

BESTIMMUNG DER THERMISCHEN  
TRANSPORTEIGENSCHAFTEN  
PORÖSER ELEKTRODEN  
**VON LITHIUM-IONEN BATTERIEN**

DIETER OEHLE



Scientific  
Publishing



Dieter Oehler

Bestimmung der thermischen Transporteigenschaften  
poröser Elektroden von Lithium-Ionen Batterien



# Bestimmung der thermischen Transporteigenschaften poröser Elektroden von Lithium-Ionen Batterien

von  
Dieter Oehler

Karlsruher Institut für Technologie  
Institut für Thermische Verfahrenstechnik

Bestimmung der thermischen Transporteigenschaften  
poröser Elektroden von Lithium-Ionen Batterien

Zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Ingenieurwissenschaften von der KIT-Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) genehmigte Dissertation

von Dieter Oehler, M.Sc.

Tag der mündlichen Prüfung: 15. Januar 2021  
Erster Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Thomas Wetzel  
Zweiter Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Marc Kamlah

#### Impressum



Karlsruher Institut für Technologie (KIT)  
KIT Scientific Publishing  
Straße am Forum 2  
D-76131 Karlsruhe

KIT Scientific Publishing is a registered trademark  
of Karlsruhe Institute of Technology.  
Reprint using the book cover is not allowed.

[www.ksp.kit.edu](http://www.ksp.kit.edu)



*This document – excluding parts marked otherwise, the cover, pictures and graphs – is licensed under a Creative Commons Attribution-Share Alike 4.0 International License (CC BY-SA 4.0): <https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/deed.en>*



*The cover page is licensed under a Creative Commons Attribution-No Derivatives 4.0 International License (CC BY-ND 4.0): <https://creativecommons.org/licenses/by-nd/4.0/deed.en>*

Print on Demand 2021 – Gedruckt auf FSC-zertifiziertem Papier

ISBN 978-3-7315-1119-9  
DOI 10.5445/KSP/1000136047





# **Bestimmung der thermischen Transport- eigenschaften poröser Elektroden von Lithium-Ionen Batterien**

zur Erlangung des akademischen Grades eines

**DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN  
(DR.-ING.)**

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

**DISSERTATION**

von

**M. Sc. Dieter Oehler**  
aus Nordrach

Erster Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Thomas Wetzel  
Zweiter Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Marc Kamlah  
Tag der mündlichen Prüfung: 15.01.2021



# Kurzfassung

Lithium-Ionen Batterien (LIB) haben sich als bevorzugte Speichertechnologie im Mobilitätsbereich durchgesetzt und werden als Schlüsseltechnologie für die emissionsfreie elektrische Automobilbranche angesehen. Die Leistungsfähigkeit und Lebensdauer von LIB weisen eine starke Abhängigkeit von der Temperaturverteilung im Zellinneren auf. Grund ist die starke Temperaturabhängigkeit der elektrochemischen Reaktionen, elektrischen und thermischen Transporteigenschaften sowie Alterungsmechanismen. Für das Design und die Analyse von thermisch optimierten LIB werden numerische Simulationen durchgeführt, um die Temperaturverteilung im Zellinneren bestimmen zu können. Dabei kann die Simulationsgüte nur insoweit als exakt vorausgesetzt werden, wie die zugrundeliegenden Daten der thermischen Transporteigenschaften. Daher ist eine Methodik zur exakten Vorhersage und schnellen Berechnung der thermischen Transporteigenschaften der einzelnen Batteriezellkomponenten erforderlich.

Diese Arbeit präsentiert einen analytischen und numerischen Modellansatz zur Vorhersage der effektiven Wärmeleitfähigkeit poröser Elektrodenbeschichtungen als Funktion von Mikrostrukturparametern. Beide Modelle berücksichtigen die morphologischen Parameter und die thermischen Bulkigenschaften der fundamentalen Batteriezellkomponenten. Strukturelle Parameter, die in beiden Modellansätzen berücksichtigt werden, sind die Porosität der Elektrodenbeschichtung, die Partikelgrößenverteilung, die Partikelform, die Partikelkontaktfläche und die Binder-Carbon-Black Verteilung. Des Weiteren besteht die Möglichkeit, die porösen Elektrodenbeschichtungen zu Elektrodenstacks und Zellstacks zu erweitern. Das analytische Modell ist eine Erweiterung des bekannten Zehner-Bauer-Schlünder-Modells [1-4], das ursprünglich für poröse Medien, wie Partikelbetten, entwickelt wurde. Das erweiterte Modell beschreibt die unterschiedlichen komplexen Trans-

portpfade innerhalb der porösen Elektrodenbeschichtungen, Elektrodenstacks und Zellstacks durch thermische Widerstandsnetzwerke. Diese Netzwerke stellen Kombinationen aus parallel und seriell verschalteten thermischen Widerständen dar. Das analytische Modell erlaubt schnelle und präzise Vorhersagen der effektiven Wärmeleitfähigkeit. Das numerische Tool basiert auf einer dreidimensionalen generischen Geometriegenerierung der porösen Elektrodenbeschichtungen, Elektroden- und Zellstacks und der Lösung der Wärmeleitungsgleichung unter Verwendung der etablierten Finite-Volumen Methode in diesen Strukturen. Die Mikrostruktur kommerzieller Elektrodenbeschichtungen und Elektrodenstacks wurde experimentell bestimmt und anhand beider Modelle nachgebildet. Zusätzlich wurde eine neue experimentelle Methodik zur Validierung der Modelle entwickelt, die auf der Laser-Flash Analyse basiert, um die effektive Wärmeleitfähigkeit kommerzieller poröser Elektrodenbeschichtungen und Elektrodenstacks bestimmen zu können.

Die Ergebnisse beider Modelle wurden erfolgreich gegeneinander verifiziert und durch Literaturdaten sowie eigene experimentelle Messungen validiert. Darüber hinaus wurden zahlreiche Variationen der Mikrostrukturparameter und der thermischen Bulkeigenschaften durchgeführt, um deren Auswirkungen auf die effektive Wärmeleitfähigkeit der porösen Elektrodenstrukturen aufzeigen und damit das thermische Gesamtzellverhalten optimieren zu können. Eine zentrale Erkenntnis der Studien ist, dass sich das Binder-Carbon-Black Netzwerk und die Elektrolytphase thermisch limitierend auf den Wärmetransport und resultierend auf die effektive Wärmeleitfähigkeit auswirken. Daher sollten zur Verbesserung der effektiven Wärmeleitfähigkeit der porösen Elektroden dort gezielte Verbesserungen vorgenommen werden.

# Abstract

Lithium-ion batteries (LIBs) have established themselves as the preferred storage technology in the mobility sector and are regarded as the key technology for the emission-free electrical automotive industry. The performance and lifetime of LIBs are strongly influenced by and coupled with the temperature distribution within the cells, as electrochemical reactions, electrical and thermal transport properties as well as aging mechanisms show a strong temperature dependence. For the design and the analysis of thermally optimized LIBs numerical simulations are carried out to determine the temperature distribution within the cells. The simulations can only be as accurate as the underlying data on thermal transport properties. Therefore, a methodology for a precise prediction and fast calculation of the thermal transport properties of the individual battery cell components is required.

This contribution presents an analytical and a numerical model for predicting the effective thermal conductivity of porous electrode coatings as a function of microstructure parameters. Both models account for the morphological parameters and the thermal bulk materials of the constitutive cell components. Structural parameters considered in both models are the porosity of the electrode coating, particle size distribution, particle shape, particle contact areas and the binder-carbon-black distribution. It is possible to extend the porous electrode coatings to electrode stacks and cell stacks. The analytical model is an extension of the well-known Zehner-Bauer-Schlünder model [1-4], which was originally developed for porous media, like particle beds. It represents the various complex transport paths within the porous electrode coatings, electrode stacks and cell stacks by using thermal resistance networks. These networks are combinations of parallel and serial connected thermal resistances. The analytical model allows fast and precise predictions of the effective thermal conductivity. The numerical tool is based on a three-dimensional generic geometry generation of the porous electrode coatings,

electrode stacks and cell stacks and their solution of the heat conduction equation using the well-established finite-volume method. The microstructure of commercial electrode coatings and electrode stacks were experimentally determined and reconstructed within both models. Additionally, a new experimental methodology was developed for the model validation. This method is based on the laser-flash analysis, to determine the effective thermal conductivity of commercial porous electrode coatings and electrode stacks.

The results of both models have been successfully verified against each other and validated with literature data as well as own experimental measurements. Moreover, numerous variations of the microstructure parameters and thermal bulk properties were conducted to show their effects on the effective thermal conductivity of the porous electrode structures. This can be used to specifically optimize the overall thermal cell behavior within certain constraints. A central finding of the studies is, that the binder-carbon-black network and the electrolyte phase have a thermally limiting effect on the heat transport and therefore on the effective thermal conductivity. Furthermore, specific improvements should be made at this point to improve the effective thermal conductivity of the porous electrodes.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Kurzfassung</b> .....	<b>i</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>iii</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b> .....	<b>ix</b>
<b>Vorwort</b> .....	<b>xv</b>
<b>1 Einleitung</b> .....	<b>1</b>
1.1 Hintergrund dieser Arbeit .....	1
1.2 Ziele dieser Arbeit .....	4
<b>2 Stand der Technik</b> .....	<b>7</b>
2.1 Aufbau und Funktionsweise von LIB .....	7
2.2 Thermodynamische Bilanzierung einer LIB.....	9
2.3 Effektive Wärmeleitfähigkeit poröser Medien .....	11
2.4 Diskussion gängiger Messmethoden der Wärmeleitfähigkeit poröser Elektroden .....	13
2.4.1 Laser-Flash Analyse – Temperaturleitfähigkeit.....	17
2.4.2 Gaspyknometer – Dichte .....	21
2.4.3 Differential Scanning Calorimetry – Wärmekapazität .....	22
2.5 Einflussgrößen der Einzelkomponenten auf die thermischen Transporteigenschaften .....	23
2.5.1 Anodenbeschichtung .....	23
2.5.2 Kathodenbeschichtung .....	28
2.5.3 Binder und Carbon Black Phase .....	33
2.5.4 Elektrolyt.....	37
2.5.5 Separator .....	38
2.6 Diskussion gängiger Modellierungsansätze für poröse Elektrodenbeschichtungen .....	39
2.7 Grundlagen der Modellierung .....	42
2.7.1 Zehner-Bauer-Schlünder Modell .....	42
2.7.2 Numerisches Berechnungsverfahren.....	44

<b>3 Analytische Modellierung .....</b>	<b>49</b>
3.1 Poröse Elektrodenbeschichtung .....	49
3.2 Elektrodenstacks .....	54
3.3 Separator .....	55
<b>4 Numerische Modellierung .....</b>	<b>57</b>
4.1 Strukturerzeugung in MATLAB .....	58
4.2 Transfer der Partikelstruktur in OpenSCAD .....	61
4.3 Erstellung von Binderhüllen in OpenSCAD .....	66
4.4 Erstellung von Binderbrücken in OpenSCAD .....	68
4.5 Erstellung von Schichtstrukturen in OpenSCAD .....	73
4.6 Preprocessing .....	74
4.7 Simulation und Postprocessing .....	78
<b>5 Vorstudien zur Wahl relevanter Material- und Systemparameter .....</b>	<b>81</b>
5.1 Thermische Transportgrößen .....	81
5.2 Partikelgrößenverteilung .....	83
5.3 Gitterauflösung und Konvergenz .....	84
5.4 Wahl der Systemgröße .....	87
5.5 Wahl des Temperaturgradienten .....	89
5.6 Einfluss der Partikelkontaktflächen zu den Systemgrenzen .....	90
<b>6 Variationsstudien .....</b>	<b>97</b>
6.1 Variation Aktivmaterialwärmeleitfähigkeit .....	98
6.2 Variation der Wärmeleitfähigkeit des Binder-Carbon-Black Gemischs .....	103
6.3 Variation der Elektrolytwärmeleitfähigkeit .....	109
6.4 Variation der Partikelkontaktflächen .....	114
6.5 Variation des Binder-Carbon-Black Anteils .....	117
6.6 Variation der Anodenbeschichtungen mit ellipsoider Partikelgeometrie .....	129
6.7 Vergleich mit Literaturdaten .....	136
<b>7 Validierung der Modellkonzepte .....</b>	<b>137</b>
7.1 Zellöffnung und Probenpräparation .....	137

---

7.2	Dichtebestimmung der Zellkomponenten .....	139
7.3	Porositätsbestimmung der Elektroden .....	141
7.4	Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität der Zellkomponenten .....	143
7.5	Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit von Elektrodenstacks ..	147
7.6	Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit der Elektrodenstacks und - beschichtungen .....	150
7.7	Rekonstruktion und numerische Simulation der KOKAM Referenzzellen .....	154
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>167</b>
8.1	Wissenschaftliche Erkenntnisse .....	168
8.2	Ausblick .....	173
	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>175</b>
	<b>Acknowledgments .....</b>	<b>195</b>
	<b>Anhang A – GJK-Algorithmus.....</b>	<b>201</b>
	<b>Anhang B – Fließbild snappyHexMesh.....</b>	<b>203</b>
	<b>Anhang C – Verifizierung OpenFOAM und COMSOL .....</b>	<b>205</b>
	<b>Anhang D – Erweiterung analytisches Modell um Geometriefaktor.....</b>	<b>207</b>
	<b>Anhang E – Porosität.....</b>	<b>209</b>
	<b>Anhang F – Spezifische Wärmekapazität .....</b>	<b>211</b>
	<b>Anhang G – Temperaturleitfähigkeit .....</b>	<b>213</b>
	<b>Anhang H – Wärmeleitfähigkeit .....</b>	<b>215</b>
	H.1 Elektrodenstacks .....	215
	H.2 Elektrodenbeschichtungen .....	216
	<b>Anhang I – Validierung .....</b>	<b>219</b>
	<b>Anhang J – KOKAM Zellen Variation der Wärmeleitfähigkeit des Aktivmaterials .....</b>	<b>221</b>

<b>Anhang K – KOKAM Zellen Variation der Elektrolytwärmeleitfähigkeit ...</b>	<b>223</b>
<b>Anhang L – KOKAM Zellen Modellierung Dichte und spezifische Wärmekapazität.....</b>	<b>225</b>
<b>Publikationsliste.....</b>	<b>227</b>
Veröffentlichungen .....	227
Konferenzbeiträge .....	227
<b>Betreute Bachelor- und Masterarbeiten .....</b>	<b>229</b>
<b>Abbildungsverzeichnis .....</b>	<b>231</b>
<b>Tabellenverzeichnis .....</b>	<b>249</b>

# Abkürzungsverzeichnis

## Abkürzungen

AM	Aktivmaterial
BCB	Binder-Carbon-Black
CB	Carbon Black
CMC	Carboxymethylcellulose
DEM	Diskrete-Elemente Methode
DMC	Dimethylcarbonat
DSC	Differential-Scanning-Calorimetry
EC	Ethylcarbonat
EMT	Effective-Medium-Theory
FIB	Focused-Ion-Beam
FVM	Finite-Volumen Methode
GJK	Gilbert-Johnson-Keerthi
HAV	Halbachsenverhältnis
HC	Hamilton und Crosser
KIT	Karlsruher Institut für Technologie
LBM	Lattice-Boltzmann Methode
LCO	Lithium-Cobalt-Oxid
LIB	Lithium-Ionen Batterie
LFP	Lithium-Eisenphosphat
Ma%	Massenprozent
NCA	Lithium-Nickel-Cobalt-Aluminium-Oxid
NMC	Lithium-Nickel-Mangan-Cobalt-Oxid
PVDF	Polyvinylidenfluorid
REM	Rasterelektronenmikroskop
SBR	Styrol-Butadien-Rubber
SEM	Scanning-Electron-Microscope
SIMET	Simulation Mechanisch-Elektrisch-Thermischer Vorgänge in Lithium-Ionen Batterien

STL	Stereolithographie
SOC	State of Charge (Ladezustand)
TVT	Institut für Thermische Verfahrenstechnik
Vol%	Volumenprozent
ZBS	Zehner, Bauer und Schlünder

## Griechische Symbole

$\alpha$	-	Kontaktflächenanteil
$\beta$	$\text{K s}^{-1}$	Heizrate
$\Gamma$	-	Proportionalitätsfaktor
$\delta$	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	Diffusionskoeffizient
$\vartheta$	$^{\circ}\text{C}$	Temperatur
$\rho$	$\text{kg m}^{-3}$	Dichte
$\lambda$	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	Wärmeleitfähigkeit
$\xi$	-	Geometriefaktor
$\tau$	-	Tortuosität
$\phi$	Vol%	Porosität
$\phi^*$	Vol%	Porosität Elektrodenstack
$\psi$	-	skalare Größe

## Lateinische Symbole

$a$	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	Temperaturleitfähigkeit
$A$	$\text{m}^2$	Fläche
$Ab_{\text{PP}}$	m	Abstand zweier Partikel- mittelpunkte
$Ab_{\text{zul}}$	m	zulässiger Abstand Binderbrücke
$B$	-	Verformungsfaktor

$c$	-	normierter Partikelabstand
$c_p$	$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$	spezifische Wärmekapazität
$C$	$\text{J K}^{-1}$	Wärmekapazität
$d$	m	Probendicke
$f$	-	Faktor Hamilton und Crosser
$F$	-	Faktor
$g$	m	Absorptionstiefe
$G_{\text{mP}}$	m	mittlere Partikelgröße
$h$	$\text{J kg}^{-1}$	spezifische Enthalpie
$H$	m	Höhe
$HAV$	-	Halbachsenverhältnis
$m$	kg	Masse
$k$	-	Steigung Wurzelfunk- tion Binderbrücken
$L$	m	Länge
$N$	-	Anzahl
$p$	Pa	Druck
$t$	s	Zeit
$t_{0,5}$	s	Halbanstiegszeit
$T$	K	Temperatur
$\Delta T$	K	Temperaturunterschied
$\nabla T$	K	Temperaturgradient
$Th$	m	Breite
$\dot{q}_A$	$\text{W m}^{-2}$	flächenspezifische Wärmestromdichte
$\dot{q}_V$	$\text{W m}^{-3}$	volumenspezifische Wärmestromdichte
$Q$	-	Quellterm
$\dot{Q}$	W	Wärmestrom
$\Delta \dot{Q}$	W	Differenzwärmestrom

$r$	m	Radius
$R$	$\text{K W}^{-1}$	Wärmewiderstand
$Ref$	-	Reflektion
$s$	m	Weglänge
$S$	$\text{m}^2$	Oberfläche
$u$	$\text{m s}^{-1}$	Geschwindigkeit
$v$	Vol%	Volumenanteil
$V$	$\text{m}^3$	Volumen
$V_A$	$\text{m}^3$	Zusatzvolumen
$V_C$	$\text{m}^3$	Zellvolumen
$V_K$	$\text{m}^3$	Kontrollvolumen
$x$	-	x-Richtung kartesisch
$y$	-	y-Richtung kartesisch
$z$	-	z-Richtung kartesisch

## Sub- und Superskripte

AM	Aktivmaterial
BB	Binderbrücke
BCB	Binder-Carbon-Black
c	Zellkern
cc	Current Collector (dt. Stromableiter)
co	Coating (dt. Beschichtung)
CB	Carbon Black
e	Schwerpunkt
eff	effektiv
EL	Elektrolyt
F	Fluid
ges	gesamt
HA	Halbachse
irr	irreversibel
iso	isotrop

Layer	Schicht
LIB	Lithium-Ionen Batterie
max	maximal
MP	Partikelmittelpunkt
path	Pfad
P	Partikel
PM	Polymermatrix
rev	reversibel
R	Referenz
s	Solid (dt. Feststoff)
sep	Separator
stack	Stack
S	Sample (dt. Probe)
x	x-Koordinate (kartesisch)
y	y-Koordinate (kartesisch)
z	z-Koordinate (kartesisch)
	parallel
⊥	senkrecht



# Vorwort

Im Rahmen meiner Tätigkeiten als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Thermische Verfahrenstechnik (TVT) des Karlsruher Instituts für Technologie entstand die nachfolgende Arbeit.

Mein Dank gilt hierbei insbesondere Herrn Prof. Dr.-Ing. Thomas Wetzel, der mich bereits seit dem Studium unterstützte und diese Arbeit ermöglichte. Das Betreuungsverhältnis ging immer mit gegenseitigem Vertrauen und Respekt einher und ermöglichte mir so eine sehr angenehme Arbeitsatmosphäre, die sich wiederum sehr positiv auf meine Kreativität und Forschungsarbeit auswirkte. Auch Herrn Prof. Dr.-Ing. Marc Kamlah möchte ich für die Übernahme des Korreferats und seine hilfreichen Hinweise auch bei zahlreichen Treffen im Rahmen des SIMET Graduiertenkollegs danken.

Dem gesamten Personal des TVT und des SIMET Graduiertenkollegs möchte ich meinen Dank für Ihre Unterstützung aussprechen, sowohl fachlich als auch für die gemeinschaftliche Zeit. Meinen Arbeitsgruppenkollegen gilt hierbei ein besonderer Dank für die Zusammenarbeit, die wertvollen Diskussionen und Anregungen. Herrn Philipp Seegert gilt zudem mein Dank für die schöne Zeit am TVT und seiner tatkräftigen Unterstützung. Außerdem möchte ich mich bei Herrn Dominic Becker bedanken, zum einen für die kompetente fachliche Beratung bei numerischen Fragestellungen und zum anderen für die schöne und durchaus von Humor geprägte gemeinsame Zeit.

Meiner Familie und meinen Freunden danke ich für ihren Rückhalt und ihre Unterstützung. Insbesondere möchte ich mich bei meiner Patentante Angelika Boschert und meinem Patenonkel Herbert Bruder bedanken.

Karlsruhe, im Dezember 2020

Dieter Oehler



# 1 Einleitung

Das 21. Jahrhundert ist durch ein rasant zunehmendes Spektrum an Mobilitätsformen geprägt. Mobilität kann dabei als Maß für Freiheit, Unabhängigkeit, Wohlstand, Individualität und Selbstbestimmung wahrgenommen werden [5]. Eine entscheidende Rolle spielte dabei die Markteinführung der wiederaufladbaren Lithium-Ionen Batterien (LIB) 1991, welche eine Schlüsseltechnologie bei der Verbreitung von mobilen Endgeräten darstellte. Mobile Endgeräte wie Smartphones, Tablets, Notebooks und Kameras sind in der modernen Gesellschaft ein wichtiges Mittel zur Kommunikation und Aufrechterhaltung der oben erwähnten Maxime. Ein weiterer Aspekt ist der wesentliche Beitrag als Speichertechnologie für das Design eines emissionsfreien Automobils. Gegenwärtig ist sie anderen verfügbaren elektrischen Speichertechnologien aufgrund ihrer hohen volumetrischen und gravimetrischen Energiedichte, unter Berücksichtigung der Produktionskosten, weit überlegen.

## 1.1 Hintergrund dieser Arbeit

Der grundsätzliche Aufbau einer LIB besteht aus einer Vielzahl an parallel verschalteten Einheitszellen, welche die erforderliche elektrische Speicherkapazität und Spannungslage bereitstellen. Eine Einheitszelle besteht aus einem Anoden- und Kathodenstack, welche durch einen elektrisch isolierenden aber Lithium-Ionen permeablen porösen Separator getrennt werden. Der Anoden- und Kathodenstack setzt sich wiederum aus einem metallischen Stromableiter zusammen, der beidseitig mit einem porösen Gemisch bestehend aus Aktivmaterialpartikeln und der Binder-Carbon-Black (BCB) Phase beschichtet ist. Die Poren der Beschichtungen und des Separators sind mit einem Elektrolyten gefüllt, der dem Transport der Lithium-Ionen dient.

Sowohl die Leistungsfähigkeit als auch die Lebensdauer der LIB weisen jedoch eine starke Abhängigkeit von der Temperaturverteilung innerhalb der Zellen

auf. Ursache sind die temperaturabhängigen chemischen Transport- und Reaktionskinetiken, elektrischen und thermischen Transporteigenschaften sowie die Alterungsmechanismen. Daher wird für eine optimale Performance und eine reduzierte Alterung ein Betriebsfenster von 20 bis 40 °C empfohlen [6]. Im Falle hoher elektrischer Belastungen wird ein Thermomanagement zur Temperierung der LIB benötigt, um das geforderte Betriebsfenster einhalten zu können. Grund ist die Wärmefreisetzung im Zellinneren durch die ohmschen Widerstände und chemischen Reaktionen, die ohne effektiven Abtransport in einer starken Erwärmung des Zellkerns resultiert. Temperaturen oberhalb eines Limits von 40 °C führen zu einer exponentiellen Zunahme der chemischen Reaktionsraten und somit zu unerwünscht auftretenden Nebenreaktionen, die die Zellalterung begünstigen [6]. Bei Temperaturen unterhalb von 20 °C nimmt die Leistungsfähigkeit der LIB rapide ab und irreversible Alterungsprozesse wie Lithium-Plating treten in Erscheinung, bei welchem sich elementares Lithium an der Anodenoberfläche ablagert [6-10]. Daher wird ein auf die jeweilige Applikation individualisiertes Thermomanagement benötigt, das kritische Temperaturniveaus vermeidet. Für die Auslegung solcher Systeme wird auf gekoppelte elektrochemisch-thermische Modellansätze zurückgegriffen.

Zahlreiche Autoren wie Guo et al. [11], Jeon und Baek [12] sowie Yue et al. [13] haben elektrochemisch-thermische Modellansätze entwickelt, um die räumlich inhomogene Batterietemperatur als Funktion des Homogenisierungsgrades vorhersagen zu können. Die Genauigkeit dieser Modellvorhersagen gründet auf der exakten Kenntnis der thermischen Transportparameter der Anoden- und Kathodenstacks sowie des Separatorlayers. Chen et al. [14], Samba et al. [15] und Goutam et al. [16] gehen von homogenisierten inneren Zell Layern in ihren Modellansätzen aus und benötigen aufgrund dessen verlässliche thermische Transporteigenschaften für homogene innere Zellwickel, auch Jelly Rolls oder Zellstacks genannt.

In den Veröffentlichungen von Maleki et al. [17], Richter et al. [18], Loges et al. [19] und Chen et al. [20] werden für die effektiven Wärmeleitfähigkeiten

der porösen Anodenbeschichtungen Werte von 0,26 bis 3,5  $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$  und für die Kathodenbeschichtungen Werte von 0,13 bis 2,5  $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$  berichtet. Diese variieren jedoch je nach Messmethode und weisen oft unzureichende Angaben zur Morphologie und Zusammensetzung auf. Des Weiteren berichten Richter et al. [18] für elektrolytgefüllte poröse Separatoren effektive Wärmeleitfähigkeiten in einem Bereich von 0,1 bis 0,4  $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ . Drake et al. [21], Murashko et al. [22], Bazinski und Wang [23], Sheng et al. [24], Zhang et al. [25], und Maleki et al. [26] bestimmten für homogenisierte LIB und innere Zellwickel die effektive Wärmeleitfähigkeit senkrecht zur Zelloyerrichtung mit 0,15 bis 1,63  $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ .

Der ausgedehnte Wertebereich der thermischen Transporteigenschaften, die unzureichenden oder fehlenden Angaben struktureller Parametersätze und die geringe Anzahl an Veröffentlichungen erschweren die Identifizierung von repräsentativen Werten signifikant und machen eine Vorhersage der effektiven Wärmeleitfähigkeit für die Zelloyere und Elektrodenbeschichtungen praktisch unmöglich. Zwar können diese Werte experimentell bestimmt werden, jedoch ist dies mit einem erheblichen Zeitaufwand sowie mit hohen Kosten und Unsicherheiten verbunden. Aus diesen Gründen sind der Literatur mehrere Modellansätze zu entnehmen, die jedoch über zahlreiche und oft kritische Vereinfachungen versuchen die effektive Wärmeleitfähigkeit der porösen Elektrodenbeschichtungen zu beschreiben.

Sangrós et al. [27] bestimmten die effektive Wärmeleitfähigkeit mittels der Diskreten-Elemente Methode (DEM), betrachteten jedoch nur den Wärmetransport durch das Aktivmaterial (AM) und vernachlässigten den Transport durch die BCB Phase sowie Elektrolytphase. He et al. [28] rekonstruierten poröse Anodenbeschichtungen mittels ihrer selbstentwickelten Simulated-Annealing Methode und führten anschließend thermische Simulationen mit der Lattice-Boltzmann Methode (LBM) durch. Jedoch haben sie einen falschen Wert für die Bulkwärmeleitfähigkeit des Graphits angenommen. Zudem wurde die Carbon-Black (CB) Phase vernachlässigt. Vadakkepatt et al. [29] rekonstruierten die Morphologie realer Kathodenbeschichtungen und

fürten anschließend numerische Simulationen zur Bestimmung der effektiven Wärmeleitfähigkeit mit der Finiten-Volumen Methode (FVM) durch. Das AM, die BCB Phase und die Elektrolytphase wurden als homogenes Gemisch betrachtet, trotz stark variierender effektiver Wärmeleitfähigkeiten. Zudem entwickelten Vadakkepatt et al. [29] neben dem numerischen Modell ein auf dem Bruggemann-Ansatz [30] basierendes analytisches Modell, in welchem wiederum alle beteiligten Phasen als homogen betrachtet wurden. Dieser Ansatz bezieht außer der Porosität keine weiteren strukturellen Eigenschaften mit ein.

## 1.2 Ziele dieser Arbeit

Im Rahmen dieser Arbeit werden zwei unterschiedliche Modellierungsansätze entwickelt, die eine Vielzahl an Mikrostrukturparametern und thermischen Bulkeigenschaften der Elektrodenbeschichtungen in Betracht ziehen. Strukturelle Parameter stellen beispielsweise die Porosität der Elektrodenbeschichtungen, die Partikelgrößenverteilung des AMs, die Partikelform, die Partikelkontaktflächen und die BCB Verteilung dar. Diese Modellierungskonzepte werden zudem auf Anoden- und Kathodenstacks, poröse Separatoren und schließlich auf homogenisierte Zellstacks erweitert.

Ziel ist die Entwicklung eines prädiktiven analytischen Modellansatzes zur Berechnung der effektiven Wärmeleitfähigkeit poröser Elektrodenbeschichtungen, dessen umfangreiche Verifizierung mit einem numerischen Modell und schließlich die Validierung mit experimentellen Daten.

Das analytische Modell basiert auf einer Erweiterung des Zehner-Bauer-Schlünder (ZBS) Modells [1-3], das die verschiedenen komplexen Transportpfade der Mikrostruktur über eine gezielte Kombination von thermischen Widerständen in Parallel- und Reihenschaltungen beschreibt. Ursprünglich wurde das ZBS Modell [1-3] zur Beschreibung des Wärmetransports von porösen Partikelschüttbetten entwickelt. Für eine umfangreiche Verifizierung

dieses Modells wird ein numerisches Tool entwickelt, das basierend auf dreidimensionalen generisch erzeugten Mikrostrukturen, die effektive Wärmeleitfähigkeit anhand der FVM automatisiert bestimmt. Anschließend werden Variationen der Mikrostrukturparameter und der thermischen Bulkeigenschaften für die Verifizierung der Modelle durchgeführt. Mit Hilfe der Erkenntnisse der Studien können gezielt thermische Optimierungen der porösen Elektrodenstrukturen vorgenommen werden, welche sich wiederum positiv auf das elektrochemisch-thermische Gesamtzellverhalten auswirken. Die Validierung der Modellansätze erfolgt mittels eines eigens entwickelten Messkonzepts, basierend auf der Laser-Flash Analyse, anhand zweier im Detail untersuchter Referenzzellen und verfügbarer Literaturdaten. Dafür werden zunächst die Mikrostruktur sowie Komponenten der Referenzzellen analysiert und als Eingangsgrößen den Modellen übergeben. Anschließend wird die Mikrostruktur nachgebildet, die effektiven Wärmeleitfähigkeiten berechnet und mit den Messdaten verglichen. In der Abbildung 1.1 ist eine Übersicht der schematischen Gliederung dieser Arbeit dargestellt.

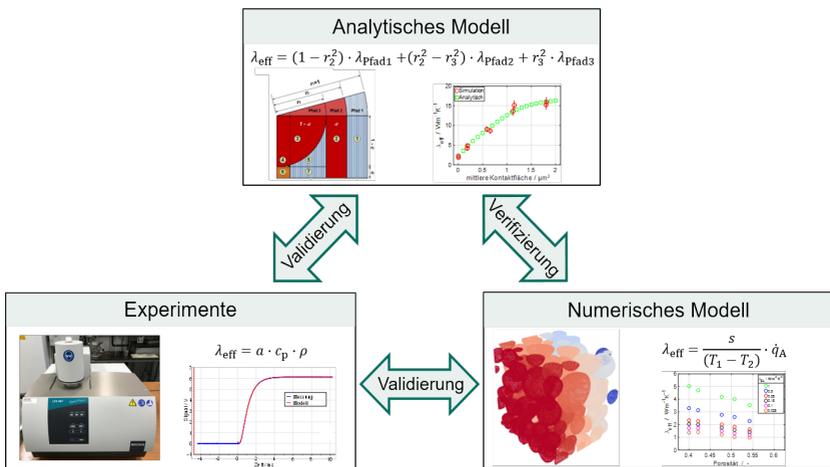


Abbildung 1.1: Schematische Gliederung der Arbeit. Hauptziel: Entwicklung eines prädiktiven und schnellen analytischen Modells zur Beschreibung der effektiven Wärmeleitfähigkeit poröser Elektroden, Verifizierung mittels eines numerischen Modells und Validierung mittels Experimenten.



## 2 Stand der Technik

LIB haben sich im mobilen Anwendungsbereich als Speichertechnologie etabliert und weisen ein großes Spektrum an intensiv untersuchten, interdisziplinären Forschungsgebieten auf. Neben der ständigen Verbesserung des elektrochemischen Verhaltens rückt die Entwicklung von thermisch optimierten LIB in den Forschungsfokus. Wie eingangs erwähnt, fokussiert sich die vorliegende Arbeit auf die Bestimmung der thermischen Transporteigenschaften von porösen Elektroden. In den nachfolgenden Abschnitten werden die für die Modellierung und experimentelle Bestimmung notwendigen Grundlagen der thermischen Transporteigenschaften der porösen Elektroden vorgestellt und auf bereits gängige Modellierungsansätze sowie Messmethoden eingegangen.

### 2.1 Aufbau und Funktionsweise von LIB

In einer LIB sind eine Vielzahl von Einheitszellen parallel verschaltet, um die erforderliche elektrische Speicherkapazität bereitzustellen. Der schematische Aufbau einer solchen Einheitszelle ist in der Abbildung 2.1 dargestellt [31]. Die Bezeichnung der Elektroden bezieht sich hierbei auf den Entladevorgang der Zelle und wird als Nomenklatur in der nachfolgenden Arbeit weiterverwendet. Die Anode besteht hierbei aus einem elektrisch und thermisch leitfähigen Kupfer-Stromableiter, auf welchem eine poröse Beschichtung, typischerweise bestehend aus Graphitpartikeln und einer BCB Phase, aufgebracht ist [32]. Bei den Graphitpartikeln handelt es sich um das sogenannte AM, welches an den in der Zelle ablaufenden elektrochemischen Reaktionen teilnimmt [32]. Durch Adhäsion der BCB Phase werden die Graphitpartikel innerhalb der porösen Beschichtung fixiert [32]. Die Binderphase setzt sich zumeist aus einem schlecht leitenden Polymer zusammen, sodass dieser zur Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit und somit zur Ausbildung eines elektrisch

leitfähigen Netzwerks CB zugesetzt wird [32]. Die Kathode dagegen besteht aus einem elektrisch und thermisch leitfähigen Aluminium-Stromableiter, auf welchem eine poröse Beschichtung, bestehend aus dem Gemisch von lithi- umhaltigen Metalloxidpartikeln als AM und der BCB Phase, aufgebracht ist [6].

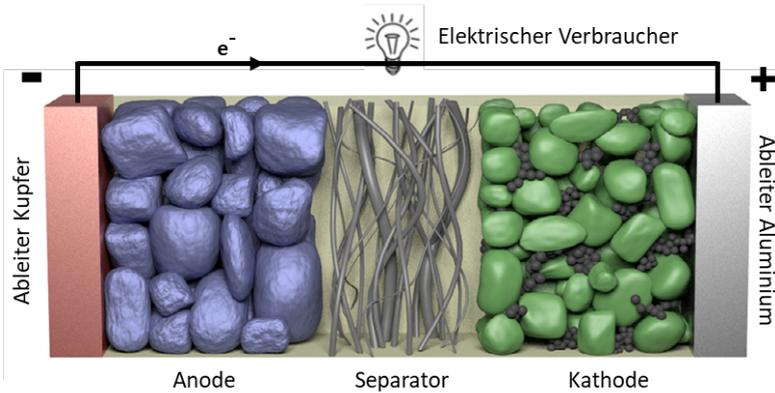
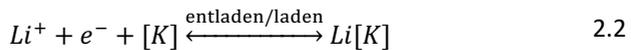
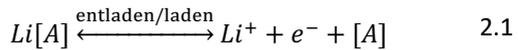


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des Aufbaus einer LIB mit einem angeschlossenen elektrischen Verbraucher [31] (Lizenz CC BY-SA 3.0 DE).

Ein elektrisch isolierender, aber für Lithium-Ionen permeabler poröser Separator trennt die Elektroden räumlich [32]. Jegliches Porenvolumen der Anoden- und Kathodenbeschichtung sowie des Separators ist mit einem ionenleitfähigen Elektrolyten gefüllt. Im Betrieb der Zelle sind die Anoden- und Kathodenstromableiter über einen externen elektrischen Stromkreis (laden) oder Verbraucher (entladen) in Kontakt.

Die ablaufenden elektrochemischen Prozesse beim Laden und Entladen einer LIB beruhen auf dem Prinzip der Interkalation und Deinterkalation von Lithium-Ionen. Während dem Entladevorgang deinterkalieren die Lithium-Ionen aus der dreidimensionalen Graphitstruktur des Anodenaktivmaterials, diffundieren durch den porösen Separator und werden innerhalb der Kristallstruktur des Kathodenaktivmaterials interkaliert. Beim Ladevorgang läuft der geschilderte Prozess umgekehrt ab. Parallel zu den Lithium-Ionen findet zwi-

schen dem Anoden- und Kathodenstromableiter ein permanenter Elektronentransport statt, durch welchen ein externer Verbraucher betrieben werden kann. Die Triebkraft stellt hierbei der Ladungsaustausch zwischen positiv geladenen Lithium-Ionen und negativ geladenen Elektronen dar. Die allgemeinen elektrochemischen Halbzellreaktionen lassen sich dabei mittels der Gleichung 2.1 und Gleichung 2.2 formulieren, in welchem  $A$  bzw.  $K$  jeweils für die Summenformel des AMs der Anode bzw. der Kathode stehen. [31]



## 2.2 Thermodynamische Bilanzierung einer LIB

Das ideale Betriebsfenster, unter welchem LIB ihre maximale Leistungsfähigkeit bei tolerierbarem Alterungsverhalten abrufen können, liegt in einem Bereich von etwa 20 bis 40 °C [6]. Die Innenwiderstände der LIB steigen bei Temperaturen unterhalb von 20 °C proportional zur sinkenden Temperatur an, wodurch die zur Verfügung stehende Leistung der Batterie bei 0 °C bis zu 30 % abnehmen kann [6, 9]. Zudem nehmen Alterungsmechanismen, bei welchen die LIB irreversibel beschädigt wird, zu [33]. Bei der Ladung kommt es beispielsweise zur Abscheidung von reinem Lithium an der Anode, auch Lithium-Plating genannt, und somit zum irreversiblen Kapazitätsverlust [6, 33]. Bei Temperaturen oberhalb der Betriebstemperatur von 40 °C folgt die Geschwindigkeit der chemischen Reaktionen dem Gesetz nach Arrhenius [6]. Die Reaktionsgeschwindigkeiten nehmen somit mit steigender Temperatur exponentiell zu. Zudem wird die Leitfähigkeit des Elektrolyten mit steigender Temperatur erhöht und bewirkt ein Absenken des ohmschen Widerstands [34]. Außerdem wird die Diffusionsüberspannung reduziert, aufgrund der schneller ablaufenden Diffusionstransportprozesse bei höheren Temperaturen [34]. Folglich ist die Leistungsfähigkeit einer LIB stark temperaturabhängig, jedoch führen steigende Reaktionsgeschwindigkeiten zu unerwünschten Nebenreak-

tionen, welche sich in einer beschleunigten Alterung und Selbstentladung bemerkbar machen [6]. Die Lebensdauer kann grob mittels der Arrhenius-Gleichung abgeschätzt werden: bei einer Temperaturzunahme um 10 K wird die Lebensdauer in etwa halbiert [6]. Bei Temperaturen weit oberhalb von 40 °C kann es zur thermischen Zersetzung des Elektrolyten und zur Entflammung der LIB kommen [6]. Dahingehend ist ein effizientes Thermomanagement zur Gewährleistung der optimalen Betriebstemperatur der LIB unerlässlich.

Über den ersten Hauptsatz der Thermodynamik kann für eine LIB die inhomogene Wärmeleitungsgleichung nach Gleichung 2.3 aufgestellt werden.

$$c_p \cdot \rho \cdot \frac{dT}{dt} = \vec{\nabla} \cdot (\lambda \cdot \vec{\nabla} T) + \dot{q}_{V,LIB} \quad 2.3$$

Die linke Seite der Gleichung 2.3 beschreibt die zeitliche Änderung der Enthalpie im System der LIB, mittels der spezifischen Wärmekapazität  $c_p$ , der Dichte  $\rho$  und der zeitlichen Änderung der Temperatur  $dT/dt$ . Die Änderung der Enthalpie kommt durch den Gradienten der Wärmestromdichte zustande, die ihrerseits dem Produkt aus Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  und dem Gradienten der Temperatur  $\vec{\nabla} T$  entspricht sowie dem volumenspezifischen Wärmequellterm  $\dot{q}_{V,LIB}$ , der durch den Betrieb der LIB resultiert.

Der volumenspezifische Wärmequellterm  $\dot{q}_{V,LIB}$  kann nach Bernardi et al. [35] über die Gleichung 2.4 beschrieben werden. Dabei werden in erster Näherung Phasenwechsel und Mischungseffekte vernachlässigt.

$$\dot{q}_{V,LIB} = \dot{q}_{V,irr} + \dot{q}_{V,rev} \quad 2.4$$

Der irreversible Wärmequellterm  $\dot{q}_{V,irr}$  basiert auf Ladungstransferüberspannungen und auf den ohmschen Widerständen beim Transport der Lithiumionen durch den Elektrolyten und dem AM sowie dem Elektronentransport durch das AM, dem BCB und dem Stromableiter [35]. Der reversible Wärmequellterm  $\dot{q}_{V,rev}$  wird aufgrund von Änderungen der Entropie der ablaufenden Zellreaktionen hervorgerufen [35]. Bei diesem Term kann es sich um eine Wärmequelle oder Wärmesenke handeln, abhängig von der Reaktionsentropie und dem Betrag des Lade- bzw. Entladestroms [35].

Zusammenfassend wird aus Gleichung 2.3 und Gleichung 2.4 ersichtlich, dass die Kenntnis der thermischen Transporteigenschaften der Komponenten einer LIB zur Optimierung eines geeigneten Thermomanagements unabdingbar sind. Diese Arbeit fokussiert sich nachfolgend auf die Bestimmung der thermischen Transporteigenschaften von porösen Elektroden, im Speziellen auf die effektive Wärmeleitfähigkeit der porösen Elektrodenbeschichtung.

## 2.3 Effektive Wärmeleitfähigkeit poröser Medien

Dieser Abschnitt behandelt die allgemeine Definition der effektiven Wärmeleitfähigkeit poröser Medien, welche im Rahmen dieser Arbeit angewandt wird. Der Wärmetransport in Form von Wärmeleitung wird in Feststoffen und ruhenden Flüssigkeiten durch einen vorhandenen Temperaturgradienten induziert. Gemäß dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik fließt in makroskopischen Prozessen die Wärme stets von Orten höherer Temperatur zu Orten niedrigerer Temperatur. Sofern keine zeitlichen Änderungen der Temperaturen auftreten, liegt stationäre Wärmeleitung vor, bei einem konstanten Wärmestrom. In diesem Fall wird die flächenbezogene stationäre Wärmestromdichte  $\vec{q}_A$  mittels der Fourier'schen Wärmeleitungsgleichung beschrieben, wobei  $\lambda$  der Wärmeleitfähigkeit des Materials und  $\nabla T$  dem Temperaturgradienten entsprechen [36].

$$\vec{q}_A = -\lambda \cdot \nabla T \quad 2.5$$

Im Fall eindimensionaler Wärmeleitung vereinfacht sich die vektorielle Gleichung 2.5 mit anschließender Integration zur skalaren Gleichung 2.6, in welcher  $A$  die Querschnittsfläche normal zur Wärmestromrichtung und  $s$  die Weglänge in Wärmestromrichtung sind [36].

$$\dot{Q} = \frac{\lambda}{s} \cdot A \cdot (T_1 - T_2) \quad 2.6$$

Der vorliegend beschriebene Fall von stationärer, eindimensionaler Wärmeleitung ist schematisch in Bild 1) der Abbildung 2.2 dargestellt.

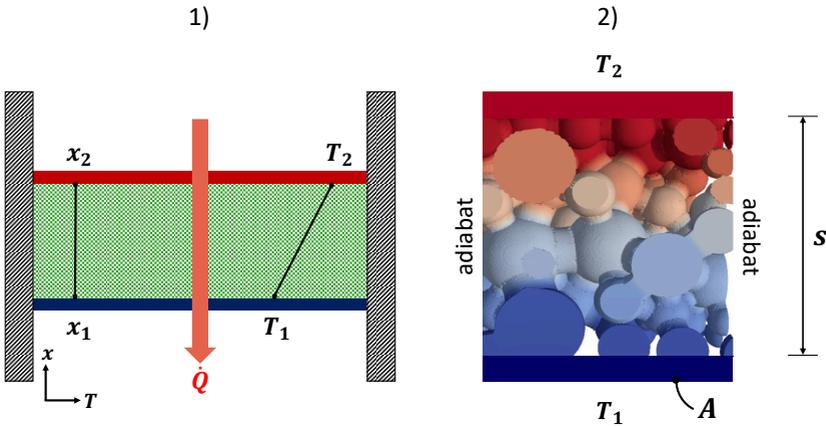


Abbildung 2.2: 1) Schematische Darstellung stationärer Wärmeleitung. 2) Darstellung eines Temperaturprofils einer heterogenen porösen Elektrodenbeschichtung, angelehnt an Oehler et al. [37].

Die schraffierten Systemgrenzen sind als adiabat zu betrachten, da keine Wärmeströme über die Seitenflächen zur Umgebung fließen. Der in grün illustrierte Bereich kann als homogener Feststoff oder als ruhendes Fluid betrachtet werden, d.h. dieser verfügt über eine konstante Wärmeleitfähigkeit. Dieser Bereich kann aber auch als Blackbox angesehen werden, die ersatzweise ein heterogenes System, wie beispielsweise eine poröse Elektrodenbeschichtung repräsentiert, siehe Bild 2) Abbildung 2.2. Die poröse Elektrodenbeschichtung ist ein stark heterogenes System, welches sich aus einem flüssigen Elektrolyten, einer festen BCB Phase sowie dem AM zusammensetzt. Zur Beschreibung eines derartigen Systems bedarf es der Einführung einer effektiven Größe, welche die Verteilung der Strukturparameter und Volumenanteile aller im System befindlichen Komponenten berücksichtigt. Die gesuchte Größe wird als effektive Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_{\text{eff}}$  des heterogenen Stoffsystems bezeichnet. Die Substitution der Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  des homogenen Stoffsystems aus Gleichung 2.6 mit der effektiven Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_{\text{eff}}$  liefert durch Umformen die Gleichung 2.7.

$$\lambda_{\text{eff}} = - \frac{\dot{Q} \cdot s}{A \cdot \Delta T} \quad 2.7$$

Bei Kenntnis der anliegenden Temperaturdifferenz  $\Delta T$ , des stationären Wärmestroms  $\dot{Q}$  und der geometrischen Abmessungen  $A, s$  einer Struktur kann ihre effektive Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_{\text{eff}}$  bestimmt werden. Dies erfolgt in dieser Arbeit numerisch mithilfe der FVM. Dabei wird eine definierte Temperaturdifferenz als Randbedingung vorgegeben und eine thermische Simulation der Struktur durchgeführt, um den stationären Wärmestrom, welcher durch die Struktur fließt, zu bestimmen.

