterien in ein dreidimensionales, numerisch effizient lösbares, hybrides Modell überführt. Mithilfe einer Vielzahl orts aufgelöster Simulationen lassen sich Trainingsdaten erzeugen, welche kombiniert mit Methoden des maschinellen Lernens, das hybride Modell in die Lage versetzt, das elektrochemische Verhalten unterschiedlicher Aktivmaterialien mit diverser Partikelgrößenverteilung und Partikelmorphologie, sowie variabler Zusammensetzung vorherzusagen. Auf diese Weise ist es möglich, das reale Verhalten einer Batteriezelle numerisch abzubilden und in Abhängigkeit des eingesetzten Aktivmaterials und des Anwendungsfalls eine optimierte Elektrodenmikrostruktur zu bestimmen.

Neben der Weiterführung der Untersuchung zur Elektrodenmikrostruktur und des Halbzellverhaltens, lässt sich das orts aufgelöste Modell darüber hinaus um die Berücksichtigung von nicht-idealem Materialverhalten erweitern. Zu diesem Zweck wäre beispielsweise die Implementierung eines Modells zur Beschreibung einer im Aktivmaterial auftretenden Phasenseparation in eine lithiumarme und eine lithiumreiche Phase möglich. Ferner könnte eine Kombination mit thermischen und mechanischen Modellen dazu beitragen, den Einfluss lokaler, gekoppelter Phänomene auf die elektrochemische Leistungsfähigkeit aufzuklären.

Auf diese Weise könnten orts aufgelöste Simulationen zur Identifikation von kritischen Bereichen, welche z. B. in Zusammenhang mit ausgeprägten Degradationsphänomenen stehen, innerhalb von realen Elektrodenstrukturen dienen. Zudem ließen sich eine mikrostrukturbedingte, lokale Degradationsneigung und die Leistungseigenschaften der Batteriezellen auf makroskopischer Ebene vorhersagen. Schlussendlich eröffnete dies die Möglichkeit, Handlungsempfehlungen für einen optimierten Herstellungsprozess von leistungsfähigeren und zyklenstabileren Lithium-Ionen Batterien abzuleiten.



# Anhang

## Gleichgewichtspotentiale der unterschiedlichen Aktivmaterialien

Das Gleichgewichtspotential von NCA  $U_{eq,NCA}$  nach Brand et al. [97] ist in Abhängigkeit des Entladezustandes  $DOD_{NCA}$  angegeben (A.1).

$$\begin{aligned} U_{eq,NCA} = & 4,209 - 4,721 \cdot DOD_{NCA} + 87,120 \cdot DOD_{NCA}^2 \\ & - 837,894 \cdot DOD_{NCA}^3 + 4313,510 \cdot DOD_{NCA}^4 \\ & - 12870,590 \cdot DOD_{NCA}^5 + 22915,665 \cdot DOD_{NCA}^6 \\ & - 23986,437 \cdot DOD_{NCA}^7 + 13609,575 \cdot DOD_{NCA}^8 \\ & - 3227,994 \cdot DOD_{NCA}^9 \end{aligned} \quad (A.1)$$

Analog zu NCA ist das Gleichgewichtspotential von LCO  $U_{eq,LCO}$  der Veröffentlichung von Tang et al. [94] entnommen (A.3). Hierbei geht jedoch der Ladezustand  $SOC_{LCO}$  (A.2) als abhängige Größe in die Gleichung ein.

$$SOC_{LCO} = 1 - DOD_{LCO} \quad (A.2)$$

Im Bereich von  $0 \leq \left(\frac{c_{S,LCO}(\vec{x},t)}{c_{S,LCO,max}}\right) < 0,8145$  und  $0,8907 \leq \left(\frac{c_{S,LCO}(\vec{x},t)}{c_{S,LCO,max}}\right) \leq 1$  gilt (A.3) für den Bereich dazwischen wird (A.4) angewendet.

$$\begin{aligned} U_{eq,LCO} = & 3,8552 + 1,2473 \cdot SOC_{LCO} - 11,152 \cdot SOC_{LCO}^2 + 42,8185 \\ & \cdot SOC_{LCO}^3 - 67,711 \cdot SOC_{LCO}^4 + 42,508 \cdot SOC_{LCO}^5 \\ & - 6,132 \cdot 10^{-4} \cdot \exp\left(7,657 \cdot \left(\frac{c_{S,LCO}(\vec{x},t)}{c_{S,LCO,max}}\right)^{115}\right) \end{aligned} \quad (A.3)$$

$$U_{eq,LCO} = 3,906 - \left(\frac{99,093 \cdot 10^{-6}}{0,076}\right) \cdot \left(\frac{c_{S,LCO}(\vec{x},t)}{c_{S,LCO,max}}\right) \quad (A.4)$$

Das Gleichgewichtspotential für LMO (A.5) ist eine Korrelation aus der Publikation von Doyle et al. [105], welche in Abhängigkeit der relativen Lithiumkonzentration im LMO-Aktivmaterial angegeben ist.

$$\begin{aligned}
 U_{eq,LMO} = & 4,19829 + 0,0565661 \cdot \tanh(-14,5546 \cdot c_S + 8,60942) & (A.5) \\
 & - 0,0275479 \cdot ((0,998432 - c_S)^{-0.492465} - 1,90111) \\
 & - 0,157123 \cdot \exp(-0,04738 \cdot c_S^8) + 0,810239 \\
 & \cdot \exp(-40 \cdot (c_S - 0,133875))
 \end{aligned}$$

Für das konzentrationsabhängige Gleichgewichtspotential von NMC  $U_{eq,NMC}(c_S)$  wird eine von Stewart et al. [68] und Kindermann et al. [69] publizierte Korrelation verwendet, die in (A.6) dargestellt ist.

$$\begin{aligned}
 U_{eq,NMC} = & 6,0826 - 6,9922 \cdot c_S + 7,1062 \cdot c_S^2 - 0,54549 \cdot 10^{-4} & (A.6) \\
 & \cdot \exp(124,23 \cdot c_S - 114,2593) - 2,5947 \cdot c_S^3
 \end{aligned}$$

## Modellverifikation - Erweiterte Daten 1C

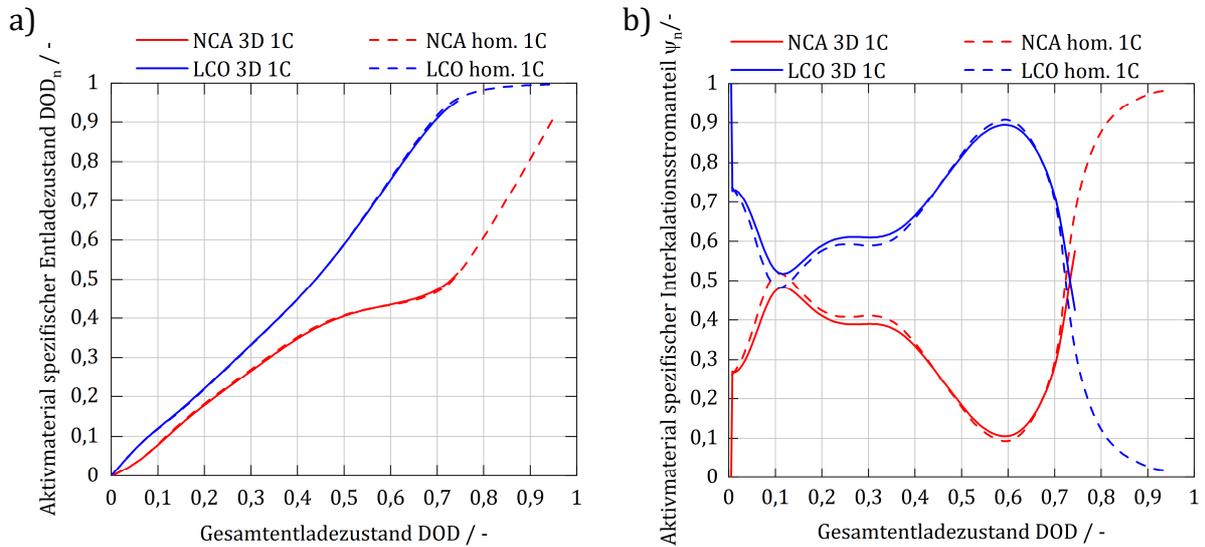


Abbildung A.8.1: Aktivmaterialspezifisches Verhalten der Simulationen mit dem homogenisierten Modell und dem orts aufgelösten Modell bei einer Entladerate von 1C.