## 2.4 Diskussion gängiger Messmethoden der Wärmeleitfähigkeit poröser Elektroden

Im Folgenden werden experimentelle Literaturdaten der effektiven Wärmeleitfähigkeit poröser Elektrodenbeschichtungen diskutiert. Außerdem werden die dazugehörigen experimentellen Messmethoden gegenübergestellt. Tabelle 2.1 beinhaltet einen detaillierten Überblick relevanter Literaturdaten der effektiven Wärmeleitfähigkeiten poröser Elektrodenbeschichtungen. Die in der Tabelle 2.1 dargestellten Literaturdaten variieren für poröse Graphitbeschichtungen der Anoden zwischen  $0,26$  und  $3,5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  in Abhängigkeit der experimentellen Messmethode und des in den Poren befindlichen Fluids. Bei den Messungen werden üblicherweise Gase, wie Helium, Stickstoff und Kohlenstoffdioxid oder Luft, als Ersatzfluide verwendet, da Elektrolyte einen niedrigeren Siedepunkt besitzen und somit bereits unter Raumtemperatur sehr flüchtig sind sowie eine Inkompatibilität zu etablierten Messmethoden aufweisen. Die Datensätze für Lithium-Cobalt-Oxid (LCO) basierte Kathodenbeschichtungen variieren in einem Bereich von  $0,17$  bis  $2,49 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  und für Lithium-Nickel-Mangan-Cobalt-Oxid (NMC) zwischen  $0,2$  bis  $0,9 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

Die experimentellen Daten von Maleki et al. [17] und Gotcu et al. [38] basieren auf der Laser-Flash Analyse. Die porösen Elektroden werden auf der Unterseite mit einem Xenon-Blitzlicht bestrahlt, während auf der Probenoberseite der zeitliche Temperaturverlauf mittels eines Infrarotsensors detektiert

wird. Anhand dieses Verlaufs kann die Temperaturleitfähigkeit über geeignete Berechnungsmodelle, wie beispielsweise nach Parker et al. [39], Cape und Lehman [40] oder McMasters et al. [41], bestimmt werden. Maleki et al. [17] und Gotcu et al. [38] zeigten anschließend, dass die effektive Wärmeleitfähigkeit mittels der Kenntnis der Dichte und spezifischen Wärmekapazität der porösen Elektroden nach Gleichung 2.8 berechnet werden kann.

Loges et al. [19], Salazar et al. [42, 43] und Bertolotti et al. [44] zeigten mit der Photothermal-Deflection-Spectroscopy die Möglichkeit zur direkten Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit der porösen Elektrodenbeschichtungen auf. Somit ist nur die Kenntnis der Dichte und der spezifischen Wärmekapazität der Beschichtung vonnöten, im Gegensatz zur Laser-Flash Analyse, in welcher die gesamte Elektrode betrachtet wird. In dem Aufbau von Loges et al. [19] wird die Elektrodenbeschichtung mit einem leistungsmodulierten Laser angeregt, der zu Temperaturoszillationen innerhalb der Beschichtung führt. Diese Oszillationen verursachen einen Gradienten des Brechungsindex, auch thermische Linse genannt, im Umgebungsmedium. Mittels eines Detektionslasers wird die fluktuierende Ausdehnung der thermischen Linse gemessen. Anschließend kann die Temperaturleitfähigkeit der porösen Beschichtung durch Auswertung der Strahlableitung des Detektionslasers anhand einer Vielzahl von Auswertungsschemata bestimmt werden. Aus der Veröffentlichung von Loges et al. [19] wird ersichtlich, dass das besagte Messverfahren jedoch hohe Unsicherheitsbeiträge in der Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit aufweist, im Vergleich zur von Maleki et al. [17] und Gotcu et al. [38] eingesetzten Laser-Flash Analyse.

Tabelle 2.1: Vergleich von Literaturdaten der effektiven Wärmeleitfähigkeit poröser Elektrodenbeschichtungen in Abhängigkeit des Füllmediums, des Ladezustands (SOC), des Anpressdrucks und der Temperatur. Werte die mit keiner Einheit versehen sind, werden mit  $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$  angegeben. Die Abkürzungen XALT und Hohsen repräsentieren gängige Zellhersteller. Die Tabelle ist angelehnt an Oehler et al. [45].

<b>Autor</b>	<b>Typ/Chemie</b>	<b>Anoden</b>	<b>Kathoden</b>
Maleki et al. [17]	Graphit, LCO	0,89 (2,45 V)	2,33 (2,45 V)
	ohne Elektrolyt	1,20 (3,75 V)	2,49 (3,75 V)
Chen et al. [20]	Graphit, LCO	1,04	1,58
	ohne Elektrolyt		
Gotcu et al. [38]	-, NMC	-	0,45 (SOC 100 %)
	N <sub>2</sub> -Atmosphäre	-	0,34 (SOC 0 %)
	-, LCO	-	0,39 (SOC 100 %)
	N <sub>2</sub> -Atmosphäre	-	0,29 (SOC 0 %)
Richter et al. [18]	XALT		
	Graphit, NMC	0,32 (2,3 bar) -	0,30 (2,3 bar) -
	Luft-Atmosphäre	0,61 (11,5 bar)	0,39 (11,5 bar)
	XALT		
	Graphit, NMC	0,89 (2,3 bar) -	0,82 (2,3 bar) -
	mit Elektrolyt	1,37 (11,5 bar)	0,90 (11,5 bar)
	Hohsen		
	Graphit, LCO	0,26 (2,3 bar) -	0,17 (2,3 bar) -
Luft-Atmosphäre	0,52 (11,5 bar)	0,26 (11,5 bar)	
Loges et al. [19]	Hohsen		
	Graphit, LCO	1,11 (2,3 bar) -	1,03 (2,3 bar) -
	mit Elektrolyt	1,38 (11,5 bar)	1,48 (11,5 bar)
	Zelle A		
	Graphit, LCO	2,5 (5 °C) -	2,0 (5 °C) -
	CO <sub>2</sub> -Atmosphäre	1,8 (45 °C)	0,7 (45 °C)
	Zelle B		
	Graphit, LCO	2,75 (5 °C) -	1,8 (5 °C) -
CO <sub>2</sub> -Atmosphäre	2,00 (45 °C)	0,5 (45 °C)	
Zelle C			
	Graphit, NMC	3,5 (5 °C) -	0,25 (5 °C) -
	CO <sub>2</sub> -Atmosphäre	2,9 (45 °C)	0,20 (45 °C)

Die Ergebnisse von Richter et al. und Burheim et al. [18, 46] basieren auf der Constant-Heat-Flux Methode, in welcher Stahlzylinder auf die Oberfläche der Elektroden bei einem definierten Druck gepresst werden. Die beiden Zylinder werden bei unterschiedlichen Temperaturniveaus temperiert, sodass sich ein Temperaturgradient über die Schichthöhe der Elektrode einstellt und resultierend ein Wärmestrom induziert wird. Die effektive Wärmeleitfähigkeit der Elektrode kann unter Verwendung der Temperaturdifferenzen, der Schichthöhe und des Wärmestroms nach dem Fourier'schen Gesetz, siehe Gleichung 2.7, bestimmt werden. Die Erhöhung des Anpressdrucks führt zu einer Minimierung des Kontaktwiderstandes zwischen der Probe und den Stahlzylindern. Dadurch wird eine undefinierte Veränderung der Mikrostruktur initiiert, die sich in einer Reduktion der Porosität, der Erhöhung der Partikel-Partikel Kontaktflächen und schließlich in einer Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit mit steigendem Druck widerspiegelt.

Chen et al. [20] und Richter et al. [18] berichteten von effektiven Wärmeleitfähigkeiten für elektrolytgefüllte poröse Elektroden. Richter et al. [18] verglichen diese sogar direkt mit luftgefüllten Beschichtungen. Der erkennbar starke Anstieg der effektiven Wärmeleitfähigkeit (vgl. Richter et al. [18], Tabelle 2.1) ist über die Reduktion des thermischen Widerstandes zwischen Elektrode und den Zylindern aufgrund des Elektrolyten zu erklären. Beispielsweise erhöht sich die effektive Wärmeleitfähigkeit der XALT Anodenbeschichtung bei konstantem Druck von 0,32 auf 0,89  $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ . Der Anstieg resultiert aufgrund der deutlich höheren Wärmeleitfähigkeit des Elektrolyten von 0,16 bis 0,6  $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$  [20, 28, 29, 47] im Vergleich zur Leitfähigkeit von Umgebungsluft mit 0,026  $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$  [48]. Die Ergebnisse von Richter et al. [18] zeigen auf, dass das Umgebungsfluid und die thermischen Kontaktwiderstände einen großen Einfluss auf die effektive Wärmeleitfähigkeit der porösen Elektroden hat.

Aus den aufgezeigten Literaturstellen [17-20, 38] wird zudem ersichtlich, dass die Mikrostrukturparameter und die Materialzusammensetzung der Be-

schichtungen nur teilweise spezifiziert sind. Infolgedessen werden präzise experimentelle, als auch numerische Methoden zur Beschreibung der porösen Elektroden benötigt. Aufgrund der beschriebenen Nachteile der Photothermal-Deflection-Spectroscopy und der Constant-Heat-Flux Methode, wird die Laser-Flash Analyse zur Bestimmung der effektiven Wärmeleitfähigkeit in der weiteren Arbeit verwendet.

Nachfolgend werden die Laser-Flash Analyse, die Differential-Scanning-Calorimetry (DSC) und die Gaspyknometrie zur experimentellen Bestimmung der thermischen Transporteigenschaften vorgestellt und falls notwendig auf poröse Elektroden angepasst. Die Wärmeleitfähigkeit stellt hierbei einen Sonderfall dar, da zur Bestimmung dieser zunächst die Temperaturleitfähigkeit der porösen Elektroden benötigt wird. Dies wird aus der Gleichung 2.8 ersichtlich, welche den Zusammenhang der Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  mit der Temperaturleitfähigkeit  $a$ , der Dichte  $\rho$  und der spezifischen Wärmekapazität  $c_p$  wiedergibt:

$$\lambda = a \cdot \rho \cdot c_p \quad 2.8$$

Im Rahmen dieses Beitrags werden zur experimentellen Vermessung der effektiven Wärmeleitfähigkeit poröser Elektroden Ersatzfluide anstelle realer Elektrolyte verwendet. Dies ist bedingt durch die starke Flüchtigkeit der Elektrolytlösung unter dem betrachteten Temperaturbereich und wird ausführlich in Abschnitt 7.5 diskutiert.

### 2.4.1 Laser-Flash Analyse – Temperaturleitfähigkeit

Die Laser-Flash Analyse ist ein von Parker et al. [39] entwickeltes Messverfahren zur Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit. Die Temperaturleitfähigkeit stellt eine materialspezifische Größe dar, welche den zeitlichen Verlauf einer Abkühlung oder Erwärmung beschreibt. Diese ist somit ein Maß für die Ausbreitungsgeschwindigkeit einer Temperaturänderung. Bei der Laser-Flash Analyse werden zylinderförmige Proben mittels eines Laserpuls/Lichtblitzes

auf der Unterseite thermisch angeregt. Anschließend breitet sich der induzierte Wärmepuls innerhalb der Probe entlang der Zylinderhöhe im Verlauf der Zeit aus. Ein Infrarotsensor detektiert den zeitlichen Temperaturverlauf auf der Probenoberseite.

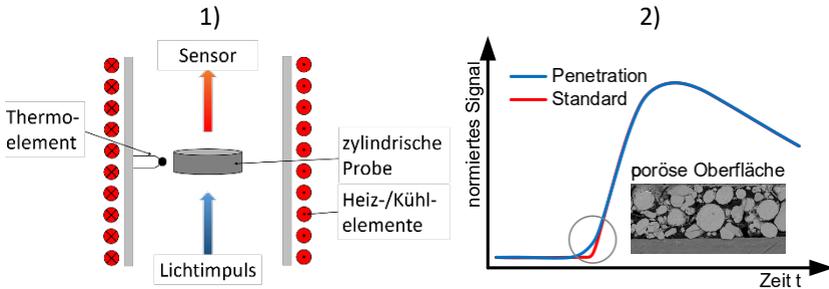


Abbildung 2.3: 1) Schematische Darstellung der Funktionsweise der Laser-Flash Analyse. 2) Zeitliche Auftragung des normierten Temperatursignals des Infrarotsensors und Vergleich des Verlaufs mittels des Standard- und Penetrationsmodells.

Eine schematische Darstellung der erläuterten Funktionsweise ist in Bild 1) der Abbildung 2.3 dargestellt. Dieses Temperatursignal wird anschließend normiert über die maximal detektierte Temperatur aufgetragen (vgl. Bild 2) der Abbildung 2.3). Aus diesem charakteristischen Verlauf kann anhand geeigneter Modelle auf die Temperaturleitfähigkeit der Probe rückgeschlossen werden. Im Folgenden werden die grundlegenden Modelle zur Auswertung der Temperaturleitfähigkeit vorgestellt und auf poröse Elektroden übertragen. In allen Modellen wird von einer vollständigen Absorption des Laserpulses/Lichtimpulses in der dünnen Probenschicht ausgegangen. Dies führt zu einer Temperaturänderung innerhalb der Probe in Abhängigkeit der Probendicke, der Temperaturleitfähigkeit und eventuell auftretenden Strahlungs- und Konvektionsverlusten. Es kann vereinfacht von einem Wärmetransport in einer ebenen Platte ausgegangen werden. Die Funktion  $T(x, t)$  beschreibt die Temperaturdifferenz zur Anfangstemperatur. Zu Beginn wird von einer isothermen Temperaturverteilung innerhalb der Probe ausgegangen, siehe Gleichung 2.9 [49].

$$T(x, t) = 0 \quad t = 0, 0 \leq x \leq d, d = \text{Probendicke} \quad 2.9$$

Die Anfangstemperaturverteilung bei Absorption des Lichtimpulses wird anhand einer Sprungfunktion beschrieben, siehe Gleichung 2.10 [49]. Dabei entspricht  $q_0$  der Energiedichte des Impulses,  $c_p$  der spezifischen Wärmekapazität,  $\rho$  der Dichte der Probe und  $g$  der Absorptionstiefe.

$$T(x, t = 0) = \begin{cases} \frac{q_0}{c_p \cdot \rho \cdot g} & 0 < x < g \\ 0 & g \leq x \leq d \end{cases} \quad 2.10$$

Die Ausbreitung des Wärmeimpulses entlang der Probenhöhe ( $x$ -Achse) wird über die zeitabhängige eindimensionale Fourier'sche Wärmeleitungsgleichung beschrieben, dabei entspricht  $a$  der Temperaturleitfähigkeit, welche wiederum von der Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$ , der Dichte  $\rho$  und der spezifischen Wärmekapazität  $c_p$  abhängt, siehe Gleichung 2.11 [49].

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad \text{mit} \quad a = \frac{\lambda}{c_p \cdot \rho} \quad 2.11$$

### Parker – Adiabatisches Modell

Parker et al. [39] leiteten anhand idealisierter Bedingungen ein Modell zur Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit her. So wird angenommen, dass die Probe homogen, isotrop und undurchsichtig ist, sowie eine homogene Anfangstemperaturverteilung vorliegt. Die Pulsdauer des Lichtimpulses wird als vernachlässigbar kurz gegenüber der Halbanstiegszeit angesehen, weshalb der auf die Probe auftreffende Lichtimpuls als instantan und homogen angesehen werden kann. Der Wärmetransport zur Umgebung wird als adiabat betrachtet, zudem wird von eindimensionaler Wärmeleitung ausgegangen. Nach Erreichen der maximalen Temperatur auf der Probenoberseite wird diese somit als konstant betrachtet. Für die beschriebenen Annahmen resultiert aus den Gleichungen 2.9 bis 2.11 der folgende Zusammenhang für die Temperaturleitfähigkeit [39]:

$$a = 1,38 \cdot \frac{d^2}{\pi^2 \cdot t_{0,5}} \quad 2.12$$

Dabei stellt  $d$  die Probendicke und  $t_{0,5}$  die Halbanstiegszeit dar, welche der Hälfte der Zeitdauer entspricht, bei der die maximale Temperatur auf der Probenoberseite erreicht wurde.

### **Cape und Lehmann – Standardmodell**

Eine Erweiterung des Modells nach Parker et al. [39] stellt das Modell nach Cape und Lehman et al. [40] dar. Durch den Energieeintrag des Lichtimpulses resultiert eine Erhöhung der Probenoberflächentemperatur und infolgedessen ein Wärmefluss über die Probenoberfläche zur Umgebung. Da das Wärmetransportmodell von Parker et al. [39] keine Gültigkeit mehr aufweist, lösten Cape und Lehmann et al. [40] die Wärmetransportgleichungen in Zylinderkoordinaten unter Beachtung von Wärmeverlusten an beiden Stirnflächen und am Umfang der Probe. Watt [50] erweiterte die Lösung auf eine ebene Platte. Die erforderlichen Gleichungen und Lösungsschritte sind der Literatur [40, 49, 50] zu entnehmen.

### **McMasters – Penetrationsmodell für poröse Medien**

Die Modelle von Parker et al. [39] sowie Cape und Lehman et al. [40] setzen eine vollständige Absorption des Lichtimpulses voraus. Im Fall von porösen Elektroden wird der Energieimpuls nicht vollständig absorbiert, sondern weitet sich auf eine dünne Schicht innerhalb der Probe aus. Die Länge der Absorptionsschicht wird dabei als „mittlerer freier Weg“ angesehen, den die Photonen in der porösen Beschichtung zurücklegen. Dies führt zu einer verfrühten Temperaturdetektion des Infrarotsensors, was mit den Modellen nach Parker et al. [39] sowie Cape und Lehman et al. [40] nicht vorhergesagt werden kann. McMasters et al. [41] erweiterten die genannten Modelle um eine zeitliche Verschiebung, durch welche die verfrühte Temperaturdetektion angenähert werden konnte. Zudem wurden die von Cape und Lehman et al. [40] betrachteten Wärmeverluste in das Modell integriert. In der Abbildung 2.3 ist in Bild 2) ein Vergleich des Standardmodells von Cape und Lehman et al. [40] zum Penetrationsmodell von McMasters et al. [41] dargestellt. Aus der Abbildung 2.3 wird die verfrühte Temperaturdetektion auf der Probenoberseite und die resultierende zeitliche Verschiebung ersichtlich. Zudem

wird die Auswertung nicht wie bei Parker et al. [39] bei der Halbanstiegszeit, sondern über den kompletten Zeitbereich durchgeführt. Details zu den Herleitungen der Berechnungsgleichungen und weiteren Gedankengängen können der Literaturstelle [41] entnommen werden.

## 2.4.2 Gaspyknometer – Dichte

Die Dichte von porösen Materialien kann indirekt mittels eines Gaspyknometers bestimmt werden. In der Abbildung 2.4 ist der prinzipielle Aufbau eines Gaspyknometers dargestellt. Dabei entsprechen die Volumina  $V_C$  und  $V_A$  dem Volumen der Probenkammer und einem Zusatzvolumen. Dazu wird zunächst ein Probenbehälter mittels einer porösen Probe befüllt und in die Probenkammer eingeführt. Anschließend wird ein Inertgas über Ventil 1 eingeleitet und bis auf einen vom Nutzer definierten Druck  $p_1$  erhöht, sodass die Hohlräume des porösen Stoffes mit dem Inertgas gefüllt sind.

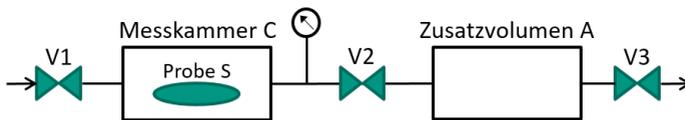


Abbildung 2.4: Darstellung des prinzipiellen Aufbaus eines Gaspyknometers.

Nachdem Ventil 1 geschlossen wird, expandiert über das nun geöffnete Ventil 2 das Inertgas von der Probenkammer in das Zusatzvolumen, wo der Druck  $p_2$  gemessen wird. Das Inertgas wird während der gesamten Messung als ideales Gas behandelt, sodass sich der folgende Ausdruck für die Berechnung der Probendichte bei bekannter Probenmasse  $m_S$  bzw. des Probenvolumens  $V_S$  nach Gleichung 2.13 ergibt [51]:

$$\rho_S = \frac{m_S}{V_S} \quad \text{mit} \quad V_S = V_C + \frac{V_A}{1 - \frac{p_1}{p_2}} \quad 2.13$$

Die Volumina der Probenkammer  $V_C$  und des Zusatzvolumens  $V_A$  werden über Kalibrierungen ermittelt. Eine detaillierte Erläuterung und Herleitung der Gleichung 2.13 kann in der Literaturstelle [51] eingesehen werden.

### 2.4.3 Differential Scanning Calorimetry – Wärmekapazität

Die DSC wird zur Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität von Feststoffen, porösen Materialien und Flüssigkeiten verwendet [52]. Die in der Abbildung 2.5 ersichtliche Messzelle besteht aus einem Ofen, innerhalb dessen sich zwei mit Flächenthermoelementen versehene Stellflächen für die Platzierung des Proben- und Referenztiegels befinden [53]. Zur Gewährleistung einer inerten Messumgebung wird die Messzelle kontinuierlich mit Gas gespült. Die zu vermessende Probe wird dem leeren Probentiegel zugeführt, der Referenztiegel ist im Vergleich zum Probentiegel ungefüllt.

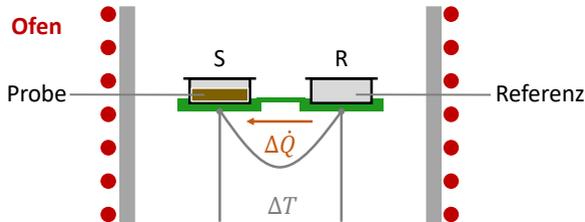


Abbildung 2.5: Schematischer Aufbau der Messzelle und prinzipielle Funktionsweise der DSC nach NETZSCH [54].

Der Proben- und der Referenztiegel werden dem identischen Temperaturprogramm unterzogen. In Folge der unterschiedlichen Wärmekapazitäten des Proben- und Referenztiegels bildet sich eine Temperaturdifferenz zwischen den Tiegeln aus, was in einem Differenzwärmestrom resultiert [52-56]. Unter Beachtung der herstellungsbedingten unterschiedlichen Wärmekapazitäten des leeren Proben- und Referenztiegels sowie den entsprechenden Widerständen, welche durch eine Kalibrierung ermittelt werden, ergibt sich folgende Berechnungsvorschrift zur Bestimmung des Differenzwärmestroms [56]:

$$\Delta\dot{Q} = -\frac{T_S - T_R}{R_R} + (T_0 - T_S) \cdot \left( \frac{1}{R_S} - \frac{1}{R_R} \right) + (C_R - C_S) \cdot \frac{dT_S}{dt} - C_R \cdot \frac{d(T_S - T_R)}{dt} \quad 2.14$$

Hierbei entspricht  $T_S$  der Temperatur des Probenziegels,  $T_R$  der Temperatur des Referenzziegels und  $T_0$  einer Vergleichstemperatur.  $R_S$  und  $R_R$  entsprechen den Wärmewiderständen sowie  $C_S$  und  $C_R$  den Wärmekapazitäten des Proben- und Referenzziegels. Die spezifische Wärmekapazität der Probe errechnet sich aus dem Differenzwärmestrom, der vom Nutzer definierten Heizrate  $\beta$  und der Probenmasse  $m_S$  nach Gleichung 2.15 [52-56]:

$$c_p = \frac{1}{m_S} \cdot \frac{\Delta\dot{Q}}{\beta} \quad 2.15$$

## 2.5 Einflussgrößen der Einzelkomponenten auf die thermischen Transporteigenschaften

### 2.5.1 Anodenbeschichtung

Nachfolgend werden für die Anodenbeschichtung die thermischen Bulkeigenschaften, die Partikelgrößenverteilung und die Partikelgeometrie des AMs näher diskutiert.

#### Thermische Transporteigenschaften des Aktivmaterials

Beim AM der Anodenbeschichtung handelt es sich typischerweise um Graphit. Ein Merkmal des Graphits ist dessen hohe elektrische und thermische Leitfähigkeit. Buerschaper [57] ermittelte für Archeson-Graphit die radiale Wärmeleitfähigkeit zwischen  $92$  und  $176 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  und die longitudinale Wärmeleitfähigkeit zwischen  $147$  und  $247 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  bei Temperaturen von  $-190$  bis  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ . Der Mittelwert des radialen und longitudinalen Graphits beträgt  $138,6 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  bei einer Temperatur von  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  und weist damit eine gute Übereinstimmung zu den Werten aus der Veröffentlichung von Ho et al. [58] auf, bei welcher  $142 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  bestimmt wurde. Sangrós et al. [27] berichteten von einer leicht niedrigeren Wärmeleitfähigkeit von  $130 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Es wird in der weiteren Arbeit von einer mittleren isotropen Wärmeleitfähigkeit von

138,6 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> ausgegangen und somit keine Anisotropie des Graphits berücksichtigt. In Abschnitt 6.1 wurde diese Vereinfachung indirekt anhand einer Variation der Aktivmaterialwärmeleitfähigkeit des Graphits bestätigt. Butland und Maddison [59] ermittelten für die spezifische Wärmekapazität des Graphits einen experimentellen Wert von 718 J kg<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> bei 25 °C. Für die Dichte identifizierten Rodrigues et al. [60] und Wissler [61] einen Wertebereich zwischen 1970 bis 2260 kg m<sup>-3</sup> bei 25 °C.

### Partikelgrößenverteilung des Aktivmaterials

Die Partikelgrößenverteilung der Graphitpartikel typischer Anodenbeschichtungen variiert je nach Veröffentlichung zwischen 1 und 20 µm [62-65], wobei die am häufigsten auftretenden Partikelgrößen meist im Bereich zwischen 4 bis 12 µm angesiedelt sind [66]. In dem Beitrag von Ender [31] wurde mittels Querschnittsaufnahmen und einer Euler-Abstandstransformation die Partikelgrößenverteilungen kommerzieller Anodenbeschichtungen bestimmt sowie in einer Folgearbeit [63] für die Durchführung von elektrochemischen Simulationen modifiziert. Die entsprechenden Partikelgrößenverteilungen sind in der Abbildung 2.6 exemplarisch dargestellt.

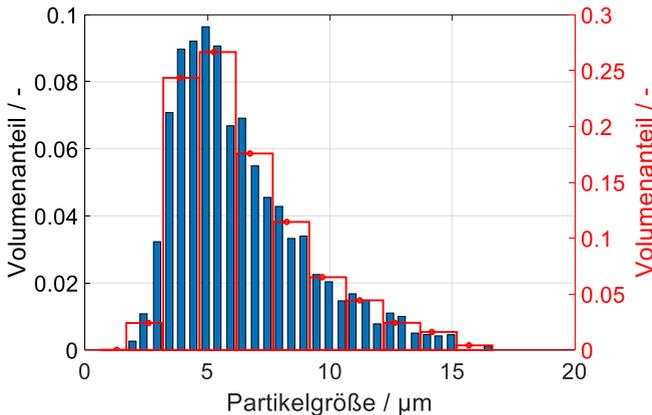


Abbildung 2.6: Volumenbezogene Partikelgrößenverteilung einer porösen Anode, blau: aus Rekonstruktion ermittelte Verteilung, rot: für numerische Simulation angepasste Verteilung nach Ender [63].

Die von Ender et al. [63] ermittelten Partikeldurchmesser liegen in einem Wertebereich von 2 bis 15  $\mu\text{m}$  und zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit der zuvor dargelegten Literatur. Zudem ermittelten Ender et al. [64] für Anodenbeschichtungen mittlere Porengrößen von 2 bis 3  $\mu\text{m}$ , bei spezifischen Graphitpartikeloberflächen von 0,36 bis 0,4  $\mu\text{m}^{-1}$ .

Im Rahmen des DFG-Graduiertenkollegs 2218 SiMET wurden Partikelgrößenverteilungen von Joos [67] für kommerzielle Zellen des Herstellers KOKAM für Anodenbeschichtungen ermittelt. Die Partikelgrößen variierten zwischen 3 bis 16  $\mu\text{m}$  und weisen wiederum eine sehr gute Übereinstimmung mit den zuvor präsentierten Veröffentlichungen auf. Für die Aktivmaterialpartikel ergab sich eine mittlere spezifische Oberfläche von 0,9  $\mu\text{m}^{-1}$ .

Die genaue Kenntnis der Partikelgrößenverteilung des AMs stellt eine sehr bedeutsame Größe zur Ermittlung der effektiven Wärmeleitfähigkeit der Elektroden dar, wie in den Arbeiten von Maleki et al. [17] und Sangrós et al. [27] erkannt wurde. Laut Maleki et al. [17] reduziert eine ausgedehnte Partikelgrößenverteilung das anisotrope thermische Verhalten bei asphärischen Partikelgeometrien. Darüber hinaus ermittelten Sangrós et al. [27], dass mit zunehmender mittlerer Partikelgröße die effektive Wärmeleitfähigkeit der Elektrodenbeschichtungen bei identischem Aktivmaterialanteil ansteigt. Dies konnte anhand der Studie in Abschnitt 6.6 bestätigt werden, in welcher die Halbachsenlängen von ellipsoiden Partikelgeometrien variiert wurden.

### **Partikelgeometrie und Packungsdichte des Aktivmaterials**

Anodenbeschichtungen können sphärische, als auch ellipsoide Aktivmaterialpartikelgeometrien beinhalten. Je nach Graphitart sind auch chipförmige oder kantige Partikelgeometrien erkennbar [68]. In der Abbildung 2.7 sind Scanning-Electron-Microscope (SEM) Aufnahmen unterschiedlicher Graphitpartikelformen gängiger Anodenbeschichtungen dargestellt. Dabei handelt es sich bei der Aufnahme 1) [69] um natürliche Graphitpartikel im unverarbeiteten Zustand ohne Binderphase. Aufnahmen von sich in poröser Anodenbe-

schichtung befindlichen natürlichen Graphitpartikeln nach dem Prozessschritt des Kalandrierens werden in 2) [70], 3) [18], 4) [71] und 5) [71] gezeigt. Bei 4) [71] handelt es sich um grobe und bei 5) [71] um feine Graphitpartikel. Die kalandrierten Graphitpartikel in 3) [18] weisen sphärenähnliche Formen auf, während 4) [71] und 5) [71] überwiegend ellipsoide Partikelformen aufweisen. Aus den Aufnahmen und der Veröffentlichung von Lee et al. [72] ist zu vermuten, dass das Kalandrieren die ellipsoide Partikelform verstärkt bzw. die Orientierung der Partikel innerhalb der Beschichtung beeinflusst. Im Vergleich zu den vorherigen Aufnahmen handelt es sich bei 6) [71] um amorphe Graphitpartikel in Anodenbeschichtungen. Die Partikel weisen auch nach dem Kalandrieren eine nahezu sphärische Geometrie auf.

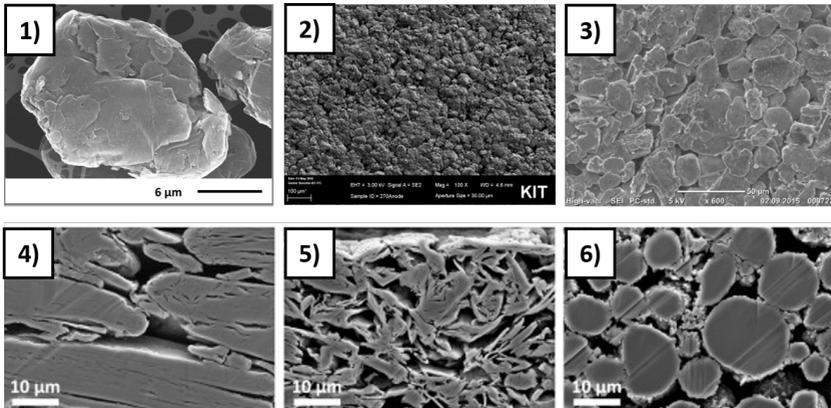


Abbildung 2.7: SEM Aufnahme von Graphitpartikeln: 1) natürliche Graphitpartikel im unverarbeiteten Zustand nach Gallego et al. [69] (Reproduziert mit Genehmigung: Copyright 2014, Elsevier.), 2) bis 5) Darstellung unterschiedlicher Anodenbeschichtungen, welche Graphitpartikel und die BCB Phase beinhalten nach 2) Paarmann [70], 3) Richter et al. [18] (Reproduziert mit Genehmigung: Copyright 2017, Elsevier.) und 4), 5) Pfaffmann et al. [71] (Reproduziert mit Genehmigung: Copyright 2016, Elsevier.) und 6) Darstellung einer Anodenbeschichtung, welche amorphe Graphitpartikel und die BCB Phase beinhaltet nach Pfaffmann et al. [71] (Reproduziert mit Genehmigung: Copyright 2016, Elsevier.). (Hinweis: Die Nummerierung der Aufnahmen wurde von Herrn Dieter Oehler nachträglich hinzugefügt.)

Die Abbildung 2.8 stellt den Prozess des Kalandrierens einer Graphit Anode dar [73]. In der Aufnahme 1) ist eine Elektrodenbeschichtung im losen und in der Aufnahme 2) im kompaktierten Zustand erkennbar. Neben einer ersichtlichen Reduktion der Porosität der Beschichtung, ist eine Neuorientierung der Graphitpartikel zu beobachten, laut Bender [66].

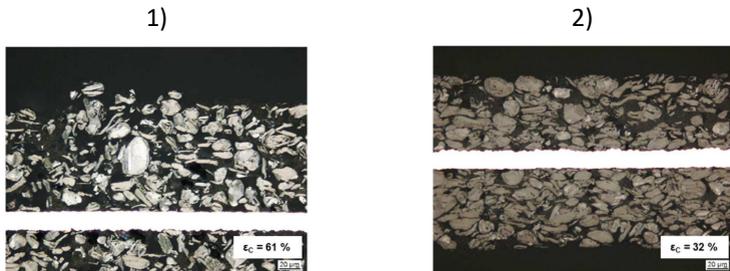


Abbildung 2.8: Darstellung des Kalandrierprozesses einer Graphitanode: 1) im losen Zustand  $\phi = 61 \text{ Vol}\%$  und 2) im kompaktierten Zustand  $\phi = 32 \text{ Vol}\%$  entnommen von Meyer et al. [73]. (Reproduziert mit Genehmigung: Copyright 2017, Elsevier.)

In der Arbeit von Billaud et al. [74] wurden nach dem Kalandrieren über ein externes Magnetfeld Graphitpartikel einer Elektrodenbeschichtung gezielt neu orientiert, um die Partikelorientierung vor der Kalandrierung wieder nachbilden zu können. Bedingung für eine gezielte Neuorientierung stellt eine asphärische Partikelgeometrie dar. Eine Orientierung der längsten Partikelhalbachse senkrecht zum Elektrodenableiter erzielte Steigerungen der Lithiumspeicherkapazität des Graphits um Faktoren zwischen 1,6 bis 3 bei moderaten Laderaten [66]. Als Grund wird die verringerte Tortuosität der Elektrodenbeschichtung in senkrechter Richtung zum Elektrodenableiter angesehen, wodurch der diffusive Stofftransport der Lithium-Ionen optimiert wurde [66]. Daher sollte ermittelt werden, ob eine gezielte Neuorientierung der Partikel ebenfalls zu einer merklichen Verbesserung der effektiven Wärmeleitfähigkeit führt. Diesbezüglich wird in Abschnitt 6.6 dieser Arbeit für ellipsoide Partikelgeometrien eine Studie zur Identifizierung des Einflusses der Partikelorientierung auf die effektive Wärmeleitfähigkeit durchgeführt.

Des Weiteren hat die Partikelgeometrie einen merklichen Einfluss auf die erreichbare Packungsdichte und somit auf die Porosität der Anodenbeschichtungen [66]. Die Porosität typischer Anodenbeschichtungen variiert je nach Veröffentlichung zwischen 18 und 50 Vol% [31, 71, 73, 75]. Dabei setzt sich die Feststoffphase der Anoden konventionell aus 85 bis 95 Ma% AM, 5 bis 10 Ma% Binder und 3 bis 5 Ma% CB zusammen [71, 73, 75]. Insgesamt entspricht dies einem Aktivmaterialanteil von 54 bis 77 Vol% bezogen auf das Systemvolumen [66].

## 2.5.2 Kathodenbeschichtung

Als AM für die Kathodenbeschichtungen werden Lithium-Übergangsmetall-Verbindungen eingesetzt, aus denen Lithium-Ionen aus der Struktur interkalieren und deinterkalieren können [76]. Beispiele für solche Übergangsmetalle sind LCO, NMC, Lithium-Nickel-Cobalt-Aluminium-Oxid (NCA) oder Lithium-Eisenphosphat (LFP). Nachfolgend werden die thermischen Bulkeigenschaften der AM, deren Partikelgrößenverteilung und Partikelgeometrie näher diskutiert.

### Thermische Transporteigenschaften Aktivmaterial

In der Veröffentlichung von Mizuno et al. [77] wurde zunächst  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ - und  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Pulver für 12 h bei 900 °C zu Precursor erhitzt und anschließend zu Granulaten versintert, sodass polykristallines LCO entstand. Anhand einer Laser-Flash Messung wurde schließlich eine Wärmeleitfähigkeit von  $3 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  gemessen. Takahata et al. [78, 79] bestimmten bei identischem Herstellungsverfahren des LCOs mittels eines selbstentwickelten stationären Verfahrens bei 20 °C eine Wärmeleitfähigkeit von  $4 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Ein alternatives Messverfahren wurde von Cho et al. [80] präsentiert, welches Time-Domain-Thermoreflectance genannt wird. Die LCO Probe wurde auf einer Schichtstruktur bestehend aus Aluminium, Siliziumdioxid und Saphir aufgetragen und zusätzlich für eine Stunde bei 500 °C geglüht. Unbehandelt ergaben sich Wärmeleitfähigkeiten von  $2,1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , während unmittelbar nach dem Glühvorgang

7,3 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> gemessen wurden. Nach einer Wartedauer von etwa 15 Monaten wurde ein Wert von 5,4 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> ermittelt, sodass sich im Schnitt für die drei Messungen 4,9 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> ergaben. Die Abnahme ist durch die Rekristallisation der Kristallstruktur erklärbar, bei welcher sich die mittlere Korngröße infolge reduziert hat. In den Arbeiten von Mizuno et al. [77] und Takahata et al. [79] wurden die untersuchten Proben nicht gegläht, was deshalb in einer niedrigeren Wärmeleitfähigkeit resultiert.

Die numerischen Arbeiten von Feng et al. [81], He et al. [82] und Yang et al. [83] berechneten für polykristallines LCO bei einer mittleren typischen Korngröße von 2 nm eine Wärmeleitfähigkeit von 2,4 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>, 4,6 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> und 3,8 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>. He et al. [82] zeigten zudem auf, dass monokristallines LCO eine starke Anisotropie aufweist, wohingegen sich die unterschiedlich orientierten Kristallstrukturen des polykristallinen LCOs isotrop verhielten. Zudem konnte er nachweisen, dass mit steigender mittlerer Korngröße analog zur numerischen Arbeit von Feng et al. [81] und zu den Experimenten von Cho et al. [80] sowie Mallick und Vitta [84] die Wärmeleitfähigkeit zunimmt. Insgesamt ergibt sich für die genannten Beiträge eine mittlere Wärmeleitfähigkeit des LCOs von 3,5 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>.

Neben LCO wird häufig als AM NMC in kommerziellen Kathoden verwendet [38]. Cheng et al. [85] bestimmten für polykristallines NMC mittels der Laser-Flash Analyse eine Wärmeleitfähigkeit von 4,3 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> bei 25 °C. Da keine weiteren Publikationen zur Wärmeleitfähigkeit für NMC bekannt sind und der Messwert sehr gut mit dem mittleren Wert des LCOs von 3,5 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> übereinstimmt, wird dieser Wert als plausibel bewertet.

Bei 25 °C wurde von Akimoto et al. [86], Cheng et al. [87], Wang et al. [88] und Cho et al. [80] eine Dichte von 4790 bis 5060 kg m<sup>-3</sup> für LCO experimentell bestimmt. Für die spezifische Wärmekapazität ermittelten Gotcu et al. [38], Kawaji et al. [89], Ménétrier et al. [90] und Emelina et al. [91] Werte zwischen 713 bis 734 J kg<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> bei 25 °C unter der Berücksichtigung der molaren Masse von 97,87 g mol<sup>-1</sup> des LCOs. Gotcu et al. [38] ermittelten für NMC eine Dichte von 4680 kg m<sup>-3</sup> und eine Wärmekapazität von 800 J kg<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> bei 25 °C.

## Partikelgrößenverteilung des Aktivmaterials

Die Partikelgrößenverteilung von kommerziellen Kathodenbeschichtungen variiert je nach Anwendung in einem Bereich von 1 bis 20  $\mu\text{m}$ , wie dem Beitrag von Neumann [92] zu entnehmen ist. In der Veröffentlichung von Bauer et al. [93] wurden NMC Kathoden bei anzahlgemittelten Partikelgrößen von 8,9  $\mu\text{m}$  untersucht. Der Beitrag von Chung et al. [94] zeigt einen vergleichbaren Wert von 10  $\mu\text{m}$  auf. Rieger [95] ermittelte in seiner Dissertation für LCO Kathodenbeschichtungen aus Querschnittsaufnahmen eine Partikelgrößenverteilung von 2 bis 20  $\mu\text{m}$ , bei einem anzahlgemittelten Partikeldurchmesser von 6  $\mu\text{m}$ . Ender [31] bestimmte für LFP Kathoden Partikelgrößen zwischen 0,1 bis 8  $\mu\text{m}$  bei einem volumengemittelten Durchmesser von 4,7  $\mu\text{m}$  und einer spezifischen Oberfläche des AMs von  $0,82 \mu\text{m}^{-1}$ . Basierend auf der Focused-Ion-Beam-Scanning-Electron-Microscope (FIB-SEM) Tomographie rekonstruierten Almar et al. [96] für mehrere kommerzielle Zellen des Herstellers KOKAM mit einer Zellchemie bestehend aus NCA und LCO die Partikelgrößenverteilung unterschiedlicher Kathodenbeschichtungen. Die Partikelgrößen variieren dabei zwischen 1 und 8  $\mu\text{m}$  und die volumenspezifische Oberfläche des AMs zwischen  $0,73$  und  $1,31 \mu\text{m}^{-1}$ . Der volumenspezifische Partikeldurchmesser beträgt unterdessen im Mittel 4,3  $\mu\text{m}$ .

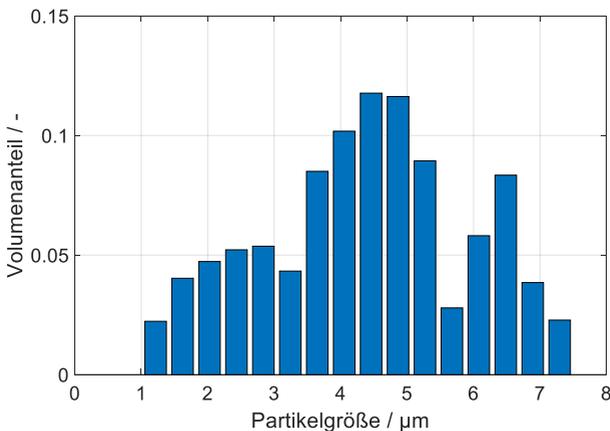


Abbildung 2.9: Volumenbezogene Partikelgrößenverteilung einer porösen High-Power LCO-NCA KOKAM Kathode nach Almar et al. [96].

Resümierend weisen die Partikelgrößenverteilungen und mittleren Partikeldurchmesser der genannten Autoren eine sehr gute Übereinstimmung zueinander auf. Bei den in dieser Arbeit im Speziellen untersuchten kommerziellen LIB, handelt es sich um High-Power Zellen des Typs LCO-NCA des Produzenten KOKAM. In der Abbildung 2.9 ist die entsprechende volumenbezogene Partikelgrößenverteilung, wie von Almar et al. [96] graphisch ermittelt, dargestellt.

### Partikelgeometrie und Packungsdichte des Aktivmaterials

Das Kathodenaktivmaterial weist üblicherweise eine sphärische Partikelgeometrie auf. In der Abbildung 2.10 sind mehrere SEM Aufnahmen unterschiedlicher Kathodenbeschichtungen beispielhaft dargestellt.

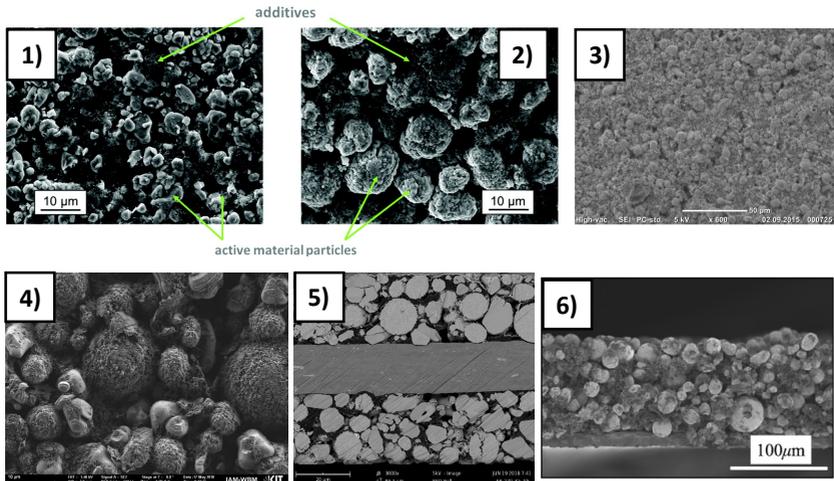


Abbildung 2.10: Darstellung der sphärischen Partikelgeometrie des Kathodenaktivmaterials: 1), 2) SEM Aufnahme einer LCO und einer NMC Kathode von Gotcu et al. [38] (Reproduziert mit Genehmigung: Copyright 2017, Royal Society of Chemistry.), 3) SEM Aufnahme einer LCO Kathode von Richter et al. [18] (Reproduziert mit Genehmigung: Copyright 2017, Elsevier.), 4), 5) REM Aufnahme einer Kathode und Querschliff eines Kathodenstacks von Paarmann [70] und 6) REM Aufnahme einer NMC Kathode von Chung et al. [94] (Reproduziert mit Genehmigung: Copyright 2013, IOP Publishing Ltd.). (Hinweis: Die Nummerierung der Aufnahmen wurde von Herrn Dieter Oehler nachträglich hinzugefügt.)

In den Aufnahmen 1) [38], 3) [18], 4) und 5) [70] sind LCO Kathoden und in 2) [38] sowie 6) [94] jeweils NMC Kathoden abgebildet, welche die sphärische Partikelform untermauern. Im Bild 5) [70] ist ein Kathodenstack dargestellt, bei welchem im Randbereich des Aluminiumableiters verformte Aktivmaterialpartikel ellipsoider Geometrie sichtbar sind. Grund ist die Kalandrierung, bei welcher die Partikel aufgrund der auftretenden Kräfte deformiert werden [66]. Meyer et al. [73] zeigten in ihrer Veröffentlichung, dass NMC Kathoden beim Kompaktieren mit einem Wert von  $300 \text{ N mm}^{-1}$  in etwa eine dreimal so hohe Widerstandsfähigkeit aufweisen, im Vergleich zu Graphit Anoden mit einem Wert von  $120 \text{ N mm}^{-1}$ . Demzufolge ist die Deformation der LCO sowie NMC Partikel weniger signifikant [66]. Die vereinfachte Annahme einer sphärischen Partikelgeometrie kann somit als zulässig betrachtet werden [66]. Das in kommerziellen LIB verwendete LCO, NCA oder NMC ist polykristallin. Die Kristallkörner der Strukturen besitzen im Gegensatz zur übergeordneten Partikelgeometrie asphärische Formen [66]. Die Größe, Orientierung und Form der Kristallkörner beeinflussen maßgeblich die Wärmeleitfähigkeit des AMs, demzufolge kann eine Anisotropie hinsichtlich der Wärmeleitfähigkeit vorliegen, unter der Annahme einer gerichteten Kristallstruktur [82]. Hinsichtlich dieser Arbeit werden die LCO, NCA und NMC Partikel als isotrop betrachtet, da die Resultate von He et al. [82] aufzeigen, dass ein Systemvolumen bestehend aus bereits acht Kristallkörnern mit zufällig orientierten Kristallstrukturen keine signifikante Anisotropie der Wärmeleitfähigkeit aufweist [66]. Die Porositäten konventioneller Kathodenbeschichtungen variieren je nach Veröffentlichung zwischen 18 und 47 Vol% [38, 73, 93, 96]. Aufgrund der geringen elektrischen Leitfähigkeit des AMs wird den Kathodenbeschichtungen im Vergleich zu den Anodenbeschichtungen üblicherweise mehr CB zugesetzt. So nutzen Meyer et al. [73] eine Zusammensetzung der Feststoffphase für eine NMC Kathode von 86 Ma% AM, 6 Ma% Binder und 8 Ma% CB. Im Durchschnitt setzt sich die Feststoffphase laut den Veröffentlichungen [96, 97] überwiegend aus 92 Ma% AM und 8 Ma% BCB Phase zusammen. Dies entspricht einem Volumenanteil von 50 bis 70 Vol% des AMs und 6 bis 17 Vol% der BCB Phase bezogen auf das Systemvolumen der porösen Kathodenbeschichtungen [66].

### 2.5.3 Binder und Carbon Black Phase

Bei der BCB Phase handelt es sich um ein heterogenes Stoffgemisch bestehend aus einem Polymerbinder und einem Leitadditiv (CB). Bauer et al. [93] berichteten in ihrem Artikel über das Vorhandensein von BCB Clustern. Sie erwähnten auch, dass die Lokalisierung des Binders innerhalb der CB Agglomerate schwer zu detektieren ist. Ähnliche Befunde wurden von Almar et al. [96] berichtet, deren Beitrag sich mit der Analyse der Mikrostruktur poröser Elektroden durch FIB-SEM Aufnahmen befasst. Diese betrachteten in ihrer Veröffentlichung das BCB Gemisch als eine homogenisierte Mischphase. Pfaffmann et al. [98] untersuchten die BCB Verteilung in porösen Elektroden mit der sogenannten Energy-Selective-Backscattered Methode. Sie wiesen nach, dass der Binder hauptsächlich in den CB Regionen lokalisiert ist. Darüber hinaus variiert die Größe von CB typischerweise zwischen 20 und 45 nm und zeigt somit eine 100- bis 200-fach kleinere Partikelgröße im Vergleich zum AM auf [96]. Als Schlussfolgerung wird daher die BCB Mischung in dieser Arbeit vereinfacht als homogene Phase approximiert. Zudem führt die homogenisierte Betrachtungsweise zu einer erheblichen Reduktion der Rechenzeit des numerischen Modells. In kommerziellen Zellen wird häufig das Polymer Polyvinylidenfluorid (PVDF) verwendet, welches die Aktivmaterialpartikel der Anoden- und Kathodenbeschichtungen in einem leitfähigen BCB Netzwerk fixiert. Die nachfolgenden Literaturwerte beziehen sich auf eine Temperatur von 25 °C. Für die Wärmeleitfähigkeit des PVDFs ergibt sich aus Literaturwerten ein Mittelwert von  $0,2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  [99-103]. Für die Wärmekapazität ergibt sich nach Lee und dem Unternehmen Solvay ein Wert von  $1260 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$  [99, 104]. Die Dichte variiert je nach Kristallinität des PVDFs zwischen  $1670$  bis  $1880 \text{ kg m}^{-3}$  [99, 104]. Neben PVDF werden zunehmend auch Carboxymethylcellulose (CMC) und Styrol-Butadien-Rubber (SBR) sowie Mischungen bestehend aus CMC und SBR eingesetzt [92, 105]. Die Wärmeleitfähigkeiten von reinem CMC und SBR zeigen mit  $0,21 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  [106] und  $0,206 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  [106-109] eine hohe Übereinstimmung zur Wärmeleitfähigkeit von PVDF auf. SBR weist zudem eine Wärmekapazität von etwa  $1890 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$  [110] und eine

Dichte von  $940 \text{ kg m}^{-3}$  [111] auf. Als Leitadditiv wird typischerweise CB eingesetzt, welches zur Steigerung der elektrischen und thermischen Wärmeleitfähigkeit der Binderphase führt. Das CB weist typischerweise eine Bulkwärmeleitfähigkeit von etwa  $24 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  auf [112-114]. Die Wärmekapazität variiert je nach Art des CBs zwischen  $650$  bis  $750 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$  [115]. Die Dichte liegt bei etwa  $1900$  bis  $2170 \text{ kg m}^{-3}$  [115, 116]. Nach Vuorilehto et al. [32] setzt sich die BCB Phase typischerweise aus  $70 \text{ Ma\%}$  Binder und  $30 \text{ Ma\%}$  CB zusammen.

### **Morphologie der Binder-Carbon-Black Phase**

Yoo et al. [117] ermittelten in ihrer Publikation einen Bedeckungsgrad der BCB Phase von bis zu  $40 \%$  der Gesamtaktivmaterialoberfläche. Es wird vermutet, dass die BCB Phase brückenähnliche Strukturen zwischen den Aktivmaterialpartikeln während der Prozessierung ausbildet, sodass keine vollständige Umhüllung der Partikel in Form von Binderhüllen vorliegt [66]. In der Abbildung 2.11 sind SEM Aufnahmen unterschiedlicher Anoden- und Kathodenstrukturen in einer Bilderserie illustriert. In der Aufnahme 1) der Abbildung 2.11 sind die BCB Phase in rot, die Graphitpartikel in schwarz und die Poren in weiß dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Aktivmaterialpartikel keine vollständige Umhüllung aufweisen. Des Weiteren ist ersichtlich, dass sich brückenartige Strukturen zwischen den Kontaktstellen und Engstellen der Partikel ausgebildet haben. Weitere Bestätigungen liefern die Aufnahmen 2) und 3), in welchen bei Vergrößerung des Bildausschnitts eine zylinderförmige Binderbrücke zwischen zwei Graphitpartikeln sichtbar wird. Ähnliche Befunde sind den Veröffentlichungen von Chong et al. [62] und Wang et al. [118] zu entnehmen. Die Autoren konnten nachweisen, dass sich das BCB Gemisch bevorzugt in der Nähe der Kontaktpunkte benachbarter Partikel konzentriert, verursacht durch den Kapillareffekt der Binderlösung und anhand einer BCB Verteilung in Form von Binderbrücken approximiert werden kann. Bei der Aufnahme 4) handelt es sich um eine Kathodenbeschichtung mit NMC als AM, diese zeigt analog zu den Anodenbeschichtungen ausgebildete Binderbrücken der BCB Phase. Es wurde ein klassisches Trocknungsverfahren verwendet, wodurch sich ein typisch unstrukturiertes Bindernetzwerk im Po-

renvolumen ausgebildet hat. Dabei wurde der Prozessschritt um ein Trockenmischverfahren ergänzt, bei welchem das CB und die NMC Partikel vor Zugabe des Polymerbinders gemischt wurden. Dies resultiert in einer stärkeren Oberflächenbelegung der Aktivmaterialpartikel und einer optisch klar ersichtlichen Ausbildung von Binderbrücken [66]. In der Aufnahme 5) wurde die Verteilung der BCB Phase aufgrund der Fluoratome des PVDF Binders einer Graphitanode detektiert und bläulich eingefärbt. In Übereinstimmung mit den dargestellten SEM Aufnahmen in Abbildung 2.11 und im Vergleich zu den Resultaten von Indrikova et al. [119], Pfaffmann et al. [98], Bauer et al. [93] und Almar et al. [96] ist erkennbar, dass sich die BCB Phase zwischen den Partikeln örtlich konzentriert, brückenartige Strukturen ausbildet und keine vollständige Bedeckung der Aktivmaterialpartikel zu erwarten ist.

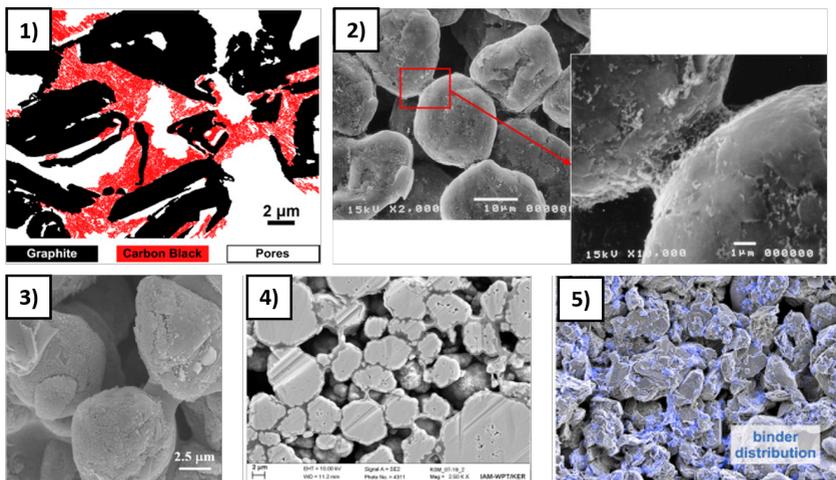


Abbildung 2.11: SEM Aufnahmen von Anoden und Kathoden mit BCB Phase: 1) Anodenbeschichtung mit Graphitpartikeln in schwarz, BCB Phase in rot und Poren in weiß [98] (Copyright 2017, Elsevier.). 2) und 3) Darstellung einer Binderbrücke zwischen zwei Graphitpartikeln einer Anodenstruktur, entnommen 2) aus [120] (Copyright 2007, Elsevier.) und 3) aus [65] (Copyright 2015, Elsevier.). 4) NMC Kathode mit BCB Phase nach Prozessierung mit zusätzlichem Trockenmischverfahren [93] (Copyright 2015, Elsevier.). 5) BCB Verteilung einer Graphitanode, Fluoratome des Binders sind blau eingefärbt, entnommen aus [75] (Copyright 2016, Elsevier.). (Hinweis: Aufnahmen sind Reproduziert mit Genehmigung. Die Nummerierung der Aufnahmen wurde von Herrn Oehler hinzugefügt.)

## Perkolation des Carbon Blacks

Ram et al. [121] untersuchten in ihrer Veröffentlichung experimentell die Auswirkungen des CB Gehalts auf die Morphologie und die effektive Wärmeleitfähigkeit der BCB Phase. Die zumeist sphärischen ca. 45 nm [93] großen CB Partikel agglomerieren und bilden skelettförmige Strukturformen aus [121]. Dabei definiert die sogenannte Perkolationsschwelle den CB Anteil, bei welchem sich durch Agglomeration ein Netzwerk des CBs innerhalb des Systemvolumens ausgebildet hat [66]. Elektrisch betrachtet ist dies die Schwelle eines elektrisch isolierenden Systems in ein elektrisch leitfähiges System [122]. Die effektive Wärmeleitfähigkeit weist im Gegensatz keinen sprunghaften Anstieg bei Annäherung der Perkolationsschwelle auf, da diese im Wesentlichen von den Anteilen und der Verteilung der individuellen Systemkomponenten beeinflusst wird [121]. Aufgrund der besseren Leitfähigkeit des CBs gegenüber der Binderphase bilden sich ab der Perkolationsschwelle thermisch bevorzugte Wärmeleitungspfade aus, die zu einem exponentiellen Anstieg der BCB Phase führen. Anhand der Abbildung 2.12 wird der Übergang der Perkolationsschwelle bei zunehmendem CB Anteil in der Binderphase aufgezeigt.

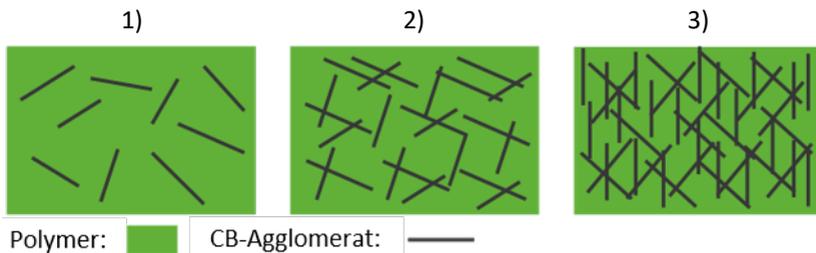


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung der CB Struktur in der BCB Phase nach [66] und [122]: 1) unterhalb der Perkolationsschwelle, 2) bei der Perkolationsschwelle und 3) oberhalb der Perkolationsschwelle.

Für die Berechnung der effektiven Wärmeleitfähigkeit der BCB Phase wird in dieser Arbeit das Modell von Hamilton und Crosser (HC) [123] verwendet, welches eine Erweiterung des Maxwell-Eucken Modells [124-126] darstellt. Das Maxwell-Eucken Modell wurde um einen Faktor  $f$  erweitert, welcher die Perkolation und die Form des CBs im Gemisch berücksichtigt.

$$\lambda_{\text{eff,BCB}} = \lambda_{\text{PM}} \cdot \frac{(f-1) \cdot \lambda_{\text{PM}} + \lambda_{\text{CB}} - (f-1) \cdot (\lambda_{\text{PM}} - \lambda_{\text{CB}}) \cdot v_{\text{CB}}}{(f-1) \cdot \lambda_{\text{PM}} + \lambda_{\text{CB}} + (\lambda_{\text{PM}} - \lambda_{\text{CB}}) \cdot v_{\text{CB}}} \quad 2.16$$

Anhand der Messdaten von He et al. [113] und Kim et al. [114] wurde für verschiedene Polymersysteme in Abhängigkeit des CBs mithilfe der Least-Square Methode ein Faktor von 3,2 ermittelt. In der Tabelle 2.2 erfolgt ein Vergleich des HC Modells mit den Literaturdaten eines SBR-CB Polymersystems von Olewi et al. [111]. Sowohl das HC Modell, als auch die experimentellen Messdaten belegen die vermutete kontinuierliche Zunahme mit steigendem CB Gehalt. Die Modellvorhersagen zeigen eine gute Übereinstimmung zu den Messdaten, weichen jedoch mit steigendem CB Gehalt stärker ab.

Tabelle 2.2: Vergleich der effektiven Wärmeleitfähigkeit des HC Modells mit den experimentellen Messdaten des SBR-CB Systems.

CB Anteil in Ma%	HC Modell	SBR-CB System [111]
	Werte in $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	Werte in $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$
0	0,20	0,21
10	0,25	0,30
20	0,32	0,40
30	0,40	0,52
50	0,67	0,85

### 2.5.4 Elektrolyt

Klassische Elektrolyte für LIB bestehen aus organischen Lösungsmitteln, in welchen zur Steigerung der Ionenleitfähigkeit lithiumhaltige Leitsalze gelöst werden [32]. Ein in der industriellen Fertigung typisch eingesetzter Elektrolyt ist LP30, dabei handelt es sich um eine 1-molare Lösung von Lithiumhexafluorophosphat mit den Lösungsmitteln Ethylcarbonat (EC) und Dimethylcarbonat (DMC) im Stoffmengenverhältnis von 1:1 [127]. Laut Werner et al. [47] ergeben sich für LP30 bei einer Temperatur von 25 °C für die Wärmeleitfähigkeit etwa  $0,18 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ , für die spezifische Wärmekapazität  $1642 \text{ J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$

und für die Dichte  $1250 \text{ kg m}^{-3}$ . Vadakkepatt et al. [29] und Jin et al. [128] berichten für den Elektrolyten eine sehr ähnliche Wärmeleitfähigkeit von  $0,16 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . He et al. [28] und Chen et al. [20] beziehen sich in ihren Veröffentlichungen auf höhere Wärmeleitfähigkeiten von  $0,45$  und  $0,6 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Leider werden dort keine näheren Spezifikationen zur Zusammensetzung oder Art der untersuchten Elektrolyten angegeben.

### 2.5.5 Separator

Industriell gefertigte Separatoren bestehen im Wesentlichen aus einer Kombination von Polypropylen und Polyethylen. Die Reinstoffwärmeleitfähigkeit des Polypropylens variiert dabei zwischen  $0,12$  und  $0,22 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  [129-131] und die des Polyethylens zwischen  $0,39$  und  $0,49 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  [130, 132, 133] bei  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Die Porosität industriell gefertigter Separatoren weist in der Literatur eine Spannweite von  $34$  bis  $68 \text{ Vol}\%$  [134-137] auf. Im getrockneten Zustand, ohne Anwesenheit eines Elektrolyten, beträgt die effektive Wärmeleitfähigkeit von Separatoren  $0,07$  bis  $0,18 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  laut Richter et al. [18]. Im feuchten Zustand, mit elektrolytgefüllten Poren, konnten effektive Wärmeleitfähigkeiten zwischen  $0,14$  bis  $0,4 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  erzielt werden [18]. Angesichts der niedrigen effektiven Wärmeleitfähigkeit des Separators im trockenen, als auch feuchten Zustand wird aktuell an alternativen Materialien geforscht. Beispielsweise kann über Zugabe von thermisch hochleitfähigen Additiven die effektive Wärmeleitfähigkeit der Separatoren erhöht werden. In der Veröffentlichung von Yang et al. [138] wurde durch Zugabe von Aluminiumoxidnanopartikeln und Aluminiumoxidmikropartikeln die effektive Wärmeleitfähigkeit der Separatoren von  $0,2$  auf  $1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  gesteigert. Laut Loges et al. [139] und Werner et al. [47] variiert die spezifische Wärmekapazität für trockene Separatoren zwischen  $1350$  und  $1718 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$  bei  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Zudem konnten Venugopa et al. [140] und Werner et al. [47] für das Bulkmaterial trockener Separatoren Dichten von  $900$  bis  $990 \text{ kg m}^{-3}$  bei  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  ermitteln.

## 2.6 Diskussion gängiger Modellierungsansätze für poröse Elektrodenbeschichtungen

Nachfolgend werden eine Reihe an bereits etablierten numerischen Arbeiten vorgestellt, in welchen die effektive Wärmeleitfähigkeit poröser Anoden- und Kathodenbeschichtungen theoretisch bestimmt worden ist.

Ein Simulationstool basierend auf der DEM mit integriertem Kontaktmodell zur Berücksichtigung der Partikelkontaktflächen wurde von Sangrós et al. [27] entwickelt. Die Elektrodenbeschichtungen werden als Kugelschüttbetten erzeugt und können aus bis zu 2600 Einzelpartikeln bestehen, unter Vorgabe realer Partikelgrößenverteilungen. Die Partikel werden in dem beschriebenen Modell nur als einzelne Elemente aufgelöst, d.h. es liegt keine Diskretisierung anhand eines Gitters vor. Die bloße Betrachtung des AMs und die Vernachlässigung der BCB Phase sowie der Elektrolytphase stellen den Schwachpunkt des Modells dar. Wärmeleitung findet so nur bei Annahme von Partikelkontaktflächen statt. Eine Berücksichtigung der BCB Phase und des Elektrolyten würde in einer Steigerung der berechneten effektiven Wärmeleitfähigkeit resultieren, da Wärmeleitung über die gesamte Querschnittsfläche der erzeugten Struktur und nicht nur selektiv über einzelne Wärmeleitungswege des AMs existiert [66]. Es wurden effektive Wärmeleitfähigkeiten der Anodenbeschichtungen von 0,30, 0,50 und 0,65  $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$  bei mittleren Partikelgrößen von 8, 16 und 20  $\mu\text{m}$  bei einer Porosität von 50 Vol% berechnet. Als AM wurde Graphit mit einer Wärmeleitfähigkeit von 130  $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$  [27] verwendet.

In der Veröffentlichung von He et al. [28] wird ein Simulationstool basierend auf der LBM zur numerischen Berechnung der effektiven Wärmeleitfähigkeit von Anodenbeschichtungen entwickelt. Die Mikrostruktur kommerzieller Anodenbeschichtungen wurde anhand von SEM Aufnahmen als Schüttbett rekonstruiert. Dabei wurde das AM sowie die BCB Phase berücksichtigt und die Poren mittels der Elektrolytphase ausgefüllt. Es ergaben sich aus der Rekonstruktion Volumenanteile des AMs, der BCB Phase und des Elektrolyten von 52,3, 17,6 und 30,1 Vol%. Das AM wurde als ellipsoide Graphitpartikel

mittels kugelnormierten Halbachsenverhältnissen (HAV) von 0,35:1,39:2,08 bezogen auf einen mittleren Kugeldurchmesser von 11,54  $\mu\text{m}$  erzeugt. Auffällig sind die starken Überlappungen der Aktivmaterialpartikel nach der Rekonstruktion. Die Simulation der effektiven Wärmeleitfähigkeit erfolgte je Achse parallel der drei Raumkoordinaten  $x$ ,  $y$  und  $z$  durch Variation der Neumann- und Dirichlet-Randbedingungen [66]. Es ergaben sich effektive Wärmeleitfähigkeiten von 0,532, 0,620 und 0,613  $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$  bei Wärmeleitung entlang des Temperaturgradienten in  $x$ -,  $y$ - und  $z$ -Richtung. Zudem wurde die durch die Variation der HAV postulierte Anisotropie nachgewiesen. Die verwendeten Bulkwärmeleitfähigkeiten der Reinstoffe des Graphits, der BCB Phase und des Elektrolyten betragen 1,04, 0,12 und 0,45  $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ . Die Wärmeleitfähigkeit des Graphits wurde um mehr als zwei Größenordnungen im Modell zu gering spezifiziert, vergleiche mit [27, 57, 58]. Dementsprechend sind die Simulationsergebnisse von He et al. [28] nicht vergleichbar mit effektiven Wärmeleitfähigkeiten kommerzieller Anodenbeschichtungen. Die Vorgabe korrekter Inputparameter hat einen großen Einfluss auf die effektive Wärmeleitfähigkeit der Elektrodenbeschichtungen.

Das numerische Modell von Vadakkepatt et al. [29] ist das bis dahin innovativste Modellierungskonzept. Dieses basiert auf der FVM zur Berechnung der effektiven Wärmeleitfähigkeit poröser Kathodenbeschichtungen. Die Elektrodenbeschichtungen werden als heterogenes System angesehen, zusammengesetzt aus dem AM und einer kombinierten homogenen BCB und Elektrolytphase. Schnittbilder unterschiedlicher Kathodenbeschichtungen wurden mittels der X-Ray-Diffraction Tomographie und einer FIB-SEM generiert und als dreidimensionale Mikrostruktur nachgebildet. Die effektive Wärmeleitfähigkeit der in der Abbildung 2.13 rot dargestellten homogenen Phase wurde gemäß den entsprechenden Volumenanteilen und Bulkwärmeleitfähigkeiten des Binders, des CBs und des Elektrolyten gemittelt. Da Vadakkepatt et al. [29] über keine Bulkwärmeleitfähigkeiten des AMs verfügten, wurde dementsprechend die Wärmeleitfähigkeit im Bereich zwischen 0 und 1000  $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$  variiert. Dieses Modell vereinfacht die realen Elektrodenstrukturen hinsichtlich nichtvorhandener Kontaktwiderstände zwischen der BCB Phase und dem

Elektrolyten. Zudem wurde die Perkolation und somit die resultierende Erhöhung der effektiven Wärmeleitfähigkeit der BCB Phase bei steigendem CB Anteil vernachlässigt. Wie bereits in Abschnitt 2.5.3 aufgezeigt wurde, hat der CB Anteil in der Binderphase einen nicht vernachlässigbaren Einfluss auf die effektive Wärmeleitfähigkeit der homogenen BCB Phase und somit resultierend auf die effektive Wärmeleitfähigkeit des Gesamtsystems.

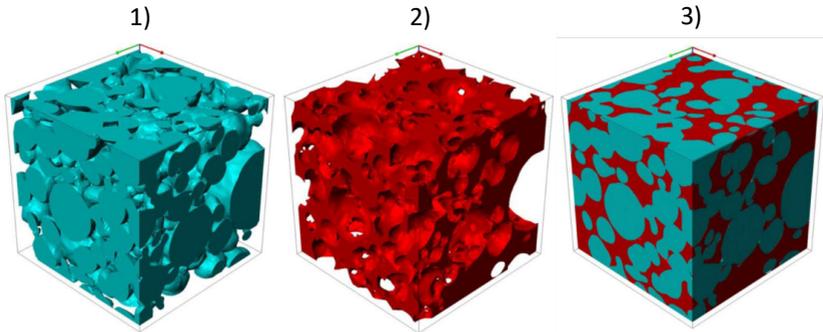


Abbildung 2.13: Dreidimensionale Rekonstruktion von Kathodenbeschichtungen aus [29] (lizenziert unter CC BY), 1) Aktivmaterialphase, 2) homogene Phase des Porenraums (homogene BCB Phase und Elektrolytphase), 3) Kombination beider Phasen.

Die in der Literatur gängigen Modellierungsansätze weisen eine Reihe aus aktueller Sicht nicht mehr gerechtfertigter Vereinfachungen auf und verwenden zudem nicht adäquate thermische Bulkeigenschaften, die jedoch einen erheblichen Einfluss auf die exakte Bestimmung der effektiven Wärmeleitfähigkeit der Elektrodenbeschichtungen aufweisen. In der Literatur sind keine für die Morphologie der Batterieelektroden angepassten, analytischen Modelle verfügbar. Zugänglich sind nur Modelle die für klassische Partikelschüttbetten entwickelt wurden und daher keine strukturellen Parameter der Elektroden miteinbeziehen und auf homogenisierten nicht korrekten thermischen Bulkeigenschaften basieren, wie den Veröffentlichungen von He et al. und Vadakkepatt et al. zu entnehmen ist [28, 29]. Aufgrund dessen wurde im Kapitel 2 eine umfangreiche Recherche und Analyse der Morphologie und der thermischen Bulkeigenschaften durchgeführt. Daher ist das Ziel dieser Arbeit, ein analytisches Modell zu entwickeln, dieses anhand eines selbstentwickelten

numerischen Simulationstools umfangreich zu verifizieren und mittels Experimenten zu validieren. Nachfolgend werden die dafür notwendigen Modellierungsgrundlagen kurz vorgestellt.

## 2.7 Grundlagen der Modellierung

In den nachfolgenden Abschnitten werden die relevanten Grundlagen der in dieser Arbeit entwickelten analytischen und numerischen Modellierungskonzepte vorgestellt.

### 2.7.1 Zehner-Bauer-Schlünder Modell

Das ZBS Modell [1-4] wurde zur analytischen Beschreibung der effektiven Wärmeleitfähigkeit nicht durchströmter poröser Schüttungen entwickelt. Es basiert auf den Vorentwicklungen von Krischer [141] sowie Yagi und Kunii [142].

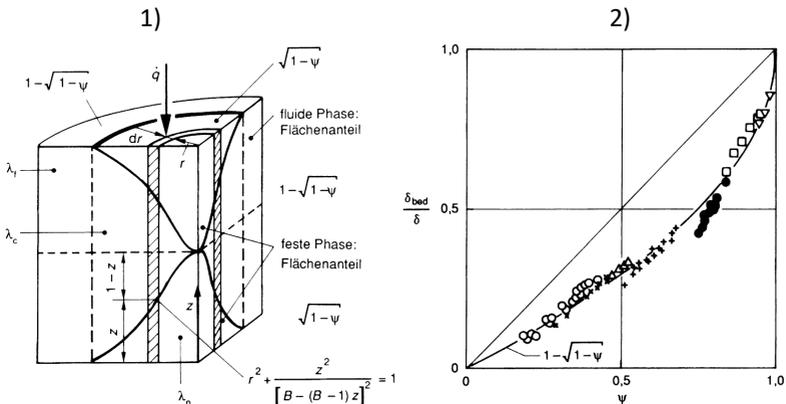


Abbildung 2.14: 1) Darstellung der Einheitszelle des ZBS-Modells [4]. 2) Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit der Porosität nach Tsotsas [4] und Currie [143].

Bei den genannten Modellen handelt es sich um Verschaltungen einfacher thermischer Widerstände in Form von Reihen- und Parallelschaltungen, welche das thermische Verhalten komplexer poröser Partikelschüttungen approximieren. In Bild 1) der Abbildung 2.14 ist die Einheitszelle des ZBS Modells dargestellt. Die Einheitszelle besteht aus einem zylindrischen Kern, bestehend aus zwei gegenüberliegenden Partikelhälften, deren Hohlraum mit der Fluidphase gefüllt ist. Der Kern ist umgeben von einer Zylinderschale, welche wiederum mit Fluid gefüllt ist. Die Korrektur der typischerweise nicht parallel verlaufenden Wärmestromlinien in porösen Schüttbetten, wurde anhand der Simulation von kugelförmigen Partikeln mit nicht kugelförmigen Partikeln über einen Formfaktor berücksichtigt. Die Form der Partikel kann über den Verformungsfaktor  $B$  in Abhängigkeit der Porosität  $\phi$  variiert werden. Für eine detaillierte Herleitung des Modells wird auf die Veröffentlichungen von Zehner, Bauer und Schlünder [1-4] verwiesen. Nach Bild 1) der Abbildung 2.14 ergibt sich unter Beachtung der Gesetze der Reihen- und Parallelschaltung für das ZBS Modell die Gleichung 2.17.

$$\lambda_{\text{eff}} = (1 - \sqrt{1 - \phi}) \cdot \lambda_{\text{F}} + \sqrt{1 - \phi} \cdot \lambda_{\text{c}} \quad 2.17$$

Hierbei entspricht  $\lambda_{\text{eff}}$  der effektiven Wärmeleitfähigkeit der Schüttung,  $\lambda_{\text{F}}$  der Wärmeleitfähigkeit des Fluids,  $\lambda_{\text{c}}$  der Wärmeleitfähigkeit des Kerns der Einheitszelle und  $\phi$  der Porosität der Partikelschüttung. Die Wärmeleitfähigkeit des Kerns  $\lambda_{\text{c}}$  kann über die Gleichung 2.18 und Gleichung 2.19 beschrieben werden. Dabei entspricht  $\lambda_{\text{p}}$  der Wärmeleitfähigkeit der Partikel.

$$\lambda_{\text{c}} = \lambda_{\text{F}} \cdot \frac{2}{N} \cdot \left( \frac{B}{N^2} \cdot \frac{\lambda_{\text{p}} - \lambda_{\text{F}}}{\lambda_{\text{p}}} \cdot \ln \left( \frac{\lambda_{\text{p}}}{\lambda_{\text{F}} \cdot B} \right) - \frac{B + 1}{2} - \frac{B - 1}{N} \right) \quad 2.18$$

$$N = 1 - \frac{B \cdot \lambda_{\text{F}}}{\lambda_{\text{p}}} \quad 2.19$$

Der Verformungsfaktor  $B$  errechnet sich für kugelförmige Partikel anhand der Gleichung 2.20 unter Verwendung des analytisch ermittelten Faktors 1,25. Abweichende Partikelgeometrien können durch Variation des Faktors  $F$  modelliert werden.

$$B = F \cdot \left( \frac{1 - \phi}{\phi} \right)^{\frac{10}{9}} \quad \text{mit } F = 1,25 \text{ für Kugelschüttungen} \quad 2.20$$

Bei  $B = 0$  fallen die Partikelgrenzflächen mit der z-Achse zusammen und somit ist der Volumenanteil der Partikel nahezu null. Für  $B = 1$  nehmen die Partikel die Form einer Kugel an und für  $B \rightarrow \infty$  nimmt das Partikel das Volumen des Zylinderkerns ein, (siehe Bild 1) der Abbildung 2.14.

Die Unterteilung der Einheitszelle in eine Kern- und eine Randzone erfolgt durch den Grenzfall der Gleichung 2.21. Bei Betrachtung des fiktiven Falls, dass die Wärmeleitfähigkeit der Schüttungspartikel gegen Null strebt, können laut Zehner und Schlünder [1] die Wärmeleitung und der Stofftransport in der fluiden Phase als analoge Vorgänge betrachtet werden. Somit ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen dem Wärme- und Stofftransport.

$$\lambda_p = 0, \quad \text{somit folgt} \quad \frac{\lambda_{\text{eff}}}{\lambda_F} = \frac{\delta_{\text{eff}}}{\delta_F} = 1 - \sqrt{1 - \phi} \quad 2.21$$

Currie [143] untersuchte Diffusionskoeffizienten in einem möglichst breiten Spektrum monodisperser und polydisperser Kugelschüttungen sowie Schüttungen aus kantigen Partikeln, aufgelockerten Schüttungen und hochporösen Materialien. Die von Zehner und Schlünder [1] postulierte Gleichung 2.21 beschreibt die gemessenen Diffusionskoeffizienten sehr gut, (siehe Bild 2) der Abbildung 2.14. Zudem wird ersichtlich, dass das Verhältnis  $\delta_{\text{eff}}/\delta_F$  nicht nur von der Porosität  $\phi$ , sondern auch von der Struktur des binären Systems abhängt.

## 2.7.2 Numerisches Berechnungsverfahren

Der folgende Abschnitt behandelt die grundlegenden numerischen Berechnungsverfahren, welche im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt werden. Die zur numerischen Berechnung der effektiven Wärmeleitfähigkeit poröser Elektroden notwendigen, nicht analytisch lösbaren partiellen Differentialgleichungen, werden zur Annäherung der Lösung der physikalischen Gleichungen mit einer hinreichenden Genauigkeit mittels örtlicher und zeitlicher Diskretisierungen in algebraische Gleichungssysteme umgewandelt [144]. Als Lösungsmethode wird die FVM verwendet, bei welcher die zu simulierende Geometrie in Kontrollvolumina bzw. Gitterzellen diskretisiert wird. Die Erhaltungs-

gleichungen (Masse, Impuls und Energie) sind bei der verwendeten Methode stets in jeder Gitterzelle der Geometrie erfüllt [145, 146]. Der berechnete Wert der Transportgröße wird dem Schwerpunkt des zugehörigen Kontrollvolumens  $V_K$  zugewiesen und die Berechnung der Flüsse durch die Oberfläche  $S_e$  des Kontrollvolumens erfolgt ausgehend vom Schwerpunkt  $e$  mittels Interpolation auf die Seitenflächen, siehe Abbildung 2.15 [145, 146].

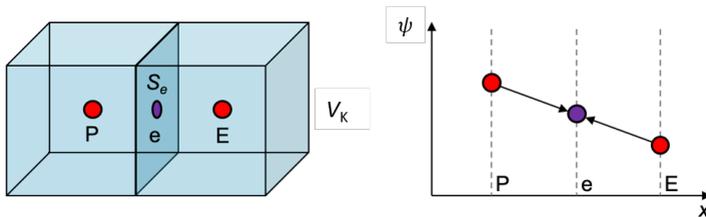


Abbildung 2.15: Schematische Darstellung zweier Gitterzellen und der Interpolation auf deren gemeinsame Seitenfläche.

Für die Ermittlung des stationären Wärmestroms durch die porösen Elektrodenbeschichtungen wird die Simulationssoftware OpenFOAM verwendet, die auf der FVM beruht. Ausgangspunkt ist die Erhaltungsgleichung für den Transport einer skalaren Größe  $\psi$  in der allgemeinen Form [146, 147], siehe Gleichung 2.22.

$$\underbrace{\frac{\partial}{\partial t}(\rho\psi)}_{\text{zeitl. Änderung}} + \underbrace{\nabla \cdot (\rho\psi\vec{u})}_{\text{Konvektion}} = \underbrace{\nabla \cdot (\Gamma\nabla\psi)}_{\text{Diffusion}} + \underbrace{Q_\psi}_{\text{Quelle}} \quad 2.22$$

Ausgehend von der Gleichung 2.22 wird die FVM vorgestellt. Bei der Betrachtung von porösen Elektrodenbeschichtungen können an Gleichung 2.22 die nachfolgenden Vereinfachungen vorgenommen werden. Aufgrund der im Rahmen dieser Arbeit geplanten Durchführung von stationären Simulationen, kann der Term der zeitlichen Änderung vernachlässigt werden. Des Weiteren wird der Elektrolyt als ruhendes Fluid betrachtet  $\vec{u} = 0$ . Es wird angenommen, dass Strömungen innerhalb der Elektrode vernachlässigt werden können, wodurch der Konvektionsterm entfällt. Dies stellt eine im aktuellen wissenschaftlichen Diskurs akzeptierte Vereinfachung dar, wohlgleich es Unter-

suchungen hinsichtlich von Konvektionsströmungen im Elektrolyten gibt. Abschließend werden die Quellterme der rechten Seite der Gleichung 2.22 zu Null gesetzt, da keine elektrochemisch-thermischen Vorgänge innerhalb der porösen Elektroden abgebildet werden sollen. Unter Beachtung der erläuterten Vereinfachungen resultiert die Gleichung 2.23.

$$\nabla \cdot (\Gamma \nabla \psi) = 0 \quad 2.23$$

Im Rahmen dieser Arbeit wird der Solver chtMultiRegionFoam [148] zur Lösung der Erhaltungsgleichungen für die Transportgröße der spezifischen Enthalpie  $h$  genutzt. Der Diffusionsterm ist somit gleichzusetzen mit der stationären Wärmeleitungsgleichung für Festkörper und ruhende Fluide. Der in die Gleichung 2.23 einfließende Proportionalitätsfaktor  $\Gamma$  entspricht dabei der materialabhängigen Temperaturleitfähigkeit  $a$ . In OpenFOAM ist die materialabhängige Temperaturleitfähigkeit  $a$ , im Vergleich zum konventionellen Standard  $a = \lambda / (\rho \cdot c_p)$ , als Verhältnis der Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  zur spezifischen Wärmekapazität  $c_p$  definiert [148]. Die FVM basiert auf der integralen Form der Erhaltungsgleichungen und muss daher im nächsten Schritt über das betrachtete Kontrollvolumen integriert werden [144, 145]. Ferner wird das Volumenintegral mittels des Gaußschen Integralsatzes in ein Oberflächenintegral umgewandelt. Dabei kann der Vektor  $\vec{n}$  mit dem Normalenvektor der Oberfläche gleichgesetzt werden, siehe Gleichung 2.24 [144, 146].

$$0 = \iiint_V \nabla \cdot (a \nabla h) \cdot dV = \iint_S (a \nabla h) \cdot \vec{n} \cdot dS \quad 2.24$$

Der resultierende Gesamtfluss über die Oberfläche  $S$  einer Gitterzelle entspricht der Summe der Flüsse über die Seitenflächen  $S_i$ , unter Betrachtung der Gleichung 2.25 [144-146].

$$0 = \iint_S (a \nabla h) \cdot \vec{n} \cdot dS = \sum_i \iint_{S_i} (a \nabla h) \cdot \vec{n}_i \cdot dS_i \quad 2.25$$

Für die exakte Berechnung der Integrale über die einzelnen Seitenflächen muss der Integrand auf den gesamten Seitenflächen bekannt sein. Dieser ist aber nur im Schwerpunkt des Kontrollvolumens bekannt, aufgrund dessen

wird zur Approximation der Flächenintegrale die Werte des Integranden auf den Seitenflächen interpoliert. Die Umsetzung erfolgt zunächst mittels Definition diskreter Punkte auf den jeweiligen Seitenflächen. Anschließend werden die Werte der diskreten Punkte durch Interpolation der bekannten Werte innerhalb des Schwerpunktes der Kontrollvolumina näherungsweise ermittelt. Zur Interpolation der Flächenintegrale kann die Mittelpunktsregel genutzt werden. Bei dieser Methode werden ausschließlich die Flächenschwerpunkte der Seitenflächen als Integrationspunkte benötigt. Die im Integranden auftretenden örtlichen Ableitungen werden mit der Finiten-Differenzen Methode approximiert, bei welcher das zentrale Differenzenverfahren genutzt wird. Zusammenfassend resultiert durch die Diskretisierung der Differentialgleichungen ein algebraisches Gleichungssystem in der verallgemeinerten Form nach der Gleichung 2.26. Die Koeffizientenmatrix  $A$  und der Vektor  $\vec{b}$  werden als bekannt vorausgesetzt, während der Vektor  $\vec{\psi}$  die unbekannte skalare Größe darstellt, die es durch Lösen des Gleichungssystems zu ermitteln gilt. [144-146]

$$A \cdot \vec{\psi} = \vec{b} \quad 2.26$$

Für die Lösung des Gleichungssystems wird in der vorliegenden Arbeit das iterative Verfahren nach Gauß-Seidel verwendet [149].



## 3 Analytische Modellierung

Fokus dieses Kapitels ist die Entwicklung und Herleitung eines analytischen Modells zur Beschreibung der effektiven Wärmeleitfähigkeit für poröse Elektrodenbeschichtungen, Elektroden- und Zellstacks.

### 3.1 Poröse Elektrodenbeschichtung

Für makroskopische Partikelschüttungen gibt es eine Reihe an etablierten Modellansätzen, wie beispielsweise das Maxwell-Eucken Modell [124-126], die Effective-Medium-Theory (EMT) [124, 150, 151] und das Krischer Modell [141], die in klassischen verfahrenstechnischen Anwendungsfeldern umfangreich validiert wurden. Die besagten Modelle sind jedoch für die Anwendung auf poröse Elektrodenbeschichtungen in ihrer Grundform ungeeignet, da diese keinerlei morphologischen Informationen, wie die Partikelformen, die Partikelkontaktflächen oder die BCB Verteilungen beinhalten. Krischer [141] approximiert die effektive Wärmeleitfähigkeit poröser Partikelschüttungen mit thermischen Netzwerken, welche auf in Parallel und in Reihe verschalteten Widerständen basieren. Das in Abschnitt 2.7.1 vorgestellte ZBS Modell [1-4] stellt eine Weiterentwicklung des klassischen Krischer Modells [141] dar, welches unter anderem präferierte Wärmeleitpfade und Partikelformen in nicht durchströmten porösen Schüttungen berücksichtigt. Nachfolgend wird eine selbstentwickelte Erweiterung des ZBS Modells [1-4] für poröse Elektrodenbeschichtungen und Elektrodenstacks vorgestellt. Das grundlegende Modellkonzept wurde hierfür im Rahmen der Abschlussarbeit von Herrn Yu [152] unter Betreuung von Herrn Dieter Oehler entwickelt. Weiterentwicklungen und detaillierte Beschreibungen dieses Ansatzes sind den Veröffentlichungen von Oehler et al. [37, 45] zu entnehmen. Die möglichen Einflussgrößen auf die effektive Wärmeleitfähigkeit poröser Elektrodenbeschichtungen wurden in Abschnitt 2.5 ausführlich diskutiert und identifiziert.



Bild 2) der Abbildung 3.1 zeigt eine rotationssymmetrische Einheitszelle des thermischen Widerstandsnetzwerks des für porösen Elektrodenbeschichtungen weiterentwickelten ZBS Modells. Dem Modell liegt die Annahme einer parallelen Verschaltung der drei Hauptwärmeleitpfade zugrunde. Die Hauptwärmeleitpfade werden anhand unterschiedlicher Strukturparameter, wie der Porosität, der Tortuosität und der Partikelkontaktfläche gewichtet. Hierbei beinhaltet Pfad 3 weitere strukturelle Informationen, wie den Partikelformfaktor (Phase 3) und die Geometrie der BCB Verteilung (Phase 4, 6), die in Form einer Binderbrücke dargestellt ist. Auf Basis des in Bild 2) der Abbildung 3.1 dargestellten Widerstandsnetzwerks erfolgt die Herleitung des für poröse Elektroden erweiterten ZBS Modells.

Die effektive Wärmeleitfähigkeit des Widerstandsnetzwerks berechnet sich nach Gleichung 3.2 aus der Parallelschaltung der drei Hauptwärmeleitpfade unter Einbeziehung der Radien der rotationssymmetrischen Einheitszelle.

$$\lambda_{\text{eff}} = (1 - r_2^2) \cdot \lambda_{\text{Pfad1}} + (r_2^2 - r_3^2) \cdot \lambda_{\text{Pfad2}} + r_3^2 \cdot \lambda_{\text{Pfad3}} \quad 3.2$$

Der Pfad 1 kann mit der Wärmeleitfähigkeit des Fluids  $\lambda_{\text{Pfad1}} = \lambda_{\text{F}}$  gleichgesetzt werden, während die Wärmeleitfähigkeit des Pfades 2 der des AMs  $\lambda_{\text{Pfad2}} = \lambda_{\text{AM}}$  entspricht. Anhand des Verhältnisses der effektiven Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_{\text{eff}}$  zur Wärmeleitfähigkeit des Fluids  $\lambda_{\text{F}}$  wird nachfolgend ein Zusammenhang zur Bestimmung des Radius  $r_2$  hergeleitet. Im fiktiven Fall einer thermisch nichtleitenden Partikelschüttung  $\lambda_{\text{s}}/\lambda_{\text{F}} \rightarrow 0$  kann für das Fluid der Wärmetransport mit den Diffusionsprozessen gleichgesetzt werden:

$$\lim_{\lambda_{\text{s}}/\lambda_{\text{F}} \rightarrow 0} = \frac{\lambda_{\text{eff}}}{\lambda_{\text{F}}} = \frac{\delta_{\text{eff}}}{\delta_{\text{F}}} = \frac{\phi}{\tau_{\text{F}}} = v_1 = 1 - r_2^2 \quad 3.3$$

Eine Grenzwertbetrachtung liefert das Verhältnis aus Porosität  $\phi$  und Tortuosität der Fluidphase  $\tau_{\text{F}}$ , welches mit der Knudsen-Diffusion [153] gleichzusetzen ist und dem Volumenanteil  $v_1$  des Pfades 1 entspricht. Durch Umformen der Gleichung 3.3 kann der Radius  $r_2$  mittels Gleichung 3.4 berechnet werden. Im vorliegenden Fall wird die Tortuosität  $\tau_{\text{F}}$  der Fluidphase nach dem Ansatz von ZBS [1-4] beschrieben.

$$r_2 = \sqrt{1 - \frac{\phi}{\tau_F}} \quad \text{mit} \quad \tau_F = \frac{\phi}{1 - \sqrt{1 - \phi}} \quad 3.4$$

Der Radius  $r_3$  berechnet sich nach Gleichung 3.5 aus dem Volumenanteil  $v_2$  des Pfads 2. Der Volumenanteil  $v_2$  ergibt sich aus dem Produkt des Gesamtvolumenanteils des AMs  $v_{AM}$  und dem Kontaktflächenparameter  $\alpha$ . Umformen nach dem Radius  $r_3$  ergibt die Gleichung 3.6:

$$v_2 = \alpha \cdot v_{AM} = (r_2^2 - r_3^2) \quad 3.5$$

$$r_3 = \sqrt{r_2^2 - \alpha \cdot v_{AM}} \quad 3.6$$

Die effektive Wärmeleitfähigkeit des Pfads 3 kann als Reihenschaltung der Phase 3, 4, 5 und der Phase 6, 7 nach Gleichung 3.7 ausgedrückt werden. Dabei ist der mittlere Partikelabstandsparameter  $c$  der mittleren Binderbrückenlänge gleichzusetzen.

$$\lambda_{\text{Pfad3}} = \frac{1}{(1 - c)/\lambda_{3,4,5} + c/\lambda_{6,7}} \quad 3.7$$

Zur Vereinfachung der weiteren Herleitung wird der Radius  $r$  und die Höhe  $z$  des rotationssymmetrischen Widerstandsnetzwerkausschnittes in Abbildung 3.2 auf den Wert eins normiert.

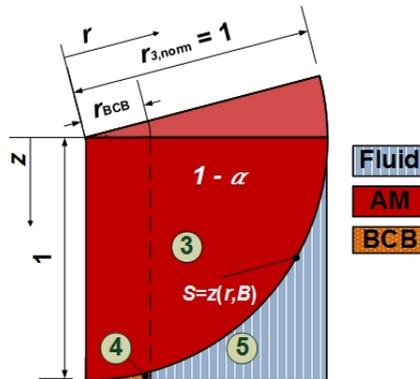


Abbildung 3.2: Darstellung eines Ausschnittes des rotationssymmetrischen Widerstandsnetzwerkes der Phasen 3, 4 und 5 mit normiertem Radius  $r$  und Höhe  $z$ . Phase 3 repräsentiert die Form der Aktivmaterialpartikel und wird über die Oberflächenfunktion 3.9 beschrieben [45] (Lizenz CC BY-NC-ND).