Gesamtanteil 1C    
  Anteil NCA 1C    
  Anteil LCO 1C

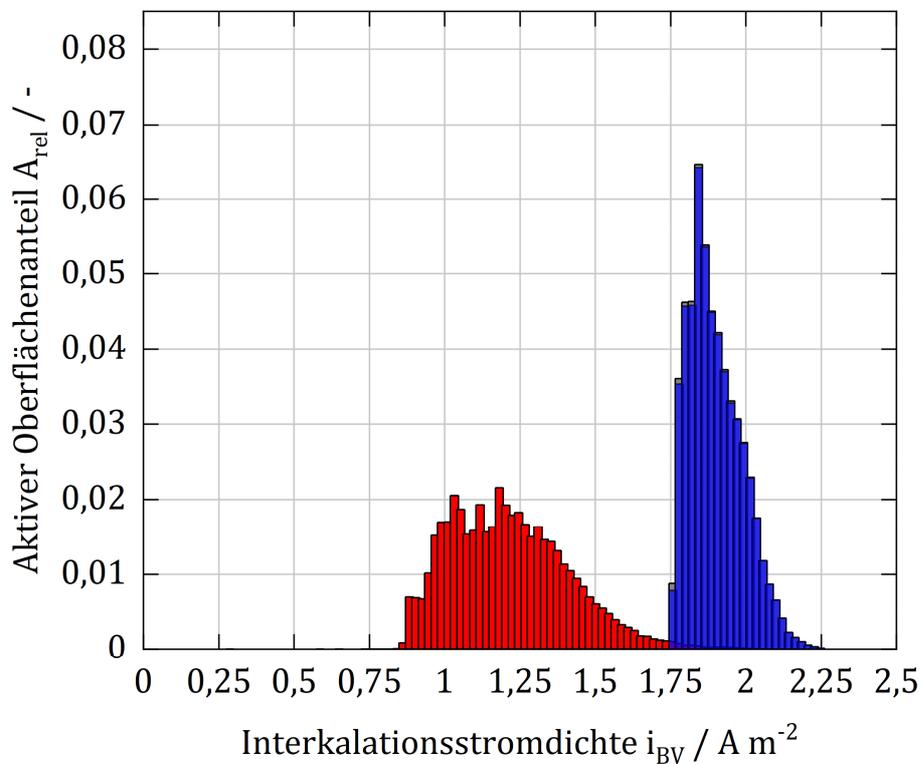


Abbildung A.8.2: Der auf die gesamte aktive Oberfläche bezogene Oberflächenanteil von NCA, LCO und gesamt bei 1C und  $DOD = 0,5$ , auf welchen die jeweilige Interkalationsstromdichte einwirkt.

Bei Betrachtung des Simulationsfalles von 1C in Abbildung A.8.2 ist eine deutliche Verschiebung der Interkalationsstromdichten auf höhere Werte und eine Verbreiterung der Verteilung, vor allem bei NCA vorzufinden. Es liegen bereits geringe Überschneidungen der Interkalationsstromdichten der Aktivmaterialien der großen Werte von NCA und der geringen Werte von LCO vor.

## Geometrische Eigenschaften der nicht-sphärischen Partikel

In Tabelle A.8.1 sind die geometrischen Eigenschaften der in Kapitel 5.3.2 in den Untersuchungen zu Form und Größe herangezogenen nicht-sphärischen Aktivmaterialpartikel ersichtlich.

Tabelle A.8.1: Geometrische Parameter der jeweiligen Partikel mit unterschiedlichen Referenzeigenschaften.

Partikelbezeichnung	Volumen $V_{AM} / \mu\text{m}^3$	Aktive Oberfläche $A_{AM} / \mu\text{m}^2$	Vol. spez. Oberfläche $A_V / \mu\text{m}^{-1}$	Max. Feret- Durchmesser $D_F / \mu\text{m}$
Glatte Kugel (Referenz)	519,9	307,0	0,59	10
Gleicher maximaler Feret-Durchmesser wie Referenz				
Raue Kugel	487,8	317,4	0,65	10
Längliches Ellipsoid	122,3	139,2	1,14	10
Abgeplattetes Ellipsoid	247,2	227,3	0,92	10
Gleiche aktive Oberfläche wie Referenz				
Raue Kugel	463,3	306,7	0,66	9,8
Längliches Ellipsoid	400,5	306,9	0,77	14,9
Abgeplattetes Ellipsoid	387,8	306,9	0,79	11,6
Gleiches aktives Volumen wie Referenz				
Raue Kugel	520,7	331,5	0,64	10,2
Längliches Ellipsoid	520,0	365,3	0,70	16,2
Abgeplattetes Ellipsoid	519,6	373,0	0,72	12,8
Gleiche volumenspezifische Oberfläche wie Referenz				
Raue Kugel	653,1	385,6	0,59	11,0
Längliches Ellipsoid	876,1	517,2	0,59	19,3
Abgeplattetes Ellipsoid	934,1	551,5	0,59	15,6

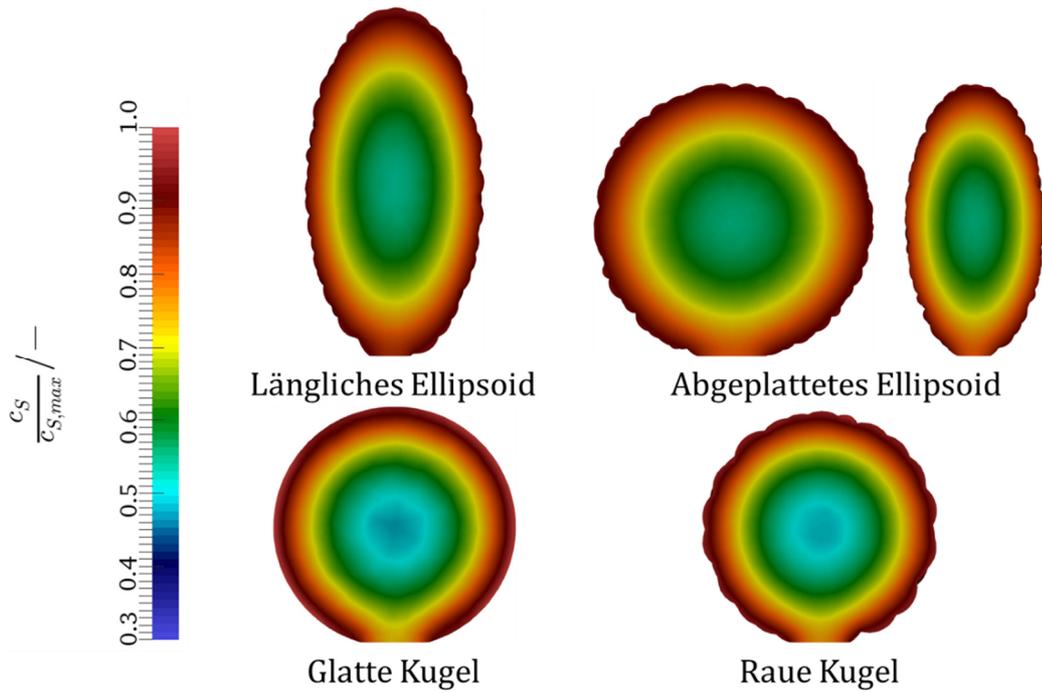


Abbildung A.8.3: Relative Lithiumkonzentration der mittig geschnittenen Einzelpartikel mit identischer aktiver Oberfläche. Die jeweilige Entladerate beträgt 5C und der Entladezustand ist DOD = 0,65. Die Partikel sind im richtigen Größenverhältnis abgebildet.

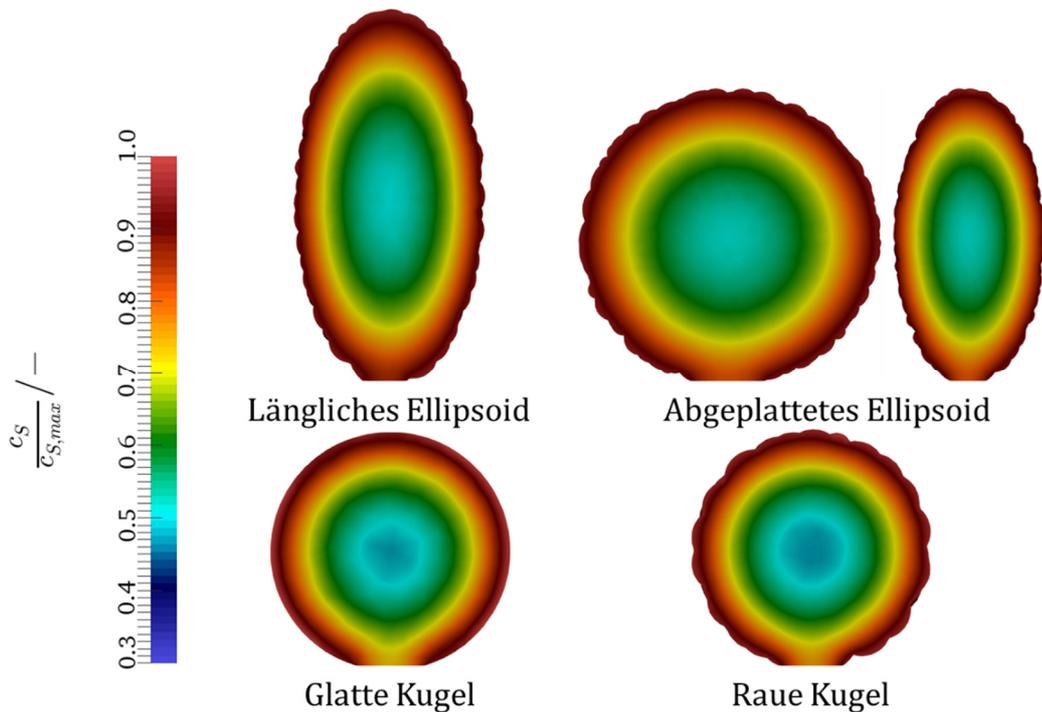


Abbildung A.8.4: Relative Lithiumkonzentration der mittig geschnittenen Einzelpartikel mit identischem Volumen. Die jeweilige Entladerate beträgt 5C und der Entladezustand ist DOD = 0,65. Die Partikel sind im richtigen Größenverhältnis abgebildet.

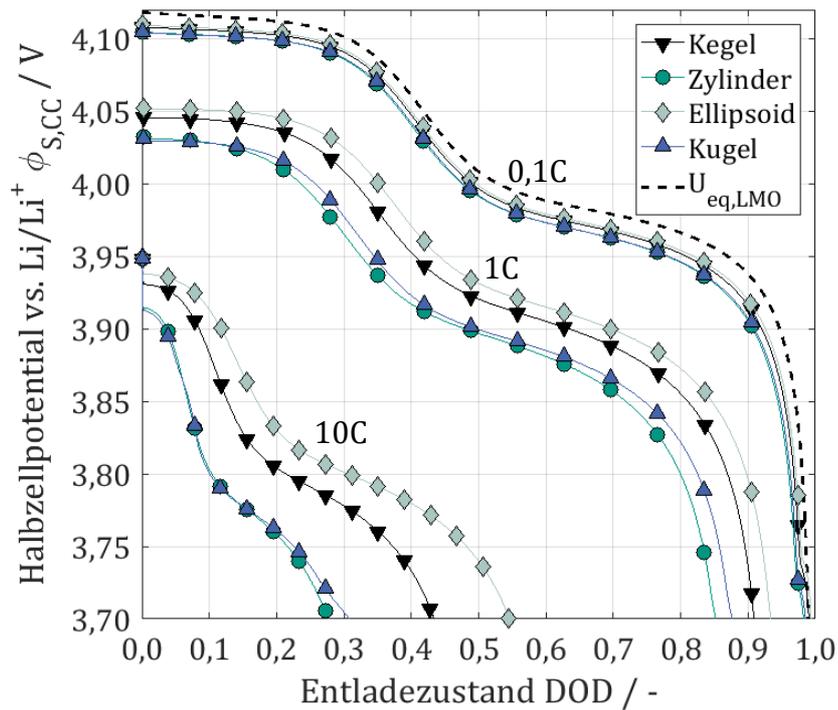


Abbildung A.8.5: Halbzellpotentiale der vier betrachteten Partikel in Abhängigkeit des Entladezustandes bei drei unterschiedlichen C-Raten von 0,1C, 1C und 10C.

## Erweiterte Ergebnisse der Porositätsuntersuchungen

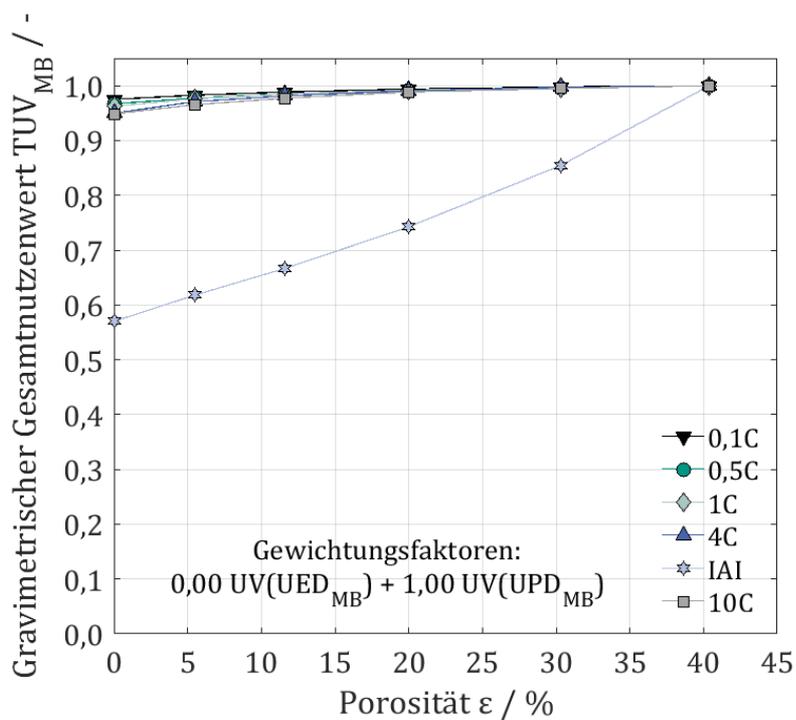


Abbildung A.8.6: Gravimetrischer Gesamtnutzenwert  $TUV_{MB}$  der Simulationen mit Gewichtungsfaktoren 0 für  $UE_{D,MB}$  und 1 für  $UP_{D,MB}$  über der Partikelporosität  $\epsilon$ . Die Linien dienen der Orientierung entlang identischer C-Raten.

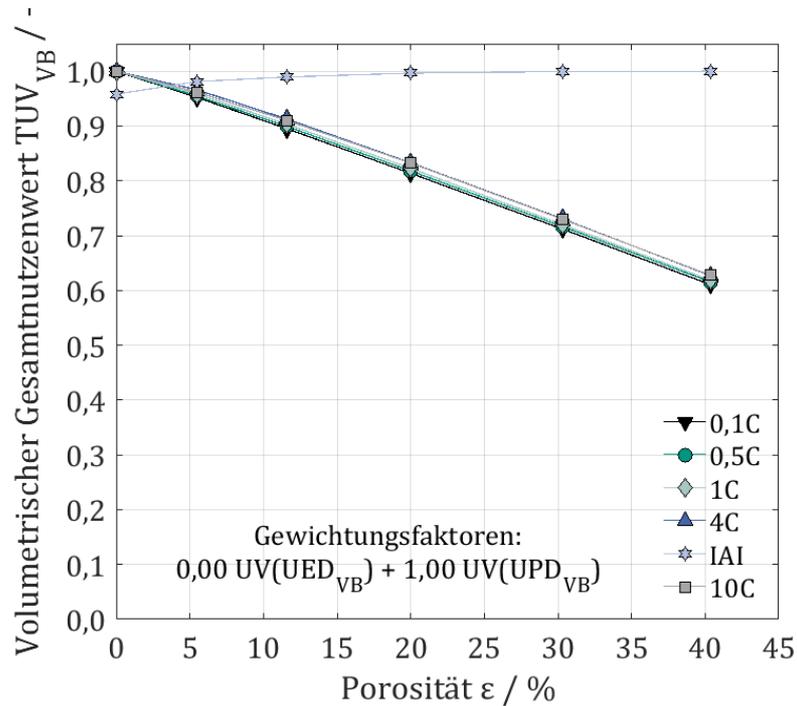


Abbildung A.8.7: Volumetrischer Gesamtnutzenwert  $TUV_{VB}$  der Simulationen mit Gewichtungsfaktoren 0 für  $UED_{VB}$  und 1 für  $UPD_{VB}$  über der Partikelporosität  $\epsilon$ . Die Linien dienen der Orientierung entlang identischer C-Raten.

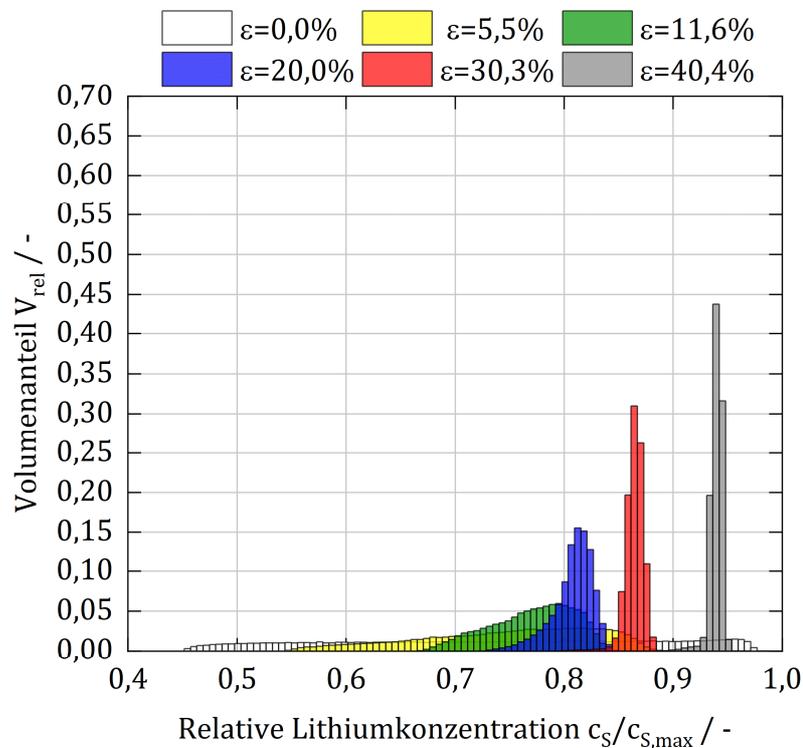


Abbildung A.8.8: Volumenanteile der relativen Lithium-Konzentration in den betrachteten porösen Partikeln bei identischer Interkalationsstromstärke (IAI) und gleicher Entladezeit von  $t = 480$  s.