Die effektive Wärmeleitfähigkeit der Phase 6, 7 wird über eine Parallelschaltung beschrieben in Abhängigkeit des normierten Binderbrückenradius  $r_{\text{BCB}}$ , siehe Gleichung 3.8.

$$\lambda_{6,7} = r_{\text{BCB}}^2 \cdot \lambda_{\text{BCB}} + (1 - r_{\text{BCB}}^2) \cdot \lambda_{\text{F}} \quad 3.8$$

Der Volumenanteil und die Oberfläche der Phase 3 werden über die Gleichung 3.9 in Abhängigkeit des Partikelformfaktors  $B$  beschrieben. Die Geometrie der Phase 3 spiegelt die Form der Aktivmaterialpartikel wider. Für  $B = 0$  strebt der Volumenanteil  $v_3$  gegen null und folglich fallen die Partikeloberfläche  $S(r, z, B)$  und die  $z$ -Achse zusammen. Für  $B = 1$  entspricht die Form des Partikels einer Kugel und für  $B \rightarrow \infty$  füllt der AM Anteil das gesamte Zylindervolumen in der Abbildung 3.2 aus.

$$S(r, z, B) = r^2 + \frac{z^2}{(B - (B - 1) \cdot z)^2} - 1 = 0 \quad 3.9$$

Zur Bestimmung des Formfaktors  $B$  wird im ersten Schritt der auf das Systemvolumen  $v_{3,4,5}$  normierte Volumenanteil  $v_{3,\text{norm}}$  nach Gleichung 3.10 berechnet. Im zweiten Schritt erfolgt die iterative Bestimmung des Formfaktors  $B$  mittels der Gleichung 3.9 und Gleichung 3.10.

$$v_{3,\text{norm}} = \frac{v_3}{v_{3,4,5}} = \frac{(1 - \alpha) \cdot v_{\text{AM}}}{(1 - c) \cdot r_3^2} = \int_0^1 2 \cdot r \cdot z(r, B) dr \quad 3.10$$

Die letzte fehlende Variable stellt der Binderbrückenradius  $r_{\text{BCB}}$  dar. Aufgrund dessen werden zunächst Ausdrücke für die Volumenanteile  $v_4$  und  $v_6$  der BCB Phasen 4 und 6 hergeleitet, siehe Gleichung 3.11 und Gleichung 3.12:

$$v_4 = (1 - c) \cdot r_3^2 \cdot \int_0^{r_{\text{BCB}}} 2 \cdot r \cdot (1 - z(r, B)) dr \quad 3.11$$

$$v_6 = c \cdot r_3^2 \cdot r_{\text{BCB}}^2 \quad 3.12$$

Die Summe der Volumenanteile  $v_4$  und  $v_6$  entspricht dem Gesamtvolumenanteil der BCB Phase  $v_{\text{BCB}}$ . Anschließend kann über die Gleichungen 3.11, 3.12 und 3.13 der normierte Binderbrückenradius  $r_{\text{BCB}}$  iterativ berechnet werden.

$$v_{\text{BCB}} = v_4 + v_6 \quad 3.13$$

Die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_{3,4,5}$  der Phase 3, 4, 5 kann unter Berücksichtigung des Radius  $r_{\text{BCB}}$  mittels Gleichung 3.14 berechnet werden. Mit Gleichung 3.2 resultiert schließlich eine Berechnungsmethodik zur Bestimmung der effektiven Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_{\text{eff}}$  poröser Elektrodenbeschichtungen.

$$\lambda_{3,4,5} = 2 \cdot \left( \int_0^{r_{\text{BCB}}} r \cdot \frac{1}{\frac{z(r, B)}{\lambda_{\text{AM}}} + \frac{(1 - z(r, B))}{\lambda_{\text{BCB}}}} dr + \int_{r_{\text{BCB}}}^1 r \cdot \frac{1}{\frac{z(r, B)}{\lambda_{\text{AM}}} + \frac{(1 - z(r, B))}{\lambda_{\text{F}}}} dr \right) \quad 3.14$$

Die aufgeführten Gleichungen 3.2 bis 3.14 beschreiben das für poröse Elektroden entwickelte analytische Modell vollständig.

## 3.2 Elektrodenstacks

Für die richtungsabhängige Beschreibung der effektiven Wärmeleitfähigkeit von Elektroden- und Zellstacks können die porösen Elektrodenbeschichtungen wahlweise parallel oder seriell um zusätzliche Layer ergänzt werden. Zusätzliche Layer stellen dabei weitere Elektrodenbeschichtungen, Stromableiter oder Separatoren dar, vergleiche mit Abbildung 4.15. Die effektive Wärmeleitfähigkeit senkrecht zur Stackrichtung der Layer wird über die Reihenschaltung thermischer Widerstände nach Gleichung 3.15 beschrieben:

$$\lambda_{\text{eff},\perp} = \frac{d_{\text{ges}}}{\sum_{i=1}^n \frac{d_{\text{Layer},i}}{\lambda_{\text{Layer},i}}} \quad 3.15$$

Die effektive Wärmeleitfähigkeit parallel zur Stackrichtung der Layer wird über die Parallelschaltung thermischer Widerstände nach Gleichung 3.16 beschrieben:

$$\lambda_{\text{eff},\parallel} = \frac{\sum_{i=1}^n d_{\text{Layer},i} \cdot \lambda_{\text{Layer},i}}{d_{\text{ges}}} \quad 3.16$$

### 3.3 Separator

Separatoren sind poröse Mehrphasensysteme, welche sich aus einem Netzwerk regulärer und irregulärer verbundener Poren zusammensetzen. Separatoren können als binäre Systeme betrachtet werden, da diese aus einer festen zusammenhängenden Polymermatrix und dem in den Poren befindlichen flüssigen Elektrolyten bestehen. Der Volumenanteil und die Wärmeleitfähigkeit des Polymers werden mit  $v_{PM}$ ,  $\lambda_{PM}$  und des Elektrolyten mit  $v_F$ ,  $\lambda_F$  abgekürzt. In der Tabelle 3.1 sind gängige Modelle zur Abschätzung der minimalen und maximalen effektiven Wärmeleitfähigkeit heterogener binärer Systeme aufgeführt, welche auf Separatoren übertragen werden können. Eine detaillierte Diskussion der Anwendung dieser Modellansätze hinsichtlich poröser Separatoren ist dem Beitrag von Oehler et al. [37] zu entnehmen.

Tabelle 3.1: Modelle zur Bestimmung der minimalen und maximalen Grenzen der effektiven Wärmeleitfähigkeiten für heterogene binäre Systeme, nach Oehler et al. [37] (Lizenz CC BY-NC-ND).

Modell	Struktur / Berechnungsgleichung effektive Wärmeleitfähigkeit
Parallelschaltung	 $\lambda_{\text{eff}} = v_F \cdot \lambda_F + v_{PM} \cdot \lambda_{PM}$
Maxwell-Eucken I $v_F$ kontinuierlich $v_{PM}$ dispers [124]	 $\lambda_{\text{eff}} = \frac{v_F \cdot \lambda_F + v_{PM} \cdot \lambda_{PM} \cdot \frac{3 \cdot \lambda_F}{2 \cdot \lambda_F + \lambda_{PM}}}{v_F + v_{PM} \cdot \frac{3 \cdot \lambda_F}{2 \cdot \lambda_F + \lambda_{PM}}}$
EMT Modell [151]	 $v_F \cdot \frac{\lambda_F - \lambda_{\text{eff}}}{\lambda_F + 2 \cdot \lambda_{\text{eff}}} + v_{PM} \cdot \frac{\lambda_{PM} - \lambda_{\text{eff}}}{\lambda_{PM} + 2 \cdot \lambda_{\text{eff}}} = 0$
Maxwell-Eucken II $v_{PM}$ kontinuierlich $v_F$ dispers [124]	 $\lambda_{\text{eff}} = \frac{v_{PM} \cdot \lambda_{PM} + v_F \cdot \lambda_F \cdot \frac{3 \cdot \lambda_{PM}}{2 \cdot \lambda_{PM} + \lambda_F}}{v_{PM} + v_F \cdot \frac{3 \cdot \lambda_{PM}}{2 \cdot \lambda_{PM} + \lambda_F}}$
Reihenschaltung	 $\lambda_{\text{eff}} = \frac{1}{v_F / \lambda_F + v_{PM} / \lambda_{PM}}$



## 4 Numerische Modellierung

Im nachfolgenden Kapitel wird die Funktionsweise einer automatisierten Strukturerzeugungsroutine für poröse Elektrodenbeschichtungen in MATLAB [154] und OpenSCAD [155] sowie ein automatisiertes auf der Entwicklungsumgebung OpenFOAM [156] basierendes numerisches Modell zur Bestimmung der effektiven Wärmeleitfähigkeit der erzeugten Strukturen vorgestellt. Das Modellkonzept wurde hierfür im Rahmen der Abschlussarbeiten von Herrn Schmidt [157] und Herrn Hermann [144] unter Betreuung von Herrn Dieter Oehler entwickelt. Bei MATLAB [154] handelt es sich um eine codebasierte Softwareumgebung zur Lösung mathematischer und numerischer Probleme. OpenSCAD [155] ist dagegen ein auf Quellcode basiertes Open-Source-CAD Programm zur Erstellung komplexer Geometrien. OpenFOAM (Open Source Field Operation and Manipulation) [156] ist ein in C++ geschriebenes numerisches Simulationssoftwarepaket für kontinuumsmechanische Problemstellungen. Die Ordnerstruktur von OpenFOAM beruht auf den Verzeichnissen 0, constant und system. Im Ordner 0 sind die für den initialen Iterationsschritt hinterlegten Parametersätze enthalten (Anfangsbedingungen). Der Ordner constant beinhaltet die Stoff- und Transporteigenschaften sowie die Stereolithographie (STL)-Files der Partikel, der BCB-Objekte, des Elektrolyten, des Stromableiters sowie des Separators. Jedes dieser Objekte wird dort als eigene Region behandelt, was eine individuelle Zuordnung von Stoffdaten erlaubt. Im Ordner system sind die Gitter- und Simulationseinstellungen, wie die Auflösung des Hintergrundnetzes sowie der Solver und Lösungsalgorithmus hinterlegt. SnappyHexMesh [158] stellt das in OpenFOAM implementierte Vernetzungstool dar. In der Abbildung 4.1 ist der prinzipielle Ablaufplan, die Funktion und die Schnittstellen der verwendeten Programme dargestellt. Mittels MATLAB werden die Vorgabeparameter zur Erzeugung der porösen Strukturen eingelesen, die porösen Partikelstrukturen anhand dieser erstellt und zur Weiterverarbeitung an OpenSCAD übertragen.

Die Partikelstruktur wird dort um die BCB Phase erweitert und die Informationen wiederum zurück zu MATLAB transferiert. Mittels dieser Daten wird die notwendige Ordnerstruktur (0, constant und system) für das Vernetzungstool snappyHexMesh sowie für das Simulationstool OpenFOAM erstellt.

### MATLAB

- Erstellung der Partikelstruktur mit den Vorgabeparametern
- Transfer der Strukturparameter an OpenSCAD
- Erstellung der Ordnerstruktur (0, constant und system) und der Dateien für snappyHexMesh und OpenFOAM
- Import von STL-Files aus OpenSCAD für die Volumenberechnung

### OpenSCAD

- Rekonstruktion der Partikelschüttung aus MATLAB
- Erstellung des BCBs in Form von Binderhüllen & Binderbrücken
- Exportieren der Einzelobjekte als STL-Files

### snappyHexMesh

- Unterteilung der Struktur in Regionen: Partikel, BCB und Elektrolyt
- Import der STL-Files von OpenSCAD
- Vernetzungsprozess anhand der Vorgabeparameter aus MATLAB

### OpenFOAM

- Simulation der vernetzten Struktur und Vorgabe von Anfangs- und Randbedingungen anhand der Vorgabeparameter aus MATLAB
- Postprocessing und Visualisierung der generierten Daten

Abbildung 4.1: Darstellung und Beschreibung essentieller Programmabläufe zur automatisierten numerischen Simulation der effektiven Wärmeleitfähigkeit poröser Elektrodenstrukturen.

## 4.1 Strukturzeugung in MATLAB

Für die Erzeugung der porösen Elektrodenstrukturen wird ein in MATLAB entwickelter Strukturgenerator verwendet, welcher nacheinander Partikel als Grafikobjekt in ein Systemvolumen vordefinierter Größe stochastisch aufgibt

und sedimentiert, bis eine stabile Endlage jedes Partikels erreicht wurde, vgl. mit der Veröffentlichung von Oehler et al. [45]. Dabei stellen die Partikelgrößenverteilung, die Partikelform (Kugeln, Ellipsoide und Superellipsoide) und eine Anfangsrotation der Partikel die Inputparameter dar. Für die Sedimentation der Partikel wird ein Algorithmus verwendet, bei welchem Partikel beginnend von einer zufälligen aufgegebenen Position, schrittweise in einem vordefinierten Inkrement in negativer z-Richtung abgesenkt werden, bis diese die untere Systembegrenzung erreichen oder bereits positionierte Partikel berühren, sodass sich eine stabile Endlage einstellt und keine weitere Absenkung mehr möglich ist, vgl. mit Bild 1) der Abbildung 4.2.

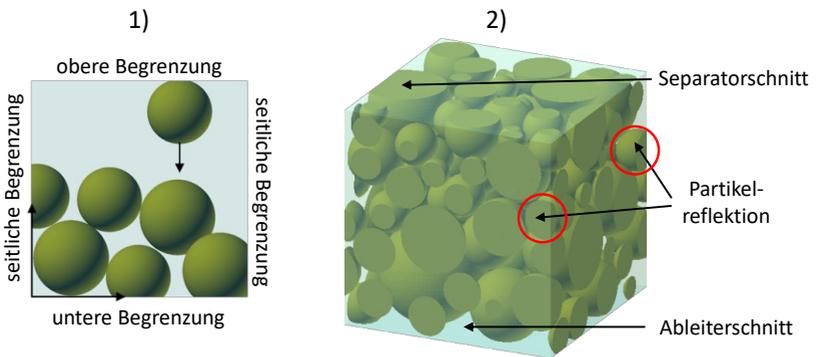


Abbildung 4.2: 1) Schematische Darstellung des Sedimentationsprozesses in das Systemvolumen, entnommen von [157]. 2) Darstellung des Ableiterschnitts, einer Partikelreflektion und des Separatorschnitts.

Schneidet ein Partikel eine der vier seitlichen Systembegrenzungen während des Sedimentationsprozesses, so wird das Partikel abgeschnitten und der Ausschnitt auf die gegenüberliegende Seite als Reflektion erzeugt, vergleiche Bild 1) der Abbildung 4.3. Für die Erzielung einer möglichst hohen Packungsdichte werden Partikel, die die untere Systembegrenzung schneiden in Richtung des Koordinatenursprungs verschoben, siehe Bild 2) und Bild 3) der Abbildung 4.3. Schneidet ein Partikel die untere Systembegrenzung, welche dem Elektrodenstromableiter entspricht, so wird dieses anhand einer vom Nutzer definierten Länge abgeschnitten. Diese Schnittlänge wird als Ableiterschnitt

bezeichnet und ermöglicht die Justierung der Partikelkontaktfläche zur unteren Systemgrenze bzw. dem Stromableiter, vergleiche mit Bild 2) der Abbildung 4.2.

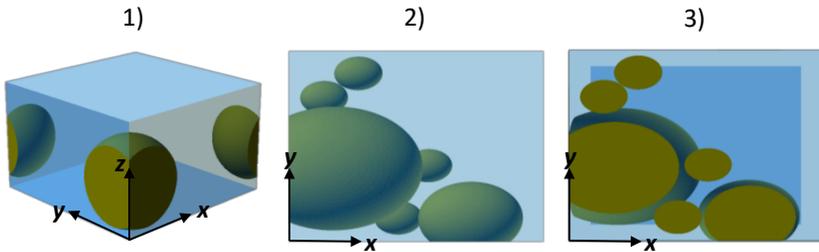


Abbildung 4.3: 1) Reflexion des Hauptpartikels in x- bzw. y-Richtung. 2) Verschiebung der Partikel in Richtung des Koordinatenursprungs an der Unterseite des Systemvolumens (Draufsicht). 3) Verschiebung der Partikel in Richtung des Koordinatenursprungs an der Unterseite des Systemvolumens und Schnitt an der unteren Begrenzung (Ansicht von der Unterseite) [157].

Die Kollisionsdetektion während des Sedimentationsprozesses erfolgt nach jeder Partikelabsenkung anhand des Gilbert-Johnson-Keerthi-Algorithmus (GJK) nach Gilbert et al. [159]. Im Anhang A ist eine ausführliche Beschreibung des GJK-Algorithmus implementiert. Wird keine Kollision detektiert, so wird der Sedimentationsprozess fortgeführt. Liegt jedoch eine Kollision mit einem Partikel vor, so wird anhand definierter Bewegungsrichtungen versucht, das Partikel entlang einer dieser Richtungen abgleiten zu lassen. Gelingt dies nicht, so wird in einem nächsten Schritt getestet, das Partikel um vordefinierte Richtungen zu rotieren. Die Zulässigkeit einer solchen Rotation wird wiederum mit dem GJK-Algorithmus [159] überprüft. Erreicht das sedimentierende Partikel eine stabile Position, d.h. nach der Überprüfung aller Bewegungs- und Rotationsrichtungen, so wird an der oberen Grenze des Systemvolumens fortlaufend ein Partikel aufgegeben und abgesenkt. Dieser Vorgang schreitet fort, bis die zuvor anhand des Systemvolumens ( $L$ ,  $Th$  und  $H$ ) und der mittleren Partikelgröße  $G_{mP}$  der vorgegebenen Partikelgrößenverteilung maximale Partikelanzahl  $N_{max}$  (siehe Gleichung 4.1) erreicht ist oder ein Par-

tikel über die obere Systembegrenzung über einem definierten Abstand übersteht, auch Separatorschnitt genannt, vergleiche hierzu mit Bild 2) der Abbildung 4.2.

$$N_{\max} = \frac{L \cdot Th \cdot H}{G_{\text{MP}}} \quad 4.1$$

Analog zum Ableiterschnitt kann mittels des Separatorschnitts die Kontaktart bzw. Kontaktfläche zwischen Partikeln und dem Separator justiert werden. Über die Vorgabe eines negativen Werts des Separatorschnitts wird jeglicher Kontakt zwischen Partikeln und dem Separator unterbunden, sodass sich oberhalb der Partikelstruktur eine reine Elektrolytschicht ausbildet. Die Abbildung 4.2 zeigt das Beispiel einer generierten Elektrodenstruktur in Bild 2). Zudem ist der Ableiter- und Separatorschnitt jeweils am Beispiel eines Partikels dargestellt. Genauere Informationen zur Funktionsweise können der Veröffentlichung von Oehler et al. [45] entnommen werden.

## 4.2 Transfer der Partikelstruktur in OpenSCAD

Über eine automatisierte Routine wird die in MATLAB erzeugte poröse Partikelstruktur nach OpenSCAD transferiert. Für die Nachbildung der Struktur werden in einer Matrix Informationen wie die kartesischen Koordinaten der Partikelmittelpunkte, die Größe, die Form sowie die Rotation der einzelnen Partikel gespeichert, siehe Tabelle 4.1.

Tabelle 4.1: Objektmatrix der transferierten Parameter der individuellen Partikel an OpenSCAD im kartesischen Koordinatensystem.

<b>Information</b>	<b>Beschreibung</b>
$x_{\text{MP}}, y_{\text{MP}}, z_{\text{MP}}$	Koordinaten der Partikelmittelpunkte in x, y und z
$l_{\text{HA},x}, l_{\text{HA},y}, l_{\text{HA},z}$	Länge der Halbachsen der Partikel in x, y und z
$\alpha_x, \beta_y, \gamma_z$	Drehwinkel der Partikel in x, y und z
$Ref_x, Ref_y$	Vorhandene Reflektionen in x und y
true / false	Visualisierung der Partikel in OpenSCAD

In der MATLAB-Routine wird zunächst der maximal mögliche Partikelvolumenanteil erzeugt und je nach Nutzervorgaben in OpenSCAD auf den gewünschten Anteil durch die stochastische Löschung einzelner Partikel (true / false) reduziert, siehe Abbildung 4.4.

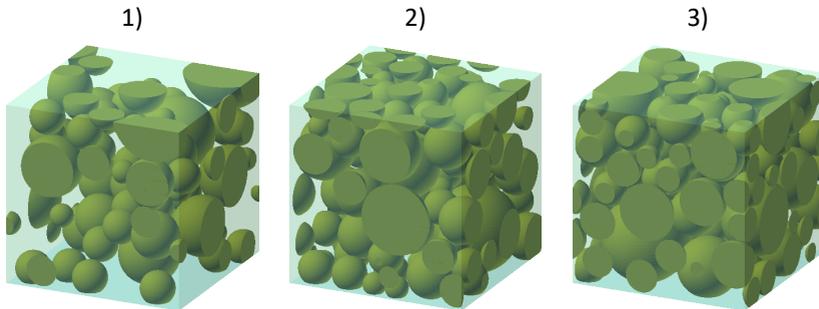


Abbildung 4.4: Volumenanteil nach Löschung individueller Partikel: Struktur 1): 32 Vol%, Struktur 2): 45 Vol%, Struktur 3): 58 Vol%.

Nachfolgend werden die Partikel auf Basis der Objektmatrix zunächst als Kugeln mit den entsprechenden Radien  $r_i$  erstellt. Über die Operationen `translate`, `scale` und `rotate` in OpenSCAD können die Kugeln in die vorgegebenen Partikelformen umgewandelt und in den gewünschten Raumrichtungen platziert werden.

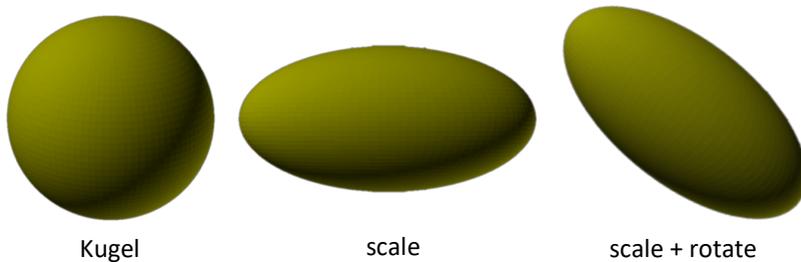


Abbildung 4.5: Beispielhafte Darstellung der Operationen `scale` und `rotate` in OpenSCAD anhand einer Kugel.

Mit der Operation `translate` wird der Mittelpunkt verschoben, mit `scale` die Länge der Halbachsen skaliert und mit `rotate` die Achsen entsprechend der

vorgegebenen Orientierung gedreht, vergleiche mit Abbildung 4.5. Mittels eines Quaders der Länge  $L$ , der Breite  $Th$  und der Höhe  $H$  werden die Partikel, welche den Rand des Systemvolumens überlappen, durch die Boolesche-Operation *intersection* geschnitten. Es wird nur die Schnittmenge zwischen den Volumenkörpern beibehalten, sodass die Partikelhälften außerhalb des Quaders abgeschnitten werden, vergleiche hierzu mit Abbildung 4.6.

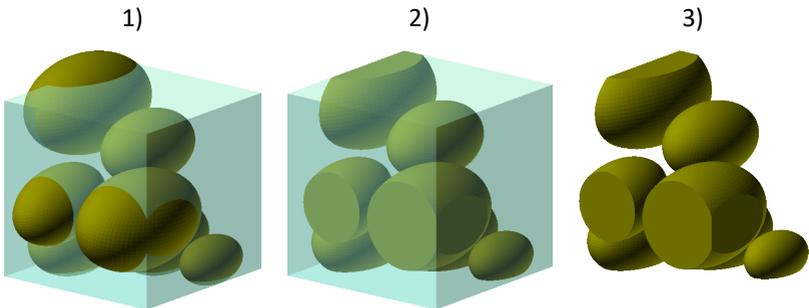


Abbildung 4.6: Schnittvorgang der überlappenden Partikel mit dem Systemvolumen: 1) Erzeugung eines Quaders mit der Dimension des Systemvolumens, 2) Schnittvorgang mit dem Quader, 3) resultierende Partikelschüttung.

Für die Realisierung von Partikelkontaktflächen wird als Inputparameter ein sogenannter Shrink-Faktor vorgegeben. Dieser wird sowohl mit dem Partikelradius, als auch mit den Längen der Halbachsen multipliziert. Im Falle eines Shrink-Faktors von eins, entspricht die erzeugte Partikelstruktur der in MATLAB erzeugten Grundstruktur. Ein Faktor kleiner eins führt zum Schrumpfen der Partikel, während bei einem Faktor größer eins die Partikel anwachsen, was wiederum Überlappungen und somit Kontaktflächen zwischen Partikeln ermöglicht. Für die nachfolgende numerische Simulation ist eine eindeutige Zuordnung der Partikelregionen nötig, weshalb die Boolesche Operation *difference* zwischen überlappenden Partikeln anzuwenden ist. Diese beschreibt die geometrische Differenz der Objekte, bei welcher vom zu schneidenden Objekt alle anderen Schnittobjekte abgezogen werden. Um Überlappungen der Partikel auszuschließen, wird das jeweils betrachtete Partikel  $i$  mit dem nachfolgenden Partikel  $i + 1$  bis einschließlich des letzten Par-

tikels  $n$  der Partikelstruktur geschnitten bzw. die geometrische Differenz gebildet [157]. Bei einer Anzahl von  $n$  Partikeln wird das erste Partikel  $i = 1$  folglich von  $n - i$  weiteren Partikeln geschnitten, wodurch beim letzten Partikel keine Schnittoperationen mehr durchgeführt werden [157]. Bei Betrachtung des ersten Partikels würden demzufolge  $n - 1$  weitere Partikel erstellt werden, zwischen denen die geometrische Differenz gebildet werden müsste und resultierend die Schnittmengen vom ersten Partikel subtrahiert werden [157]. Da die vielen Schnittoperationen mit einer hohen Zeitdauer einhergehen, wurde ein Algorithmus zur Reduktion der Schnittoperationen entwickelt. Daher wird der Abstand der nachfolgenden Partikel  $i + 1$  überprüft und nur die Partikel geometrisch geschnitten, die potentiell das ursprüngliche Partikel schneiden könnten [157]. Der Abstand zweier Partikel 1 (P1) und Partikel 2 (P2) errechnet sich aus der Differenz der Koordinaten der Partikelmittelpunkte in  $x$ -,  $y$ - und  $z$ -Richtung, siehe Gleichung 4.2 [160].

$$Ab_{PP} = \sqrt{(x_{P1} - x_{P2})^2 + (y_{P1} - y_{P2})^2 + (z_{P1} - z_{P2})^2} \quad 4.2$$

Ist die maximale Länge der Halbachsen größer als der Abstand  $Ab_{PP}$  liegt eine potentielle Überlappung beider Partikel vor und so wird die geometrische Differenz gebildet [157], vergleiche hierzu mit der Abbildung 4.7.

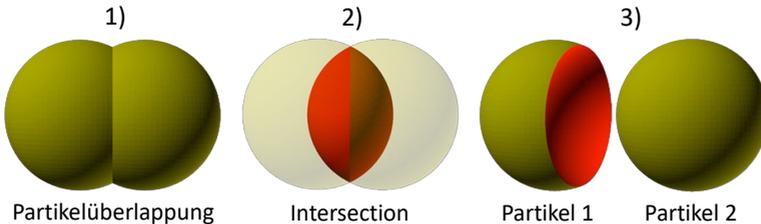


Abbildung 4.7: Schrittweise Generierung eines Partikelüberlapp: 1) vorhandene Partikelüberlappung, 2) Bildung einer Schnittmenge der überlagernden Partikel, 3) resultierendes geschnittenes Partikel 1 und unverändertes Partikel 2, entnommen aus [157].

Aufgrund der komplexen Strukturzeugung bei verschiedenen Drehwinkeln und Partikelformen, können die Längen der Halbachsen zueinander nicht exakt analytisch bestimmt werden [157]. Daher ist die Abstandsberechnung

auf die maximale Länge der Halbachse ausgelegt [157]. Bei nicht sphärischen Partikelformen, wie beispielsweise Ellipsoiden, werden daher präventiv mehr Partikelschnitte durchgeführt, obwohl möglicherweise keine Überlappungen der Partikel vorliegen. In der Abbildung 4.7 ist der Schnittvorgang zweier überlappender Partikel exemplarisch dargestellt.

Partikelüberschneidungen sind nicht nur bei den Hauptpartikeln aufzufinden, sondern auch an den Hauptachsen reflektierter Partikel, vergleiche hierzu mit Abbildung 4.8. So können Überschneidungen zwischen einem Hauptpartikel und einer Reflektion (vgl. Abbildung 4.8, Bild 1)), zwischen zwei Reflektionen an der identischen Kante (vgl. Abbildung 4.8, Bild 2)) oder zwischen zwei Reflektionen an variierenden Kanten auftreten (vgl. Abbildung 4.8, Bild 3)).

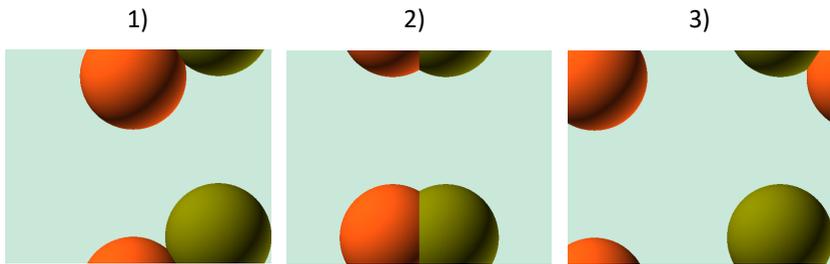


Abbildung 4.8: 1) Überschneidung von Hauptpartikeln und reflektierten Partikeln, 2) Überschneidung von reflektierten Partikeln an der identischen Kante, 3) Überschneidung reflektierter Partikel an variierenden Kanten.

Folglich wird wiederum eine geometrische Differenz an den beteiligten Objekten durchgeführt. Aus Gründen der Vereinheitlichung werden bei Beteiligung von reflektierten Partikeln, die Hauptpartikel immer von den Reflektionen subtrahiert. Bei Überschneidungen zweier Reflektionen an variierenden Systembegrenzungen, werden grundsätzlich die Schnittmengen von den reflektierten Partikeln in x-Richtung subtrahiert [157]. Für die Steigerung der Effizienz werden zudem für reflektierte Partikel Abstandsüberprüfungen zu den nächstgelegenen Partikeln durchgeführt, sodass die geometrische Differenz nur zwischen im Umkreis befindlichen Partikeln gebildet wird [157].

Nach Beenden der Schnittvorgänge werden alle Partikel und deren Reflektionen als individuelle OpenSCAD-Dateien erzeugt und anschließend von OpenSCAD in STL-Files umgewandelt. Mittels der OpenFOAM-Utility `surfaceInertia` wird das Volumen der STL-Files berechnet. Partikel und reflektierte Partikel deren Volumenanteil am Gesamtsystem kleiner als  $1e^{-3}$  ist, werden gelöscht [157]. Ursache ist der nichtvertretbare Mehraufwand des Vernetzungsprozesses in `snappyHexMesh`, aufgrund der extrem geringen Partikelvolumina. Anschließend werden alle Partikelvolumina aufsummiert und der Volumenanteil am Systemvolumen mit Gleichung 4.3 berechnet:

$$v_{P,ges} = \frac{\sum_{i=1}^n V_{P,i}}{L \cdot Th \cdot H} \quad 4.3$$

Falls der summierte Volumenanteil  $v_{P,ges}$  den gewünschten Anteil übersteigt, so werden anhand eines Algorithmus zufällig Partikel aus der Struktur gelöscht, bis der gewünschte Zielwert erreicht wurde. Die Toleranz kann frei gewählt werden. Falls durch das Löschen der gewünschte Anteil um eine definierte Toleranz unterschritten wird, beginnt der Löschvorgang von neuem.

### 4.3 Erstellung von Binderhüllen in OpenSCAD

Nach der Erstellung der Partikelstruktur wird im darauffolgenden Schritt das BCB Gemisch, welches als homogene Phase mit gemittelten Stoffdaten betrachtet wird, erzeugt. Rahani und Shenoy [161] untersuchten numerisch die Stabilität zweidimensionaler Anodenschnitten und benötigten eine realitätsgetreue Nachbildung der Binderverteilung. Diese realisierten Rahani und Shenoy [161] in Form von Binderhüllen und Binderbrücken. Wie jedoch in Abschnitt 2.5.3 ausführlich aufgezeigt wurde, liegt typischerweise keine komplette Umhüllung der Partikel vor. Ungeachtet dessen, berichteten Bauer et al. [93] von einem neuen Trockenmischverfahren, in welchem experimentell gezielt BCB Verteilungen in Form von Binderhüllen realisiert werden konnten. Aufgrund der widersprüchlichen Literaturlage werden für eine ausführliche Untersuchung unterschiedlicher BCB Konfigurationen, dennoch Binderhüllen implementiert, siehe Abschnitt 6.5.

Nachfolgend wird zunächst die Erzeugung der Binderhüllen und anschließend die der Binderbrücken detailliert vorgestellt. In einer Inputdatei wird zunächst der vom Nutzer gewünschte Volumenanteil der BCB Phase und eine Wahrscheinlichkeit, die den Bedeckungsgrad der Partikel mit Binderhüllen widerspiegelt, definiert. Die Erzeugung der Hüllen erfolgt iterativ, indem ausgehend von einem maximalen Radius die Hülle verringert wird, bis der gewünschte Volumenanteil erreicht wurde. Die Vorgehensweise der Erzeugung ist analog zur Erstellung der Partikelstruktur. In einem ersten Schritt wird das Binderobjekt mittels string-Variablen als OpenSCAD-File erzeugt, was nachfolgend exemplarisch für ein sphärisches Partikel beschrieben wird.

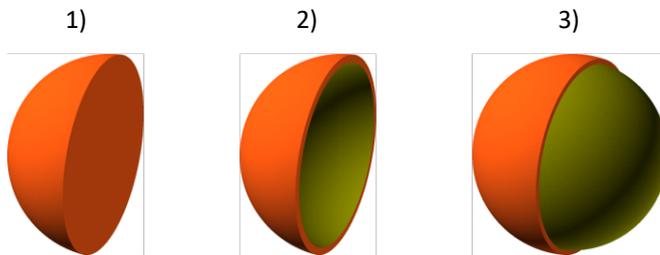


Abbildung 4.9: Schrittweise Generierung einer Binderhülle: 1) Erzeugung der Binderphase in Form einer Kugel, 2) und 3) Darstellung der resultierenden Binderhülle nach dem Schnittprozess mit dem Partikel, entnommen aus [157].

Dabei ist in der Abbildung 4.9 die Visualisierung der Schnitte für die Hälfte einer Binderhülle dargestellt. Zunächst wird die Binderhülle in Form einer Kugel mit einem erweiterten Durchmesser um das betrachtete Partikel erzeugt. Mittels der Operation *difference* wird das Partikel subtrahiert, sodass eine Kugelschale entsteht. Liegt eine Partikelreflektion vor, so wird auch diese mit einer Binderhülle bedeckt. Analog zur Partikelstruktur müssen die erzeugten Binderhüllen auf mögliche Überschneidungen mit den Partikeln und deren reflektierten Partikeln sowie weiteren Binderhüllen und deren reflektierten Binderhüllen überprüft werden (vgl. Abbildung 4.10, Bild 1)). Die in Abschnitt 4.2 beschriebene Abstandsüberprüfung (siehe Gleichung 4.2) wird auf Binderhüllen übertragen, sodass nur die geometrische Differenz zwischen potentiell schneidenden Objekten gebildet wird und somit eine höhere Geschwindigkeit

der Strukturgenerierung realisiert werden kann [157]. Anschließend werden die einzelnen Binderhüllen in individuellen OpenSCAD-Files gespeichert und anschließend in STL-Files umgewandelt. In der Abbildung 4.10 ist in Bild 2) ein Bedeckungsgrad von 50 % und in Bild 3) von 100 % der BCB Phase dargestellt.

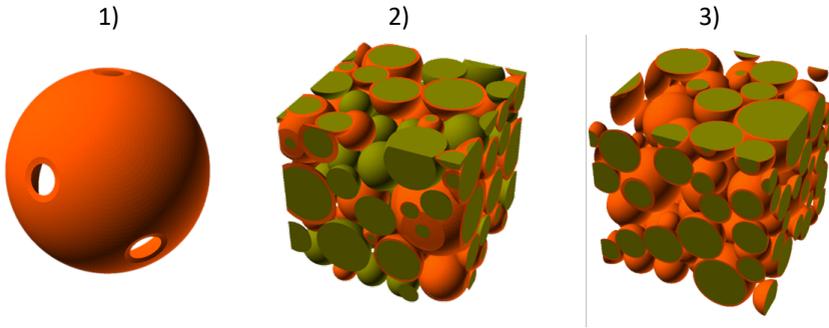


Abbildung 4.10: 1) Darstellung einer geschnittenen Binderhülle mit weiteren Partikeln bzw. Binderhüllen [157], 2) Partikelstruktur mit Binderhüllen bei einem Bedeckungsgrad von 50 % und 3) bei einem Bedeckungsgrad von 100 %.

## 4.4 Erstellung von Binderbrücken in OpenSCAD

Neben Binderhüllen besteht die Möglichkeit Strukturen mit den zuvor erwähnten Binderbrücken oder Kombinationen aus Binderhüllen und Binderbrücken zu erzeugen. Benötigt wird der vom Nutzer definierte BCB Anteil, der Faktor  $F$  der die maximal normierte zulässige Binderbrückenlänge beschreibt und die Darstellungswahrscheinlichkeit der Binderbrücken zwischen zwei benachbarten Partikeln. Die maximal zulässige Binderbrückenlänge  $Ab_{zul}$  berechnet sich nach Gleichung 4.4. Dabei stellen  $r_1$  und  $r_2$  die Radien zweier benachbarter Partikel dar. Ist die zulässige Binderbrückenlänge größer als der Abstand zweier benachbarter Partikel ( $Ab_{zul} > L_{BB}$ ), so wird eine Binderbrücke zwischen diesen erstellt [157], siehe Abbildung 4.11.

$$Ab_{zul} = F \cdot \left( \frac{r_1 + r_2}{2} \right) \quad 4.4$$

Ein Faktor von 2 ist gleichzusetzen mit einem Punktkontakt zweier benachbarter Partikel. Je größer der Faktor gewählt wird, umso größer ist der zulässige Abstand zweier Partikel und somit die Länge der Binderbrücke. Die Darstellungswahrscheinlichkeit der Binderbrücken wird über einen Zufalls-generator realisiert und ermöglicht somit realitätsnähere Mikrostrukturen.

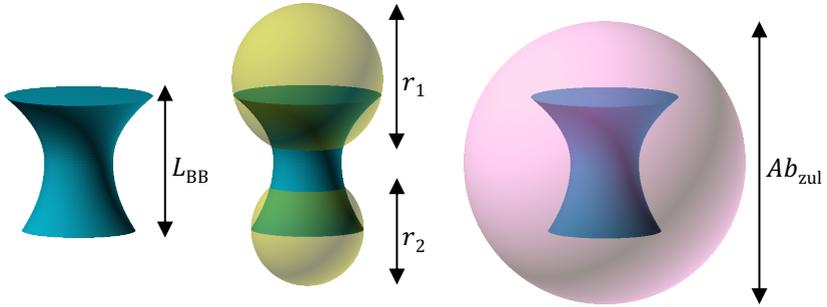


Abbildung 4.11: Schemata des Algorithmus zur Überprüfung der zulässigen maximalen Binderbrückenlänge.

Die Erzeugung einer Binderbrücke erfolgt in OpenSCAD über die Rotation eines Polygons zu einem dreidimensionalen Körper. Die Randpunkte stellen dabei zwei im Mittelpunkt der Binderbrücke zusammengefügte Wurzelfunktionen dar. Dabei entspricht die Länge der Binderbrücke  $L_{BB}$ , dem Abstand zwischen den zwei Partikelmittelpunkten. Eine Wurzelfunktion bietet gegenüber einem Zylinder die Möglichkeit einer Verjüngung des Durchmessers in Richtung des Binderbrückenmittelpunktes und resultierend den Vorteil in einer Anpassung auf Partikel unterschiedlicher Geometrie. Die Wurzelfunktionen werden anhand der Gleichung 4.5 und Gleichung 4.6 beschrieben.

$$y_1 = \sqrt{k_1 \cdot (x_1 - r_{BB})} - \frac{L_{BB}}{2} \quad \text{und} \quad -\frac{L_{BB}}{2} \leq y_1 \leq 0 \quad 4.5$$

$$y_2 = -\sqrt{k_2 \cdot (x_2 - r_{BB})} - \frac{L_{BB}}{2} \quad \text{und} \quad -L_{BB} \leq y_2 < -\frac{L_{BB}}{2} \quad 4.6$$

Die Variablen  $y_1$  und  $y_2$  fungieren als Laufindex zwischen null und der halben Länge der Binderbrücke. Der Parameter  $k$  entspricht dabei der Steigung der Wurzelfunktion, vergleiche Gleichung 4.7 und 4.8. Hierbei entspricht  $r_{BB}$  dem Radius in der Mitte der Binderbrücke und  $L_{BB}$  der Binderbrückenlänge.

$$k_1 = \frac{\left(0 + \frac{L_{BB}}{2}\right)^2}{(r_1 - r_{BB})^2} \quad \text{mit } y_1 = 0 \quad 4.7$$

$$k_2 = \frac{\left(L_{BB} - \frac{L_{BB}}{2}\right)^2}{(r_2 - r_{BB})^2} \quad \text{mit } y_2 = -L_{BB} \quad 4.8$$

Der Radius  $r_{BB}$  entspricht für Kugeln dem geringeren Wert zweier Partikelradien  $r_1$  und  $r_2$  multipliziert mit einem vom Nutzer spezifizierten Faktor kleiner eins. Für Ellipsoide wird die geringste Halbachsenlänge des kleineren Partikels gewählt und mit dem beschriebenen Faktor multipliziert [157]. Dieser Faktor kann vom Nutzer in einem Intervall von bspw.  $0,6 \cdot \min(r_1, r_2)$  bis  $0,4 \cdot \min(r_1, r_2)$  vorgegeben werden und dient als Iterationsvariable für die Einstellung des Volumenanteils der BCB Phase [157]. Die Gleichungen 4.5 und 4.6 werden jeweils für  $x_1$  und  $x_2$  gelöst und die Werte ausgegeben. So entstehen entlang der Binderbrückenlänge  $L_{BB}$  die Punkte  $[x_i, y_i]$ , welche die Kontur des Polygons formen. Anschließend wird das Polygon um seine Mittelachse mit der Operation `rotate_extrude` rotiert, sodass ein dreidimensionaler Rotationskörper entsteht. Danach wird die Binderbrücke zwischen den zwei Partikeln eingefügt und mittels der Operation `difference` geschnitten.

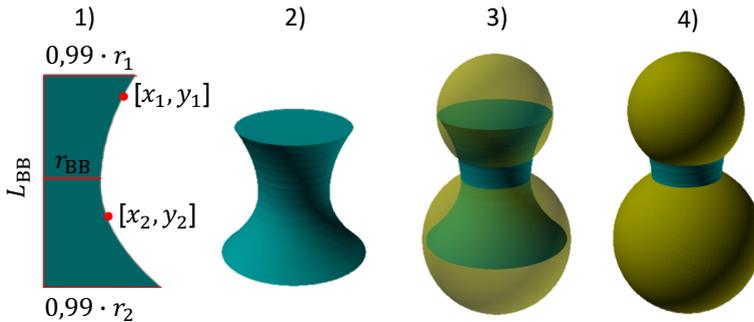


Abbildung 4.12: Schrittweise Generierung einer Binderbrücke: 1) Erstellung eines zweidimensionalen Polygons, 2) Rotation des Polygons zu einem dreidimensionalen Körper, 3) Positionierung der Binderbrücke zwischen den Partikeln, 4) Darstellung der resultierenden Binderbrücke nach dem Schnittprozess. Die Abbildung ist angelehnt an Oehler et al. [45] und [157].

In der Abbildung 4.12 ist in Bild 1) die Erstellung des zweidimensionalen Binderbrückenpolygons aus den Wurzelfunktionen und der resultierende dreidimensionale Rotationskörper in Bild 2) dargestellt. Die Bilder 3) und 4) veranschaulichen den Schnittvorgang der Binderbrücke mit zwei Partikeln. Die Binderbrücken können darüber hinaus von benachbarten Partikeln, reflektierten Partikeln, Binderhüllen, Reflektionen von Binderhüllen sowie weiteren Binderbrücken geschnitten werden. Dabei wird stets das Schnittvolumen von der Binderbrücke subtrahiert.

Eine Ausnahme stellen dabei die Binderbrücken dar, da dort analog zu den Partikeln alle nachfolgenden Binderbrücken von der betrachteten Binderbrücke subtrahiert werden. In der Abbildung 4.13 ist in Bild 1) eine exemplarische Überschneidung mehrerer Binderbrücken dargestellt. Dabei werden die Schnittmengen von Binderbrücke 1 (blau) mit der Binderbrücke 2 (orange) und der Binderbrücke 3 (grün), von der Binderbrücke 1 subtrahiert. Darauf folgend wird die Schnittmenge der Binderbrücke 2 mit der Binderbrücke 3 von der Binderbrücke 2 subtrahiert. Laut dieser Systematik wird Binderbrücke 3 somit von keiner der dargestellten Binderbrücken mehr überlagert. In der Abbildung 4.13 ist in Bild 2) beispielhaft eine nach dem Schnittprozess resultierende Binderbrücke dargestellt.

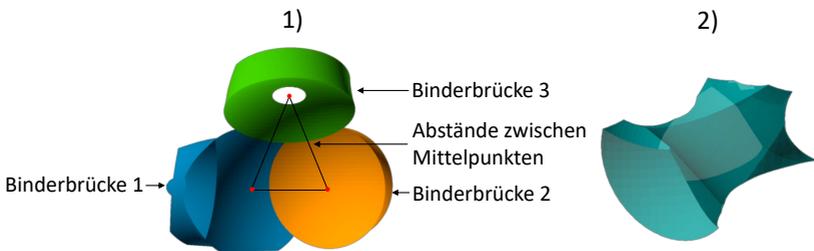


Abbildung 4.13: 1) Darstellung dreier überlappender Binderbrücken und die Abstände der Mittelpunkte (rot) zueinander [157], 2) beispielhafte Darstellung einer geschnittenen Binderbrücke.

Für die Reduktion der Laufzeit werden vor den Schnittvorgängen potentiell schneidende Objekte anhand ihrer gegenseitigen Entfernung identifiziert. Die zu prüfende Distanz definiert sich durch den Abstand des Mittelpunkts des zu

schneidenden Objekts mit dem Mittelpunkt der vorliegenden Binderbrücke [157]. Bei Binderbrücken wird die Distanz der Mittelpunkte der beiden Binderbrücken geprüft. Ist die Distanz geringer als die Summe aus jeweils dem Maximum von Radius und halber Länge der Binderbrücken  $L_{BB}/2$ , so wird die geometrische Differenz gebildet [157].

Nach Finalisierung der geometrischen Operationen werden die einzelnen Binderbrücken in individuellen OpenSCAD-Files gespeichert und anschließend in STL-Files umgewandelt. Im letzten Schritt wird eine Volumenberechnung anhand der STL-Files der Binderbrücken analog zu den Partikeln durchgeführt. Bei einem zu geringen Anteil wird der Faktor  $F$  der Gleichung 4.4 erhöht, um die zulässige Binderbrückenlänge  $Ab_{zul}$  zu erhöhen [157].

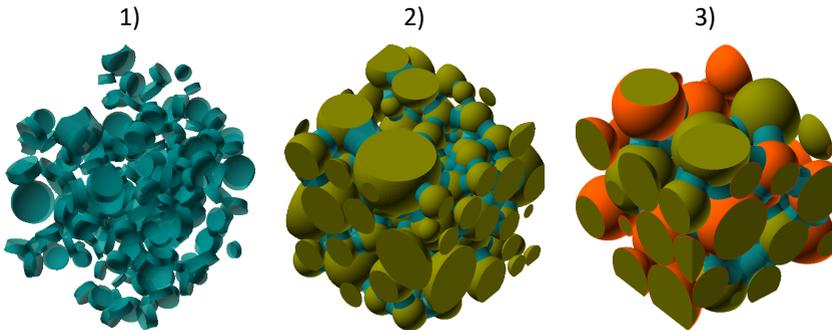


Abbildung 4.14: 1) BCB Verteilung in Form von Binderbrücken, 2) Partikelstruktur mit Binderbrücken und 3) Partikelstruktur mit Binderhüllen und Binderbrücken.