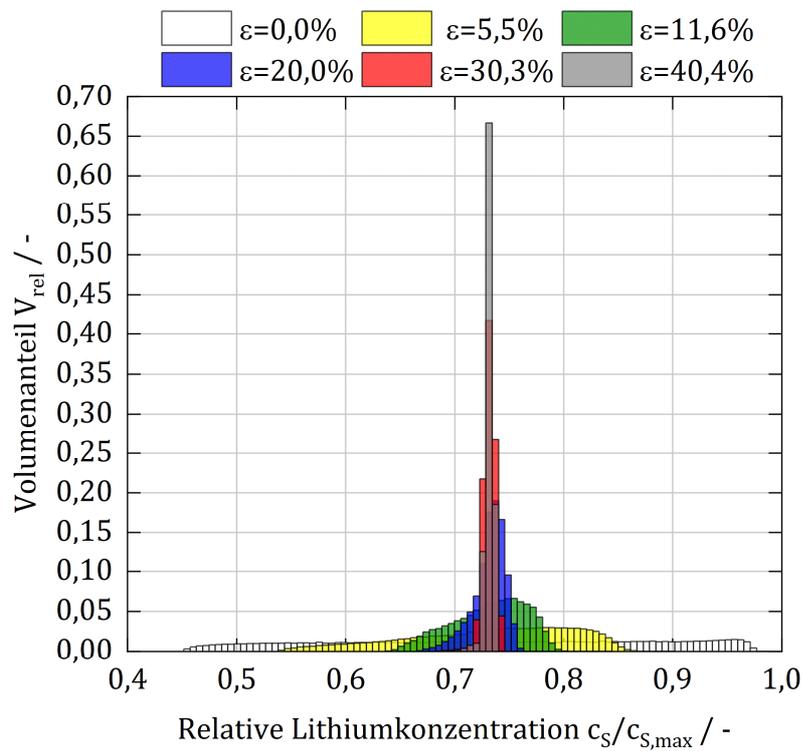


Abbildung A.8.9: Volumenanteile der relativen Lithium-Konzentration in den betrachteten porösen Partikeln bei einer jeweiligen partikelbezogenen Entladerate von 4C und einem Entladezustand von DOD = 0,53.

# Symbolverzeichnis

## Lateinische Symbole

<b>Symbol</b>	<b>Einheit</b>	<b>Bezeichnung</b>
$[A]$	–	Lithium aufnehmendes Wirtsgitter der Anode
$A$	$\text{m}^2$	Aktive Oberfläche
$A_{AM}$	$\text{m}^2$	Aktive Oberfläche eines Aktivmaterialpartikels
$A_I$	$\text{m}^2$	Oberfläche der inneren Kugel rauher Partikel
$A_M$	$\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	Massenspezifische aktive Oberfläche
$A_P$	$\text{m}^2$	Fläche, welche ein Primärpartikel belegt
$A_R$	$\text{m}^2$	Mantelfläche, welche eine Rauigkeitskugel belegt
$A_{Ref}$	$\text{m}^2$	Oberfläche eines Referenzpartikels
$A_{V,Ref}$	$\text{m}^{-1}$	Volumenspezifische aktive Oberfläche eines Referenzpartikels
$A_V$	$\text{m}^{-1}$	Volumenspezifische aktive Oberfläche
$A_X$	$\text{m}^2$	Oberfläche einer Kugelschale X
$A_m$	$\text{m}^2$	Fläche eines Oberflächenelements m
$A_{rel}$	–	Auf die aktive Oberfläche bezogener Oberflächenanteil
$b$	m	Breite
$c_{E,ref}$	$\text{mol m}^{-3}$	Referenzelektrolytkonzentration
$c_E$	$\text{mol m}^{-3}$	Lithium-Konzentration im Elektrolyten
$c_{S,max}$	$\text{mol m}^{-3}$	Stöchiometrische Lithium-Maximalkonzentration im Aktivmaterial

$c_{S,ref}$	$\text{mol m}^{-3}$	Zu Beginn einer Entladung vorherrschende Konzentration von Lithium im Aktivmaterial
$c_S$	$\text{mol m}^{-3}$	Lithium-Konzentration im Aktivmaterial
$\bar{d}_{50,1}$	m	Mittlerer längenbezogener Durchmesser
$\bar{d}_{50,3}$	m	Mittlerer volumenbezogener Durchmesser
$D_E$	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	Diffusionskoeffizient von Lithium im Elektrolyten
$D_E^{sep}$	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	Diffusionskoeffizient von Lithium im Separatorbereich
$D_F$	m	Feret-Durchmesser
$D_S$	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	Diffusionskoeffizient von Lithium im Feststoff
$DOD$	–	Entladezustand (engl. depth of discharge)
$e^-$	–	Elektron
$F$	$\text{A s mol}^{-1}$	Faraday-Konstante
$g_i$	–	Gewichtungsfaktor des Nutzenwertes $i$
$h$	m	Höhe
$H_C$	m	Schichtdicke der Kathode
$H_{sep}$	m	Schichtdicke des Separators
$i$	–	Fortlaufender Index
$i_0$	$\text{A m}^{-2}$	Austauschstromdichte
$\vec{i}_{BV}$	$\text{A m}^{-2}$	Interkalationsstromdichte
$\bar{i}_{BV}$	$\text{A m}^{-2}$	Mittlere Interkalationsstromdichte
$i_{BV,m}$	$\text{A m}^{-2}$	Interkalationsstromdichte auf einem Flächenelement $m$
$\bar{i}_{BV,z}$	$\text{A m}^{-2}$	Mittlere Interkalationsstromdichte eines bestimmten Höhenbereichs $z$ einer Elektrode
$\vec{i}_E$	$\text{A m}^{-2}$	Ionische Stromdichte im Elektrolyten
$\vec{i}_S$	$\text{A m}^{-2}$	Elektrische Stromdichte in der Kathode

$I$	–	Gesamtanzahl...
$I_{BV}$	A	Integrale Interkalationsstromstärke
$I_{S,CC}$	A	Integrale Stromstärke am Kathodenstromableiter
$I_{S,CC}^{Soll}$	A	Sollstromstärke bei galvanostatischem Betrieb
$k_{BV}$	$A\ m^{2,5}\ mol^{-1,5}$	Geschwindigkeitskonstante der Interkalationsreaktion
$\vec{k}_{mi}$	m	Ortsvektor des Kugelmittelpunktes für die Kugelbildung im Multisphere-Ansatz
$k_{ri}$	m	Radius der zu bildenden Kugel
$k_{si}$	m	Radius um einen Punkt, in dem keine weitere Kugeln gebildet werden dürfen
$[K]$	–	Lithium aufnehmendes Wirtsgitter der Kathode
$l$	m	Länge
$Li^+$	–	Lithiumion
$Li[A]$	–	Lithiiertes Wirtsgitter der Anode
$Li[K]$	–	Lithiiertes Wirtsgitter der Kathode
$m$	–	Fortlaufender Index
$M_P$	m	Ortsvektor eines Primärpartikelmittelpunktes
$M_S$	m	Ortsvektor eines Sekundärpartikelmittelpunktes
$M_z$	–	Gesamtanzahl der Werte, welche in bestimmtem Höhenbereich z einer Elektrode auftreten
$n$	–	Gesamtpunktanzahl oder Gesamtkugelanzahl
$\vec{n}$	–	Flächennormalenvektor
$\vec{n}_i$	–	Negativer Flächennormalenvektor der Fläche i
$\vec{n}_E$	–	Elektrolytseitiger Flächennormalenvektor
$\vec{\dot{n}}_E$	$mol\ m^{-2}\ s^{-1}$	Elektrolytseitiger Lithium-Stoffstrom
$n_p$	–	Gesamtpartikelanzahl
$\vec{n}_S$	–	Kathodenseitiger Flächennormalenvektor

$\vec{n}_S$	$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$	Kathodenseitiger Lithium-Stoffstrom
$N$	–	Gesamtanzahl der Aktivmaterialkomponenten oder Gesamtzahl der Schalen eines porösen Partikels
$N_{VB}$	$\text{m}^{-3}$	Anzahl an Sekundärpartikel in einem Kubikmeter Kathodenpaste für den volumetrischen Ansatz
$\vec{p}_i$	m	Ortsvektor eines Punktes i
$\vec{p}_j$	m	Ortsvektor eines Punktes j
$\vec{p}_S$	m	Ortsvektor eines Flächenschwerpunktes
$\vec{p}_{Si}$	m	Ortsvektor eines Flächenschwerpunktes i
$\vec{p}_{Sj}$	m	Ortsvektor eines Flächenschwerpunktes j
$r$	m	Radius
$r_i$	m	Radius des Partikels i
$r_j$	m	Radius des Partikels j
$\vec{r}_{ij}$	m	Richtungsvektor zwischen den Punkten i und j
$r_{\text{lim}}$	m	Mindestgröße einer Kugel im Multisphere-Ansatz
$R$	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	Universelle Gaskonstante
$R_F$	m	Feret-Radius
$R_I$	m	Innerer Radius eines rauen Partikels
$R_P$	m	Radius eines Primärpartikels
$R_R$	m	Radius einer Rauigkeitskugel bzw. Rauheitstiefe
$R_S$	m	Radius eines Sekundärpartikels
$S_X$	m	Schalenradius der Schale X eines porösen Partikels
$t$	s	Zeit
$t_+^0$	–	Hittorf'sche Überföhrungszahl
$T$	K	Absolute Temperatur
$TUV$	–	Gesamtnutzenwert (engl. total utility value)
$TUV_{MB}$	–	Gravimetrischer Gesamtnutzenwert