Somit wird die Anzahl der Binderbrücken vergrößert und resultierend der Volumenanteil der BCB Phase. Falls der Volumenanteil der Binderbrücken einen definierten Wert überschreitet, werden die Radien der einzelnen Binderbrücken in dem vom Nutzer zuvor spezifizierten Intervall gesenkt [157]. Falls die minimal spezifizierte Intervallgrenze unterschritten wird und der Volumenanteil immer noch den definierten Höchstwert überschreitet, so wird die zulässige Binderbrückenlänge  $Ab_{zul}$  im darauffolgenden Durchlauf reduziert. Dies resultiert schließlich in einer Absenkung des Volumenanteils. In der Abbildung 4.14 ist in Bild 1) die Verteilung der BCB Phase in Form von Binderbrücken

dargestellt. Bild 2) zeigt eine Partikelstruktur mit Binderhüllen und Bild 3) eine Partikelstruktur mit Kombinationen aus Binderhüllen und Binderbrücken.

## 4.5 Erstellung von Schichtstrukturen in OpenSCAD

Nachfolgend wird die Erweiterung der porösen Elektrodenbeschichtungen um Stromableiter und Separatorschichten zu Elektroden- und Zellstacks vorgestellt. Eine Einheitszelle einer LIB setzt sich aus zwei Elektrodenstacks, welche durch einen elektrisch isolierenden Lithium-Ionen permeablen Separator getrennt sind, zusammen. Ein Elektrodenstack (Anodenstack oder Kathodenstack) besteht aus einem metallischen Stromableiter, der doppelseitig mit der porösen Elektrodenbeschichtung versehen ist, dabei sind die Porenräume mit Elektrolyt gefüllt. Ein Zellstack setzt sich aus der Hälfte des Anodenstromableiters, einer Anodenbeschichtung, dem Separator, einer Kathodenbeschichtung und der Hälfte des Kathodenstromableiters zusammen.

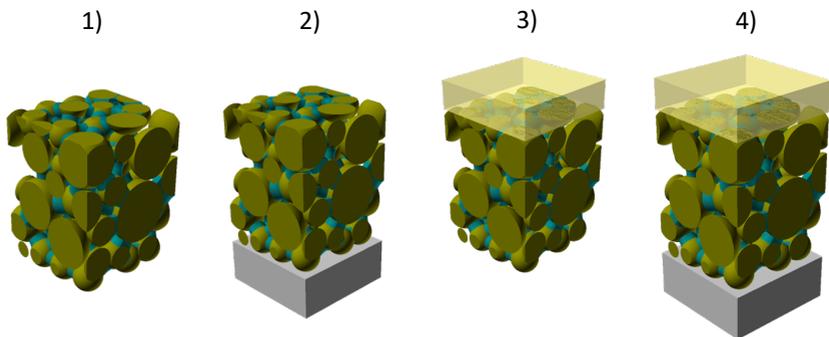


Abbildung 4.15: 1) Elektrodenbeschichtung, 2) mit Stromableiter, 3) mit Separator, 4) mit Stromableiter und Separator, entnommen von Oehler et al. [37] (Lizenz CC BY-NC-ND).

Wiederum sind die Porenräume der Beschichtung und des Separators mit Elektrolyt gefüllt. Mittels einer automatisierten Routine können in OpenSCAD die Elektrodenbeschichtungen zu Elektroden- und Zellstacks erweitert werden. Basierend auf benutzerdefinierten Spezifikationen, wie den einzelnen

Schichtdicken oder Art der Schicht, können individuell designte Schichtverbunde generiert werden. Schließlich werden diese wiederum in Form von OpenSCAD-Files gespeichert und in das STL-Format umgewandelt. In der Abbildung 4.15 ist ein Beispiel einer porösen Beschichtung dargestellt, die um einen Stromableiter und/oder Separator erweitert wurde.

## 4.6 Preprocessing

Für die Simulation poröser Elektrodenbeschichtungen, Elektroden- und Zellstacks ist ein Diskretisierungsgitter erforderlich. Die Diskretisierung erfolgt mit dem Vernetzungstool snappyHexMesh [158] sowie einigen weiteren Funktionen des Simulationstools OpenFOAM. Mittels blockMesh wird zunächst ein orthogonales Gitter, auch Hintergrundgitter genannt, mit den Abmessungen des Systemvolumens erzeugt. Dieses stellt den Ausgangspunkt für die Netzgenerierung in snappyHexMesh dar. Anschließend wird mittels dieses Hintergrundgitters die örtliche Auflösung in Richtung der Oberfläche der Partikel, der Binderhüllen und der Binderbrücken verfeinert. Dabei verwendet das Tool surfaceFeatures die erzeugten STL-Files zur Definition der einzelnen Objektoberflächen und individuellen Lagen im Systemvolumen. Die Gitterverfeinerung in snappyHexMesh erfolgt dabei in zwei grundlegenden Schritten. Der erste Schritt beinhaltet eine Verfeinerung des Gitters hin zur Oberfläche der Objekte (engl. castellated Mesh), infolgedessen sind die Zellen weiterhin rechtwinklig, sodass ferner von einem orthogonalen sowie strukturierten Gitter ausgegangen werden kann [158]. Daher wird anschließend in einem zweiten Schritt nicht nur die Oberfläche der Objekte weiter verfeinert, sondern auch geglättet (engl. snapped Mesh) [158]. Damit weist das final erzeugte Gitter nicht-orthogonale Zellen auf und wird dementsprechend als unstrukturiertes Gitter bezeichnet [158]. Das Tool topoSet [162] erlaubt im Weiteren Vernetzungsprozess eine nachträgliche Bearbeitung des Gitters. Die erzeugten STL-Files werden in topoSet wiederum verwendet, um die Zellen der Partikel und Binderobjekte mittels sogenannter cellSets eindeutig zuweisen zu können. Zellen die nicht der AM oder BCB Phase zugeordnet sind, werden als

kontinuierlicher Elektrolyt definiert, welcher den gesamten Porenraum der Struktur einnimmt. Hierfür wird ein `cellSet` definiert, der die Zellen aller Partikel und Binderobjekte beinhaltet. Darauf folgend wird die Elektrolytphase invertiert und somit alle Zellen, welche nicht den Partikeln oder Binderobjekten angehören, dem `cellSet` des Elektrolyten zugeordnet. Bei dem Prozess der Gittererzeugung kann es zu einer doppelten Zellzuweisung an den Kontaktflächen der Partikel und Binderobjekte kommen. Aufgrund dessen werden durch `topoSet` alle in unmittelbarer Nähe befindlichen Objekte, die sich gegebenenfalls überschneiden, mittels der Operation `delete` voneinander subtrahiert, um versehentlich doppelt zugewiesene Zellen zu vermeiden und nur einem `cellSet` zu zuordnen. Der letzte Schritt der Vernetzungsroutine stellt das Tool `splitMeshRegions` [163] dar, bei welchem die einzelnen `cellSets` der Partikel, der Binderobjekte und des Elektrolyten mittels dem File `regionProperties` als `solid` oder `fluid` Domain definiert werden. Das Gitter wird so in einzelne Regionen untergliedert, denen jeweils individuelle Stoff- und Transporteigenschaften zugeordnet werden können. [144]

Mit der Utility `renumberMesh` [164] werden nach Ausführen von `splitMeshRegions` die Zellen neu indiziert, um innerhalb der einzelnen Regionen die Reihenfolge der Zellindizes zu ordnen und somit dem Solver eine schnellere Orientierung zwischen den Zellen zu ermöglichen. Abschließend wird für jede Region die OpenFOAM-Utility `checkMesh` [165] ausgeführt, die die Gitterqualität und die geometrischen Eigenschaften der Gitterzellen ausgibt. Indikatoren stellen dabei die Nichtorthogonalität, das maximale Seitenverhältnis, das minimale Zellvolumen sowie die maximale Skewness (dt. Schiefe) der Zellen dar. Die Abbildung Anhang B.1 stellt eine graphische Übersicht des Ablaufplans der zuvor erläuterten Prozessschritte der Gittergenerierung dar. In der Abbildung 4.16 ist in Bild 1) das Gitter der `solid` Domain, bestehend aus Partikeln und Binderbrücken, dargestellt, während Bild 2) das Gitter der `fluid` Domain des Elektrolyten zeigt.

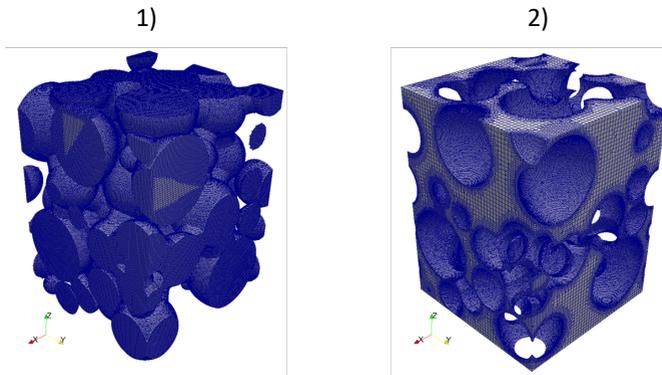


Abbildung 4.16: Darstellung einer beispielhaften vernetzten Struktur: 1) solid Domain, beinhaltet die Partikel und Binderbrücken, 2) fluid Domain, repräsentiert den Elektrolyten [144].

Zur automatischen Berechnung der Kontaktflächen zwischen den Regionen wird die OpenFOAM Erweiterung swak4Foam (Swiss Army Knife For Foam) [166] auf die porösen Elektrodenbeschichtungen, Elektroden- und Zellstacks angepasst. Neben der Kontaktfläche zwischen den Partikeln, wird die Fläche zwischen Partikeln und der BCB Phase, Partikeln und Elektrolyt, Partikeln und dem Stromableiter sowie Partikeln und dem Separator berechnet. Die Ergebnisse werden automatisiert nach Beendigung des Vernetzungsprozesses in eine Textdatei mit der Bezeichnung ContactAreas.txt gespeichert.

Vor der Simulation werden die Anfangs- und Randbedingungen sowie die Kopplungsbedingungen zwischen den verschiedenen Regionen definiert. Hierfür wird das Tool changeDictionary [167], mit welchem automatisiert das Setzen der Anfangs-, Rand- und Kopplungsbedingungen durchgeführt wird, verwendet. An der oberen und unteren Grenze des Systemvolumens (Wärmestrom in  $z$ -Achse) wird eine Randbedingung erster Ordnung (Neumann-Bedingung: fixedValue) d.h. eine konstante Temperatur von  $T_2 = 323$  K (oben) bzw.  $T_1 = 273$  K (unten) gewählt, siehe Abbildung 4.17. Als Anfangsbedingung des Systemvolumens wird das arithmetische Mittel aus der oberen und unteren Randbedingung definiert. Die seitlichen Begrenzungen werden

als adiabatisch betrachtet, weshalb eine Randbedingung zweiter Art (Dirichlet-Bedingung: zeroGradient) gesetzt wird, siehe Abbildung 4.17. An jeglichen Kontaktflächen der Regionen muss eine Kopplungsbedingung definiert werden, die den Wärmefluss zwischen den Regionen erlaubt. Hierfür wird die Kopplungsbedingung `turbulentTemperatureCoupledBaffleMixed` [168] verwendet. Über das selbstentwickelte bash-Skript `change_boundaries.sh` können auch Wärmestromrichtungen in  $x$ - und  $y$ -Richtung untersucht werden, bei automatischer Definition der Anfangs- und Randbedingungen. Über das bash-Skript `change_properties.sh` können die Stoffeigenschaften automatisiert für jede Region variiert werden, zudem besteht die Möglichkeit anisotrope Wärmeleitfähigkeiten vorzugeben [144].

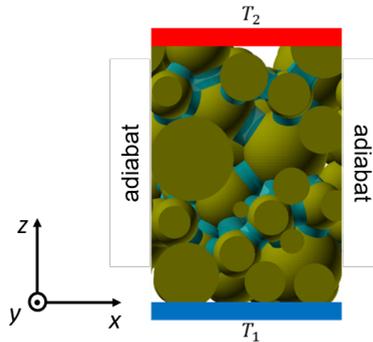


Abbildung 4.17: Darstellung der Randbedingungen einer porösen Elektrodenstruktur für die numerische Simulation der effektiven Wärmeleitfähigkeit.

Die einzelnen Skripte des Postprocessings werden im übergeordneten Skript `Allrun1_preSIM` zusammengefasst. In der Tabelle 4.2 ist eine Übersicht der beschriebenen Skripte und deren Funktion dargestellt. In der Abbildung 4.18 ist zudem eine Übersicht des Ablaufplans der automatisierten Strukturierungs- und Simulationsroutine dargestellt.

Tabelle 4.2: Übersicht über die einzelnen Funktionen im Allrun1\_preSIM-Skript nach Herman [144].

Name	Funktion	Tools
parallel	Vernetzung	blockMesh surfaceFeatures snappyHexMesh topoSet splitMeshRegions renumberMesh
checkMeshQuality	Überprüfen der Gitterqualität	checkMesh
ContactAreas	Berechnung der Kontaktflächen	swak4Foam
changeDictionary	Setzen der Anfangs- und Randbedingungen	changeDictionary
change_boundaries	Änderung der Wärmestromrichtung	-
change_properties	Variation der Stoffeigenschaften	foamDictionary

## 4.7 Simulation und Postprocessing

Für die Simulation von heterogenen Stoffsystemen wird in OpenFOAM der Solver chtMultiRegionFoam [148] verwendet, da dieser anhand von Kopplungsbedingungen die Wärmeleitung zwischen Feststoff- und Fluidphasen sowie unterschiedlichen Regionen ermöglicht. Der Elektrolyt wird dabei als ruhendes Fluid (frozenFlow) angenommen, aufgrund der Vernachlässigung der Konvektionsströmungen innerhalb den Porenräumen der Elektroden. Als numerisches Lösungsverfahren fungiert der PIMPLE-Algorithmus [169], welcher eine Kombination des instationären PISO- (Pressure-Implicit with Splitting of Operation) und des stationären SIMPLE- (Semi-Implicit Method for Pressure-

Linked Equations) Algorithmus darstellt. Die Diskretisierungen der örtlichen Ableitungen und der Laplace-Operatoren erfolgen mit dem zentralen Differenzenverfahren (Gauss linear). Anhand eines iterativen Prozesses wird geprüft, ob die Energieerhaltung jeder Gitterzelle des Systemvolumens unterhalb eines benutzerdefinierten Residuums von  $1e^{-5}$  liegt. Für jede Region wird in dem File fvSolution im Ordner system der OpenFOAM-Ordnerstruktur das Residuum vorgegeben. Die Energieerhaltung des Systems wird zusätzlich aus dem Verhältnis der Wärmestromdichten an der kalten Unterseite und heißen Oberseite ermittelt. Bei einer Differenz des ein- und austretenden Wärmestroms von kleiner 0,2 % wird die Energieerhaltung als erfüllt betrachtet.

Mittels des Postprocessing Tools wallHeatFlux [170] wird anhand der stationären Temperaturen aller Gitterzellen in jeder Region die ein- und austretenden Wärmeströme berechnet [144]. Anschließend wird über die selbstentwickelte Auswertefunktion Evaluation mit der Querschnittsfläche des Systemvolumens  $A$ , der Weglänge  $s$ , dem angelegten Temperaturgradienten sowie dem resultierenden mittleren Wärmestrom durch die Systemgrenzen über das Fourier'sche Gesetz nach Gleichung 2.7 die effektive Wärmeleitfähigkeit bestimmt.

Die einzelnen Skripte der Simulation und des Postprocessings werden im übergeordneten Skript Allrun2\_SIM zusammengefasst. In der Tabelle 4.3 ist eine Übersicht der beschriebenen Skripte und deren Funktion dargestellt.

Tabelle 4.3: Übersicht über die einzelnen Funktionen im Allrun2\_SIM-Skript nach Hermann [144].

<b>Name</b>	<b>Funktion</b>	<b>Tools</b>
multiregion	Ausführen des Solvers	chtMultiRegionFoam
wallHeatFlux	Berechnung der Wärmeströme	wallHeatFlux
Evaluation	Auswertung der effektiven Wärmeleitfähigkeit	-

Die Abbildung 4.18 umfasst eine Übersicht des Ablaufplans der automatisierten Strukturerzeugungs- und Simulationsroutine sowie optionale Möglichkeiten zur einfachen Durchführung von Variations- und Parameterstudien.

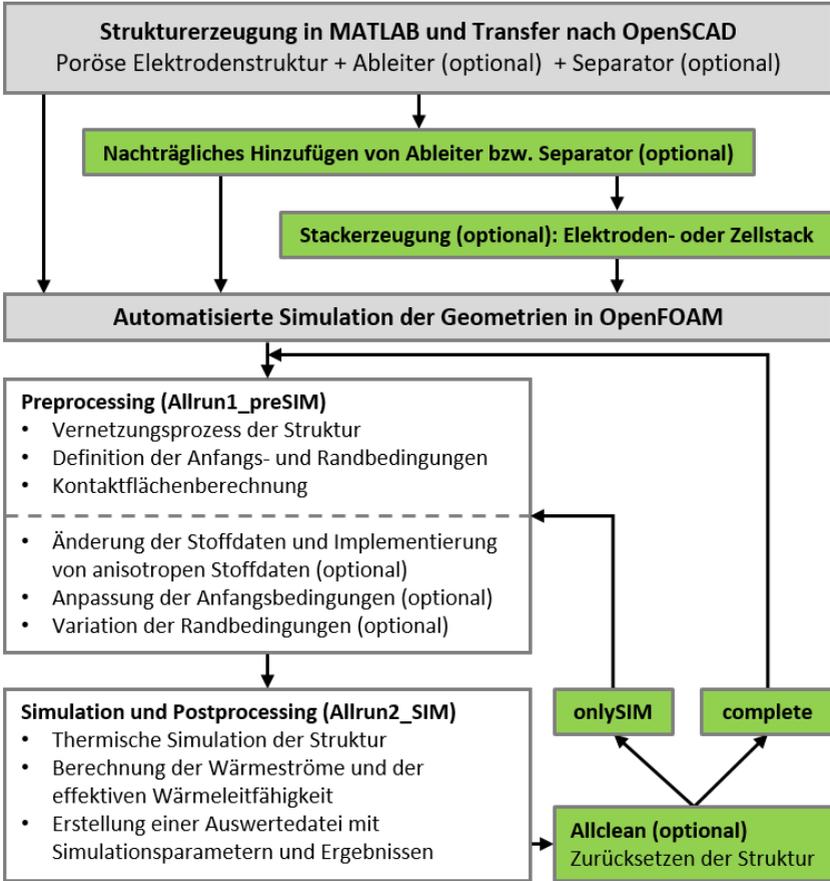


Abbildung 4.18: Ablaufplan der Strukturerzeugungs- und Simulationsroutine, die Abbildung ist angelehnt an [144].

## 5 Vorstudien zur Wahl relevanter Material- und Systemparameter

Im vorliegenden Kapitel werden zunächst in Abschnitt 5.1 die modellrelevanten thermischen Transportparameter der Bulkmaterialien und in Abschnitt 5.2 die in den Studien erforderlichen Partikelgrößenverteilungen näher spezifiziert. Anschließend werden in den Abschnitten 5.3 bis 5.6 anhand von Vorstudien die grundlegenden Modellierungsparameter für die numerische Simulation der porösen Elektrodenstrukturen ermittelt, wie beispielsweise die Gitterauflösung, die Konvergenzkriterien, die Größe des betrachteten Systemvolumens sowie modellbedingte Vorgabeparameter des Strukturgenerators, welche die Vergleichbarkeit verschiedener Elektrodenstrukturen gewährleisten sollen. Sofern nicht näher spezifiziert, wird in den Vorstudien die Konfiguration des BCBs in Form von Binderbrücken verwendet. Da wie bereits in Abschnitt 2.5.3 anschaulich gezeigt wurde, sich die BCB Phase zwischen den Partikeln örtlich konzentriert, brückenartige Strukturen ausbildet und keine vollständige Bedeckung der Aktivmaterialpartikel zu erwarten ist. Die Vorstudien und thermischen Bulkeigenschaften beziehen sich nachfolgend auf nicht gealterte Zellen im entladenen Zustand, d.h. einem Ladezustand SOC 0 %. Teile der in Kapitel 5 gezeigten Studien entstanden im Rahmen der studentischen Abschlussarbeit von Herrn Hermann [144] unter der Betreuung von Herrn Dieter Oehler.

### 5.1 Thermische Transportgrößen

Die in der Tabelle 5.1 spezifizierten thermischen Transporteigenschaften dienen als Inputgrößen der im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Simulationsstudien, sofern keine abweichenden Informationen in den jeweiligen Abschnitten der Studien genannt werden. Die mit der Kennung 1) versehenen Transporteigenschaften wurden in dieser Arbeit experimentell ermittelt. Für

die Bestimmung der Dichte wurde ein Pyknometer Micro-Ultracyc 1200e von Quantachrome verwendet und die Messung der Wärmekapazität erfolgte mittels einer DSC Q2000 von TA Instruments. Alle weiteren Transporteigenschaften wurden aus den in Abschnitt 2.5 diskutierten Literaturstellen entnommen und sind mit den entsprechenden Verweisen versehen. Als Anodenaktivmaterial wird standardgemäß Graphit und als Kathodenaktivmaterial LCO eingesetzt. Die Wärmeleitfähigkeit der 2) BCB Phase errechnet sich aus dem HC Modell [123] (vgl. hierzu mit Abschnitt 2.5.3) und besteht aus einer Zusammensetzung von 70 Ma% Binder und 30 Ma% CB. Als Elektrolyt wird, sofern keine anderweitigen Informationen vorliegen, LP30 eingesetzt.

Tabelle 5.1: Thermische Transporteigenschaften der individuellen Zellkomponenten bei  $\vartheta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  zur Simulation von Elektrodenbeschichtungen, Elektrodenstacks und Zellstacks. 1) Diese Arbeit, 2) Modelliert nach HC [123].

<b>Material</b>	<b>Wärmeleitfähigkeit <math>\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}</math></b>	<b>Wärmekapazität <math>\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}</math></b>	<b>Dichte <math>\text{kg m}^{-3}</math></b>
Graphit	139 [27, 57, 58]	715 <sup>1)</sup>	2260 <sup>1)</sup>
LCO	3,5 [77, 79-83]	716 <sup>1)</sup>	5028 <sup>1)</sup>
NMC	4,3 [85]	781 <sup>1)</sup>	4683 <sup>1)</sup>
Kupfer (Al)	399 [171]	370 <sup>1)</sup>	8833 <sup>1)</sup>
Aluminium (Cu)	237 [171]	872 <sup>1)</sup>	2709 <sup>1)</sup>
Binder (B)	0,2 [99-103]	1114 <sup>1)</sup>	1809 <sup>1)</sup>
Carbon Black (CB)	24 [112-114]	650 <sup>1)</sup>	2260 <sup>1)</sup>
Binder-CB (BCB) 30 Ma % CB	0,40 <sup>2)</sup>	1034 <sup>2)</sup>	1877 <sup>2)</sup>
Polypropylen	0,12 bis 0,22 [129-131]	-	-
Polyethylen	0,39 bis 0,49 [130, 132, 133]	-	-
LP30	0,18 [29, 47, 128]	1648 [47]	1286 [47]
He	0,15 [48]	5193 [48]	0,16 [48]

## 5.2 Partikelgrößenverteilung

Für die Generierung von porösen Elektrodenbeschichtungen ist die Vorgabe einer repräsentativen anzahlbezogenen Partikelgrößenverteilung erforderlich. Für die Anodenbeschichtungen wird die Partikelgrößenverteilung von Ender [63] verwendet (vgl. Abbildung 2.6), während für die Kathodenbeschichtungen die Partikelgrößenverteilung von Almar et al. [96] (vgl. Abbildung 2.9) vorgegeben wird. Die Ermittlung der Verteilungen erfolgte auf Basis der FIB-SEM Tomographie. Die besagten Verteilungen sind nachfolgend in der Tabelle 5.2 aufgeführt.

Tabelle 5.2: Anzahlbezogene Partikelgrößenverteilung für Anodenbeschichtungen nach Ender [63] und für Kathodenbeschichtungen nach Almar et al. [96].

<b>Anodenbeschichtung (nach Ender [63])</b>		<b>Kathodenbeschichtung (nach Almar et al. [96])</b>	
<b>Durchmesser in <math>\mu\text{m}</math></b>	<b>Häufigkeit anzahlbezogen</b>	<b>Durchmesser in <math>\mu\text{m}</math></b>	<b>Häufigkeit anzahlbezogen</b>
1,3	0,0055	1,2159	0,0223
2,6	0,1648	1,6212	0,0403
3,88	0,5012	2,0265	0,0473
5,26	0,2202	2,4319	0,0522
6,74	0,0690	2,8372	0,0537
8,24	0,0246	3,2425	0,0433
9,69	0,0086	3,6478	0,0850
11,22	0,0038	4,0531	0,1018
12,65	0,0014	4,4584	0,1177
15,68	0,0001	5,2690	0,0894
-	-	5,6743	0,0279
-	-	6,0796	0,0581
-	-	6,4850	0,0834
-	-	6,8903	0,0385
-	-	7,2956	0,0228

Bei der Partikelgrößenverteilung der Anode handelt es sich bereits um eine von Ender [63] für numerische Simulationen angepasste Verteilung. Bei der

Kathodenbeschichtung werden Partikel mit Durchmessern von unter  $1 \mu\text{m}$  bewusst entfernt, da diese in Summe nur eine Häufigkeit von unter 2 % ergeben und zu einem nicht vertretbaren Mehraufwand der Vernetzung führen. Falls nicht näher spezifiziert, werden nachfolgend die genannten Partikelgrößenverteilungen für die numerischen Simulationsstudien verwendet.

Anhand der implementierten Kontaktflächenberechnung kann die spezifische Oberfläche, der mit dem Strukturgenerator generisch erzeugten Partikel-schüttungen, ermittelt werden. Die erzeugten Anodenbeschichtungen weisen im Mittel eine spezifische Oberfläche von  $1,2 \mu\text{m}^{-1}$  und die Kathodenbeschichtungen von  $1,1 \mu\text{m}^{-1}$  auf. Die ermittelten Werte weisen somit eine sehr gute Übereinstimmung zu den von Almar et al. [96] für unterschiedliche Elektroden ermittelten spezifischen Oberflächen von  $0,7$  bis  $1,3 \mu\text{m}^{-1}$  auf.

### 5.3 Gitterauflösung und Konvergenz

In der Abbildung 5.1 sind Ergebnisse von beispielhaften Gitterunabhängigkeitsstudien für eine 1) Anoden- und 2) Kathodenbeschichtung dargestellt.

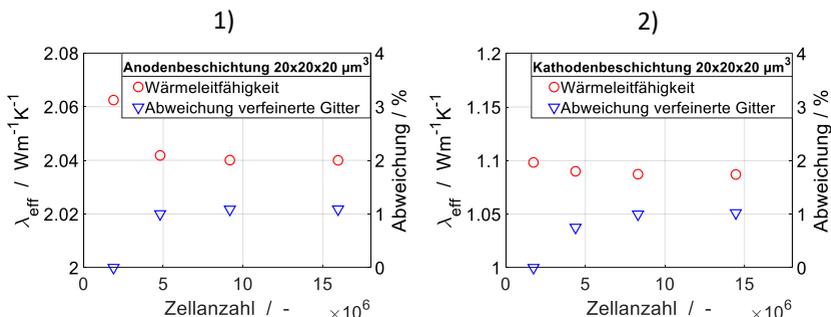


Abbildung 5.1: Gitterunabhängigkeitsstudie einer Binderbrückenstruktur mit den Abmessungen  $20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ : 1) Anodenbeschichtung  $\phi = 40 \text{ Vol}\%$ , 2) Kathodenbeschichtung  $\phi = 45 \text{ Vol}\%$ .

Die Studien wurden für Binderkonfigurationen in Form von Binderbrücken bei den repräsentativen Systemvolumenabmessungen von  $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$  durchgeführt. Die Auflösung des Hintergrundnetzes (Erklärung siehe Abschnitt 4.6) variiert dabei zwischen 2, 3, 4 und 5 Zellen pro  $\mu\text{m}$ . Die Abbildung 5.1 zeigt die effektive Wärmeleitfähigkeit der beiden Elektrodenstrukturen und die Abweichungen der verfeinerten Gitter zum groben Gitter in Abhängigkeit der Zellanzahl. Dabei weisen die Anoden- und Kathodenbeschichtungen qualitativ sehr ähnliche Verläufe auf. Ab einer Auflösung von 3 Zellen pro  $\mu\text{m}$  sind nur geringfügige Abweichungen zum groben Gitter und zwischen den feinen Gittern erkennbar. In der Tabelle 5.3 ist für eine genauere Analyse die prozentuale Abweichung des groben (2 Zellen pro  $\mu\text{m}$ ) und des mittleren Gitters (3 Zellen pro  $\mu\text{m}$ ) zum feinen Gitter (5 Zellen pro  $\mu\text{m}$ ) dargestellt. Zudem wird für einen Vergleich ein zusätzliches Systemvolumen von  $15\ \mu\text{m} \times 15\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$  betrachtet.

Tabelle 5.3: Vergleich der prozentualen Abweichung der effektiven Wärmeleitfähigkeit des groben (2 Zellen pro  $\mu\text{m}$ ) und mittleren (3 Zellen pro  $\mu\text{m}$ ) Gitters zum feinen Gitter (5 Zellen pro  $\mu\text{m}$ ) nach Hermann [144].

<b>Struktur in <math>\mu\text{m}^3</math></b>	<b>Abweichung in % grobes Gitter (2 Zellen pro <math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Abweichung in % mittleres Gitter (3 Zellen pro <math>\mu\text{m}</math>)</b>
Anode $15 \times 15 \times 20$	12,031 %	0,867 %
Anode $20 \times 20 \times 20$	1,098 %	0,086 %
Kathode $15 \times 15 \times 20$	0,981 %	0,232 %
Kathode $15 \times 15 \times 20$	1,008 %	0,249 %

Aus der Tabelle 5.3 ist ersichtlich, dass die groben Gitter (2 Zellen pro  $\mu\text{m}$ ) teilweise nicht zu tolerierende Abweichungen aufweisen und aufgrund dessen als nicht ausreichend aufgelöst bewertet werden. Die mittlere Gitterauflösung (3 Zellen pro  $\mu\text{m}$ ) bietet in allen den vier dargelegten Fällen eine hinreichend kleine Abweichung von unter 1 % im Vergleich zum feinen Gitter (5 Zellen pro  $\mu\text{m}$ ) [144]. Die mittlere Auflösung bietet zudem einen erheblichen Geschwindigkeitsvorteil in Bezug auf die Simulationsdauer, daher stellt diese

einen guten Kompromiss zwischen ausreichender Genauigkeit und akzeptabler Rechenzeit dar. Nachfolgend wird im weiteren Verlauf von einer mittleren Hintergrundauflösung von 3 Zellen pro  $\mu\text{m}$  ausgegangen. Bei Elektrodenstrukturen mit Binderhüllen wird eine zusätzliche Verfeinerung der Binderhüllenoberfläche vorgenommen, sodass dies im Mittel in einer um 40 bis 50 % erhöhten Zellanzahl resultiert, bei identischer Hintergrundauflösung.

Neben der Gitterunabhängigkeit ist zu prüfen, ob die notwendigen Konvergenzkriterien in den numerischen Simulationen eingehalten werden. Grundsätzlich sind für stationäre Simulationen drei Konvergenzkriterien zu unterscheiden, welche nachfolgend am Beispiel der in dieser Arbeit verwendeten Methodik erläutert werden. Das erste Kriterium beinhaltet das relative Residuum des Enthalpiesolvers von Iteration zu Iteration, welches hinreichend klein gewählt werden muss und für jede einzelne Region erfüllt sein sollte sowie nach einer ausreichenden Anzahl an Iterationen einen nahezu konstanten Wert erreichen sollte [144]. In der vorliegenden Arbeit wird nachfolgend ein Residuum von  $10^{-5}$  gewählt. Beim zweiten Kriterium muss sich ein konstantes Temperaturfeld eingestellt haben und beim dritten Kriterium müssen die Erhaltungsgleichungen, im Fall der stationären Wärmeleitung die Energiebilanz, erfüllt sein [144]. Nachfolgend wird für die Abweichung der Energiebilanz von einem Abbruchkriterium von unter 0,2 % ausgegangen. Jedes dieser Kriterien muss erfüllt sein, damit von Konvergenz ausgegangen werden kann.

Anhand der vorangegangenen Anoden- und Kathodenbeschichtungen der Abmessungen  $15\ \mu\text{m} \times 15\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$  (siehe Tabelle 5.3) werden die Konvergenzkriterien beispielhaft diskutiert, vergleiche hierzu Abbildung 5.2. Aus den Temperaturplots 1) und 3) wird ersichtlich, dass sich sowohl für die poröse Anoden- als auch Kathodenstruktur für die einzelnen Regionen ein konstantes Temperaturfeld eingestellt hat. Zudem ist aus den Diagrammen 2) und 4) erkennbar, dass das geforderte Zielresiduum der Regionen von  $10^{-5}$  deutlich unterschritten wurde und keine weitere Änderung dieses zu erwarten ist. Bei der Anodenstruktur liegt eine Abweichung der Energiebilanz von 0,06 % vor, während die Kathodenstruktur eine Abweichung von 0,16 % aufweist [144].

Somit sind für die dargestellten Fälle alle zuvor geschilderten Konvergenzkriterien erfüllt.

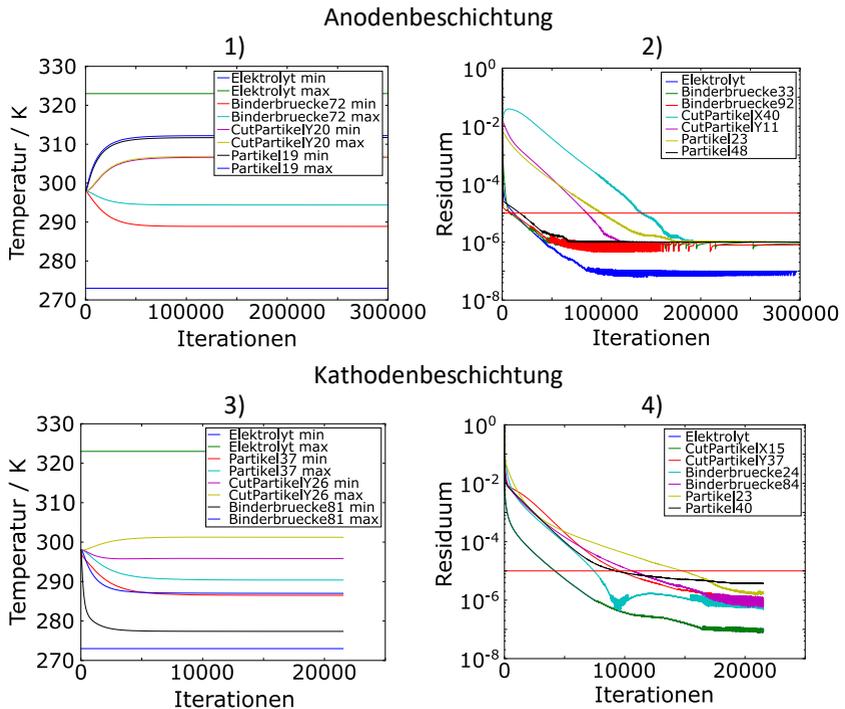


Abbildung 5.2: Auftragung der Verläufe der Temperaturen 1), 3) und Residuen 2), 4) über der Iterationsanzahl für Anoden- und Kathodenbeschichtungen der Abmessungen  $15\ \mu\text{m} \times 15\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$  nach Hermann [144].

## 5.4 Wahl der Systemgröße

Nachfolgend werden die Ergebnisse einer Systemvolumenstudie für Anoden- und Kathodenbeschichtungen zur Ermittlung eines repräsentativen Elektrodenausschnittes vorgestellt. Neben diesem Aspekt soll durch eine mögliche Reduktion des Systemvolumens die Anzahl der geometrischen Operationen verringert und somit die Geschwindigkeit der Strukturerzeugungsroutine in

MATLAB und OpenSCAD optimiert werden. Zudem weisen die Diskretisierungsgitter eine hohe Zellanzahl auf, was in Kombination mit der Vielzahl an Regionen im Simulationstool OpenFOAM in einer Laufzeit von mehreren Tagen resultieren kann. Ein Systemvolumen von  $20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$  weist etwa 85 bis 100 Partikel, bis zu 90 Binderhüllen oder bis zu 250 Binderbrücken auf, je nach BCB Anteil und gewünschter Oberflächenbelegung der BCB Phase [144]. Dagegen besitzt ein Systemvolumen  $15 \mu\text{m} \times 15 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$  in etwa nur 45 bis 50 Partikel, bis zu 50 Binderhüllen und bis zu 150 Binderbrücken [144]. Für die Vergleichbarkeit der Systemvolumina werden Strukturen gleicher Porosität und Zusammensetzung ( $10 \pm 0,5 \text{ Vol\% BCB}$  im Feststoff) erzeugt. Die Abbildung 5.3 zeigt die numerischen Simulationsergebnisse der Anoden- und Kathodenbeschichtungen, wobei die effektive Wärmeleitfähigkeit über die untersuchten Systemvolumina aufgetragen ist.

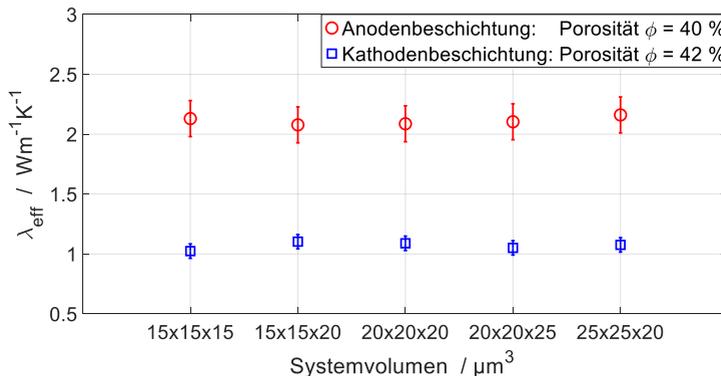


Abbildung 5.3: Numerische Simulationsergebnisse der Systemvolumenstudie ausgewählter Anoden- und Kathodenbeschichtungen.

Für jedes Systemvolumen der Elektrodenbeschichtungen wurden je drei Strukturen erzeugt und deren Standardabweichung bestimmt. Für die Anoden- und Kathodenbeschichtung ist keine Abhängigkeit von den dargestellten Simulationsvolumina erkennbar. Die Anodenbeschichtung weist im Mittel eine effektive Wärmeleitfähigkeit von  $2,1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  auf, bei einer mittleren Streuung der Werte von  $\pm 0,15 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  bedingt durch die Stochastizität der Strukturierungsroutine. Die Kathodenbeschichtung weist eine mittlere

effektive Wärmeleitfähigkeit von  $1,07 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  auf, bei einer mittleren Streuung der Werte von  $0,06 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Die Unsicherheit der numerischen Simulationen ist über die variierende Morphologie (AM, BCB und Elektrolytphase), bedingt durch den Strukturerzeugungsprozess (vergleiche mit Kapitel 4), zu erklären. Dies wurde bewusst betrachtet, um die Ergebnisse in den nachfolgenden Studien miteinander und mit entsprechenden Literaturdaten vergleichen zu können. Die kombinierte Unsicherheit der experimentellen Daten setzt sich dabei aus der Messunsicherheit und der Streuung bedingt durch variierende Strukturparameter zusammen, vergleiche mit Abschnitt 7.6. Zusammenfassend kann für die Verringerung der Zeitdauer der Strukturerzeugung und der Simulationslaufzeit das Systemvolumen bis auf eine Größe von  $15 \mu\text{m} \times 15 \mu\text{m} \times 15 \mu\text{m}$  reduziert werden.

## 5.5 Wahl des Temperaturgradienten

Folgend werden die Ergebnisse einer Variationsstudie des angelegten Temperaturgradienten präsentiert. Es wird erwartet, dass die Wahl des Temperaturgradienten keinerlei Einfluss auf das Resultat der numerischen Simulationsergebnisse aufweist, da der Temperaturgradient lediglich als Systemanregung dient, die wiederum in einer Systemantwort resultiert [144]. Wie der Abbildung 5.4 zu entnehmen, wurde jeweils für eine Anoden- und Kathodenbeschichtung eine Variation des Temperaturgradienten (50 K, 30 K, 10 K, 5 K und 1 K) durchgeführt. Dabei ist die effektive Wärmeleitfähigkeit jeweils über dem Temperaturgradienten aufgetragen. Aus der Abbildung 5.4 wird wie erwartet ersichtlich, dass der Temperaturgradient keinen merklichen Einfluss auf die numerische Bestimmung der effektiven Wärmeleitfähigkeit hat. Lediglich bei der 1) Anodenbeschichtung treten ab einem Gradienten von unter 1 K numerische Ungenauigkeiten von etwa 2 % bei der Berechnung der Wärmeströme auf, welche durch die geringen lokalen Gradienten zwischen den einzelnen Gitterzellen zu erklären sind [144]. In den nachfolgenden Studien wird ein Temperaturgradient von 50 K angelegt.

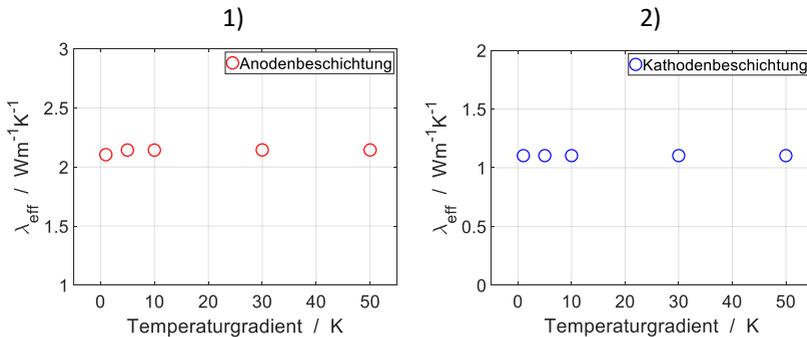


Abbildung 5.4: Darstellung der Einflussnahme des angelegten Temperaturgradienten auf die effektive Wärmeleitfähigkeit einer: 1) Anodenbeschichtung und 2) Kathodenbeschichtung.

## 5.6 Einfluss der Partikelkontaktflächen zu den Systemgrenzen

In der vorliegenden Studie wird der Einfluss der Kontaktfläche zwischen Aktivmaterialpartikeln und Separator sowie Stromableiter auf die effektive Wärmeleitfähigkeit von porösen Anoden- und Kathodenbeschichtungen vorgestellt. Die Studie basiert auf Oehler et al. [37] sowie Hermann [144] und wurde um weitere Gesichtspunkte ergänzt. Da es sich bei den hier betrachteten Strukturen um repräsentative Ausschnitte von Elektrodenstrukturen mit den Abmessungen  $15\ \mu\text{m} \times 15\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$  handelt (vgl. hierzu die Studien aus Abschnitt 5.4) ist kein Einfluss der Kontaktfläche aufgrund der Schnittebenen zu erwarten. Die Partikelkontaktfläche oder Partikelkontaktart kann hierbei mittels den Vorgabeparametern Separatorschnitt und Ableiterschnitt (siehe Abschnitt 4.1) justiert werden. Über die implementierte Kontaktflächenberechnung (siehe Abschnitt 4.6) wird die Partikelkontaktfläche zwischen den Systembegrenzungen bestimmt. Die anteilige Partikelkontaktfläche wird dabei auf die Grundfläche der Struktur von  $15\ \mu\text{m} \times 15\ \mu\text{m}$  bezogen.

In der Abbildung 5.5 ist in Bild 1) eine beispielhafte poröse Struktur dargestellt. Die in rot gefärbte Fläche entspricht dabei der Partikelkontaktfläche zum Separator oder Stromableiter. Für die Untersuchungen beträgt das Verhältnis der anteiligen Partikelkontaktfläche zum Stromableiter 15 %, wobei die anteilige Partikelkontaktfläche zwischen dem Separator von 3 bis 55 % variiert. Für die Vergleichbarkeit werden Strukturen mit nahezu identischen Zusammensetzungen und Porositäten erzeugt. Bei allen Strukturen beträgt der BCB Anteil 10 Vol% des Feststoffvolumens, bei einer tolerierbaren Abweichung von 0,5 %. Die Porositäten schwanken dagegen in einem Bereich von 44 bis 46 Vol%.

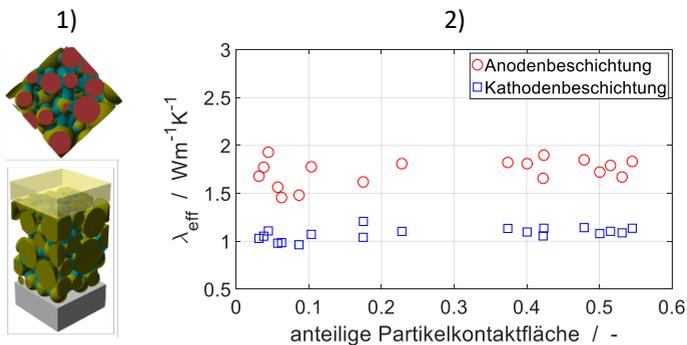


Abbildung 5.5: In Bild 1) ist für eine exemplarische poröse Beschichtung die Partikelkontaktfläche zur Systemgrenze in rot eingefärbt. In Bild 2) ist die Abhängigkeit der effektiven Wärmeleitfähigkeit von der anteiligen Partikelkontaktfläche zwischen dem AM und dem Separator für Anoden- und Kathodenbeschichtungen dargestellt nach [37] (Lizenz CC BY-NC-ND).

In Bild 2) der Abbildung 5.5 ist die effektive Wärmeleitfähigkeit der Anoden- (rot) und Kathodenbeschichtungen (blau) über der anteiligen Partikelkontaktfläche aufgetragen. Wie aus dem Bild 2) erkennbar, weist die effektive Wärmeleitfähigkeit beider Beschichtungen keinerlei Abhängigkeit von der anteiligen Partikelkontaktfläche auf. Die mittlere effektive Wärmeleitfähigkeit der Anodenbeschichtung beträgt  $1,75 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  und der Kathodenbeschichtung  $1,1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Die identische Schlussfolgerung ist für den Einfluss der anteiligen Partikelkontaktfläche zwischen den Aktivmaterialpartikeln und dem Stromableiter gültig. Daher ist der Einfluss der Partikelkontaktfläche zu den

angrenzenden Systembegrenzungen vernachlässigbar und muss somit in den nachfolgenden Studien nicht berücksichtigt werden. Aus dem Bild 2) ist jedoch auch erkennbar, dass die Schwankungen um den Mittelwert mit sinkender Kontaktfläche leicht steigen. Diese Abweichungen sind der Funktionsweise des Strukturgenerators geschuldet, da die abnehmende Kontaktfläche mit einer leicht lokal erhöhten Porosität (entspricht einer leicht reduzierten Partikelanzahl) zur angrenzenden Systembegrenzung einhergehen kann und damit zu einer reduzierten effektiven Wärmeleitfähigkeit führt, trotz der korrekten Porosität des gesamten Systemvolumens. Für die zukünftige signifikante Reduzierung dieser Schwankungen wird deshalb eine mittlere anteilige Kontaktfläche von 30 bis 55 % zwischen den Partikeln und dem Separator sowie dem Stromableiter eingestellt. Die Ursache für die Reduzierung der effektiven Wärmeleitfähigkeit wird nachfolgend anhand eines Beispiels diskutiert. Hierfür werden die zuvor verwendeten Strukturen herangezogen und gegenübergestellt, siehe Abbildung 5.6.

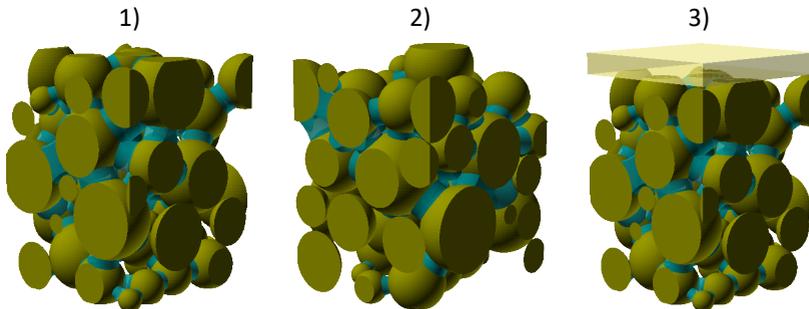


Abbildung 5.6: Darstellung der Elektrodenbeschichtungen mit der 1) höchsten, 2) geringsten effektiven Wärmeleitfähigkeit und 3) einer modifizierten Beschichtung mit Elektrolytlayer.

In der Abbildung 5.6 ist in Bild 1) die Struktur mit der höchsten und in Bild 2) mit der geringsten effektiven Wärmeleitfähigkeit dargestellt. Auffällig ist, dass die Struktur mit der höheren effektiven Wärmeleitfähigkeit in Bild 1) eine gleichmäßige Verteilung des AMs und des BCB Gemischs über die gesamte Systemhöhe aufweist. Dagegen weist die Struktur mit der niedrigeren

effektiven Wärmeleitfähigkeit in Bild 2) in der oberen Hälfte ersichtlich weniger AM und BCB auf. Die Porosität nimmt auf den obersten 2 bis 3  $\mu\text{m}$  ersichtlich zu, sodass mit Ausnahme eines Partikels das restliche Systemvolumen mit der Elektrolytphase ausgefüllt ist [144]. Die Elektrolytphase stellt die Komponente mit der geringsten Wärmeleitfähigkeit im Systemvolumen dar, sodass diese minimale Elektrolytschicht eine starke Limitierung des Wärmetransports verursacht und als Hauptursache der oben erwähnten Schwankungen der effektiven Wärmeleitfähigkeit angesehen werden kann [144]. Für die Abschätzung dieses Effekts wird die in Bild 2) dargestellte poröse Elektrodenstruktur um eine in Reihe verschaltete Elektrolytschicht erweitert, vgl. hierzu mit Bild 3). Die Dicke dieser Schicht wird dabei zwischen 1, 2 und 3  $\mu\text{m}$  variiert. Neben der numerischen Betrachtung der Auswirkungen der zusätzlichen Elektrolytschicht, erfolgt eine Abschätzung der effektiven Wärmeleitfähigkeit des Gesamtsystems mittels einer analytischen Abschätzung. Die analytische Modellierung erfolgt über eine vereinfachte Abschätzung mittels der Reihenschaltung von Wärmewiderständen, bei welcher die poröse Struktur sowie die Elektrolytphase als homogene Körper angenommen werden. In der Abbildung 5.7 ist die effektive Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit der Dicke der Elektrolytschicht für die Anoden- und Kathodenbeschichtung sowie für den numerischen als auch analytischen Modellierungsansatz dargestellt.

Die in der Abbildung 5.7 dargestellten numerischen und analytischen Ergebnisse zeigen auf, dass bereits eine dünne Elektrolytschicht einen signifikanten Einfluss auf die effektive Wärmeleitfähigkeit der porösen Beschichtungen hat. Die effektive Wärmeleitfähigkeit der Anodenbeschichtung sinkt bei der numerischen Modellierung bereits von  $2,12 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  auf  $1,14 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  bei einer minimalen Dicke der Elektrolytschicht von  $1 \mu\text{m}$ . Bei der Kathodenbeschichtung sinkt die effektive Wärmeleitfähigkeit von  $1,21 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  auf  $0,85 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Der Einfluss der Elektrolytschicht ist bei der Kathodenbeschichtung Bild 2) wesentlich geringer ausgeprägt im Vergleich zur Anodenbeschichtung. Grund ist die deutlich geringere Bulkwärmeleitfähigkeit des AMs der Kathodenbeschichtung (vgl. mit Tabelle 5.1) und resultierend die geringere effektive Wärmeleitfähigkeit der gesamten porösen Beschichtung.

Die in der Abbildung 5.5 abgebildeten Schwankungsbreiten betragen etwa  $\pm 0,25 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  bei den Anodenbeschichtungen und  $\pm 0,1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  bei den Kathodenbeschichtungen und fallen damit geringer aus, als die von den Modellen in Abbildung 5.7 prognostizierte Abnahme der effektiven Wärmeleitfähigkeit mit zunehmender Elektrolytschicht. Dies ist dadurch bedingt, dass in den zuvor untersuchten Strukturen keine reine Elektrolytphase vorlag, sondern teilweise Partikel vorhanden waren. Die Studie kann infolgedessen für eine Worst Case Abschätzung der effektiven Wärmeleitfähigkeit von porösen Elektrodenbeschichtungen bei lokal ausgedehnt auftretenden, mit Elektrolyt gefüllten Hohlräumen verwendet werden.

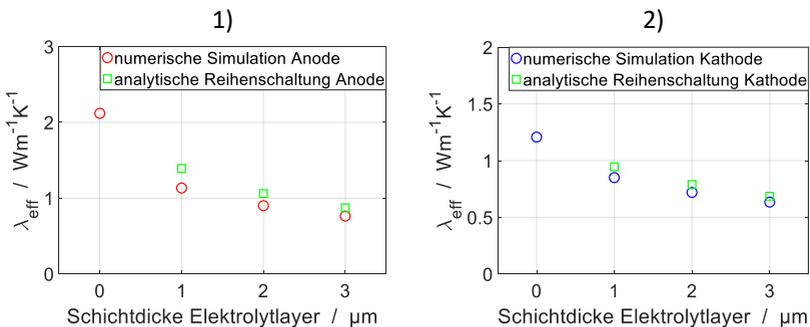


Abbildung 5.7: Abschätzung des Einflusses der Schichtdicke des Elektrolytlayers auf die effektive Wärmeleitfähigkeit einer 1) Anodenbeschichtung und 2) Kathodenbeschichtung.

Auffällig ist die Abweichung des numerischen und analytischen Modells, wobei die aus der numerischen Abschätzung resultierenden Ergebnisse niedriger ausfallen. Das analytische Modell weicht vom numerischen Modell im Mittel für die Anodenbeschichtung um  $0,18 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  und für die Kathodenbeschichtung um  $0,07 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  ab. Grund ist die Vereinfachung, dass die poröse Struktur in der analytischen Reihenschaltung als homogener Körper betrachtet wird und dadurch die Heterogenität und die tortuosen Transportpfade im Übergangsbereich der porösen Struktur zur in Reihe geschalteten Elektrolytschicht nicht beachtet werden [144]. Mit zunehmender Dicke der Elektrolyt-

schicht ist in der Abbildung 5.7 erkennbar, dass dieser Einfluss der heterogenen Struktur vernachlässigt werden kann und sich die Resultate des numerischen und analytischen Modells annähern und nahezu gleichen [144]. Für die nachfolgenden Untersuchungen ist es notwendig, lokal erhöhte Porositäten zu vermeiden, was über die Erhöhung der Kontaktfläche realisiert werden kann. Eine Restschwankung bleibt trotzdem vorhanden, die aufgrund der stochastischen Strukturzeugung und den individuellen Strukturen resultiert.



## 6 Variationsstudien

Aufbauend auf den Spezifikationen und Vorstudien des Kapitels 5 werden nachfolgend in den Abschnitten 6.1 bis 6.6 Variationsstudien zu thermischen Bulkeigenschaften, zu Partikelkontaktflächen, zur Binderverteilung sowie zur Partikelform poröser Elektrodenbeschichtungen vorgestellt. Jede Variationsstudie beinhaltet eine ausführliche Verifizierung des numerischen Modells mit dem analytischen Modell. Für jede Elektrodenbeschichtung der Variationsstudien, mit einem fest zugewiesenen Parameterset, wurden jeweils drei Strukturen numerisch erzeugt und deren Streuung mittels der Standardabweichung bestimmt. Außerdem wird in Abschnitt 6.6 eine analytische Berechnungsvorschrift verifiziert, welche eine Vorausberechnung der effektiven Wärmeleitfähigkeit von porösen Elektrodenbeschichtungen bei variierenden Halbachsenverhältnissen von Aktivmaterialpartikeln erlaubt. Sofern nicht näher spezifiziert, wird in den Variationsstudien die Konfiguration des BCBs in Form von Binderbrücken verwendet. Die Simulationsstudien beziehen sich dabei auf nicht gealterte Zellen im entladenen Zustand, d.h. einem Ladezustand SOC 0 %. Das in Kapitel 3 hergeleitete analytische Modell benötigt als Inputparameter den mittleren Partikelabstand, der sich im Parameter  $c$  widerspiegelt. Aufgrund dessen wurden in der Veröffentlichung von Oehler et al. [45] anhand des numerischen Tools zunächst eine Reihe von Referenzstrukturen in Abhängigkeit der Porosität erzeugt und anschließend numerisch deren effektive Wärmeleitfähigkeit berechnet. Die numerisch ermittelten Wärmeleitfähigkeiten wurden anschließend mit der Least-Square Methode an das analytische Modell approximiert, woraus sich der folgende porositätsabhängige Ausdruck des Parametrisierungsfaktors  $c$  ergab:

$$c = 0,008 \cdot \exp(4,21 \cdot \phi) \quad 6.1$$

Der in Gleichung 6.1 beschriebene Ausdruck des mittleren Partikelabstandsparameters  $c$  wird für die nachfolgenden Vergleiche des numerischen und analytischen Modells angewandt. Darüber hinaus wird in den Simulationsstudien, sofern nicht näher spezifiziert (vgl. mit Abschnitt 6.4), von keiner

Berührung und somit keiner Ausbildung von Kontaktflächen zwischen den Partikeln ausgegangen. Anhand der betrachteten Variationsstudien wird schließlich in Kapitel 7 die Morphologie von Elektrodenbeschichtungen, Elektrodenstacks und Zellstacks von ausgewählten Referenzzellen weitestgehend mit den Modellansätzen rekonstruiert, numerische Simulationsstudien mittels der Rekonstruktionen präsentiert und anhand experimentell bestimmten Messdaten validiert. Teile der in Kapitel 6 und 7 gezeigten Studien und Messergebnisse entstanden im Rahmen der theoretischen studentischen Abschlussarbeiten von Herrn Hermann [144] und Herrn Bender [66] sowie in den experimentellen Arbeiten von Herrn Honold [172], Herrn Waßmuth [173] und Herrn Multani [174] unter der Betreuung von Herrn Dieter Oehler.

## 6.1 Variation Aktivmaterialwärmeleitfähigkeit

Nachfolgend wird der Einfluss der Wärmeleitfähigkeit des AMs auf die effektive Wärmeleitfähigkeit der Elektrodenbeschichtungen vorgestellt. Hierfür wurde die Wärmeleitfähigkeit des AMs variiert und numerische Simulationen für jeweils drei Anodenbeschichtungen und drei Kathodenbeschichtungen unterschiedlicher Porosität aber identischer Zusammensetzung durchgeführt (das Feststoffvolumen besteht aus 10 Vol% BCB und 30 Ma% des BCBs aus CB). Als Elektrolyt wird LP30 eingesetzt. Die Studie basiert auf den Ergebnissen von Oehler et al. [45] sowie Hermann [144] und wurde zur Verifizierung des analytischen Modells dahingehend um weitere Porositätsbereiche ergänzt. Die Wärmeleitfähigkeit des AMs wird ausgehend von  $138,6 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  (Anodenbeschichtung, isotroper Mittelwert Graphit) und  $6 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  (Kathodenbeschichtung) um  $\pm 20 \%$  und  $\pm 50 \%$  variiert. Des Weiteren wird ein generisches Minimum von  $10 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  (Anodenbeschichtung) und Maximum von  $20 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  (Kathodenbeschichtung) betrachtet. In der Abbildung 6.1 sind die Ergebnisse der numerischen Simulationsstudie für die 1) Anoden- und 2) Kathodenbeschichtungen in Abhängigkeit der Porosität und der Wärmeleitfähigkeit des AMs aufgetragen. Aus der Abbildung 6.1 ist eine signifikante

Abhängigkeit der effektiven Wärmeleitfähigkeit der Elektrodenbeschichtungen mit abnehmender Porosität zu erkennen. Mit abnehmender Porosität nimmt die effektive Wärmeleitfähigkeit der Anodenbeschichtungen im Mittel um  $0,6 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  und für die Kathodenbeschichtungen um  $0,55 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  zu.

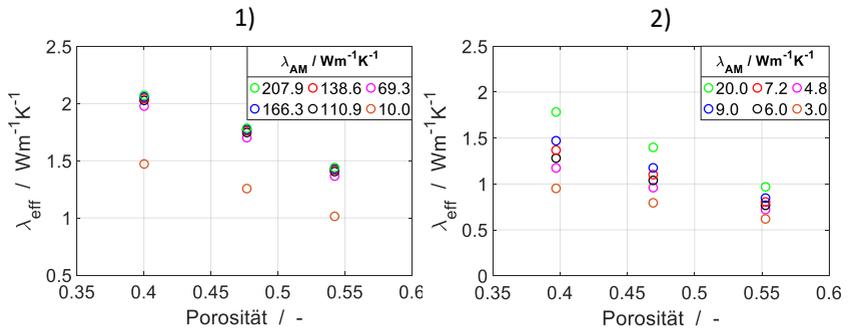


Abbildung 6.1: Darstellung des Einflusses der Aktivmaterialwärmeleitfähigkeit auf die effektive Wärmeleitfähigkeit von: 1) Anoden- und 2) Kathodenbeschichtungen in Abhängigkeit der Porosität nach [45] (Lizenz CC BY-NC-ND).

Dies ist durch die steigende Ausbildung thermisch bevorzugter Wärmetransportpfade bei geringeren Porositäten, aufgrund der deutlichen Zunahme des Aktivmaterialanteils zu erklären [144]. Für die Anodenbeschichtung ist zudem ersichtlich, dass die Wärmeleitfähigkeit des AMs nur einen minimalen Einfluss auf die effektive Wärmeleitfähigkeit der Gesamtstruktur hat. Eine signifikante Reduktion der effektiven Wärmeleitfähigkeit um  $0,5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  ist lediglich bei der generischen Wärmeleitfähigkeit des AMs von  $10 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  zu beobachten. Die Limitierung der effektiven Wärmeleitfähigkeit kann somit nicht der Wärmeleitfähigkeit des AMs zugeschrieben werden, sondern dem BCB Gemisch und der Elektrolytphase [144]. Die Elektrolytphase und das BCB Gemisch weisen sehr geringe Wärmeleitfähigkeiten von  $0,18 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  und  $0,4 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  auf im Vergleich zum AM (vergleiche hierzu Tabelle 2.2 und Tabelle 5.1 mit Abbildung 6.1). Der höchste thermische Widerstand, in diesem Fall der Elektrolytphase und dem BCB Gemisch zugeschrieben, führt somit zu einer signifikanten Reduktion der effektiven Wärmeleitfähigkeit, trotz der sehr hohen Wärmeleitfähigkeit des AMs der Anodenbeschichtung. Aufgrund dessen ist

nur ein sehr geringer Unterschied zwischen der Anoden- und Kathodenbeschichtung erkennbar. Bestätigt wird dies durch die Ergebnisse in Abbildung 6.4 und Abbildung 6.7, in welchen die Wärmeleitfähigkeiten des BCB Gemischs und des Elektrolyten variiert werden und die Reduktion des thermischen Widerstands der Phasen zu ersichtlichen Unterschieden der Anoden- und Kathodenbeschichtung aufgrund der höheren Wärmeleitfähigkeit des AMs der Anodenbeschichtung führen. Die Ergebnisse der Kathodenbeschichtung weisen im Gegensatz zur Anodenbeschichtung eine starke Abhängigkeit des AMs auf, was durch die deutlich geringere Wärmeleitfähigkeit des AMs erklärt werden kann. Zudem hat sich bei den ersichtlich geringeren Wärmeleitfähigkeiten des AMs der Kathodenbeschichtung noch keine Limitierung eingestellt. Des Weiteren ist erkennbar, dass mit sinkender Porosität bei einer gleichzeitigen Erhöhung der Aktivmaterialwärmeleitfähigkeit eine deutliche Zunahme der effektiven Wärmeleitfähigkeit einhergeht.

Die Abbildung 6.2 zeigt den Vergleich der effektiven Wärmeleitfähigkeit für unterschiedliche Porositäten der Anodenbeschichtungen sowohl für das numerische als auch analytische Modellierungskonzept in Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit des AMs. Beide Modellierungsansätze prognostizieren nahezu identische Verläufe der effektiven Wärmeleitfähigkeit für die dargestellte Porositätsreihe.

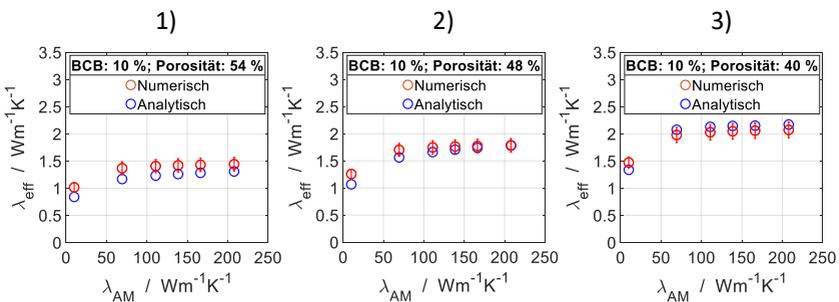


Abbildung 6.2: Vergleich der effektiven Wärmeleitfähigkeit des numerischen und analytischen Modells in Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit des Anodenaktivmaterials: 1) Porosität 54 Vol%, 2) Porosität 48 Vol% und 3) Porosität 40 Vol%.

Die effektive Wärmeleitfähigkeit steigt mit zunehmender Wärmeleitfähigkeit des AMs zunächst stark an, wobei bei einer weiteren Zunahme der Verlauf abflacht und sich durch die Limitierung des BCB Gemischs und der Elektrolytphase ein Grenzwert einstellt. Mit sinkender Porosität ergibt sich eine Verschiebung des Grenzwerts zu höheren effektiven Wärmeleitfähigkeiten, vergleiche hierzu die Bilder 1), 2) und 3) der Abbildung 6.2. Aufgrund der Stochastizität der Elektrodenstrukturen, hervorgerufen durch die Strukturierung, weisen die Anoden- und Kathodenbeschichtungen trotz identischer Zusammensetzungen und Partikelgrößenverteilungen variierende effektive Wärmeleitfähigkeiten auf. Dies wurde bewusst berücksichtigt, um morphologische Schwankungen, wie beispielsweise der Partikelanordnung und des BCB Netzwerks, bedingt durch den Herstellungsprozess kommerzieller Elektroden numerisch imitieren zu können. Die in der Abbildung 6.2 dargestellten effektiven Wärmeleitfähigkeiten der Anodenbeschichtung besitzen im Mittel Unsicherheiten von etwa 7 %. Die Abweichungen der Mittelwerte des numerischen Modells zu den Werten des analytischen Modells betragen durchschnittlich lediglich 8 %.

Die Abbildung 6.3 zeigt den Vergleich der effektiven Wärmeleitfähigkeit für unterschiedliche Porositäten der Kathodenbeschichtungen sowohl für das numerische als auch analytische Modellierungskonzept in Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit des AMs. Beide Modellierungsansätze prognostizieren analog zur Anodenbeschichtung nahezu identische Verläufe der effektiven Wärmeleitfähigkeit für die dargestellte Porositätsserie. Analog zur Anodenbeschichtung steigt die effektive Wärmeleitfähigkeit der Kathodenbeschichtung mit zunehmender Wärmeleitfähigkeit des AMs zunächst stark an, wobei bei einer weiteren Zunahme der Verlauf durch die Limitierung des BCB Gemischs und der Elektrolytphase abflacht. Wiederum ist erkennbar, dass sich mit steigender Wärmeleitfähigkeit des AMs ein Grenzwert einzustellen scheint, welcher sich mit sinkender Porosität zu höheren effektiven Wärmeleitfähigkeiten verschiebt, vergleiche hierzu die Bilder 1), 2) und 3) der Abbildung 6.3. Die in der Abbildung 6.3 dargestellten effektiven Wärmeleitfähigkeiten der Kathodenbeschichtung weisen im Mittel Unsicherheiten von etwa

10 % auf. Die Abweichungen der Mittelwerte des numerischen Modells zu den Werten des analytischen Modells betragen durchschnittlich lediglich 8 %.

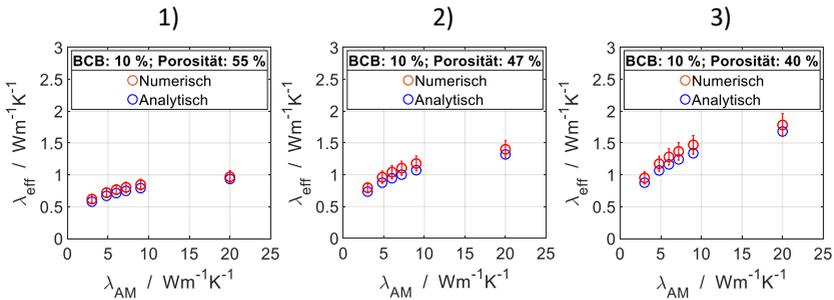


Abbildung 6.3: Vergleich der effektiven Wärmeleitfähigkeit des numerischen und analytischen Modells in Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit des Kathodenaktivmaterials: 1) Porosität 54 Vol%, 2) Porosität 48 Vol% und 3) Porosität 40 Vol%.

Die Variation der Wärmeleitfähigkeit des AMs der Anodenbeschichtungen im Bereich von 10 bis 208  $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$  resultiert in Abhängigkeit der Porosität in effektiven Wärmeleitfähigkeiten von 0,8 bis 2,1  $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ . Für die Variation der Aktivmaterialwärmeleitfähigkeit der Kathodenbeschichtungen in einem Bereich von 3 bis 20  $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$  ergeben sich effektive Wärmeleitfähigkeiten von 0,6 bis 1,8  $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ . Unter Einbeziehung der stochastischen Unsicherheit der numerischen Ergebnisse weicht das analytische Modell in der vorliegenden Studie nur geringfügig ab. Die Studie veranschaulicht, dass eine Optimierung hinsichtlich der Aktivmaterialwärmeleitfähigkeit bei der Anodenbeschichtung mit keinen merklichen Steigerungen der effektiven Wärmeleitfähigkeit einhergeht [144]. Eine Optimierung der effektiven Wärmeleitfähigkeit der Kathodenbeschichtungen hinsichtlich des AMs wäre, sofern realisierbar, zumindest bei geringen Porositäten denkbar [144]. Bei höheren Porositäten ist das Potential zur Steigerung der effektiven Wärmeleitfähigkeit jedoch deutlich reduziert, aufgrund der geringfügigen Unterschiede.

## 6.2 Variation der Wärmeleitfähigkeit des Binder-Carbon-Black Gemischs

Aufbauend auf der zuvor gezeigten Studie wird der Einfluss der Wärmeleitfähigkeit des BCB Gemischs auf die effektive Wärmeleitfähigkeit der Elektrodenbeschichtungen vorgestellt. Das Gemisch wird als homogene Phase betrachtet und in Form von Binderbrücken modelliert. Hierfür ist die Kenntnis der Wärmeleitfähigkeit der homogenen Phase notwendig, die im Wesentlichen von den Massenanteilen des Binders und des CBs abhängt. Gebräuchliche Massenanteile des CBs im BCB Gemisch betragen 30 bis 50 Ma%, aufgrund dessen wurde in den vorherigen Studien eine Zusammensetzung von 30 Ma% CB und 70 Ma% Binder verwendet, siehe Tabelle 5.1. Die Variation der Wärmeleitfähigkeit des Gemischs erfolgt anhand des CB Anteils und wird mittels des in Abschnitt 2.5.3 vorgestellten HC Modells berechnet. Die Studie basiert auf der Veröffentlichung von Oehler et al. [45] sowie Hermann [144] und wurde zur Verifizierung des analytischen Modells dahingehend um weitere Porositätsbereiche ergänzt. Tabelle 6.1 zeigt die Variation der Zusammensetzung des BCB Gemischs sowie die resultierenden Wärmeleitfähigkeiten. Die generischen Massenanteile von 10, 70, 90 und 97 Ma% CB werden betrachtet, um die Sensitivität des BCB Gemischs auf die effektive Wärmeleitfähigkeit der Elektrodenstrukturen zu untersuchen. Der Wert von 97 Ma% CB wurde ausgewählt, um einen generischen Maximalwert von  $10 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  des Gemischs zu erhalten.

Tabelle 6.1: Berechnung der Wärmeleitfähigkeit des BCB Gemischs entsprechend dessen Zusammensetzung nach dem HC Modell [123].

Anteil in Ma%	Binder	90	70	50	30	10	3
	CB	10	30	50	70	90	97
$\lambda_{\text{BCB}}$ in $\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$		0,25	0,40	0,66	1,25	3,81	10,00

Nachfolgend wird die Zusammensetzung und resultierend die Wärmeleitfähigkeit des BCB Gemischs gemäß der in Tabelle 6.1 aufgeführten CB Anteile

variiert und numerische Simulationen für jeweils drei Anoden- und Kathodenbeschichtungen unterschiedlicher Porosität aber identischer Zusammensetzung vorgestellt (das Feststoffvolumen besteht aus 10 Vol% BCB). Als Elektrolyt wird LP30 eingesetzt. In der Abbildung 6.4 sind die Ergebnisse der numerischen Simulationsstudie für die 1) Anoden- und 2) Kathodenbeschichtungen in Abhängigkeit der Porosität und der Wärmeleitfähigkeit des BCB Gemischs aufgetragen.

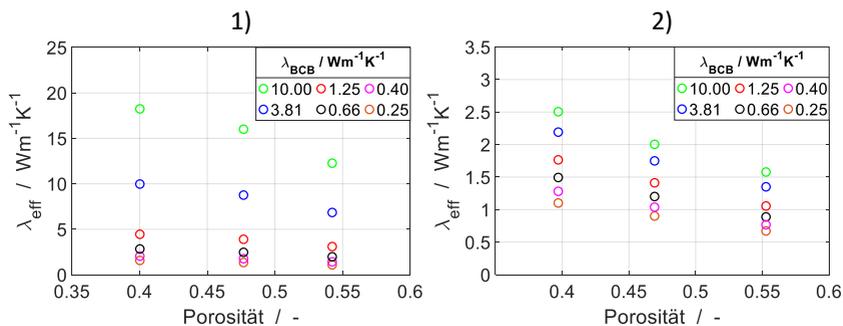


Abbildung 6.4: Darstellung des Einflusses der Wärmeleitfähigkeit des BCB Gemischs auf die effektive Wärmeleitfähigkeit von: 1) Anoden- und 2) Kathodenbeschichtungen in Abhängigkeit der Porosität nach [45] (Lizenz CC BY-NC-ND).

Die Ergebnisse der numerischen Simulationsstudie zeigen deutlich auf, dass die Wärmeleitfähigkeit des BCB Gemischs einen essentiellen Einfluss auf die effektive Wärmeleitfähigkeit der Anoden- und Kathodenbeschichtungen hat. Durch die stochastische Vorgabe der Binderbrücken und deren Möglichkeit der Überlappung formt sich ein BCB Netzwerk, welches die Partikelstruktur thermisch kontaktiert. Die Binderbrücken fungieren dabei als thermische Verbindung zwischen den Partikeln, welche bei einer Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit des BCB Gemischs zu einem deutlich erhöhten Wärmetransport führen und schließlich in einer starken Steigerung der effektiven Wärmeleitfähigkeiten der Elektrodenstrukturen resultieren [144]. Mit sinkender Porosität, was mit einer Zunahme des Feststoffgehalts gleichzusetzen ist, verstärkt sich der beschriebene Effekt, welcher anhand der numerischen Simulationsresultate in der Abbildung 6.4 bestätigt wird [144]. Im Speziellen bei den

Anodenbeschichtungen ist eine signifikante Erhöhung der effektiven Wärmeleitfähigkeit mit zunehmender Wärmeleitfähigkeit des BCB Gemischs in Kombination mit einem zunehmenden Feststoffanteil ersichtlich [144]. Bei der Anodenbeschichtung nimmt die effektive Wärmeleitfähigkeit mit abnehmender Porosität bei einem CB Anteil von 10 Ma% (entspricht der Wärmeleitfähigkeit des BCBs von  $0,25 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) bezogen auf das BCB Gemisch von  $0,96 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  (Porosität 54 Vol%) auf  $1,66 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  (Porosität 40 Vol%) um den Faktor 1,7 zu. Bei einem CB Anteil von 97 Ma% (entspricht der Wärmeleitfähigkeit des BCBs von  $10 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) nimmt die effektive Wärmeleitfähigkeit von  $12,27 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  (Porosität 54 Vol%) auf  $18,24 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  (Porosität 40 Vol%) um den Faktor 1,5 zu. Gemittelt über die in der Abbildung 6.4 Bild 1) dargestellten Porositäten liegt bei der Erhöhung von 10 auf 97 Ma% CB eine Steigerung der effektiven Wärmeleitfähigkeit um den Faktor 12 zugrunde. Grund hierfür ist die sehr hohe Wärmeleitfähigkeit des AMs, welche gekoppelt mit der Steigerung der Wärmeleitfähigkeit des BCB Gemischs in einer deutlich ausgeprägten Zunahme der effektiven Wärmeleitfähigkeit resultiert.

Bei den Kathodenbeschichtungen ist dieser Effekt entsprechend der geringeren Wärmeleitfähigkeit des AMs weniger ausgeprägt [144], vergleiche Tabelle 5.1 mit Abbildung 6.4 Bild 1) und Bild 2). Dennoch ist eine Steigerung der effektiven Wärmeleitfähigkeit mit zunehmender Wärmeleitfähigkeit des BCB Gemischs unverkennbar, siehe Abbildung 6.4 Bild 2). Bei der Kathodenbeschichtung nimmt die effektive Wärmeleitfähigkeit mit sinkender Porosität bei einem CB Anteil von 10 Ma% (entspricht einer Wärmeleitfähigkeit des BCBs von  $0,25 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) bezogen auf das BCB Gemisch von  $0,59 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  (Porosität 55 Vol%) auf  $0,93 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  (Porosität 40 Vol%) um den Faktor 1,6 zu. Bei einem CB Anteil von 97 Ma% im BCB (entspricht einer Wärmeleitfähigkeit des BCBs von  $10 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) nimmt die effektive Wärmeleitfähigkeit von  $1,58 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  (Porosität 54 Vol%) auf  $2,51 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  (Porosität 40 Vol%) um den Faktor 1,6 zu. Gemittelt über die in der Abbildung 6.4 Bild 2) dargestellten Porositäten liegt bei der Erhöhung von 10 auf 97 Ma% CB eine Steigerung der effektiven Wärmeleitfähigkeit um den Faktor 2,7 zugrunde.

Die Abbildung 6.5 zeigt den Vergleich der effektiven Wärmeleitfähigkeit für unterschiedliche Porositäten der Anodenbeschichtungen sowohl für das numerische als auch analytische Modellierungskonzept in Abhängigkeit des CB Anteils im BCB Gemisch. Für die Vergleichbarkeit wurde die gleiche Farbkodierung wie in der Abbildung 6.4 Bild 1) verwendet. Beide Modellierungsansätze prognostizieren eine exponentielle Zunahme der effektiven Wärmeleitfähigkeit mit steigendem CB Anteil und zeigen nahezu identische Verläufe der effektiven Wärmeleitfähigkeit für die dargestellte Porositätsreihe.

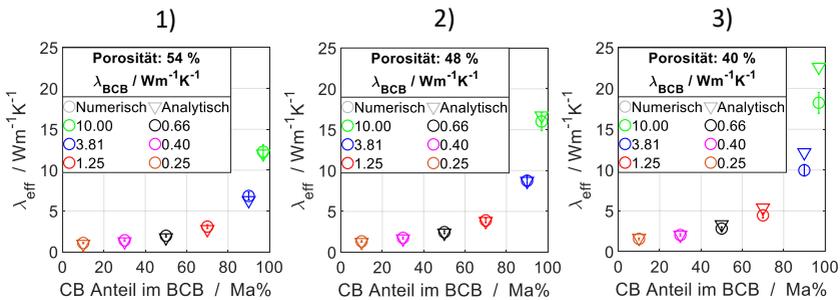


Abbildung 6.5: Vergleich der effektiven Wärmeleitfähigkeit des numerischen und analytischen Modells in Abhängigkeit des Massenanteils des CBs im BCB Gemisch für die Anodenbeschichtungen: 1) Porosität 54 Vol%, 2) Porosität 48 Vol% und 3) Porosität 40 Vol%.

Die effektive Wärmeleitfähigkeit steigt mit zunehmendem CB Anteil zunächst leicht an, wobei bei einer weiteren Zunahme der Verlauf exponentiell zunimmt und sich dadurch keine Limitierung der effektiven Wärmeleitfähigkeit einstellt. Mit sinkender Porosität ergibt sich eine Verschiebung der Verläufe zu höheren effektiven Wärmeleitfähigkeiten, vergleiche hierzu die Bilder 1), 2) und 3) der Abbildung 6.5. Aufgrund der Stochastizität der Elektrodenstrukturen, hervorgerufen durch die Strukturzeugung, weisen die Anoden- und Kathodenbeschichtungen trotz identischer Zusammensetzungen und Partikelgrößenverteilungen variierende effektive Wärmeleitfähigkeiten auf. Die in der Abbildung 6.5 dargestellten effektiven Wärmeleitfähigkeiten der Anodenbeschichtungen weisen im Mittel Unsicherheiten von etwa 7 % auf. Die Abweichungen der Mittelwerte des numerischen Modells zu den Werten des analytischen Modells betragen durchschnittlich lediglich 10 %.

Die Abbildung 6.6 zeigt den Vergleich der effektiven Wärmeleitfähigkeit für unterschiedliche Porositäten der Kathodenbeschichtungen sowohl für das numerische als auch analytische Modellierungskonzept in Abhängigkeit des CB Anteils im BCB Gemisch. Für die Vergleichbarkeit wurde die gleiche Farbkodierung wie in der Abbildung 6.4 Bild 2) verwendet.

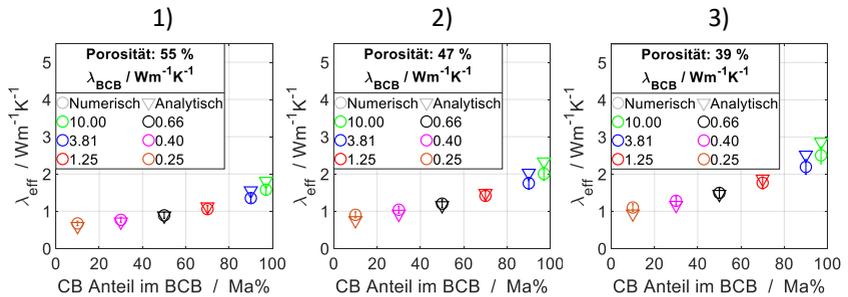


Abbildung 6.6: Vergleich der effektiven Wärmeleitfähigkeit des numerischen und analytischen Modells in Abhängigkeit des Massenanteils des CBs im BCB Gemisch für die Kathodenbeschichtungen: 1) Porosität 55 Vol%, 2) Porosität 47 Vol% und 3) Porosität 39 Vol%.

Beide Modellierungsansätze prognostizieren eine exponentielle Zunahme der effektiven Wärmeleitfähigkeit mit steigendem CB Anteil und zeigen nahezu identische Verläufe der effektiven Wärmeleitfähigkeit für die dargestellte Porositätsreihe. Analog zur Anodenbeschichtung steigt die effektive Wärmeleitfähigkeit der Kathodenbeschichtung mit zunehmendem CB Anteil an, jedoch ist die weitere Zunahme deutlich weniger stark ausgeprägt. Wie bereits eingangs erwähnt, fungiert das Bindernetzwerk als thermische Kontaktierung zwischen den Partikeln. Ursache für die signifikant geringere effektive Wärmeleitfähigkeit bei hohen CB Anteilen ist daher die niedrigere Wärmeleitfähigkeit des AMs der Kathodenbeschichtungen, welche eine starke Limitierung zur Folge hat. Mit sinkender Porosität ergibt sich eine Verschiebung der Verläufe zu höheren effektiven Wärmeleitfähigkeiten, vergleiche hierzu die Bilder 1), 2) und 3) der Abbildung 6.6. Die in der Abbildung 6.6 dargestellten effektiven Wärmeleitfähigkeiten der Kathodenbeschichtungen weisen im Mittel Unsicherheiten von etwa 9 % auf. Die Abweichungen der Mittelwerte

des numerischen Modells zu den Werten des analytischen Modells betragen durchschnittlich lediglich 10 %.

Die Studie veranschaulicht, dass eine Optimierung hinsichtlich der Wärmeleitfähigkeit der BCB Phase sowohl bei der Anoden- als auch bei der Kathodenbeschichtung mit einer merklichen Steigerung der effektiven Wärmeleitfähigkeit einhergeht. Es konnte zudem gezeigt werden, dass der Effekt bei beiden Elektrodenbeschichtungen mit abnehmender Porosität deutlich stärker ausgeprägt ist. Im Gegensatz zur Kathodenbeschichtung, führt eine Zunahme der Wärmeleitfähigkeit der BCB Phase bei der Anodenbeschichtung zu einer ersichtlich höheren effektiven Wärmeleitfähigkeit. Dies ist bedingt durch die höhere Wärmeleitfähigkeit des AMs und der dadurch reduzierten thermischen Widerstände des Feststoffnetzwerks. Wie eingangs erläutert betragen die CB Anteile im BCB Gemisch etwa 30 bis 50 Ma%. Die Ergebnisse der Abbildung 6.4, Abbildung 6.5 und Abbildung 6.6 zeigen, dass eine Erhöhung des CB Anteils mit einer Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit des BCB Gemischs einhergeht. Dies resultiert gleichzeitig in einer signifikanten Verbesserung der effektiven Wärmeleitfähigkeit der Beschichtungen. Wenn eine möglichst hohe effektive Wärmeleitfähigkeit angestrebt wird, sollte daher der CB Anteil und die Wärmeleitfähigkeit des BCB Gemischs so hoch gewählt werden, wie elektrisch, elektrochemisch und mechanisch zulässig [144]. Ferner gibt es bereits Entwicklungen, in welchen thermisch hochleitende Bindematerialien angestrebt werden, bei welchen über die zusätzliche Einbringung von Carbon-Nanotubes die Wärmeleitfähigkeit des BCB Gemischs und somit die effektive Wärmeleitfähigkeit der Elektrodenbeschichtungen gesteigert werden [175].

### 6.3 Variation der Elektrolytwärmeleitfähigkeit

Der Hohlraum der porösen Elektrodenbeschichtungen ist mit einer Elektrolytlösung gefüllt und nimmt daher einen Großteil des Systemvolumens ein. Die Elektrolytlösung ist jedoch eine derjenigen Komponenten in einer Elektrodenbeschichtung, die einen thermisch limitierenden Faktor darstellen, aufgrund der vergleichsweise geringen Wärmeleitfähigkeit gegenüber den anderen Systemkomponenten, vergleiche hierzu mit Tabelle 5.1 [144]. Daher wird bei einer Variation der Wärmeleitfähigkeit des Elektrolyten ein großer Einfluss auf die effektive Wärmeleitfähigkeit der Elektrodenbeschichtungen erwartet [144]. Nachfolgend wird anhand einer numerischen Simulationsstudie die Wärmeleitfähigkeit der Elektrolytphase variiert und der Einfluss auf die Wärmeleitfähigkeit der Elektrodenbeschichtungen präsentiert. Für die Untersuchungen werden jeweils fünf Anoden- und Kathodenbeschichtungen unterschiedlicher Porosität aber identischer Zusammensetzung (das Feststoffvolumen besteht aus 10 Vol% BCB und 30 Ma% des BCB aus CB) verwendet. Als Elektrolyt wird typischerweise LP30 eingesetzt, welcher laut Werner et al. [47] eine Wärmeleitfähigkeit von etwa  $0,18 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  aufweist. He et al. [28] und Chen et al. [20] berichten in Ihren Veröffentlichungen von 0,45 bis  $0,6 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  für die Wärmeleitfähigkeit des Elektrolyten. Daher wird ergänzend die effektive Wärmeleitfähigkeit für die Elektrodenbeschichtungen bei einer Wärmeleitfähigkeit der Elektrolytlösung von 0,025, 0,1, 0,25, 0,5 und  $1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  bestimmt. In der Abbildung 6.7 sind die Ergebnisse der numerischen Simulationsstudie für die 1) Anoden- und 2) Kathodenbeschichtungen in Abhängigkeit der Porosität und der Wärmeleitfähigkeit der Elektrolytlösung aufgetragen. Mit sinkender Porosität ergibt sich eine Verschiebung der Verläufe zu höheren effektiven Wärmeleitfähigkeiten, vergleiche hierzu die Bilder 1) und 2) der Abbildung 6.7. Wie zuvor prognostiziert zeigen die in der Abbildung 6.7 aufgetragenen Simulationsergebnisse den signifikanten Einfluss der Wärmeleitfähigkeit des Elektrolyten auf die effektive Wärmeleitfähigkeit der Elektrodenbeschichtungen. Eine Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit des Elektrolyten resultiert in einer unmittelbaren Zunahme der effektiven

Wärmeleitfähigkeit, welche besonders stark bei den Anodenbeschichtungen ausgeprägt ist [144].

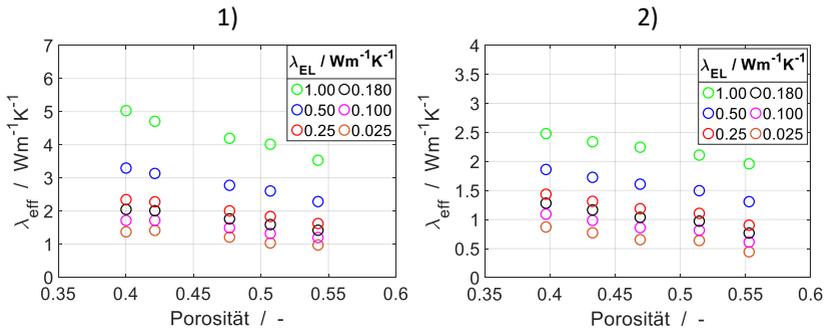


Abbildung 6.7: Darstellung des Einflusses der Wärmeleitfähigkeit des Elektrolyten auf die effektive Wärmeleitfähigkeit von: 1) Anodenbeschichtungen und 2) Kathodenbeschichtungen in Abhängigkeit der Porosität.

Die Minimierung des thermischen Widerstands der Elektrolytlösung führt analog zur Erhöhung der Leitfähigkeit des BCB Gemischs in Kombination mit der sehr hohen Wärmeleitfähigkeit des AMs der Anodenbeschichtung zur Ausbildung hochleitender Wärmetransportpfade durch das Systemvolumen [144]. Dieser Effekt wird zusätzlich mit abnehmender Porosität verstärkt, was sich in den nicht zueinander parallelen Kurvenverläufen der jeweiligen Elektrolytwärmeleitfähigkeiten widerspiegelt, vergleiche hierzu mit Abbildung 6.7 Bild 1) [144].

Daraus folgt, dass sich die Erhöhung der Elektrolytwärmeleitfähigkeit bei geringeren Porositäten stärker auf die effektive Wärmeleitfähigkeit der Anodenbeschichtung auswirkt. Bei der Anodenbeschichtung nimmt die effektive Wärmeleitfähigkeit mit sinkender Porosität bei einer Wärmeleitfähigkeit des Elektrolyten von  $0,025 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  beginnend bei  $0,97 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  (Porosität 54 Vol%) bis auf  $1,37 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  (Porosität 40 Vol%) um den Faktor 1,4 zu. Bei einer Elektrolytwärmeleitfähigkeit von  $1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  nimmt die effektive Wärmeleitfähigkeit von  $3,53 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  (Porosität 54 Vol%) auf  $5,03 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  (Porosität 40 Vol%) um den Faktor 1,4 zu. Gemittelt über die in der Abbildung 6.7

Bild 1) dargestellten Porositäten liegt bei der Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit des Elektrolyten ausgehend von  $0,025$  auf  $1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  eine Steigerung der effektiven Wärmeleitfähigkeit um den Faktor  $3,6$  zugrunde.

Im Vergleich weist die effektive Wärmeleitfähigkeit der Kathodenbeschichtungen in Abhängigkeit der Elektrolytwärmeleitfähigkeiten mit abnehmender Porosität nahezu parallele Verläufe auf, siehe Abbildung 6.7 Bild 2) [144]. Demnach liegt nur ein minimaler kombinierter Einfluss aus Elektrolytwärmeleitfähigkeit und Porosität vor, was der vergleichsweisen geringen Wärmeleitfähigkeit des Kathodenaktivmaterials gegenüber dem Anodenaktivmaterial geschuldet ist [144]. Dennoch führt die Steigerung der Wärmeleitfähigkeit der Elektrolytlösung zu einer erheblichen Zunahme der effektiven Wärmeleitfähigkeit der Kathodenbeschichtungen, vergleiche mit Abbildung 6.7 Bild 2). Bei der Kathodenbeschichtung nimmt die effektive Wärmeleitfähigkeit mit sinkender Porosität bei einer Elektrolytwärmeleitfähigkeit von  $0,025 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  beginnend bei  $0,61 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  (Porosität 55 Vol%) bis auf  $1,09 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  (Porosität 39 Vol%) um den Faktor  $1,8$  zu. Bei einer Elektrolytwärmeleitfähigkeit von  $1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  nimmt die effektive Wärmeleitfähigkeit von  $1,96 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  (Porosität 54 Vol%) auf  $2,48 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  (Porosität 40 Vol%) um den Faktor  $1,3$  zu. Gemittelt über die in der Abbildung 6.7 Bild 2) dargestellten Porositäten liegt bei der Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit des Elektrolyten ausgehend von  $0,025$  auf  $1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  eine Steigerung der effektiven Wärmeleitfähigkeit um den Faktor  $3,4$  zugrunde.

Die Abbildung 6.8 zeigt den Vergleich der effektiven Wärmeleitfähigkeit für Anoden- als auch Kathodenbeschichtungen sowohl für das numerische als auch analytische Modellierungskonzept in Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit der Elektrolytlösung. Für die Vergleichbarkeit wurde die gleiche Farbkodierung wie in der Abbildung 6.7 verwendet. Aus der Abbildung 6.8 ist ein linearer Anstieg der effektiven Wärmeleitfähigkeit beider Elektrodenbeschichtungen in Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit der Elektrolytlösung für das numerische sowie analytische Modellierungskonzept zu erkennen. Die in

der Abbildung 6.8 Bild 1) und Bild 2) dargestellten effektiven Wärmeleitfähigkeiten der Anoden- und Kathodenbeschichtung weisen im Mittel Unsicherheiten von etwa 10 % auf, hervorgerufen durch die Stochastizität der Elektrodenstrukturen. Die Abweichungen der Mittelwerte des numerischen Modells zu den Werten des analytischen Modells betragen für die beiden Elektrodenstrukturen durchschnittlich lediglich 15 %.

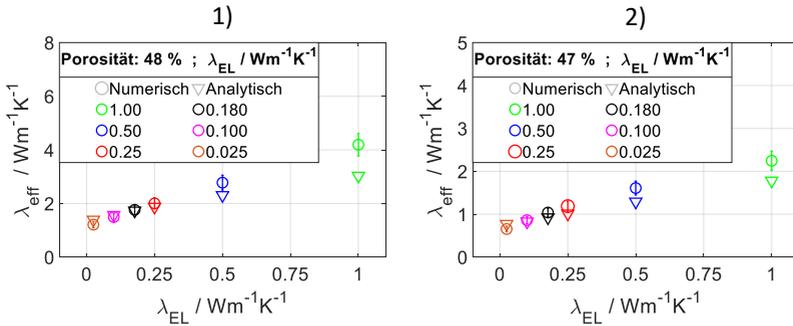


Abbildung 6.8: Vergleich der effektiven Wärmeleitfähigkeit des numerischen und analytischen Modells in Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit der Elektrolytlösung: 1) Anodenbeschichtung Porosität 48 Vol%, 2) Kathodenbeschichtung Porosität 47 Vol%.

Das analytische Modell unterschätzt für beide Beschichtungen die Erhöhung der effektiven Wärmeleitfähigkeit bei hohen Wärmeleitfähigkeiten der Elektrolytlösung. Der zuvor beschriebene lineare Anstieg der effektiven Wärmeleitfähigkeit kann über das analytische Konzept anschaulich erklärt werden, vergleiche hierzu das Widerstandsnetzwerk der Abbildung 3.1. Die poröse Elektrodenbeschichtung wird dort in drei grundlegende Wärmeleitpfade unterteilt. Der Pfad 1 beschreibt die Wärmeleitung durch die Fluidphase, Pfad 2 die Wärmeleitung durch das AM und Pfad 3 die Wärmeleitung durch eine gemischte Phase bestehend aus der Fluidphase, AM und BCB Phase. Die effektive Wärmeleitfähigkeit des Widerstandsnetzwerks berechnet sich anhand der Gleichung 3.2, in welcher die drei Hauptwärmeleitpfade unter Einbeziehung der Radien der rotationssymmetrischen Einheitszelle über eine Parallelschaltung linear gewichtet werden. Aufgrund der geringen Wärmeleitfähigkeit der Elektrolytlösung im Vergleich zum AM und der Konzentration der BCB

Phase zwischen den Partikelengstellen, führt die Erhöhung der Elektrolytleitfähigkeit zu keiner signifikanten Erhöhung des Mischpfads 3. Jedoch wird durch den hohen Volumenanteil der Elektrolytlösung im betrachteten Systemvolumen der Pfad 1, welcher sich nur aus der Fluidphase zusammensetzt, stärker gewichtet. Durch die lineare Verschaltung der Hauptwärmeleitpfade mittels der Parallelschaltung der thermischen Widerstände kann daher die lineare Zunahme mit steigender Wärmeleitfähigkeit der Elektrolytlösung erklärt werden.