$TUV_{VB}$	–	Volumetrischer Gesamtnutzenwert
$U_{eq}$	V	Gleichgewichtspotential eines Aktivmaterials
$UE_P$	J	Nutzbare Energie eines porösen Partikels
$UV_i$	–	Nutzenwert der Komponente i (engl. utility value)
$UC$	%	Nutzbare Kapazität
$UED$	–	Nutzbare Energiedichte (engl. utilizable energy density)
$UED_{MB}$	J kg <sup>-1</sup>	Gravimetrische nutzbare Energiedichte
$UED_{VB}$	J m <sup>-3</sup>	Volumetrische nutzbare Energiedichte
$UPD$	–	Nutzbare Leistungsdichte (engl. utilizable power density)
$UPD_{MB}$	W kg <sup>-1</sup>	Gravimetrische nutzbare Leistungsdichte
$UPD_{VB}$	W m <sup>-3</sup>	Volumetrische nutzbare Leistungsdichte
$V$	m <sup>3</sup>	Volumen
$V_{0\%}$	m <sup>3</sup>	Volumen des nicht-porösen Partikels
$V_{AM}$	m <sup>3</sup>	Volumen eines Aktivmaterialpartikels
$V_{Ref}$	m <sup>3</sup>	Volumen eines Referenzpartikels
$V_{rel}$	–	Auf das Gesamtvolumen bezogener Volumenanteil
$w$	–	Massenanteil
$x$	–	Isotroper Skalierungsfaktor eines Partikels
$\vec{x}$	m	Ortsvektor
$x_i$	m	x-Koordinate des Punktes i
$x_A$	–	Skalierungsfaktor für identische aktive Oberflächen
$x_{AV}$	–	Skalierungsfaktor für identische volumenspezifische Oberflächen
$x_V$	–	Skalierungsfaktor für identische Volumen
$X$	–	Fortlaufende Schalennummer für poröse Partikel

$y_i$	m	y-Koordinate des Punktes i
$z_+$	–	Ladungszahl des Lithiumions
$z_i$	m	z-Koordinate des Punktes i

## Griechische Symbole

Symbol	Einheit	Bezeichnung
$\alpha$	rad	Winkel zur Berechnung der Kugelkappe für die Erstellung rauer Partikel
$\alpha_a$	–	Anodischer Durchtrittsfaktor
$\alpha_c$	–	Kathodischer Durchtrittsfaktor
$\beta$	rad	Brückenfüllungswinkel zur Erstellung der Leitruß-Binder-Brücken
$\gamma_{ij}$	rad	Winkel zwischen zwei Punkten i und j
$\Gamma_A$	–	Randgebiet der Lithium-Metallanode
$\Gamma_{E,CC}$	–	Randgebiet des Elektrolyten zum Kathodenstromableiter
$\Gamma_{E,S}$	–	Randgebiet vom Elektrolyten zur Kathode
$\Gamma_{S,CC}$	–	Randgebiet der Kathode zum Kathodenstromableiter
$\Gamma_{S,E}^A$	–	Randgebiet des Aktivmaterials zum Elektrolyten
$\Gamma_{S,E}^P$	–	Randgebiet des Passivmaterials zum Elektrolyten
$\Gamma_{S,E}$	–	Randgebiet der Kathode zum Elektrolyten
$\varepsilon$	–	Porosität
$\varepsilon_C$	–	Porosität der Kathode
$\varepsilon_{sep}$	–	Porosität des Separators
$\eta$	V	Überpotential
$\theta_i$	rad	Azimutwinkel der Fibonacci-Lattice-Methode
$\kappa_E$	S m <sup>-1</sup>	Ionische Leitfähigkeit des Elektrolyten

$\kappa_E^{sep}$	$S\ m^{-1}$	Ionische Leitfähigkeit des Separatorbereichs
$\kappa_S$	$S\ m^{-1}$	Elektrische Leitfähigkeit der Kathodenregion
$\nu_{i_{BV,z}}$	–	Variationskoeffizient der Interkalationsstromdichte eines bestimmten Höhenbereichs z einer Elektrode
$\rho$	$kg\ m^{-3}$	Dichte eines Stoffes
$\sigma_{i_{BV,z}}$	$A\ m^{-2}$	Standardabweichung der Interkalationsstromdichte eines bestimmten Höhenbereichs z einer Elektrode
$\tau_{sep}$	–	Tortuosität des Separators
$\varphi_{NMC}$	–	Volumenanteil von NMC im gesamten Kathodenbereich
$\varphi_i$	rad	Polarwinkel der Fibonacci-Lattice-Methode
$\phi_E$	V	Elektrisches Potential des Elektrolyten
$\phi_S$	V	Elektrisches Potential der Kathode
$\phi_{S,CC}$	V	Elektrisches Potential der Kathode am Kathodenstromableiter
$\Omega_E$	–	Elektrolytgebiet
$\Omega_E^{sep}$	–	Separatorregion des Elektrolytgebiets
$\Omega_S$	–	Kathodengebiet
$\Omega_S^A$	–	Aktivmaterialregion des Kathodengebietes
$\Omega_S^P$	–	Passivmaterialregion des Kathodengebietes



# Abkürzungsverzeichnis

<b>Abkürzung</b>	<b>Bezeichnung</b>
$\mu$ CT	Mikro-Röntgen-Tomographie
2D	zweidimensional
3D	dreidimensional
ANSYS® SCDM	Kommerzielles Konstruktionsprogramm (ANSYS® Space Claim Design Modeler)
ASCII	Menschenlesbare Zeichenkodierung (engl. American Standard Code for Information Interchange)
BMS	Batteriemanagementsystem
CADC	Common Artemis Driving Cycle
CB	Leitruß (engl. carbon black)
CC	galvanostatischer Batteriebetrieb (engl. constant current)
COV	Lade- bzw. Entladeschlussspannung (engl. cut off voltage)
C-Rate	Entladerate pro Stunde, welche auf die Gesamtkapazität der Batterie bezogen ist
CV	potentiostatischer Batteriebetrieb (engl. constant voltage)
DEM	Diskrete Elemente Methode
DFG	Deutsche Forschungsgemeinschaft
DOD	Entladezustand (engl. depth of discharge)
FIB	Ionenätzvorrichtung (engl. focussed ion beam)
IAI	identische absolute Interkalationsstromstärke
IAM-WET	Institut für Angewandte Materialien – Werkstoffe der Elektrotechnik

KIT	Karlsruher Institut für Technologie
KOKAM®	Hersteller von Lithium-Ionen Batterien
LCO	Lithium-Kobalt-Oxid ( $\text{LiCoO}_2$ )
LFP	Lithium-Eisen-Phosphat ( $\text{LiFePO}_4$ )
LIGGHTS®	Open-Source DEM-Simulationsprogramm
LMO	Lithium-Mangan-Oxid-Spinell ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )
MATLAB®	Kommerzielle Skript-Programmierungsumgebung
MB	massenbasiert bzw. gravimetrischer Ansatz
MVM	Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik
NCA	Lithium-Nickel-Kobalt-Aluminium-Oxid ( $\text{LiNi}_{0,80}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ )
NEDC	New European Driving Cycle
NMC	Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt-Oxid ( $\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$ )
OpenFOAM®	Open-Source-Simulationsplattform
PVDF	Polyvinylidenfluorid (Bindemittel)
REM	Rasterelektronenmikroskop
RUL	verbleibende Nutzungszeit (engl. remaining useful life)
SiMET	Graduiertenkolleg „Simulation Mechanisch-Elektrisch- Thermischer Vorgänge in Lithium-Ionen-Batterien“
SOC	Ladezustand (engl. state of charge)
SOH	Degradationszustand der Batterie (engl. state of health)
STL	stereolithographisches Dateiformat
UC	nutzbare Kapazität (engl. utilizable capacity)
UDDS	Urban Dynamometer Driving Schedule
VB	volumenbasiert bzw. volumetrischer Ansatz
VM	Arbeitsgruppe „Verfahrenstechnische Maschinen“

## Literaturverzeichnis

- [1] G.E. Blomgren, The Development and Future of Lithium Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 164 (2017) A5019-A5025.
- [2] J.-M. Tarascon, Key challenges in future Li-battery research, *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences* 368 (2010) 3227–3241.
- [3] M.V. Corazza, U. Guida, A. Musso, M. Tozzi, A European vision for more environmentally friendly buses, *Transportation Research Part D: Transport and Environment* 45 (2016) 48–63.
- [4] J.-M. Tarascon, M. Grätzel, V. Dusastre (Eds.), *Materials for sustainable energy: A collection of peer-reviewed research and review articles from Nature Publishing Group*, Nature Pub. Group, Hackensack, N.J, London, 2011.
- [5] N. Nitta, F. Wu, J.T. Lee, G. Yushin, Li-ion battery materials: present and future, *Materials Today* 18 (2015) 252–264.
- [6] R. Korthauer (Ed.), *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2013.
- [7] M.J. Ender, Mikrostrukturelle Charakterisierung, Modellentwicklung und Simulation poröser Elektroden für Lithiumionenzellen. Dissertation, Karlsruhe, 2014.
- [8] W.R. McKinnon, R.R. Haering, Physical Mechanisms of Intercalation, in: R.E. White, J.O.'M. Bockris, B.E. Conway (Eds.), *Modern Aspects of Electrochemistry*, vol. 156, Springer US, Boston, MA, 1983, pp. 235–304.
- [9] A.H. Wiedemann, G.M. Goldin, S.A. Barnett, H. Zhu, R.J. Kee, Effects of three-dimensional cathode microstructure on the performance of lithium-ion battery cathodes, *Electrochimica Acta* 88 (2013) 580–588.
- [10] R.E. García, Y.-M. Chiang, W. Craig Carter, P. Limthongkul, C.M. Bishop, Microstructural Modeling and Design of Rechargeable Lithium-Ion Batteries, *Chem. Mater.* 152 (2005) A255-A263.
- [11] R.E. García, Y.-M. Chiang, Spatially Resolved Modeling of Microstructurally Complex Battery Architectures, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) A856-A864.
- [12] G.M. Goldin, A.M. Colclasure, A.H. Wiedemann, R.J. Kee, Three-dimensional particle-resolved models of Li-ion batteries to assist the evaluation of empirical parameters in one-dimensional models, *Electrochimica Acta* 64 (2012) 118–129.

- [13] G.B. Less, J.H. Seo, S. Han, A.M. Sastry, J. Zausch, A. Latz, S. Schmidt, C. Wieser, D. Kehrwald, S. Fell, Micro-Scale Modeling of Li-Ion Batteries: Parameterization and Validation, *J. Electrochem. Soc.* 159 (2012) A697-A704.
- [14] A. Latz, J. Zausch, Thermodynamic consistent transport theory of Li-ion batteries, *Journal of Power Sources* 196 (2011) 3296–3302.
- [15] A. Latz, J. Zausch, Multiscale modeling of lithium ion batteries: thermal aspects, *Beilstein journal of nanotechnology* 6 (2015) 987–1007.
- [16] W. Mai, M. Yang, S. Soghrati, A particle-resolved 3D finite element model to study the effect of cathode microstructure on the behavior of lithium ion batteries, *Electrochimica Acta* 294 (2019) 192–209.
- [17] M. Kespe, H. Nirschl, Numerical simulation of lithium-ion battery performance considering electrode microstructure, *Int. J. Energy Res.* 39 (2015) 2062–2074.
- [18] M. Kespe, M. Gleiß, S. Hammerich, H. Nirschl, Numerical optimization of the spatial conductivity distribution within cathode microstructures of lithium-ion batteries considering the cell performance, *Int. J. Energy Res.* 41 (2017) 2282–2296.
- [19] M. Kespe, S. Cernak, M. Gleiß, S. Hammerich, H. Nirschl, Three-dimensional simulation of transport processes within blended electrodes on the particle scale, *Int. J. Energy Res.* 43 (2019) 6762–6778.
- [20] A.N. Mistry, K. Smith, P.P. Mukherjee, Secondary-Phase Stochastics in Lithium-Ion Battery Electrodes, *ACS applied materials & interfaces* 10 (2018) 6317–6326.
- [21] A. Rucci, A.C. Ngandjong, E.N. Primo, M. Maiza, A.A. Franco, Tracking variabilities in the simulation of Lithium Ion Battery electrode fabrication and its impact on electrochemical performance, *Electrochimica Acta* 312 (2019) 168–178.
- [22] L. Almar, J. Joos, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, Microstructural feature analysis of commercial Li-ion battery cathodes by focused ion beam tomography, *Journal of Power Sources* 427 (2019) 1–14.
- [23] T. Hutzenlaub, S. Thiele, N. Paust, R. Spotnitz, R. Zengerle, C. Walchshofer, Three-dimensional electrochemical Li-ion battery modelling featuring a focused ion-beam/scanning electron microscopy based three-phase reconstruction of a LiCoO<sub>2</sub> cathode, *Electrochimica Acta* 115 (2014) 131–139.
- [24] S.A. Roberts, V.E. Brunini, K.N. Long, A.M. Grillet, A Framework for Three-Dimensional Mesoscale Modeling of Anisotropic Swelling and Mechanical Deformation in Lithium-Ion Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 161 (2014) F3052-F3059.
- [25] S.A. Roberts, H. Mendoza, V.E. Brunini, B.L. Trembacki, D.R. Noble, A.M. Grillet, Insights Into Lithium-Ion Battery Degradation and Safety Mechanisms From Mesoscale Simulations Using Experimentally Reconstructed Mesostructures, *Journal of Electrochemical Energy Conversion and Storage* 13 (2016) 1–10.
- [26] M. Winter, R.J. Brodd, What are batteries, fuel cells, and supercapacitors?, *Chemical reviews* 104 (2004) 4245–4269.

- [27] J.M. Tarascon, M. Armand, Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries, *Nature* 414 (2001) 359–367.
- [28] M. Winter, J.O. Besenhard, M.E. Spahr, P. Novák, Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries, *Adv. Mater.* 10 (1998) 725–763.
- [29] Y.-M. Choi, S.-I. Pyun, Effects of intercalation-induced stress on lithium transport through porous LiCoO<sub>2</sub> electrode, *Solid State Ionics* 99 (1997) 173–183.
- [30] L. Hoffmann, J.-K. Grathwol, W. Haselrieder, R. Leithoff, T. Jansen, K. Dilger, K. Dröder, A. Kwade, M. Kurrat, Capacity Distribution of Large Lithium-Ion Battery Pouch Cells in Context with Pilot Production Processes, *Energy Technol.* 8 (2020) 1–10.
- [31] H. Dreger, M. Huelsebrock, L. Froboese, A. Kwade, Method Development for Quality Control of Suspensions for Lithium-Ion Battery Electrodes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 56 (2017) 2466–2474.
- [32] H. Dreger, W. Haselrieder, A. Kwade, Influence of dispersing by extrusion and calendaring on the performance of lithium-ion battery electrodes, *Journal of Energy Storage* 21 (2019) 231–240.
- [33] J.K. Mayer, L. Almar, E. Asylbekov, W. Haselrieder, A. Kwade, A. Weber, H. Nirschl, Influence of the Carbon Black Dispersing Process on the Microstructure and Performance of Li-Ion Battery Cathodes, *Energy Technol.* (2019) 1–11.
- [34] V. Wenzel, H. Nirschl, D. Nötzel, Challenges in Lithium-Ion-Battery Slurry Preparation and Potential of Modifying Electrode Structures by Different Mixing Processes, *Energy Technology* 3 (2015) 692–698.
- [35] W. Haselrieder, S. Ivanov, D.K. Christen, H. Bockholt, A. Kwade, Impact of the Calendaring Process on the Interfacial Structure and the Related Electrochemical Performance of Secondary Lithium-Ion Batteries, *ECS Transactions* 50 (2013) 59–70.
- [36] G. Lenze, F. Röder, H. Bockholt, W. Haselrieder, A. Kwade, U. Krewer, Simulation-Supported Analysis of Calendaring Impacts on the Performance of Lithium-Ion-Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 164 (2017) A1223-A1233.
- [37] M. Singh, J. Kaiser, H. Hahn, Thick Electrodes for High Energy Lithium Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) A1196-A1201.
- [38] M.H. Lipu, M.A. Hannan, A. Hussain, M.M. Hoque, P.J. Ker, M.H.M. Saad, A. Ayob, A review of state of health and remaining useful life estimation methods for lithium-ion battery in electric vehicles: Challenges and recommendations, *Journal of Cleaner Production* 205 (2018) 115–133.
- [39] J. Jaguemont, L. Boulon, P. Venet, Y. Dube, A. Sari, Lithium-Ion Battery Aging Experiments at Subzero Temperatures and Model Development for Capacity Fade Estimation, *IEEE Trans. Veh. Technol.* 65 (2016) 4328–4343.
- [40] M. Ecker, N. Nieto, S. Käbitz, J. Schmalstieg, H. Blanke, A. Warnecke, D.U. Sauer, Calendar and cycle life study of Li(NiMnCo)O<sub>2</sub>-based 18650 lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources* 248 (2014) 839–851.

- [41] A.M. Dreizler, N. Bohn, H. Geßwein, M. Müller, J.R. Binder, N. Wagner, K.A. Friedrich, Investigation of the Influence of Nanostructured  $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$  Lithium-Ion Battery Electrodes on Performance and Aging, *J. Electrochem. Soc.* 165 (2018) A273-A282.
- [42] Y. Zhang, C.-Y. Wang, X. Tang, Cycling degradation of an automotive  $\text{LiFePO}_4$  lithium-ion battery, *Journal of Power Sources* 196 (2011) 1513–1520.
- [43] J. Akimoto, Y. Gotoh, Y. Oosawa, Synthesis and Structure Refinement of  $\text{LiCoO}_2$  Single Crystals, *Journal of Solid State Chemistry* 141 (1998) 298–302.
- [44] T. Ohzuku, R.J. Brodd, An overview of positive-electrode materials for advanced lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources* 174 (2007) 449–456.
- [45] G. Amatucci, J.M. Tarascon, L.C. Klein, Cobalt dissolution in  $\text{LiCoO}_2$ -based non-aqueous rechargeable batteries, *Solid State Ionics* 83 (1996) 167–173.
- [46] H.H. Binder, *Lexikon der chemischen Elemente: Das Periodensystem in Fakten, Zahlen und Daten; mit vielen tabellarischen Zusammenstellungen*, Hirzel, Stuttgart, Leipzig, 1999.
- [47] M.M. Doeff, Battery Cathodes, in: R.A. Meyers (Ed.), *Encyclopedia of Sustainability Science and Technology*, Springer New York, New York, NY, 2012, pp. 708–739.
- [48] O.K. Park, Y. Cho, S. Lee, H.-C. Yoo, H.-K. Song, J. Cho, Who will drive electric vehicles, olivine or spinel?, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 1621–1633.
- [49] Y. Xia, Q. Zhang, H. Wang, H. Nakamura, H. Noguchi, M. Yoshio, Improved cycling performance of oxygen-stoichiometric spinel  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_{4+\delta}$  at elevated temperature, *Electrochimica Acta* 52 (2007) 4708–4714.
- [50] D. Morgan, A. van der Ven, G. Ceder, Li Conductivity in  $\text{Li}_{x}\text{MPO}_4$  (M = Mn, Fe, Co, Ni) Olivine Materials, *Solid State Ionics* 7 (2004) A30-A32.
- [51] A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, J.B. Goodenough, Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 1188–1194.
- [52] H. Yue, X. Huang, D. Lv, Y. Yang, Hydrothermal synthesis of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{C}$  composite as a cathode for rechargeable lithium-ion battery with excellent rate capability, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 5363–5367.
- [53] A. Purwanto, C.S. Yudha, U. Ubaidillah, H. Widiyandari, T. Ogi, H. Haerudin, NCA cathode material: synthesis methods and performance enhancement efforts, *Mater. Res. Express* 5 (2018) 1–22.
- [54] P. Axmann, G. Gabrielli, M. Wohlfahrt-Mehrens, Tailoring high-voltage and high-performance  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  cathode material for high energy lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources* 301 (2016) 151–159.
- [55] C.M. Doherty, R.A. Caruso, C.J. Drummond, High performance  $\text{LiFePO}_4$  electrode materials: influence of colloidal particle morphology and porosity on lithium-ion battery power capability, *Energy Environ. Sci.* 3 (2010) 813–823.