Zusammenfassend veranschaulicht die Studie, dass eine Optimierung hinsichtlich der Elektrolytwärmeleitfähigkeit bei der Anoden- als auch bei der Kathodenbeschichtung mit einer merklichen Steigerung der effektiven Wärmeleitfähigkeit einhergeht [144]. Es konnte zudem gezeigt werden, dass der Effekt bei Anodenbeschichtungen mit abnehmender Porosität deutlich stärker ausgeprägt ist. Im Gegensatz zur Kathodenbeschichtung, führt eine Zunahme der Wärmeleitfähigkeit der Elektrolytlösung bei der Anodenbeschichtung zu einer ersichtlich höheren effektiven Wärmeleitfähigkeit, bedingt durch die höhere Wärmeleitfähigkeit des AMs und der dadurch niedrigeren thermischen Widerstände des Feststoffnetzwerks. Schlussfolgernd hat sich, wie eingangs vermutet, ergeben, dass die Elektrolytlösung als thermisch limitierende Komponente einen beträchtlichen Einfluss auf den Wärmetransport der Elektrodenbeschichtungen aufweist. Eine möglichst hohe effektive Wärmeleitfähigkeit der Elektroden kann demnach durch den Einsatz von Elektrolyten mit hoher Wärmeleitfähigkeit bzw. Zugabe geeigneter, die Wärmeleitfähigkeit erhöhender Additive, erreicht werden [144]. Daraus resultiert eine unmittelbare Steigerung der effektiven Wärmeleitfähigkeit der Elektrodenbeschichtungen.

## 6.4 Variation der Partikelkontaktflächen

Nachfolgend wird der Einfluss der Partikelkontaktfläche auf die effektive Wärmeleitfähigkeit der Elektrodenbeschichtungen vorgestellt. Hierfür werden eine Reihe an Strukturen identischer Porosität und Zusammensetzung (das Feststoffvolumen besteht aus 10 Vol% BCB und 30 Ma% des BCBs aus CB) aber mit variierender Partikelkontaktfläche erzeugt. Die Variation der Kontaktfläche wird über den sogenannten Shrink-Faktor realisiert, der zu einer Verkleinerung oder Vergrößerung des Partikeldurchmessers und somit zur bewussten Herbeiführung von definierten Partikelüberlappungen führt, vergleiche hierfür mit dem Abschnitt 4.2. Abbildung 6.9 zeigt beispielhaft in Bild 1) zwei überlappende Partikel, zwischen welchen sich eine Kontaktfläche ausgebildet hat. In der Abbildung 6.9 in Bild 2) ist das obere Partikel des Bilds 1) ausgeblendet, sodass die in rot dargestellte Kontaktfläche der Partikel sichtbar wird.

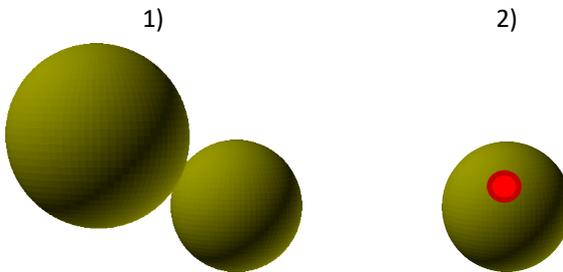


Abbildung 6.9: Darstellung von 1) zweier in Kontakt befindlicher Partikel und 2) die dabei resultierende in rot markierte Kontaktfläche der berührenden Partikel.

Anhand der in Abschnitt 4.6 diskutierten automatisierten Kontaktflächenberechnung werden jegliche Kontaktflächen zwischen den Partikeln quantifiziert. Als systemunabhängige Kenngröße zur Spezifizierung der Partikelkontaktfläche wird dabei die mittlere Kontaktfläche pro Partikel verwendet [144]. Die Abbildung 6.10 zeigt den Vergleich der effektiven Wärmeleitfähigkeit für 1) Anoden- als auch 2) Kathodenbeschichtungen sowohl für das numerische als auch analytische Modellierungskonzept in Abhängigkeit der mittleren Kontaktfläche pro Partikel.

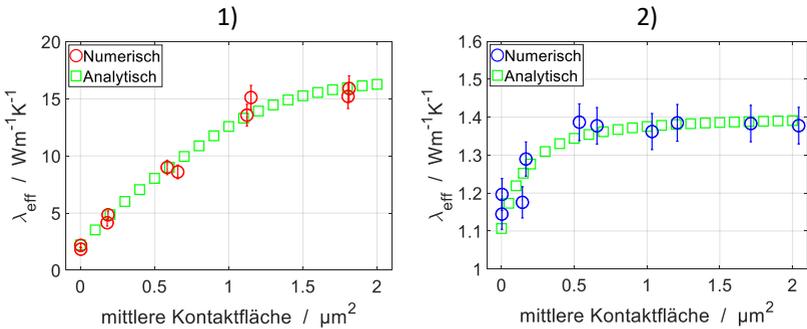


Abbildung 6.10: Vergleich der effektiven Wärmeleitfähigkeit des numerischen und analytischen Modells in Abhängigkeit der mittleren Kontaktfläche pro Partikel: 1) Anodenbeschichtung Porosität 41 Vol%, 2) Kathodenbeschichtung Porosität 43 Vol%.

Aus der Abbildung 6.10 ist eine Steigerung der effektiven Wärmeleitfähigkeit der Elektrodenbeschichtungen mit Zunahme der mittleren Partikelkontaktfläche ersichtlich. Anlass ist die damit verbundene Ausbildung von zusammenhängenden Wärmetransportpfaden der Aktivmaterialphase, welche die höchste Bulkwärmeleitfähigkeit der Systemkomponenten aufweist [144]. Die Anodenbeschichtung, deren AM eine deutlich höhere Bulkwärmeleitfähigkeit gegenüber der Kathodenbeschichtung aufweist, zeigt eine beachtliche Steigerung der effektiven Wärmeleitfähigkeit von 2 auf  $15 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , was einer Erhöhung um den Faktor 7,5 entspricht. Bei der Kathodenbeschichtung ist lediglich eine geringe Erhöhung von 1 auf  $1,4 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  festzustellen, was einer Steigerung um einen Faktor von 1,4 entspricht.

Die effektive Wärmeleitfähigkeit der Anodenbeschichtung nimmt bis zu einer mittleren Partikelkontaktfläche von etwa  $1 \mu\text{m}^2$  linear zu. Oberhalb dieses Schwellwerts ist nur eine geringfügige Zunahme der effektiven Wärmeleitfähigkeit zu beobachten. Bei der Kathodenbeschichtung ist dieser Schwellwert bereits bei  $0,5 \mu\text{m}^2$  erreicht. Der Schwellwert, der oberhalb einer Partikelgrenzkontaktfläche eintritt, kann über die ausreichende Ausbildung der Wärmetransportpfade in der Aktivmaterialphase begründet werden. Nach einer

ausreichenden Ausbildung dieser Transportpfade führt eine weitere Vergrößerung der Partikelkontaktfläche zu keiner merklichen Erhöhung der effektiven Wärmeleitfähigkeit der Elektrodenbeschichtungen [144].

Der numerische als auch analytische Modellierungsansatz prognostizieren nahezu identische Verläufe der effektiven Wärmeleitfähigkeit mit steigender mittlerer Partikelkontaktfläche. Die in der Abbildung 6.10 Bild 1) und Bild 2) dargestellten effektiven Wärmeleitfähigkeiten der Anoden- und Kathodenbeschichtung weisen im Mittel Unsicherheiten von etwa 7 % und 4 % auf, hervorgerufen durch die Stochastizität der Elektrodenstrukturen. Die Abweichungen der Mittelwerte des numerischen Modells zu den Werten des analytischen Modells betragen für die beiden Elektrodenstrukturen durchschnittlich lediglich 6 %.

Zusammenfassend konnte für die Anodenbeschichtung nachgewiesen werden, dass eine Erhöhung der mittleren Partikelkontaktfläche mit einer Steigerung der effektiven Wärmeleitfähigkeit bis zu einem definierten Schwellwert einhergeht. Die Anodenbeschichtung bietet aufgrund des sehr starken Anstiegs um einen Faktor von bis zu 7,4 ein großes Potential zur Steigerung der effektiven Wärmeleitfähigkeit, da bereits minimale Kontaktflächen die effektive Wärmeleitfähigkeit stark beeinflussen, vergleiche hierfür mit Abbildung 6.10 Bild 1). Eine gerichtete Prozessierung zur Herbeiführung von Partikelkontaktflächen hätte den positiven Nebeneffekt einer zusätzlichen Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit der Anodenbeschichtung. Für die Kathodenbeschichtung ist dieser Effekt deutlich weniger ausgeprägt, sodass eine Erhöhung der Partikelkontaktflächen nur in einer marginalen Steigerung der effektiven Wärmeleitfähigkeit resultieren würde, vergleiche hierzu mit der Abbildung 6.10 Bild 2).

## 6.5 Variation des Binder-Carbon-Black Anteils

In den vorherigen Simulationsstudien wurden Strukturen mit einem Volumenanteil von 10 Vol% BCB am Gesamtfeststoffvolumen betrachtet. Aufgrund dessen wird nachfolgend der BCB Anteil in der Feststoffphase zwischen 5, 10 und 15 Vol% in Abhängigkeit der Porosität variiert und die Sensitivität auf die effektive Wärmeleitfähigkeit vorgestellt. Der Anteil des CBs in der BCB Phase beträgt 30 Ma%. Als Elektrolytlösung wird wiederum LP30 verwendet. In der Abbildung 6.11 ist die effektive Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit der Porosität und des BCB Anteils aufgetragen.

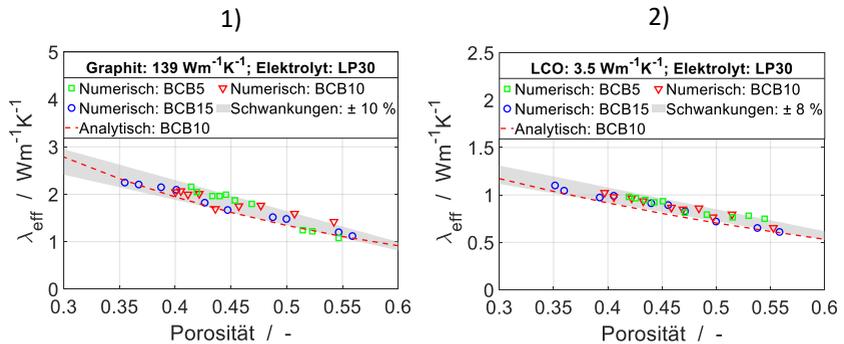


Abbildung 6.11: Vergleich der effektiven Wärmeleitfähigkeit des numerischen und analytischen Modells in Abhängigkeit der Porosität und des BCB Anteils: 1) Anodenbeschichtungen, 2) Kathodenbeschichtungen (LCO  $3,5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ).

Der in der Abbildung 6.11 grau dargestellte Schwankungsbereich deckt 95 % der numerischen Simulationsergebnisse ab. Zudem ist als Referenz der Verlauf des analytischen Modells für den BCB Anteil von 10 Vol% eingezeichnet. Aus der Abbildung 6.11 wird für die 1) Anoden- und 2) Kathodenbeschichtungen eine signifikante Zunahme der effektiven Wärmeleitfähigkeit mit sinkender Porosität unabhängig des jeweiligen BCB Anteils ersichtlich. Zudem weisen die Anodenbeschichtungen im Mittel etwa eine doppelt so hohe effektive Wärmeleitfähigkeit gegenüber den Kathodenbeschichtungen auf, hervorgerufen durch die erhöhte Wärmeleitfähigkeit des AMs der Anodenstrukturen. Das analytische Modell weist für einen BCB Anteil von 10 Vol% lediglich

durchschnittliche Abweichungen zum numerischen Modell von 7 % für die Anodenbeschichtungen und 5 % für die Kathodenbeschichtungen auf.

Auffällig ist, dass die effektive Wärmeleitfähigkeit beider Elektrodenbeschichtungen keinen beträchtlichen Einfluss bei der Variation des BCB Anteils aufzeigen. Der in grau dargestellte Schwankungsbereich der numerischen Simulationsergebnisse weist eine Schwankungsbreite von 10 % für die Anodenbeschichtungen und 8 % für die Kathodenbeschichtungen auf, was im Wesentlichen der Unsicherheit der Stochastizität des Strukturgenerators entspricht. Als Grund kann die Überlagerung zweier Effekte angesehen werden. Durch die Erhöhung des BCB Anteils wird bei einer konstanten Porosität der Anteil des AMs reduziert. Das AM weist eine höhere Bulkwärmeleitfähigkeit im Vergleich zur BCB Phase auf, was zu einer Reduzierung der effektiven Wärmeleitfähigkeit führen sollte. Jedoch bilden sich durch die Erhöhung des Anteils der BCB Phase vermehrt günstige Wärmetransportpfade aus, welche wiederum zu einer Steigerung der effektiven Wärmeleitfähigkeit führen, so dass sich die genannten Effekte gegenseitig kompensieren.

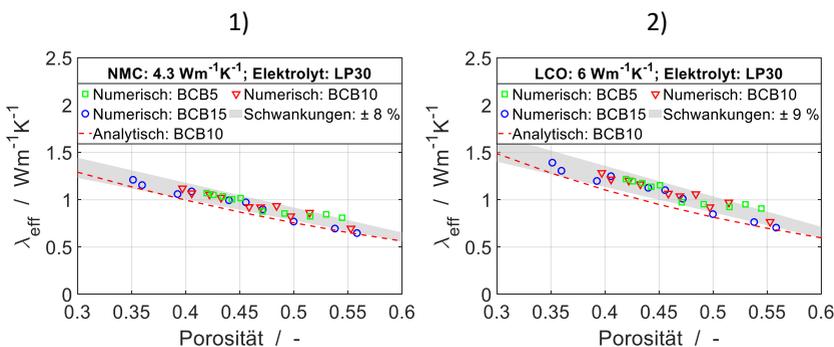


Abbildung 6.12: Vergleich der effektiven Wärmeleitfähigkeit des numerischen und analytischen Modells in Abhängigkeit der Porosität und des BCB Anteils für: 1) Kathodenbeschichtungen (NMC 4,3  $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) und 2) Kathodenbeschichtungen (LCO 6  $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ ).

In der Abbildung 6.12 ist die effektive Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit der Porosität und des BCB Anteils zusätzlich für variierte Bulkwärmeleitfähigkei-

ten des Kathodenaktivmaterials von  $4,3 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  und  $6 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  aufgetragen. Ein Vergleich der Abbildung 6.11 mit Abbildung 6.12 zeigt auf, dass die Zunahme der Bulkwärmeleitfähigkeit des AMs in einer Verschiebung zu höheren effektiven Wärmeleitfähigkeiten für die Kathodenbeschichtungen resultiert. Im Durchschnitt weisen die effektiven Wärmeleitfähigkeiten der Kathodenbeschichtungen mit einer Bulkwärmeleitfähigkeit des AMs von  $4,3 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  Steigerungen von 13 % (vergl. mit Abbildung 6.12, Bild 1)) und mit einer Bulkwärmeleitfähigkeit des AMs von  $6 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  von 23 % (vergl. mit Abbildung 6.12, Bild 2)) gegenüber den Beschichtungen mit einer Bulkwärmeleitfähigkeit des AMs von  $3,5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  auf (vergl. mit Abbildung 6.11, Bild 2)). Das analytische Modell weicht für einen BCB Anteil von 10 Vol% lediglich durchschnittlich um 5 % für die dargestellten Kathodenbeschichtungen ab. Der in der Abbildung 6.12 grau dargestellte Schwankungsbereich der numerischen Simulationsergebnisse weist eine Schwankungsbreite von etwa 8 bis 9 % auf, was wiederum im Wesentlichen der Größenordnung der Unsicherheit der Stochastizität des Strukturgenerators ähnelt. Wiederum zeigt die effektive Wärmeleitfähigkeit der Kathodenbeschichtungen keinen merklichen Einfluss bei der Variation des BCB Anteils in Abhängigkeit der Porosität auf, was den zuvor beschriebenen Effekten zugrunde liegt.

Um dennoch den Einfluss des Volumenanteils der BCB Phase auf die effektive Wärmeleitfähigkeit der Elektrodenbeschichtungen untersuchen zu können, werden sogenannte Basisstrukturen mit einem konstanten Aktivmaterialvolumen von 55 Vol% erzeugt. Über die anschließende Variation des Volumenanteils der BCB Phase zwischen 5 bis 20 Vol% in Bezug auf das Feststoffvolumen werden so Porositäten zwischen 43 bis 32 Vol% erzielt. In der Abbildung 6.13 ist die Variation des Volumenanteils der BCB Phase beispielhaft für Anodenstrukturen dargestellt. Die nachfolgenden Ergebnisse basieren auf Oehler et al. [45] sowie Bender [66] und wurden zum Nachweis der Einflussnahme des BCB Anteils auf die effektive Wärmeleitfähigkeit der Elektrodenbeschichtungen in den Kontext der vorliegenden Studie implementiert.

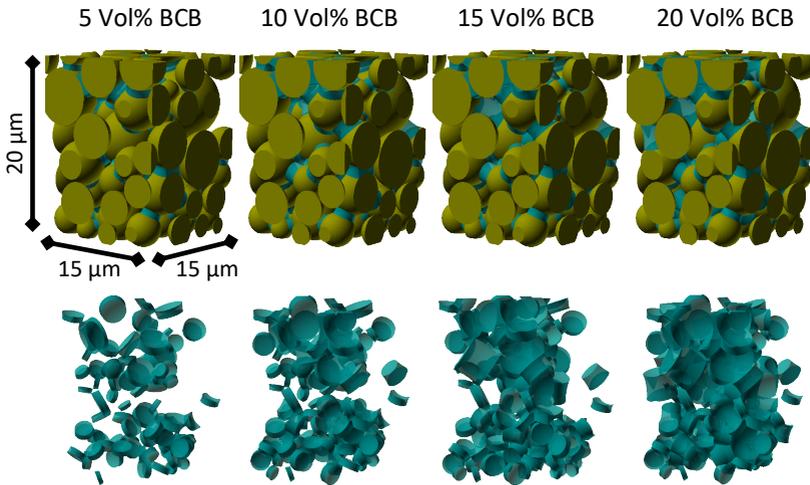


Abbildung 6.13: Variation des Volumenanteils der BCB Phase in Form von Binderbrücken bei identischer Geometrie und Zusammensetzung der Aktivmaterialphase am Beispiel einer Anodenstruktur nach [45] (Lizenz CC BY-NC-ND).

Die obere Hälfte der Abbildung 6.13 zeigt die vollständigen Anodenbeschichtungen bestehend aus den Aktivmaterialpartikeln und der BCB Phase, während die untere Hälfte ausschließlich die Verteilung des BCBs visualisiert. Um stochastische Effekte, die durch die Anordnung der BCB Phase resultieren, zu minimieren, wird mit steigendem Volumenanteil des BCBs die ursprüngliche Grundstruktur der Binderbrücken ausschließlich nur um weitere Binderbrücken ergänzt, vergleiche hierzu mit der Abbildung 6.13.

Die Abbildung 6.14 zeigt den Vergleich der effektiven Wärmeleitfähigkeit für die 1) Anoden- als auch 2) Kathodenbeschichtungen sowohl für das numerische als auch analytische Modellierungskonzept in Abhängigkeit des Volumenanteils der BCB Phase bei einem konstanten Volumenanteil der Aktivmaterialphase von 55 Vol%.

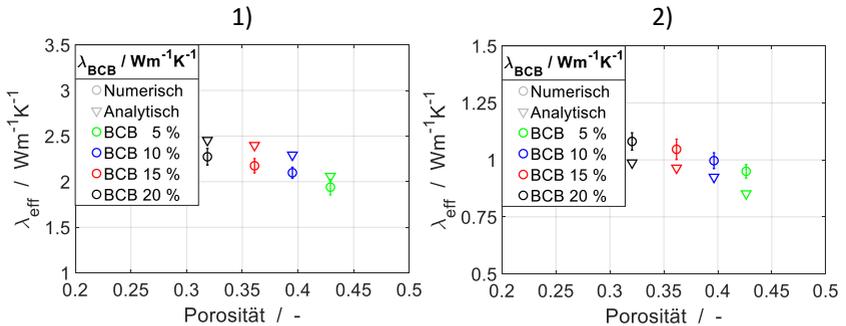


Abbildung 6.14: Vergleich der effektiven Wärmeleitfähigkeit des numerischen und analytischen Modells in Abhängigkeit des Volumenanteils der BCB Phase bezogen auf den Feststoffvolumenanteil: 1) Anodenbeschichtung konstanter Volumenanteil des AMs 55 Vol%, 2) Kathodenbeschichtung konstanter Volumenanteil des AMs 55 Vol% nach [45] (Lizenz CC BY-NC-ND).

In der Abbildung 6.14 Bild 1) ist für die numerischen Simulationsergebnisse der Anodenbeschichtungen ein Anstieg der effektiven Wärmeleitfähigkeit von  $1,94$  bis  $2,27 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  um insgesamt  $0,33 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  zu verzeichnen, was einer Steigerung von 17 % entspricht [66]. Zudem weisen die numerischen Simulationsergebnisse der Anodenbeschichtungen durchschnittliche Unsicherheiten von 4 % auf. Die analytisch ermittelte effektive Wärmeleitfähigkeit der Anodenbeschichtung steigt von  $2,06$  bis  $2,45 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  um  $0,39 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  an, was einer Zunahme von 19 % entspricht [66]. Die mittlere Abweichung der numerischen und analytischen Ergebnisse beträgt 8 %, unter Einberechnung der Stochastizität der numerischen Modellierung liegt lediglich eine Abweichung von 4 % vor [66]. Aus der Abbildung 6.14 Bild 1) ist außerdem ersichtlich, dass die Zunahme der effektiven Wärmeleitfähigkeit mit steigendem Volumenanteil der BCB Phase anfänglich deutlich stärker ausgeprägt ist. Die Zunahme der effektiven Wärmeleitfähigkeit reduziert sich von 5 und 10 Vol% BCB Anteil gegenüber 15 und 20 Vol% BCB Anteil um 38 % für das numerische Modell. Dieser Effekt kann über die anfängliche Ausbildung einer Vielzahl von Wärmeleitungs-pfaden bei geringen Volumenanteilen der BCB Phase erklärt werden. Bei hohen BCB Anteilen wird schließlich nur noch die geringfügig schlechter leitende Elektrolytphase substituiert, was sich in einer minimalen

Erhöhung der effektiven Wärmeleitfähigkeit widerspiegelt [66]. In der Abbildung 6.14 Bild 2) ist für die numerischen Simulationsergebnisse der Kathodenbeschichtungen ein Anstieg der effektiven Wärmeleitfähigkeit von  $0,95$  bis  $1,08 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  um insgesamt  $0,13 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  zu verzeichnen, was einer Steigerung von 14 % entspricht [66]. Zudem weisen die numerischen Simulationsergebnisse der Kathodenbeschichtungen durchschnittliche Unsicherheiten von 4 % auf. Die analytisch ermittelte effektive Wärmeleitfähigkeit der Kathodenbeschichtung steigt von  $0,85$  bis  $0,99 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  um  $0,14 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  an, was einer Zunahme von 16 % entspricht [66]. Die mittlere Abweichung der numerischen und analytischen Ergebnisse beträgt 8 %, unter Einberechnung der Stochastizität der numerischen Modellierung liegt lediglich eine Abweichung von 4 % vor. Analog zu den Anodenbeschichtungen ist in Abbildung 6.14 Bild 2) erkennbar, dass die Zunahme der effektiven Wärmeleitfähigkeit mit steigendem Volumenanteil der BCB Phase anfänglich deutlich stärker ausgeprägt ist. Die Zunahme der effektiven Wärmeleitfähigkeit reduziert sich von 5 und 10 Vol% BCB Anteil gegenüber 15 und 20 Vol% BCB um 25 % für das numerische Modell. Im Mittel weisen die Resultate der Kathodenbeschichtungen eine um 56 % reduzierte effektive Wärmeleitfähigkeit im Vergleich zu den Anodenbeschichtungen auf.

Nachfolgend wird neben dem Einfluss des Volumenanteils die Konfiguration und Verteilung des BCB Netzwerks auf die effektive Wärmeleitfähigkeit untersucht. Für einen Vergleich werden die zuvor erzeugten Basisstrukturen mit einem konstanten Aktivmaterialvolumen von 55 Vol% verwendet, vergleiche mit Abbildung 6.13. Über die anschließende Variation des Volumenanteils der BCB Phase zwischen 5 bis 20 Vol% in Bezug auf das Feststoffvolumen werden wiederum Porositäten zwischen 43 bis 32 Vol% erzielt. Die Variation der Konfiguration des BCB Netzwerks erfolgt über die Bedeckungswahrscheinlichkeit der Aktivmaterialpartikel in Form von Binderhüllen. In der Abbildung 6.15 ist die Variation des Bedeckungsgrads der BCB Phase beispielhaft für eine Anodenstruktur mit den Belegungswahrscheinlichkeiten von 25 %, 50 % und 100 % dargestellt. Die obere Hälfte der Abbildung 6.15 zeigt die vollständigen Anodenbeschichtungen bestehend aus den Aktivmaterialpartikeln und der

BCB Phase für die unterschiedlichen Bedeckungsgrade der Binderhüllen, während die untere Hälfte ausschließlich die Verteilung der BCB Phase visualisiert. Um stochastische Effekte bedingt durch die Anordnung der BCB Phase auf die effektive Wärmeleitfähigkeit zu minimieren, wird mit steigendem Volumenanteil und Bedeckungsgrad der BCB Phase die ursprüngliche Grundstruktur der Binderhüllen ausschließlich nur um weitere Binderhüllen ergänzt, vergleiche hierzu mit der Abbildung 6.15.

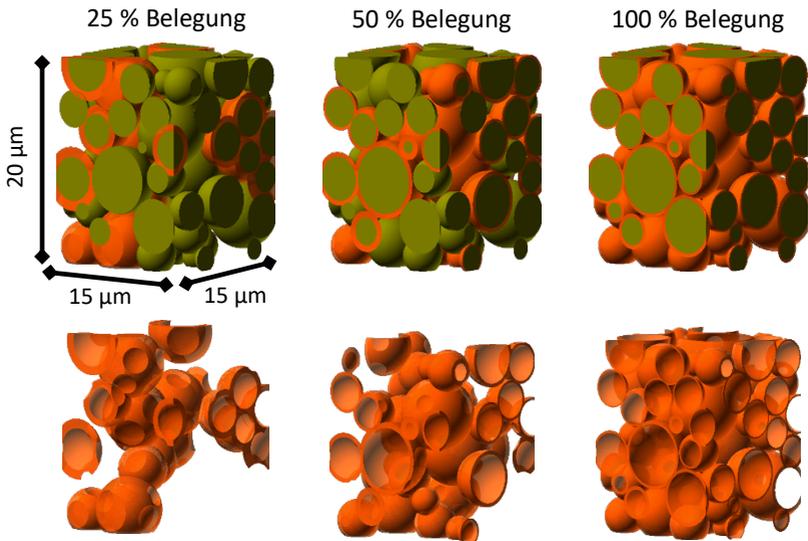


Abbildung 6.15: Variation des Bedeckungsgrads mit einer Belegungswahrscheinlichkeit von 25 %, 50 % sowie 100 % der BCB Phase in Form von Binderhüllen bei identischer Geometrie und Zusammensetzung der Aktivmaterialphase einer beispielhaften Anodenstruktur.

Die Abbildung 6.16 zeigt den Einfluss unterschiedlicher BCB Konfigurationen auf die effektive Wärmeleitfähigkeit von Anodenbeschichtungen bei variierendem Volumenanteil der BCB Phase in Bezug auf den Feststoffvolumenanteil.

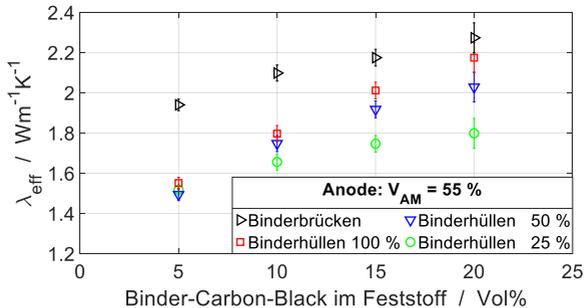


Abbildung 6.16: Vergleich unterschiedlicher BCB Konfigurationen bei variierendem Volumenanteil der BCB Phase bezogen auf den Feststoffvolumenanteil: Anodenbeschichtungen konstanter Volumenanteil des AMs von 55 Vol%.

Die Variation der BCB Konfigurationen erfolgt anhand von Binderbrücken und Binderhüllen, wobei bei den Binderhüllen zusätzliche Modifikationen des Bedeckungsgrads der Aktivmaterialpartikel für Belegungswahrscheinlichkeiten von 25 %, 50 % sowie 100 % vorgenommen wurden. Für die BCB Konfiguration in Form von Binderhüllen wird aus der Abbildung 6.16 eine Abhängigkeit der effektiven Wärmeleitfähigkeit vom Bedeckungsgrad des AMs ersichtlich. Mit zunehmendem Bedeckungsgrad steigt die effektive Wärmeleitfähigkeit signifikant an. Zudem ist dieser Effekt bei hohen Volumenanteilen der BCB Phase deutlich stärker ausgeprägt. Ursache ist die stärkere Überschneidung/Überlagerung der BCB Phase und die damit verbundene Ausbildung eines leitfähigen Netzwerks mit steigendem Bedeckungsgrad, bei einer gleichzeitigen Zunahme des Volumenanteils. Bei geringen Volumenanteilen kann sich kein leitfähiges Netzwerk bilden, da die Binderhüllen bei einem niedrigen Bedeckungsgrad stochastisch kaum Überlappungen oder Überschneidungen aufweisen. Bei höheren Bedeckungsgraden ist dagegen die Dicke der Binderhüllen zu gering, sodass wenige bis keine Überschneidungen vorliegen. Mit Zunahme des Volumenanteils der BCB Phase sind bei niedrigen Bedeckungsgraden wiederum stochastisch kaum Überlappungen zu erwarten. Hingegen nehmen bei höheren Bedeckungsgraden die Überlappungen der Binderhüllen stark zu, was sich in einem signifikanten Anstieg der effektiven Wärmeleitfähigkeit widerspiegelt, vergleiche hierzu mit Abbildung 6.16.

Die Konfiguration der BCB Phase in Form von Binderbrücken weist gegenüber den Binderhüllen auch bei niedrigen Volumenanteilen vergleichsweise hohe effektive Wärmeleitfähigkeiten auf. Durch die Konzentration der BCB Phase zwischen den Partikelkontaktstellen bilden sich schon bei geringen Volumenanteilen eine Vielzahl an Binderbrücken aus, welche ein gut leitfähiges Netzwerk mit den Aktivmaterialpartikeln formen. Mit steigendem Volumenanteil nimmt dieser Effekt zu, was in einem weiteren Anstieg der effektiven Wärmeleitfähigkeit resultiert. Bei hohen Volumenanteilen und Bedeckungsgraden nähern sich die Binderhüllen- und Binderbrücken-Konfigurationen immer weiter an, da sich durch die Überschneidungen der Binderbrücken ebenfalls Umhüllungen der AM bilden. Umgekehrt bilden sich durch die Überschneidungen von Binderhüllen immer mehr brückenartige Strukturen aus, sodass die effektive Wärmeleitfähigkeit zunimmt und sich dem Wert der Binderbrücken annähert.

Die Abbildung 6.17 zeigt einen Vergleich unterschiedlicher BCB Konfigurationen und deren Einfluss auf die effektive Wärmeleitfähigkeit von Anodenbeschichtungen in Abhängigkeit der Porosität bei einem konstanten Volumenanteil der BCB Phase von 15 Vol% in Bezug auf den Feststoffvolumenanteil. Die Abbildung 6.17 bestätigt die zuvor getätigte Annahme, dass sich bei hohen Volumenanteilen die unterschiedlichen Binderkonfigurationen sogar bei Variation der Porosität weiter annähern. Mit Zunahme des Bedeckungsgrads der Binderhüllen entsprechen diese nahezu der effektiven Wärmeleitfähigkeit der Binderbrücken, vergleiche hierzu mit Abbildung 6.17. Zusammenfassend konnte nachgewiesen werden, dass eine starke Abhängigkeit der effektiven Wärmeleitfähigkeit der Elektrodenbeschichtungen vom Volumenanteil der BCB Phase in Kombination mit der Verteilung und Konfiguration des BCBs vorliegt. Binderbrücken bilden bereits bei niedrigen Volumenanteilen gut leitfähige Netzwerke aus, welche aus thermischer Betrachtungsweise den Binderhüllen zu bevorzugen sind.

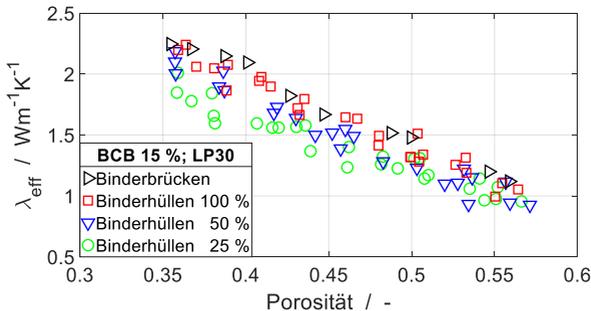


Abbildung 6.17: Vergleich unterschiedlicher BCB Konfigurationen für Anodenbeschichtungen bei variierender Porosität und einem konstanten Volumenanteil der BCB Phase von 15 Vol% in Bezug auf den Feststoffvolumenanteil.

Wang et al. [120], Chong et al. [62] und Lim et al. [65] zeigten, dass sich die BCB Phase in der Nähe der Kontaktpunkte angrenzender Partikel konzentriert. Verursacht wird dies durch den Kapillareffekt der flüssigen Binderlösung in der Prozessierung und dem darauffolgenden Trocknungsverfahren [93, 98]. Mit Übereinstimmung der eingangs dargestellten SEM Aufnahmen in Abbildung 2.11 und im Vergleich zu den Resultaten von Indrikova et al. [119], Pfaffmann et al. [98], Bauer et al. [93] und Almar et al. [96] ist erkennbar, dass sich die BCB Phase zwischen den Partikeln örtlich konzentriert, brückenartige Strukturen ausbildet und keine vollständige Bedeckung der Aktivmaterialpartikel zu erwarten ist.

Das Modellierungskonzept der Binderbrücken bietet zudem den Vorteil, dass eine Überlappung und Überschneidung der Binderbrücken zulässig ist und sich somit eine teilweise Umhüllung der Aktivmaterialpartikel einstellen kann. Yoo et al. [117] konnte dies anhand seiner Messungen bestätigen in denen er eine Oberflächenbelegung von 40 % ermittelte, was mit dem durchschnittlichen Bedeckungsgrad der Binderbrücken von 35 bis 40 % sehr gut übereinstimmt.

In einer abschließenden Studie wird der Einfluss des Massenanteils des CBs in der BCB Phase auf die effektive Wärmeleitfähigkeit für unterschiedliche BCB

Konfigurationen untersucht. Dieser Vergleich wurde für Anodenbeschichtungen durchgeführt und ist in der Abbildung 6.18 für die Porositäten 35 Vol%, 45 Vol% und 55 Vol% in Bild 1), 2) und 3) dargestellt. Der Volumenanteil der BCB Phase in Bezug auf den Feststoffvolumenanteil beträgt wie zuvor 15 Vol%.

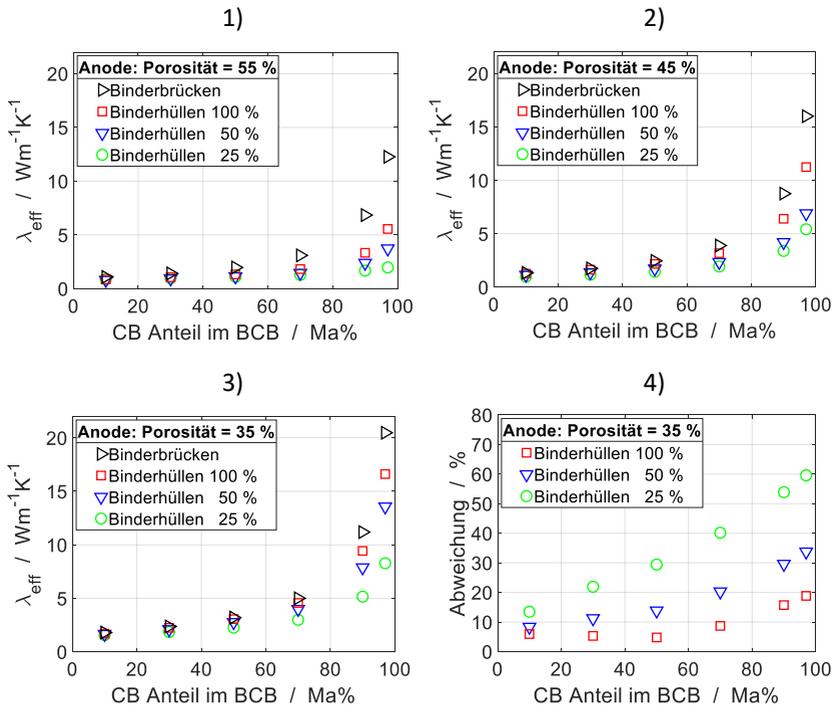


Abbildung 6.18: Vergleich der effektiven Wärmeleitfähigkeit des numerischen Modells bei unterschiedlichen BCB Konfigurationen in Abhängigkeit des Massenanteils des CBs im BCB Gemisch für Anodenbeschichtungen: 1) Porosität 55 Vol%, 2) Porosität 45 Vol% und 3) Porosität 35 Vol%. 4) Prozentuale Abweichung der BCB Konfigurationen für eine Porosität von 35 Vol% bezogen auf das Modellierungskzept der Binderbrücken.

Die effektive Wärmeleitfähigkeit steigt für die unterschiedlichen BCB Konfigurationen mit zunehmendem CB Anteil zunächst leicht an, wobei bei einer weiteren Zunahme der Verlauf exponentiell zunimmt und sich dadurch keine

Limitierung der effektiven Wärmeleitfähigkeit einstellt. Mit sinkender Porosität ergibt sich eine Verschiebung der Verläufe zu höheren effektiven Wärmeleitfähigkeiten, vergleiche hierzu die Bilder 1), 2) und 3) der Abbildung 6.18. Weiterhin fällt auf, dass die effektive Wärmeleitfähigkeit der Binderhüllen mit zunehmendem Bedeckungsgrad systematisch für die dargestellte Porositätsreihe ansteigt, wobei trotz der starken Zunahme eine erhebliche Differenz zu den thermisch zu bevorzugenden Binderbrücken vorliegt. Bild 4) zeigt dazu beispielhaft für die Porosität von 35 Vol% die prozentualen Abweichungen der BCB Konfigurationen zum Modellierungskonzept der Binderbrücken. Mit Steigerung des CB Anteils ist eine Zunahme der Abweichungen erkennbar. Grund ist die Struktur der BCB Phase die in Kombination mit der Steigerung der Wärmeleitfähigkeit stärker zum Tragen kommt und zu einem ersichtlichen Unterschied in der resultierenden effektiven Wärmeleitfähigkeit führt.

Die Modellierungskonzepte der BCB Phase in Form von Binderbrücken und Binderhüllen stellen nur Approximationen des BCB Netzwerks kommerzieller Elektrodenbeschichtungen dar. Zusammenfassend können mittels des Konzepts der Binderbrücken gezielter Modellierungsparameter, wie die Partikelbedeckung, die örtliche Konzentration der BCB Phase sowie Überlappungen und Überschneidungen realisiert werden. Dies ermöglicht grundsätzlich eine realitätsgetreuere Nachbildung der BCB Phase kommerzieller Elektrodenbeschichtungen. Ungeachtet dessen, entwickelten Bauer et al. [93] ein neues Trockenmischverfahren, welches eine gezielte Umhüllung der Partikeloberfläche mit der BCB Phase ermöglicht. Dahingehend wurde das Modellierungskonzept der Binderhüllen implementiert. Anschließend wurden Vergleichsstudien beider Konzepte vorgestellt und hinsichtlich der effektiven Wärmeleitfähigkeit bewertet. Zusammenfassend sollte jedoch im Vorfeld geprüft werden, welches der Konzepte auf die jeweilig vorliegende Problemstellung zutrifft.

## 6.6 Variation der Anodenbeschichtungen mit ellipsoider Partikelgeometrie

Die nachfolgenden Simulationsstudien behandeln den Zusammenhang sphärischer und ellipsoider Partikelgeometrien des Anodenaktivmaterials in Bezug auf die effektive Wärmeleitfähigkeit poröser Anodenbeschichtungen. Auf der Basis der Veröffentlichung von Pfaffmann et al. [98] wurde anhand von Aufnahmen der Energy Selective Backscattered Electron Detection Technik drei unterschiedliche ellipsoide Partikelgeometrien A, B und C mit den Halbachsenverhältnissen  $(0,71|1,19|1,19)$ ,  $(0,85|0,85|1,37)$  und  $(0,71|1|1,4)$  des Anodenaktivmaterials selektiert. Dabei wurden die Halbachsenlängen der Ellipsoide auf das Volumen kugelförmiger Partikel normiert, mit dem Ziel der Rekonstruktion einer realitätsgetreuen volumenspezifischen Partikelgrößenverteilung [66]. Hierzu wurde die Partikelgrößenverteilung aus Abschnitt 5.2 herangezogen und die Halbachsenverhältnisse entsprechend der Partikelgeometrie modifiziert. Des Weiteren wurde eine Variation der Porosität in einem Bereich von 37 bis 54 Vol% durchgeführt, wobei der Volumenanteil der BCB Phase in Bezug auf das Feststoffvolumen 10 Vol% beträgt. Analog zu den vorherigen Elektrodenbeschichtungen besteht die BCB Phase aus 30 Ma% CB und 70 Ma% Binder. Bei der Erzeugung der porösen Strukturen werden die Partikel entsprechend ihrer Halbachsen im Koordinatensystem des betrachteten Systemvolumens ausgerichtet, um den Zusammenhang der ellipsoiden Partikelgeometrie ohne jeglichen Einfluss auf die effektive Wärmeleitfähigkeit untersuchen zu können. Daher wird die effektive Wärmeleitfähigkeit der Anodenbeschichtungen pro Halbachse parallel der x, y- und z-Achse durch Anlegen eines Temperaturgradienten unabhängig voneinander simuliert, um die Anisotropie der Partikelgeometrien analysieren zu können. Somit findet Wärmetransport ausschließlich in x, y- oder z-Achse statt. Anschließend wird ein Vergleich der numerischen Simulationsergebnisse mit den Werten des analytischen Modells vorgestellt. Vermutet wird eine Proportionalität zwischen der effektiven Wärmeleitfähigkeit des kugelnormierten Gesamtsystems und der normierten Achsenlänge der ellipsoiden Aktivmaterialpartikel in Richtung des

angelegten Temperaturgradienten [66]. Daher wurde die Gleichung 3.2 des analytischen Modells aus Kapitel 3 um den Geometriefaktor  $\xi$  ergänzt, welcher dem normierten Halbachsenverhältnis der Aktivmaterialpartikel in Richtung des angelegten Temperaturgradienten entspricht [66]. Die ausführliche Beschreibung des für ellipsoide Elektrodenstrukturen erweiterten analytischen Modells kann in Anhang D nachgelesen werden. In der Abbildung 6.19 sind beispielhaft die ellipsoiden Geometrien A, B und C mit den Halbachsenverhältnissen  $(0,71|1,19|1,19)$ ,  $(0,85|0,85|1,37)$  und  $(0,71|1|1,4)$  dargestellt.

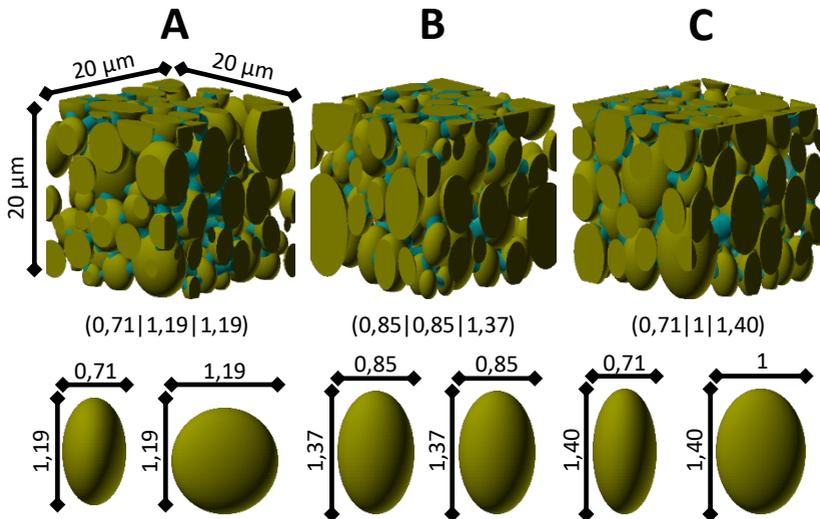


Abbildung 6.19: Darstellung der untersuchten ellipsoiden Partikelgeometrien: A  $(0,71|1,19|1,19)$ , B  $(0,85|0,85|1,37)$  und C  $(0,71|1|1,4)$ .

Die Abbildung 6.20 zeigt den Vergleich der effektiven Wärmeleitfähigkeit für die zuvor erwähnten ellipsoiden Halbachsenverhältnisse der Anodenbeschichtungen 1)  $(0,71|1,19|1,19)$ , 2)  $(0,85|0,85|1,37)$  und 3)  $(0,71|1|1,4)$  parallel der x-, y- und z-Achse sowohl für das numerische als auch analytische Modellierungskonzept in Abhängigkeit der Porosität. In Bild 4) ist zudem ein Vergleich der kugelnormierten isotropen numerischen Simulationsergebnisse

der ellipsoiden Partikelgeometrien A, B und C mit den Resultaten des analytischen und numerischen Modells für sphärische Partikelgeometrien dargestellt.

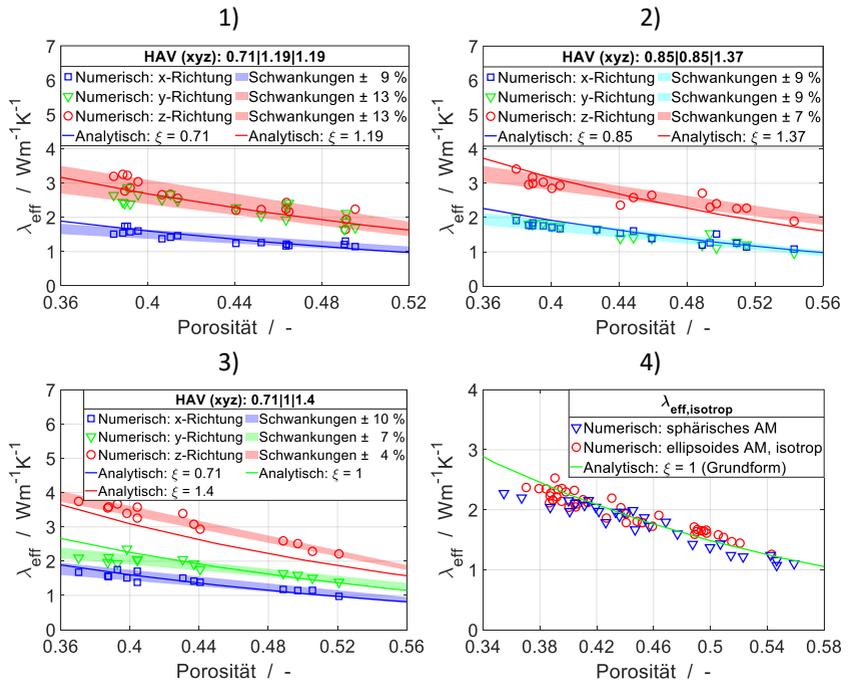


Abbildung 6.20: Vergleich der effektiven Wärmeleitfähigkeit des numerischen und analytischen Modells in Abhängigkeit der Porosität und unterschiedlicher Halbachsenverhältnisse für Anodenbeschichtungen: 1) (0,71|1,19|1,19), 2) (0,85|0,85|1,37) und 3) (0,71|1|1,4). 4) Vergleich der kugelnormierten isotropen numerischen Simulationsergebnisse der ellipsoiden Partikelgeometrien A, B, C mit den Werten des analytischen Modells und den numerischen Simulationsergebnissen für sphärische Aktivmaterialgeometrien.