- [56] J.P. Robinson, G.M. Koenig, Tuning solution chemistry for morphology control of lithium-ion battery precursor particles, *Powder Technology* 284 (2015) 225–230.
- [57] L.J. Xi, H.-E. Wang, Z.G. Lu, S.L. Yang, R.G. Ma, J.Q. Deng, C.Y. Chung, Facile synthesis of porous LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spheres as positive electrode for high-power lithium ion batteries, *Journal of Power Sources* 198 (2012) 251–257.
- [58] P. Yue, Z. Wang, H. Guo, F. Wu, Z. He, X. Li, Effect of synthesis routes on the electrochemical performance of Li[Ni<sub>0.6</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.2</sub>]O<sub>2</sub> for lithium ion batteries, *J Solid State Electrochem* 16 (2012) 3849–3854.
- [59] W. Huang, G. Wang, C. Luo, Y. Xu, Y. Xu, B.J. Eckstein, Y. Chen, B. Wang, J. Huang, Y. Kang, J. Wu, V.P. Dravid, A. Facchetti, T.J. Marks, Controllable growth of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> by carbohydrate-assisted combustion synthesis for high performance Li-ion batteries, *Nano Energy* 64 (2019) 103936.
- [60] J.-H. Shim, J. Lee, S.Y. Han, S. Lee, Synergistic effects of coating and doping for lithium ion battery cathode materials: synthesis and characterization of lithium titanate-coated LiCoO<sub>2</sub> with Mg doping, *Electrochimica Acta* 186 (2015) 201–208.
- [61] B.M. Hwang, S.J. Kim, Y.W. Lee, B. Han, S.B. Kim, W.S. Kim, K.W. Park, Mesoporous spinel LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanomaterial as a cathode for high-performance lithium ion batteries, *Int. J. Electrochem. Sci.* 8 (2013) 9449–9458.
- [62] M.-J. Uddin, P.K. Alaboina, S.-J. Cho, Nanostructured cathode materials synthesis for lithium-ion batteries, *Materials Today Energy* 5 (2017) 138–157.
- [63] H. Ren, Y. Wang, D. Li, L. Ren, Z. Peng, Y. Zhou, Synthesis of LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> as a cathode material for lithium battery by the rheological phase method, *Journal of Power Sources* 178 (2008) 439–444.
- [64] B. Wu, J. Wang, J. Li, W. Lin, H. Hu, F. Wang, S. Zhao, C. Gan, J. Zhao, Morphology controllable synthesis and electrochemical performance of LiCoO<sub>2</sub> for lithium-ion batteries, *Electrochimica Acta* 209 (2016) 315–322.
- [65] Y. Qiao, S.-R. Li, Y. Yu, C.-H. Chen, Synthesis and electrochemical properties of high performance yolk-structured LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> microspheres for lithium ion batteries, *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 860–867.
- [66] M. Kesper, Simulation von Transportvorgängen in Lithium-Ionen Batterien auf der partikulären Ebene. Dissertation, Karlsruhe, 2019.
- [67] J. Newman, K.E. Thomas-Alyea, *Electrochemical Systems*, 3rd ed., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, N.J., 2012.
- [68] S.G. Stewart, V. Srinivasan, J. Newman, Modeling the Performance of Lithium-Ion Batteries and Capacitors during Hybrid-Electric-Vehicle Operation, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) A664-A671.
- [69] F.M. Kindermann, A. Noel, S.V. Erhard, A. Jossen, Long-term equalization effects in Li-ion batteries due to local state of charge inhomogeneities and their impact on impedance measurements, *Electrochimica Acta* 185 (2015) 107–116.

- [70] W.A. Appiah, J. Park, L. van Khue, Y. Lee, J. Choi, M.-H. Ryou, Y.M. Lee, Comparative study on experiments and simulation of blended cathode active materials for lithium ion batteries, *Electrochimica Acta* 187 (2016) 422–432.
- [71] E. Bohn, T. Eckl, M. Kamlah, R. McMeeking, A Model for Lithium Diffusion and Stress Generation in an Intercalation Storage Particle with Phase Change, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) A1638-A1652.
- [72] W. Bauer, D. Nötzel, V. Wenzel, H. Nirschl, Influence of dry mixing and distribution of conductive additives in cathodes for lithium ion batteries, *Journal of Power Sources* 288 (2015) 359–367.
- [73] C.C. Kai, G.G.K. Jacob, T. Mei, Interface between CAD and Rapid Prototyping systems. Part 1: A study of existing interfaces, *Int J Adv Manuf Technol* 13 (1997) 566–570.
- [74] J.F. Favier, M.H. Abbaspour-Fard, M. Kremmer, A.O. Raji, Shape representation of axisymmetrical, non-spherical particles in discrete element simulation using multi-element model particles, *Engineering Computations* 16 (1999) 467–480.
- [75] L. Wang, J.-Y. Park, Y. Fu, Representation of real particles for DEM simulation using X-ray tomography, *Construction and Building Materials* 21 (2007) 338–346.
- [76] T. Matsushima, H. Saomoto, M. Matsumoto, K. Toda, Y. Yamada, Discrete element simulation of an assembly of irregularly-shaped grains: quantitative comparison with experiments, *16th ASCE Engineering Mechanics Conference* (2003) 1–8.
- [77] M. Price, V. Murariu, G. Morrison, Sphere clump generation and trajectory comparison for real particles, *Proceedings of Discrete Element Modelling* (2007) 1–8.
- [78] J.-F. Ferrellec, G.R. McDowell, A simple method to create complex particle shapes for DEM, *Geomechanics and Geoengineering* 3 (2008) 211–216.
- [79] F. Schuerholz, "Multi-Sphere"-Ansatz zur Rekonstruktion nicht-sphärischer Partikel aus stereolithografischen Daten für die Erstellung numerischer Rechengitter. Bachelorarbeit, Karlsruhe, 2018.
- [80] A. Barvinok, *A course in convexity*, American Mathematical Society, Providence, 2002.
- [81] R. Marques, C. Bouville, M. Ribardièrre, L.P. Santos, K. Bouatouch, Spherical Fibonacci Point Sets for Illumination Integrals, *Computer Graphics Forum* 32 (2013) 134–143.
- [82] H. Rumpf, *Mechanische Verfahrenstechnik*, Hanser, München, 1975.
- [83] L.R. Feret, La Grosseur des grains des matières pulvérulentes, *Assoc. Intern. Essais Math. D 2* (1931) 1–8.
- [84] P.A. Cundall, O.D.L. Strack, A discrete numerical model for granular assemblies, *Géotechnique* 29 (1979) 47–65.
- [85] W.R. Ketterhagen, J.S. Curtis, C.R. Wassgren, B.C. Hancock, Predicting the flow mode from hoppers using the discrete element method, *Powder Technology* 195 (2009) 1–10.

- [86] S. Schmelzle, S. Leppert, H. Nirschl, Influence of impeller geometry in a vertical mixer described by DEM simulation and the dispersion model, *Advanced Powder Technology* 26 (2015) 1473–1482.
- [87] H. Hertz, Ueber die Berührung fester elastischer Körper, *Journal für die reine und angewandte Mathematik (Crelles Journal)* 92 (1882) 156–171.
- [88] D. Gross, W. Hauger, J. Schröder, W.A. Wall, *Technische Mechanik 3: Kinetik*, 14th ed., Springer Berlin Heidelberg; Springer Vieweg, Berlin, Heidelberg, 2019.
- [89] C. Kloss, C. Goniva, LIGGGHTS - Open Source Discrete Element Simulations of Granular Materials Based on Lammmps, in: TMS 2011, 140th Annual Meeting & Exhibition, Supplemental proceedings, Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, Pa., Hoboken, N.J., 2011, pp. 781–788.
- [90] R. Berger, C. Kloss, A. Kohlmeyer, S. Pirker, Hybrid parallelization of the LIGGGHTS open-source DEM code, *Powder Technology* 278 (2015) 234–247.
- [91] C. Sangrós Giménez, C. Schilde, L. Froböse, S. Ivanov, A. Kwade, Mechanical, Electrical, and Ionic Behavior of Lithium - Ion Battery Electrodes via Discrete Element Method Simulations, *Energy Technol.* 8 (2020) 1 - 10.
- [92] C. Sangrós Giménez, B. Finke, C. Nowak, C. Schilde, A. Kwade, Structural and mechanical characterization of lithium-ion battery electrodes via DEM simulations, *Advanced Powder Technology* 29 (2018) 2312–2321.
- [93] P. Ramadass, B. Haran, P.M. Gomadam, R. White, B.N. Popov, Development of First Principles Capacity Fade Model for Li-Ion Cells, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A196-A203.
- [94] M. Tang, P. Albertus, J. Newman, Two-Dimensional Modeling of Lithium Deposition during Cell Charging, *J. Electrochem. Soc.* 156 (2009) A390-A399.
- [95] R. Amin, D.B. Ravnsbæk, Y.-M. Chiang, Characterization of Electronic and Ionic Transport in  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  (NCA), *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) A1163-A1169.
- [96] American Elements, Product Datasheet: Lithium Nickel Cobalt Aluminium Oxide, American Elements, 2020. <https://www.americanelements.com/lithium-nickel-cobalt-aluminum-oxide-193214-24-3>. Accessed 4 August 2020.
- [97] M. Brand, S. Gläser, J. Geder, S. Menacher, S. Obpacher, A. Jossen, D. Quinger, Electrical safety of commercial Li-ion cells based on NMC and NCA technology compared to LFP technology, *World Electric Vehicle Journal* 6 (2013) 572–580.
- [98] K.K. Patel, J.M. Paulsen, J. Desilvestro, Numerical simulation of porous networks in relation to battery electrodes and separators, *Journal of Power Sources* 122 (2003) 144–152.
- [99] M. Doyle, T.F. Fuller, J. Newman, Modeling of Galvanostatic Charge and Discharge of the Lithium/Polymer/Insertion Cell, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 1526–1533.

- [100] P.-C. Tsai, B. Wen, M. Wolfman, M.-J. Choe, M.S. Pan, L. Su, K. Thornton, J. Cabana, Y.-M. Chiang, Single-particle measurements of electrochemical kinetics in NMC and NCA cathodes for Li-ion batteries, *Energy Environ. Sci.* 11 (2018) 860–871.
- [101] Z. Mao, M. Farkhondeh, M. Pritzker, M. Fowler, Z. Chen, M. Safari, Model-Based Prediction of Composition of an Unknown Blended Lithium-Ion Battery Cathode, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) A716-A721.
- [102] X. Zhang, W. Shyy, A. Marie Sastry, Numerical Simulation of Intercalation-Induced Stress in Li-Ion Battery Electrode Particles, *Electrochimica Acta* 154 (2007) A910-A916.
- [103] J. Christensen, J. Newman, Stress generation and fracture in lithium insertion materials, *J Solid State Electrochem* 10 (2006) 293–319.
- [104] D. Kehrwald, P.R. Shearing, N.P. Brandon, Sinha Puneet K., S.J. Harris, Local Tortuosity Inhomogeneities in a Lithium Battery Composite Electrode, *J. Electrochem. Soc.* 158 (2011) A1393-A1399.
- [105] M. Doyle, J. Newman, A.S. Gozdz, C.N. Schmutz, J.-M. Tarascon, Comparison of Modeling Predictions with Experimental Data from Plastic Lithium Ion Cells, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 1890–1903.
- [106] Li, W. and Currie, J. C., Morphology Effects on the Electrochemical Performance of  $\text{LiNi}(1-x)\text{Co}(x)\text{O}_2$ , *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 2773–2779.
- [107] D.-W. Chung, P.R. Shearing, N.P. Brandon, S.J. Harris, R.E. García, Particle Size Polydispersity in Li-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 161 (2014) A422-A430.
- [108] J.A. Gilbert, I.A. Shkrob, D.P. Abraham, Transition Metal Dissolution, Ion Migration, Electrocatalytic Reduction and Capacity Loss in Lithium-Ion Full Cells, *J. Electrochem. Soc.* 164 (2017) A389-A399.
- [109] M. Ebner, F. Geldmacher, F. Marone, M. Stampanoni, V. Wood, X-Ray Tomography of Porous, Transition Metal Oxide Based Lithium Ion Battery Electrodes, *Adv. Energy Mater.* 3 (2013) 845–850.
- [110] S. Cernak, F. Gerbig, M. Kespe, H. Nirschl, Spatially resolved lithium-ion battery simulations of the influence of lithium-nickel-manganese-cobalt-oxide particle roughness on the electrochemical performance, *Energy Storage* 2 (2020) 1–10.
- [111] K. Smith, C.-Y. Wang, Solid-state diffusion limitations on pulse operation of a lithium ion cell for hybrid electric vehicles, *Journal of Power Sources* 161 (2006) 628–639.
- [112] S. Cui, Y. Wei, T. Liu, W. Deng, Z. Hu, Y. Su, H. Li, M. Li, H. Guo, Y. Duan, W. Wang, M. Rao, J. Zheng, X. Wang, F. Pan, Optimized Temperature Effect of Li-Ion Diffusion with Layer Distance in  $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$  Cathode Materials for High Performance Li-Ion Battery, *Adv. Energy Mater.* 6 (2016) 1–9.
- [113] S. Tippmann, D. Walper, L. Balboa, B. Spier, W.G. Bessler, Low-temperature charging of lithium-ion cells part I: Electrochemical modeling and experimental investigation of degradation behavior, *Journal of Power Sources* 252 (2014) 305–316.

- [114] W. Du, A. Gupta, X. Zhang, A.M. Sastry, W. Shyy, Effect of cycling rate, particle size and transport properties on lithium-ion cathode performance, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 53 (2010) 3552–3561.
- [115] X. Xu, S. Lee, S. Jeong, Y. Kim, J. Cho, Recent progress on nanostructured 4V cathode materials for Li-ion batteries for mobile electronics, *Materials Today* 16 (2013) 487–495.
- [116] C. Julien, A. Mauger, K. Zaghib, H. Groult, Optimization of Layered Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries, *Materials* 9 (2016) 1–26.
- [117] H. Zhang, X. Yu, P.V. Braun, Three-dimensional bicontinuous ultrafast-charge and -discharge bulk battery electrodes, *Nature nanotechnology* 6 (2011) 277–281.
- [118] W. Tang, X.J. Wang, Y.Y. Hou, L.L. Li, H. Sun, Y.S. Zhu, Y. Bai, Y.P. Wu, K. Zhu, T. van Ree, Nano LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as cathode material of high rate capability for lithium ion batteries, *Journal of Power Sources* 198 (2012) 308–311.
- [119] J.H. Pikul, H. Gang Zhang, J. Cho, P.V. Braun, W.P. King, High-power lithium ion microbatteries from interdigitated three-dimensional bicontinuous nanoporous electrodes, *Nature communications* 4 (2013) 1–5.
- [120] H. Ning, J.H. Pikul, R. Zhang, X. Li, S. Xu, J. Wang, J.A. Rogers, W.P. King, P.V. Braun, Holographic patterning of high-performance on-chip 3D lithium-ion microbatteries, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 112 (2015) 6573–6578.
- [121] Z. Ding, J. Liu, R. Ji, X. Zeng, S. Yang, A. Pan, D.G. Ivey, W. Wei, Three-dimensionally ordered macroporous Li<sub>2</sub>FeSiO<sub>4</sub>/C composite as a high performance cathode for advanced lithium ion batteries, *Journal of Power Sources* 329 (2016) 297–304.
- [122] Z. Liu, X. Yuan, S. Zhang, J. Wang, Q. Huang, N. Yu, Y. Zhu, L. Fu, F. Wang, Y. Chen, Y. Wu, Three-dimensional ordered porous electrode materials for electrochemical energy storage, *NPG Asia Materials* 11 (2019) 1–21.
- [123] K.M. Shaju, P.G. Bruce, Macroporous Li(Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>)O<sub>2</sub>: A High-Power and High-Energy Cathode for Rechargeable Lithium Batteries, *Adv. Mater.* 18 (2006) 2330–2334.
- [124] S. Lueth, U.S. Sauter, W.G. Bessler, An Agglomerate Model of Lithium-Ion Battery Cathodes, *J. Electrochem. Soc.* 163 (2016) A210-A222.
- [125] S. Cernak, F. Schuerholz, M. Kespe, H. Nirschl, 3D numerical simulations on the effect of particle porosity of lithium-nickel-manganese-cobalt-oxide (NMC) on the performance of positive lithium-ion battery electrodes, *Energy Technology* (2020) akzeptiert.
- [126] J. Landesfeind, J. Hattendorff, A. Ehrl, W.A. Wall, H.A. Gasteiger, Tortuosity Determination of Battery Electrodes and Separators by Impedance Spectroscopy, *J. Electrochem. Soc.* 163 (2016) A1373-A1387.

- [127] C. Xing, M. Zhao, L. Zhao, J. You, X. Cao, Y. Li, Ionic liquid modified poly(vinylidene fluoride): crystalline structures, miscibility, and physical properties, *Polym. Chem.* 4 (2013) 5726–5734.
- [128] M. Wood, J. Li, R.E. Ruther, Z. Du, E.C. Self, H.M. Meyer, C. Daniel, I. Belharouak, D.L. Wood, Chemical stability and long-term cell performance of low-cobalt, Ni-Rich cathodes prepared by aqueous processing for high-energy Li-Ion batteries, *Energy Storage Materials* 24 (2020) 188–197.
- [129] D.P. Abraham, J.L. Knuth, D.W. Dees, I. Bloom, J.P. Christophersen, Performance degradation of high-power lithium-ion cells—Electrochemistry of harvested electrodes, *Journal of Power Sources* 170 (2007) 465–475.
- [130] G.G. Botte, R.E. White, Z. Zhang, Thermal stability of LiPF<sub>6</sub>-EC:EMC electrolyte for lithium ion batteries, *Journal of Power Sources* 97-98 (2001) 570–575.
- [131] D.V. Ragone, Review of Battery Systems for Electrically Powered Vehicles, in: SAE Technical Paper Series, SAE Technical Paper Series, SAE International 400 Commonwealth Drive, Warrendale, PA, United States, 1968.
- [132] G. Bamberg, A.G. Coenenberg, M. Krapp, Betriebswirtschaftliche Entscheidungslehre, 16th ed., Verlag Franz Vahlen, München, 2019.