Die numerisch ermittelten effektiven Wärmeleitfähigkeiten der ellipsoiden Partikelgeometrie A (0,71|1,19|1,19) weisen parallel des Temperaturgradienten in x-Richtung für eine maximale und minimale Porosität von 50 und 38 Vol% eine Steigerung von 1,15 zu 1,51  $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$  auf. Der in blau dargestellte Schwankungsbereich der numerischen Simulationsergebnisse verfügt

über eine Schwankungsbreite von 9 % für die x-Richtung, was der Stochastizität des Strukturgenerators zugeordnet werden kann. [66]

Die analytisch ermittelte effektive Wärmeleitfähigkeit, ohne Berücksichtigung eines Geometriefaktors ( $\xi = 1$ , sphärische Partikelgeometrie), steigt von 1,49 auf 2,26 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> an, was einer Abweichung zum numerischen Modell von 28 % entspricht. Bei Berücksichtigung des normierten Halbachsenverhältnisses in x-Richtung durch den Geometriefaktor  $\xi = 0,71$  sinkt die durchschnittliche Abweichung zwischen dem analytischen und numerischen Modell auf 8 % und unterschreitet somit die Schwankungsbreite der numerischen Simulationsergebnisse mit 9 %. Die numerisch ermittelte effektive Wärmeleitfähigkeit parallel des Temperaturgradienten in y- und z-Richtung weist für eine maximale und minimale Porosität von 50 und 38 Vol% eine Steigerung von 1,80 zu 2,95 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> auf, bei einer Schwankungsbreite von 13 %. Das Verhältnis der gemittelten numerischen effektiven Wärmeleitfähigkeiten bei Wärmetransport entlang des Temperaturgradienten in y- und z-Richtung zum Gradienten in x-Richtung beträgt 1,76 und unterscheidet sich nur um 4,5 % vom Quotienten des entsprechenden normierten Halbachsenverhältnisses ( $HAV_{y,z}/HAV_x$ ) mit einem Wert von 1,68. Die sehr gute Übereinstimmung der Verhältnisse bestätigen die Hypothese einer direkten Proportionalität zwischen der effektiven Wärmeleitfähigkeit und den Halbachsenverhältnissen der ellipsoiden Aktivmaterialpartikel. Die durchschnittliche Abweichung des analytischen Modells beträgt ohne Modifikation 17 % und reduziert sich unter Verwendung des Geometriefaktors ( $\xi = 1,19$ ) auf 6 %. Damit liegt die Abweichung unterhalb der Schwankungsbreite der numerischen Ergebnisse mit 13 %. [66]

Die numerisch ermittelten effektiven Wärmeleitfähigkeiten der Partikelgeometrie B (0,71|1,19|1,19) weisen parallel des Temperaturgradienten in x- und y-Richtung für eine maximale und minimale Porosität von 55 und 38 Vol% eine Steigerung von 1,02 zu 1,95 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> auf, bei einer Schwankungsbreite von 9 %. Die durchschnittliche Abweichung des analytischen Modells beträgt

6 % unter Verwendung des Geometriefaktors  $\xi = 0,85$  und unterschreitet somit die numerische Schwankungsbreite mit 9 %. Die numerisch ermittelten effektiven Wärmeleitfähigkeiten parallel der z-Richtung weisen für eine maximale und minimale Porosität von 55 und 38 Vol% eine Steigerung von 1,89 zu  $3,41 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  auf, bei einer Schwankungsbreite von 7 %. Das Verhältnis der gemittelten numerischen effektiven Wärmeleitfähigkeiten entlang des Temperaturgradienten in z-Richtung zum Gradienten in x- und y-Richtung beträgt 1,79 und unterscheidet sich somit um 10 % vom Quotienten des entsprechenden normierten Halbachsenverhältnisses ( $HAV_z/HAV_{x,y}$ ) mit einem Wert von 1,61. Die durchschnittliche Abweichung des analytischen Modells zum numerischen Modell beträgt nur 11 % unter Verwendung des Geometriefaktors  $\xi = 1,37$ . [66]

Die numerisch ermittelten effektiven Wärmeleitfähigkeiten der Partikelgeometrie C (0,71|1|1,4) weisen parallel des Temperaturgradienten in x-Richtung für eine maximale und minimale Porosität von 52 und 37 Vol% eine Steigerung von 0,97 zu  $1,68 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  auf, bei einer Schwankungsbreite von 10 %. Die numerisch ermittelten effektiven Wärmeleitfähigkeiten parallel des Gradienten in y- und z-Richtung steigen im identischen Bereich von 1,39 auf  $2,10 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  und von 2,21 auf  $3,74 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Die Schwankungsbreite beträgt dabei für die y-Richtung 7 % und für die z-Richtung 4 %. Das Verhältnis der gemittelten numerischen effektiven Wärmeleitfähigkeiten entlang des Temperaturgradienten in x-Richtung zum Gradienten in y-Richtung beträgt 0,75 und unterscheidet sich lediglich um 5 % vom Quotienten des entsprechenden normierten Halbachsenverhältnisses ( $HAV_x/HAV_y$ ) mit einem Wert von 0,7. Das Verhältnis der numerisch ermittelten effektiven Wärmeleitfähigkeiten in z- und y-Richtung beträgt 1,64 und unterscheidet sich um 14 % vom Quotienten des entsprechenden normierten Halbachsenverhältnisses ( $HAV_z/HAV_y$ ) mit einem Wert von 1,4. Die analytisch ermittelten effektiven Wärmeleitfähigkeiten weichen für einen Temperaturgradienten parallel der x-, y- und z-Richtung unter Berücksichtigung der Geometriefaktoren  $\xi = 0,71$ ,  $\xi = 1$  und  $\xi = 1,4$  durchschnittlich um 6 %, 9 % und 12 % von den dazugehörigen numerischen Simulationsergebnissen ab. [66]

Die gezeigten Resultate stimmen sehr gut mit den Erkenntnissen von Sangrós et al. [27] überein, die mit steigender mittlerer Partikelgröße einen Anstieg der effektiven Wärmeleitfähigkeit bei gleichbleibendem Aktivmaterialanteil ermittelten. Dies bestätigt den Trend der steigenden effektiven Wärmeleitfähigkeit mit Verlängerung der Partikelhalbachsen. Auch die experimentellen Studien von Billaud et al. [74] belegen die zuvor geschilderten Erkenntnisse. Dort wurde nachgewiesen, dass eine Ausrichtung der längsten Partikelhalbachse senkrecht zum Elektrodenableiter zu einer Steigerung der Lithiumspeicherkapazität des Graphits um Faktoren zwischen 1,6 bis 3 bei moderaten Laderaten führt [66].

Als Grund wird die verringerte Tortuosität der Elektrodenbeschichtung in senkrechter Richtung zum Elektrodenableiter angesehen, wodurch der diffusive Stofftransport der Lithium-Ionen optimiert wurde [66]. Daher ist die beobachtete Proportionalität zwischen effektiver Wärmeleitfähigkeit und der Halbachsenlänge entlang des Temperaturgradienten der gerichteten Anordnung der Aktivmaterialpartikel entsprechend der Koordinatenachsen geschuldet. Eine Reduzierung der Halbachse hat zur Folge, dass eine proportional höhere Anzahl an Partikeln entlang der Koordinatenachse platziert sind, im Vergleich zu sphärischen Partikeln. Dementsprechend führt eine Erhöhung der Halbachse zu einer proportionalen Reduzierung der Partikelanzahl entlang der Koordinatenachse. Die thermisch isolierende BCB Phase und die Elektrolytlösung trennen die Partikel voneinander. Eine erhöhte Partikelanzahl resultiert daher zwangsläufig in einer Verschlechterung des Wärmetransports, da die Wärmeleitungswiderstände in Wärmestromrichtung ansteigen [66]. Dagegen resultiert eine reduzierte Partikelanzahl in einer Verbesserung des Wärmetransports und Reduzierung der Wärmeleitungswiderstände entlang des Gradienten. Schlussfolgernd zeichnet sich eine Verkürzung der Halbachse in einer Reduzierung der effektiven Wärmeleitfähigkeit aus, während sich eine Verlängerung der Halbachse in einer Erhöhung der effektiven Wärmeleitfähigkeit widerspiegelt. Der geschilderte Zusammenhang ist übertragbar auf die Halbachsenverhältnisse der Ellipsoide, vergleiche Abbildung 6.20 Bild 1), Bild 2) und Bild 3).

Aus den vorherigen Erkenntnissen kann ein Zusammenhang zwischen der isotropen effektiven Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_{\text{eff,iso}}$ , die der effektiven Wärmeleitfähigkeit für sphärische Partikel  $\lambda_{\text{eff,sphärisch}}$  entspricht und den effektiven Wärmeleitfähigkeiten  $\lambda_{\text{eff,x}}, \lambda_{\text{eff,y}}, \lambda_{\text{eff,z}}$  bei variiertem Halbachsenverhältnis  $HAV_x, HAV_y, HAV_z$  parallel zur x-, y- und z-Achse abgeleitet werden. Dabei besteht eine Proportionalität zwischen den effektiven Wärmeleitfähigkeiten und den dazugehörigen Halbachsenverhältnissen entsprechend deren Ausrichtung im Koordinatensystem, vergleiche mit der Abbildung 6.20 Bild 1), Bild 2) und Bild 3). Für die Normierung auf eine sphärische Partikelgeometrie müssen die effektiven Wärmeleitfähigkeiten  $\lambda_{\text{eff,x}}, \lambda_{\text{eff,y}}, \lambda_{\text{eff,z}}$  durch die Halbachsenverhältnisse  $HAV_x, HAV_y, HAV_z$  dividiert werden. Anschließend werden die Quotienten aufsummiert und durch die Anzahl der Koordinatenachsen geteilt. Der Zusammenhang wird mittels der Gleichung 6.2 wiedergegeben, in welcher die Richtungsabhängigkeit der effektiven Wärmeleitfähigkeiten der Ellipsoide aufgehoben wird und in einer homogenen isotropen effektiven Wärmeleitfähigkeit resultiert. [66]

$$\lambda_{\text{eff,iso}} = \lambda_{\text{eff,sphärisch}} = \frac{\left( \frac{\lambda_{\text{eff,x}}}{HAV_x} + \frac{\lambda_{\text{eff,y}}}{HAV_y} + \frac{\lambda_{\text{eff,z}}}{HAV_z} \right)}{3} \quad 6.2$$

Mittels der Gleichung 6.2 werden die numerischen Ergebnisse der ellipsoiden Partikel aus der Abbildung 6.20 Bild 1), Bild 2) und Bild 3) für eine Verifizierung auf eine sphärische Geometrie normiert. In der Abbildung 6.20 Bild 4) ist hierfür ein Vergleich für die effektiven Wärmeleitfähigkeiten sphärisch simulierter Aktivmaterialgeometrien, die kugelnormierten isotropen numerischen Simulationsergebnisse der ellipsoiden Partikelgeometrien A, B, C (berechnet nach Gleichung 6.2) und das isotrope analytische Modell mit dem Geometriefaktor  $\xi = 1$  dargestellt. Die durchschnittlichen Abweichungen der Wärmeleitfähigkeiten betragen lediglich 9 % zwischen den sphärisch simulierten und den kugelnormierten ellipsoiden Partikelgeometrien [66]. Die sehr hohe Übereinstimmung der richtungsunabhängigen numerischen Simulationsergebnisse bestätigen die Gültigkeit der Gleichung 6.2. Die Wärmeleitfähigkeiten der sphärischen Partikelgeometrien weisen eine mittlere Abweichung von 8 % und die kugelnormierten ellipsoiden Partikelgeometrien von 7 % zu den

analytischen Resultaten auf [66]. Dies ist ein weiteres Indiz für die Gültigkeit der Gleichung 6.2.

## 6.7 Vergleich mit Literaturdaten

Abschließend wird für die Einordnung der Simulationsresultate eine Validierung anhand der in Tabelle 2.1 verfügbaren Literaturwerte vorgestellt. Die Literaturwerte variieren zwischen 0,26 bis 3,5  $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$  für die Graphit Anodenbeschichtungen und zwischen 0,17 bis 2,49  $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$  für die LCO sowie zwischen 0,2 bis 0,9  $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$  für die NMC Kathodenbeschichtungen. Diese Werte stimmen sehr gut mit den Simulationsresultaten überein, die in einem Bereich von 0,5 bis 5  $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$  für die Anodenbeschichtungen und 0,4 bis 2,5  $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$  für die Kathodenbeschichtungen variieren. Für den Vergleich wurden nur die Simulationsergebnisse mit gebräuchlichen morphologischen Strukturparametern (vgl. Tabelle 5.2), Zusammensetzungen sowie thermischen Bulkeigenschaften (vgl. Tabelle 5.1) herangezogen. So wurde beispielsweise nur eine Variation des CB Anteils zwischen 10 und 50 Ma% im BCB Gemisch für die Validierung betrachtet. Im Anhang I wurde zudem eine kurze Validierung anhand der Messdaten aus dem Kapitel 7 durchgeführt.

Ferner wurde in Anhang C eine Verifikation der Funktionsweise des automatisierten auf der Entwicklungsumgebung OpenFOAM basierenden numerischen Modells anhand von Vergleichsstudien mit dem kommerziellen Softwarepaket COMSOL Multiphysics durchgeführt.

# 7 Validierung der Modellkonzepte

Das folgende Kapitel beschreibt eine Methodik zur Validierung des numerischen und analytischen Modells anhand eigener experimenteller Ergebnisse von Elektrodenstacks und Elektrodenbeschichtungen ausgewählter LIB. Die Spezifikationen der untersuchten Zellen sind in der Tabelle 7.1 gelistet.

Tabelle 7.1: Spezifikation der betrachteten Referenzzellen.

Zelle	Zelltyp	Kapazität /Ah	Spannung / V
KOKAM SLPB283452H	High-Power	0,35	2,7 - 4,2
KOKAM SLPB8043140H5	High-Power	3,2	2,7 - 4,2
XALT F900-0004	High-Power	40	2,7 - 4,2
BMWi3 60 Ah	Energie	60	2,7 - 4,2
Enertech SPB90140220	Energie	20	3,0 - 4,2

Zunächst wird auf die experimentelle Vorgehensweise zur Analyse der Strukturparameter der Elektrodenstacks und nachfolgend auf die Bestimmung der thermischen Transportparameter, im Speziellen der effektiven Wärmeleitfähigkeit, eingegangen. Anschließend wird die Morphologie für die Elektrodenstacks der beiden KOKAM Zellen mittels der Modellierungskonzepte nachgebildet und die effektive Wärmeleitfähigkeit numerisch wie analytisch gegenübergestellt sowie mit den eigens ermittelten Messdaten verglichen.

## 7.1 Zellöffnung und Probenpräparation

Die thermischen Transporteigenschaften, der in der Tabelle 7.1 gelisteten Referenzzellen, werden für die drei Ladezustände SOC 0 %, SOC 50 % und SOC 100 % untersucht. Mittels eines Batteriezyklirers des Herstellers BasyTec wird der gewünschte SOC der Zellen angefahren. Zuvor wird jedoch eine For-



## 7.2 Dichtebestimmung der Zellkomponenten

Die Dichtebestimmung der Zellkomponenten erfolgte mittels eines Gaspyknometers des Herstellers Quantachrome Instruments mit der Typenbezeichnung Micro-Ultrapyc-1200e. Zur Temperaturregelung der Probenkammer wurde ein Thermostat des Herstellers Julabo verwendet. Die Variation der Temperatur erfolgte in einem Bereich von 10 bis 40 °C. Als Inertgas wurde Helium eingesetzt. Die Grundlagen der Dichtebestimmung mittels eines Gaspyknometers sind bereits in Abschnitt 2.4.2 ausführlich behandelt worden.

Die Tabelle 7.2 beinhaltet die Dichte der Anoden- und Kathodenstromableiter der Referenzzellen bei einer Temperatur von 25 °C. Auffällig ist die sehr gute Übereinstimmung mit den Literaturwerten des Anodenstromableiters von 8960 kg m<sup>-3</sup> [171] und des Kathodenstromableiters mit 2700 kg m<sup>-3</sup> [171]. Die Messunsicherheiten der Stromableiter betragen im Mittel lediglich 0,2 %.

Tabelle 7.2: Dichtebestimmung der Stromableiter unterschiedlicher Referenzzellen für Anoden- und Kathodenstacks bei einer Temperatur von 25 °C.

<b>Zelle</b>	<b>Ableiter Anode Dichte in kg m<sup>-3</sup></b>	<b>Ableiter Kathode Dichte in kg m<sup>-3</sup></b>
KOKAM SLPB283452H	8764 ± 7	2716 ± 6
KOKAM SLPB8043140H5	8710 ± 12	2707 ± 4
XALT F900-0004	8905 ± 8	2704 ± 5
BMWi3	8848 ± 10	2710 ± 2
Enertech SPB90140220	8940 ± 9	2709 ± 6

Für die Bulkeigenschaften der porösen Anoden- und Kathodenbeschichtungen konnte keine signifikante Abhängigkeit der Temperatur und des SOCs festgestellt werden. Folglich ist in der Tabelle 7.3 die Dichte der Beschichtungen der Referenzzellen für eine Temperatur von 25 °C und einem Zellladezustand von SOC 0 % gelistet. Die durchschnittliche Messunsicherheit der Anodenbeschichtungen beträgt lediglich 0,3 % und die der Kathodenbeschich-

tungen 0,5 %. Die Kathodenbeschichtungen weisen eine in etwa doppelt so hohe Dichte im Vergleich zu den Anodenbeschichtungen auf. Des Weiteren liegt eine sehr gute Übereinstimmung zu den Datensätzen von Loges et al. [19] vor.

Tabelle 7.3: Dichtebestimmung von Anoden- und Kathodenbeschichtungen der Referenzzellen bei einer Temperatur von 25 °C und einem SOC 0 %.

Zelle	Beschichtung Anode	Beschichtung Kathode
	Dichte in $\text{kg m}^{-3}$	Dichte in $\text{kg m}^{-3}$
KOKAM SLPB283452H	$2098 \pm 3$	$4206 \pm 9$
KOKAM SLPB8043140H5	$2067 \pm 8$	$3969 \pm 29$
XALT F900-0004	$2110 \pm 11$	$4037 \pm 19$
BMW i3	$2242 \pm 5$	$3874 \pm 16$
Enertech SPB90140220	$2121 \pm 3$	$4275 \pm 15$

In der Tabelle 7.4 ist ein Vergleich für die Dichte von klassischen Reinstoffmaterialien poröser Elektrodenbeschichtungen bei 25 °C dargestellt. Die experimentellen Messdaten weisen eine sehr gute Übereinstimmung zu den Literaturdaten auf und bestätigen die Anwendbarkeit des Messverfahrens.

Tabelle 7.4: Dichtebestimmung klassischer Reinstoffmaterialien poröser Elektrodenbeschichtungen bei einer Temperatur von 25 °C.

Reinstoff	Messung	Literatur
	Dichte in $\text{kg m}^{-3}$	Dichte in $\text{kg m}^{-3}$
Aktivmaterial LCO	$5028 \pm 6$	5055 [38, 80]
Aktivmaterial NMC	$4683 \pm 13$	4680 [38]
Aktivmaterial NCA	$4162 \pm 10$	-
Aktivmaterial Graphit	$2281 \pm 5$	2253 [61]
Binder PVDF	$1809 \pm 7$	1772 [38, 99, 106]
Carbon Black (CB)	$2260 \pm 8$	2096 [115, 116]

### 7.3 Porositätsbestimmung der Elektroden

Froboese et al. [176] beschreiben in ihrer Veröffentlichung eine Methodik zur Bestimmung der Porosität von Elektrodenbeschichtungen mittels der Quecksilberporosimetrie. Die Messmethode beruht auf der Washburn-Gleichung, welche der Annahme von zylindrischen Poren unterliegt [177]. Während der Messung wird flüssiges Quecksilber in die Poren der Beschichtungen gepresst und das in den Poren befindliche Quecksilbervolumen in Abhängigkeit des aufgetragenen Drucks bestimmt. Hierbei resultiert eine Porengrößenverteilung anhand des in den jeweiligen Druckerhöhungsschritten eingepressten Quecksilbervolumens. Die Vermessung erfolgte mittels des Quecksilberporosimeters Pascal 140/440 des Herstellers POROTEC in einem Druckbereich von 0,01 kPa bis 400 MPa, was in etwa Porenradien von 58  $\mu\text{m}$  bis 1,8 nm entspricht. Für die Porositätsbestimmung wurden die Anoden- und Kathodenstacks in Querschnitte der Abmaße von ca. 5 mm x 7 mm zugeschnitten. Zu Beginn der Messung wird zunächst das Gesamtvolumen, inklusive Hohlraumvolumen, der Elektrodenstacks bestimmt. Die Porosität der Elektrodenstacks ergibt sich durch Dividieren des Hohlraumvolumens durch das Gesamtvolumen. Um die Porosität der Elektrodenbeschichtungen zu erlangen, wird das Volumen der Stromableiter vom Gesamtvolumen subtrahiert. Daraus resultiert die nachfolgende Gleichung 7.1 für die Berechnung der Porosität der Elektrodenbeschichtungen.

$$\phi = \phi^* \cdot \left( 1 + \frac{d_{cc}}{d_{stack} - d_{cc}} \right) \quad 7.1$$

Hierbei stellt  $\phi^*$  die Porosität des Stacks,  $d_{cc}$  die Schichtdicke des Stromableiters,  $d_{stack}$  die Schichtdicke des Elektrodenstacks und  $\phi$  die Porosität der Elektrodenbeschichtung dar.

In der Abbildung 7.2 ist das relative Volumen der porösen Elektrodenbeschichtungen der KOKAM SLPB283452H in Abhängigkeit der Porengrößenverteilung für eine 1) Anoden- und 2) Kathodenbeschichtung dargestellt. Die Resultate zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den von Froboese et al.

[176] berichteten Verteilungen. Die in grün schraffierte Fläche stellt den analysierten Bereich der Porengrößenverteilung dar. Die in rot dargestellten Begrenzungen schränken den analysierten Bereich zwischen Porendurchmessern von 0,01 bis 4  $\mu\text{m}$  ein. Das Porenvolumen unter einem Durchmesser von 0,01  $\mu\text{m}$  wird vernachlässigt, da dieses zu keiner wesentlichen Änderung der Porosität führt. Die obere Begrenzung der Porengrößenverteilung von 4  $\mu\text{m}$  ergibt sich aus der mittleren Partikelgrößenverteilung. Das Volumen oberhalb dieser Begrenzung wird laut den Untersuchungen von Froboese et al. [176] den Räumen zwischen den zugeschnittenen Proben zugeordnet. Im Anhang E ist das relative Volumen für weitere poröse Elektrodenbeschichtungen in Abhängigkeit der Porengrößenverteilung dargestellt.

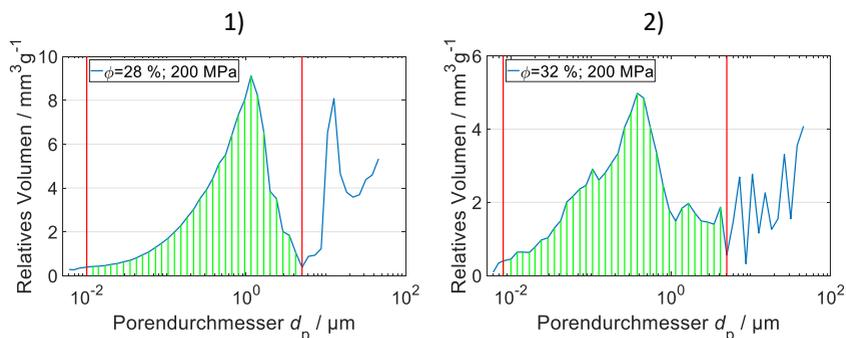


Abbildung 7.2: Darstellung des relativen Volumens der Elektrodenbeschichtungen der KOKAM SLPB283452H in Abhängigkeit der Porengrößenverteilung: 1) Anodenbeschichtung und 2) Kathodenbeschichtung. Analysierter Bereich in grün und beschränkter Bereich in rot.

Tabelle 7.5 zeigt einen Vergleich der Porositäten der Elektrodenbeschichtungen für die Referenzzellen. Die Porositäten wurden bei einem SOC 0 % und einer Temperatur von 25  $^{\circ}\text{C}$  ermittelt. Die Porositäten der Anodenbeschichtungen variieren in einem Bereich von 26,8 bis 38,3 Vol% und zeigen somit eine sehr gute Übereinstimmung zu den Literaturwerten, die in einem Bereich von 18 bis 50 Vol% [31, 71, 73, 75] schwanken. Für die Kathodenbeschichtungen variieren die Porositäten zwischen 28,1 bis 37,3 Vol%, was wiederum mit

den Literaturwerten in einem Bereich von 18 bis 47 Vol% [38, 73, 93, 96] sehr gut übereinstimmt.

Tabelle 7.5: Porositätsbestimmung von Anoden- und Kathodenbeschichtungen der Referenzzellen bei einer Temperatur von 25 °C und einem SOC 0 %.

Zelle	Beschichtung Anode	Beschichtung Kathode
	Porosität in Vol%	Porosität in Vol%
KOKAM SLPB283452H	$26,8 \pm 2,0$	$32,4 \pm 0,2$
KOKAM SLPB8043140H5	$27,4 \pm 0,7$	$30,2 \pm 0,5$
XALT F900-0004	$38,3 \pm 0,4$	$35,2 \pm 0,4$
BMWi3	$35,2 \pm 0,4$	$28,1 \pm 0,5$
Enertech SPB90140220	$29,5 \pm 0,5$	$37,3 \pm 0,3$

## 7.4 Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität der Zellkomponenten

Die experimentelle Ermittlung der spezifischen Wärmekapazitäten der Zellkomponenten erfolgte mittels einer DSC des Herstellers TA Instruments mit der Typenbezeichnung Q2000. Abbildung 7.3 zeigt in 1) die DSC Q2000 von TA Instruments, in 2) die Probenkammer mit den Sensorflächen des Referenz- und Probenriegels und in 3) beispielhaft einen Tiegel mit Verschlusskappe.

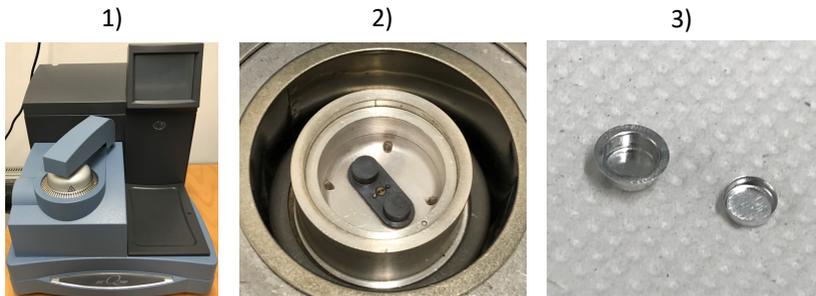


Abbildung 7.3: 1) DSC Q2000 von TA Instruments. 2) Probenkammer mit Sensorflächen für Referenz- und Probenriegel. 3) Tiegel mit Verschlusskappe.

Die Variation der spezifischen Wärmekapazität wurde in einem Temperaturbereich von  $-40\text{ °C}$  bis  $60\text{ °C}$  und einem Ladezustandsbereich von SOC 0, 50 und 100 % durchgeführt. Als Inertgas wurde Stickstoff eingesetzt. Die Grundlagen der spezifischen Wärmekapazitätsbestimmung mittels einer DSC wurden bereits im Abschnitt 2.4.3 ausführlich behandelt.

Zur Verifizierung der Messmethodik und für die Modellierung der effektiven thermischen Transportgrößen wurden zunächst die spezifischen Wärmekapazitäten klassischer Reinstoffmaterialien poröser Elektrodenstacks experimentell bestimmt. In der Tabelle 7.6 sind die experimentellen Resultate und vergleichbaren Literaturdaten für eine Temperatur von  $25\text{ °C}$  gelistet. Die experimentellen Ergebnisse weichen durchschnittlich von den Literaturdaten um lediglich 4 % ab, bei einer Standardabweichung der Messdaten von 2 %. Die sehr gute Übereinstimmung der Datensätze bestätigt die Anwendbarkeit des Messverfahrens.

Tabelle 7.6: Spezifische Wärmekapazität klassischer Reinstoffmaterialien poröser Elektrodenstacks bei einer Temperatur von  $25\text{ °C}$ .

Reinstoff	Messung Wärmekapazität in $\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$	Literatur Wärmekapazität in $\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
Aktivmaterial LCO	$0,7159 \pm 0,0068$	$0,7235 \pm 0,0105$ [89-91]
Aktivmaterial NMC	$0,7795 \pm 0,0065$	$0,7825 \pm 0,0078$ [38]
Aktivmaterial NCA	$0,8421 \pm 0,0237$	-
Aktivmaterial Graphit	$0,7008 \pm 0,0222$	$0,7180$ [59]
Binder PVDF	$1,1205 \pm 0,0082$	$1,2600$ [99, 104]
Carbon Black (CB)	$0,7338 \pm 0,0085$	$0,7000 \pm 0,0500$ [115]
Kupfer (cc)	$0,3681 \pm 0,0048$	$0,3850$ [171]
Aluminium (cc)	$0,8715 \pm 0,0088$	$0,8550$ [171]

In der Abbildung 7.4 sind in 1) und 2) die Verläufe der spezifischen Wärmekapazität des Bulkmaterials der Anoden- und Kathodenbeschichtungen in Abhängigkeit der Temperatur und des SOCs für die KOKAM SLPB283452H aufgetragen. Im betrachteten Temperaturbereich ist eine nahezu lineare

Abhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität unabhängig des Aktivmaterialtyps und des SOC's beobachtbar. Für die 1) Anodenbeschichtung ist zudem eine starke Abhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität vom SOC erkennbar. Ausgehend von einem SOC 0 % liegt eine durchschnittliche Steigerung um 12 % für einen SOC 50 % und um 32 % für einen SOC 100 %, bei einer mittleren Standardabweichung von 3 % der Messwerte vor.

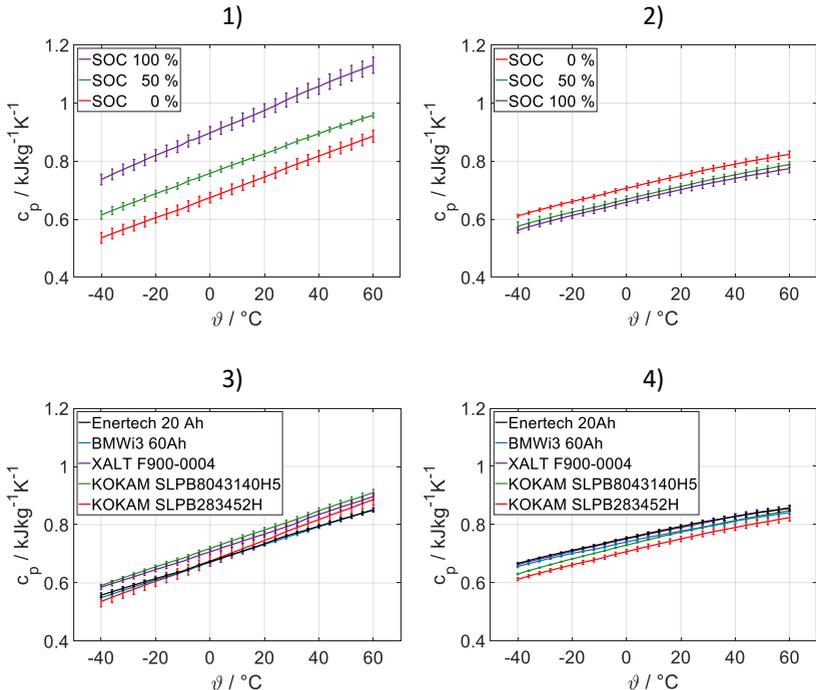


Abbildung 7.4: 1) und 2) Darstellung der spezifischen Wärmekapazität des Bulkmaterials der Anoden- und Kathodenbeschichtung in Abhängigkeit der Temperatur und des SOC's für die KOKAM SLPB283452H. 3) und 4) Vergleich der spezifischen Wärmekapazität von Anoden- und Kathodenbeschichtungen für einen Ladezustand SOC 0 % unterschiedlicher Referenzzellen in Abhängigkeit der Temperatur.

Bei der 2) Kathodenbeschichtung ist auch eine Abhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität mit zunehmendem SOC erkennbar, welche sich jedoch in einer Reduktion widerspiegelt. Ausgehend von einem SOC 0 % liegt eine durchschnittliche Reduktion um 5 % für einen SOC 50 % und um 7 % für einen SOC 100 %, bei einer mittleren Standardabweichung von 1,5 % der Messwerte vor.

Der Anstieg der spezifischen Wärmekapazität der Anodenbeschichtung mit steigendem SOC ist auf die Interkalation des Lithiums in die Wirtsstruktur des Graphits zu erklären. Lithium weist mit  $3,58 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$  [178] eine sehr hohe spezifische Wärmekapazität auf, sodass geringe Mengen zu einem erheblichen Anstieg führen. Die Reduktion der spezifischen Wärmekapazität der Kathodenbeschichtung mit steigendem SOC ist dementsprechend auf die Deinterkalation des Lithiums zurückzuführen. Der deutlich höhere Einfluss des Lithiumanteils auf die Anodenbeschichtung ist der vergleichsweise geringen Dichte des Anodenaktivmaterials geschuldet, siehe Tabelle 7.3.

In der Abbildung 7.4 sind in 3) und 4) Vergleiche der spezifischen Wärmekapazität von Anoden- und Kathodenbeschichtungen für unterschiedliche Referenzzellen bei einem SOC 0 % dargestellt. Die Anodenbeschichtung der KOKAM SLPB283452H weicht durchschnittlich lediglich um 3,5 % von den dargestellten Referenzzellen ab, bei einer Standardabweichung von 2,6 %. Die Kathodenbeschichtung der KOKAM SLPB283452H weicht mit durchschnittlich 5 % etwas stärker von den Referenzzellen ab, bei einer Standardabweichung von 1 %. Die höheren Abweichungen der Kathodenbeschichtungen gehen mit den unterschiedlichen Aktivmaterialzusammensetzungen der Referenzzellen einher, vergleiche Tabelle 7.3.

Im Anhang F sind weitere Verläufe der spezifischen Wärmekapazität des Bulkmaterials für Anoden- und Kathodenbeschichtungen der Referenzzellen in Abhängigkeit der Temperatur und des SOCs dargestellt.

## 7.5 Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit von Elektrodenstacks

Die Ermittlung der Temperaturleitfähigkeit der Elektrodenstacks erfolgte mittels der Laser-Flash Analyse des Herstellers Netzsch mit der Typenbezeichnung LFA 467 HyperFlash. Abbildung 7.5 zeigt in 1) die LFA 467 HyperFlash von Netzsch, in 2) die leere Probenkammer und in 3) mit Elektrodenstacks ausgestattete Probenhalter. Für die Messungen wurde eine Spannung von 150 V für die Xenon-Blitzlampe eingestellt, bei einer Pulsbreite von 50  $\mu\text{m}$ .

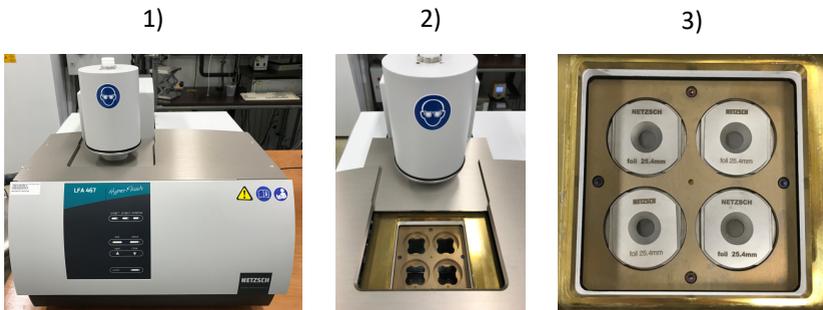


Abbildung 7.5: 1) LFA 467 HyperFlash von Netzsch. 2) Probenkammer ohne Abdeckung. 3) Probenhalter mit entsprechenden Elektrodenstacks.

Die Variation der Temperaturleitfähigkeit erfolgte in einem Temperaturbereich von  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  und einem SOC Bereich von 0, 50 und 100 %. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zur experimentellen Vermessung der effektiven Temperaturleitfähigkeit der Elektrodenstacks Ersatzfluide anstelle realer Elektrolyte verwendet. Dies ist bedingt durch die starke Flüchtigkeit der Elektrolyte unter dem betrachteten Temperaturbereich. Als Ersatzfluid und Inertgas wurde Helium verwendet, welches die Porenräume der Beschichtungen ausfüllt. Helium weist zudem eine ähnliche Wärmeleitfähigkeit im Vergleich zu den Standardelektrolyten auf. Die Grundlagen und Modelle zur Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit wurden bereits im Abschnitt 2.4.1 ausführlich behandelt. In der Abbildung 7.6 sind in 1) und 2) die Verläufe der Temperaturleitfähigkeit für die Anoden- und Kathodenstacks in Abhängigkeit der

Temperatur und des SOC für die KOKAM SLPB283452H aufgetragen. Im betrachteten Temperaturbereich ist eine nahezu lineare Abnahme der Temperaturleitfähigkeit unabhängig des SOC beobachtbar. Für die Anoden- als auch Kathodenstacks ist ein starker Einfluss des SOC ersichtlich, der sich in einer Verschiebung der Temperaturleitfähigkeit widerspiegelt. Beim Anodenstack resultiert dies in einer Zunahme der Temperaturleitfähigkeit, während beim Kathodenstack eine Reduktion erfolgt.

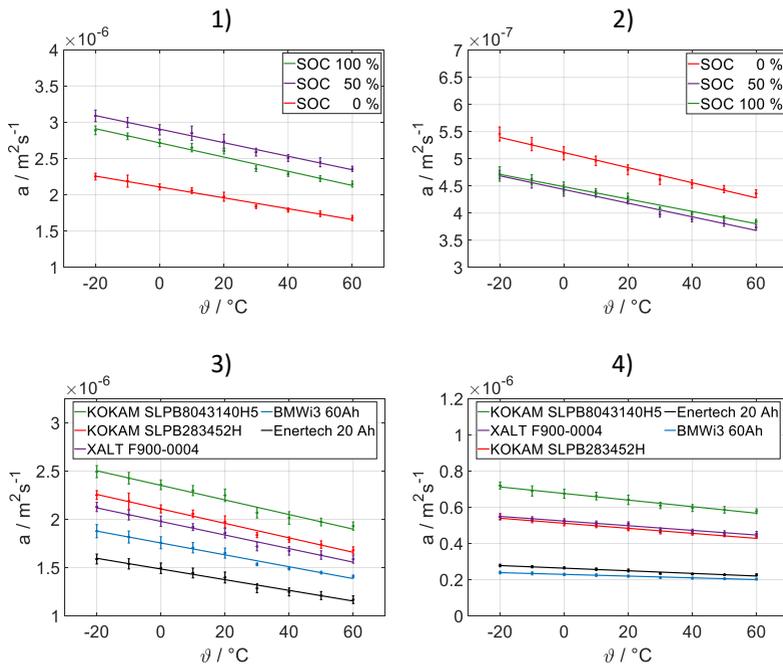


Abbildung 7.6: 1) und 2) Darstellung der Temperaturleitfähigkeit der Anoden- und Kathodenstacks in Abhängigkeit der Temperatur und des SOC für die KOKAM SLPB283452H unter Heliumatmosphäre. 3) und 4) Vergleich der Temperaturleitfähigkeit von Anoden- und Kathodenstacks für einen Ladezustand SOC 0 % unterschiedlicher Referenzzellen in Abhängigkeit der Temperatur unter Heliumatmosphäre.

Auffällig ist, dass die Ladezustände SOC 50 % und SOC 100 % sich in beiden Fällen nahezu gleichen und nur geringfügig unterscheiden. Ausgehend vom

SOC 0 % liegt bei den Anodenstacks eine durchschnittliche Steigerung um 39 % für den SOC 50 % und 29 % für den SOC 100 % vor, bei einer Standardabweichung der Messwerte von 3 %. Bei den Kathodenstacks liegt ausgehend vom SOC 0 % eine Reduktion um 14 % für den SOC 50 % und um 12 % für den SOC 100 % vor, bei einer Standardabweichung der Messwerte von 2 %. Der Anstieg der Temperaturleitfähigkeit der Anodenstacks kann über die Interkalation des Lithiums in die Wirtsstruktur und der Anlagerung auf den Oberflächen der Graphitpartikel erklärt werden. Die Reduktion der Temperaturleitfähigkeit der Kathodenstacks ist dementsprechend auf die Deinterkalation des Lithiums zurückzuführen. Cho et al. [80] berichten in ihrer Veröffentlichung analoge Erkenntnisse im Falle der Kathode.

Im Anhang G sind weitere Verläufe der Temperaturleitfähigkeit für Anoden- und Kathodenstacks der Referenzzellen in Abhängigkeit der Temperatur und des SOCs dargestellt.

In der Abbildung 7.6 sind in 3) und 4) Vergleiche der Temperaturleitfähigkeit von Anoden- und Kathodenstacks für unterschiedliche Referenzzellen bei einem SOC 0 % dargestellt. Die Temperaturleitfähigkeit der Elektrodenstacks liegt in einer ähnlichen Größenordnung, jedoch sind Unterschiede zwischen den Referenzzellen festzustellen. Dies ist zum einen bedingt durch die unterschiedlichen Zusammensetzungen und morphologischen Parametern, wie der Porosität und zum anderen dem geometrischen Aufbau, wie den variierenden Schichtdicken des Stromableiters und den Elektrodenbeschichtungen geschuldet, vergleiche mit Tabelle 7.7.

## 7.6 Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit der Elektrodenstacks und -beschichtungen

Der nachfolgende Abschnitt behandelt ein Berechnungskonzept für die Bestimmung der effektiven Wärmeleitfähigkeit der porösen Elektrodenstacks und Elektrodenbeschichtungen aus den zuvor experimentell gewonnenen Datensätzen. Anhand der Gleichung 7.2 kann über die Multiplikation der Temperaturleitfähigkeit  $a_{\text{stack}}$ , der Dichte  $\rho_{\text{stack}}$  und der spezifischen Wärmekapazität  $c_{p,\text{stack}}$  die effektive Wärmeleitfähigkeit der Elektrodenstacks  $\lambda_{\text{stack}}$  berechnet werden.

$$\lambda_{\text{stack}} = a_{\text{stack}} \cdot \rho_{\text{stack}} \cdot c_{p,\text{stack}} \quad 7.2$$

Wie zuvor erläutert befindet sich in den Poren der Elektrodenstrukturen das Ersatzfluid Helium. Da die Dichte des Ersatzfluids vernachlässigbar klein gegenüber der Dichte des Bulkmaterials  $\rho_F \ll \rho_s$  ist, resultiert für die homogenisierte Dichte der Elektrodenstacks der Berechnungsausdruck nach Gleichung 7.3.

$$\rho_{\text{stack}} = \frac{d_{\text{co}}}{d_{\text{stack}}} \cdot (1 - \phi) \cdot \rho_s + \frac{d_{\text{cc}}}{d_{\text{stack}}} \cdot \rho_{\text{cc}} \quad 7.3$$

Dabei entspricht  $d_{\text{co}}$ ,  $d_{\text{cc}}$  und  $d_{\text{stack}}$  den Schichtdicken der Elektrodenbeschichtung, des Stromableiters und des gesamten Elektrodenstacks. Weitere Eingangsgrößen sind die Dichte des Bulkmaterials  $\rho_s$  der Beschichtung und des Stromableiters  $\rho_{\text{cc}}$  sowie die Porosität  $\phi$  der Beschichtung. Die homogenisierte spezifische Wärmekapazität berechnet sich nach Gleichung 7.4, wobei  $c_{p,\text{cc}}$  der spezifischen Wärmekapazität des Stromableiters und  $c_{p,s}$  der spezifischen Bulkwärmekapazität der Beschichtung entspricht.

$$c_{p,\text{stack}} = \frac{d_{\text{co}}}{d_{\text{stack}}} \cdot \frac{(1 - \phi) \cdot \rho_s}{\rho_{\text{stack}}} \cdot c_{p,s} + \frac{d_{\text{cc}}}{d_{\text{stack}}} \cdot \frac{\rho_{\text{cc}}}{\rho_{\text{stack}}} \cdot c_{p,\text{cc}} \quad 7.4$$

Anhand der Gleichungen 7.2, 7.3 und 7.4 kann schließlich unter Einbeziehung der zuvor ermittelten Messdaten die effektive Wärmeleitfähigkeit der Elektrodenstacks nach Gleichung 7.5 berechnet werden.

$$\lambda_{\text{stack}} = a_{\text{stack}} \cdot \left( (1 - \phi) \cdot \frac{d_{\text{co}}}{d_{\text{stack}}} \cdot \rho_s \cdot c_{p,s} + \frac{d_{\text{cc}}}{d_{\text{stack}}} \cdot \rho_{\text{cc}} \cdot c_{p,\text{cc}} \right) \quad 7.5$$

In der Abbildung 7.7 sind in 1) und 2) die Verläufe der effektiven Wärmeleitfähigkeit der Anoden- und Kathodenstacks in Abhängigkeit der Temperatur und des SOCs für die KOKAM SLPB283452H aufgetragen. Auffällig ist, dass keine merkliche Temperaturabhängigkeit zu beobachten ist, jedoch ein starker Einfluss des SOCs.

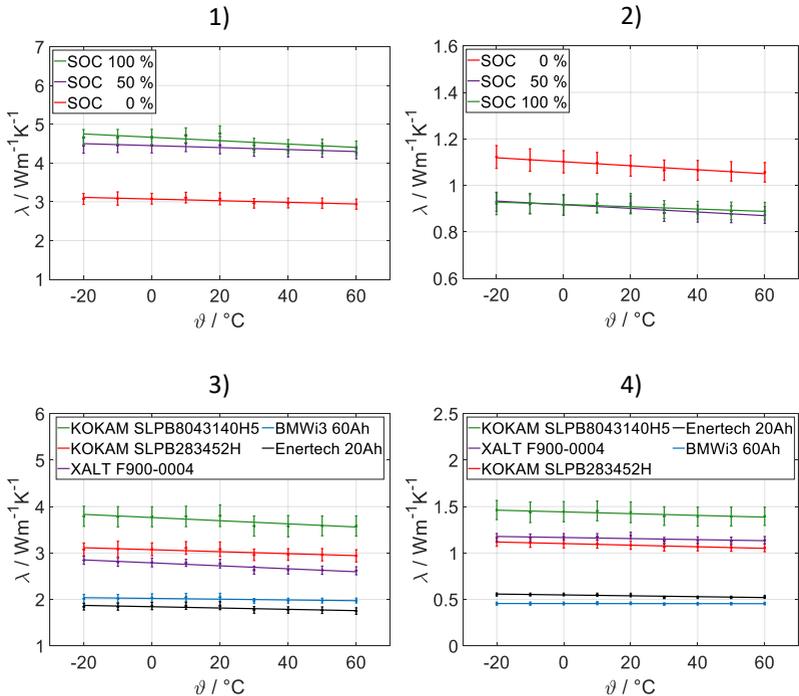


Abbildung 7.7: 1) und 2) Darstellung der effektiven Wärmeleitfähigkeit der Anoden- und Kathodenstacks in Abhängigkeit der Temperatur und des SOCs für die KOKAM SLPB283452H unter Heliumatmosphäre. 3) und 4) Vergleich der effektiven Wärmeleitfähigkeit von Anoden- und Kathodenstacks für einen Ladezustand SOC 0 % unterschiedlicher Referenzzellen in Abhängigkeit der Temperatur unter Heliumatmosphäre.

Analog zur spezifischen Wärmekapazität und Temperaturleitfähigkeit erfolgt eine Steigerung der effektiven Wärmeleitfähigkeit des Anodenstacks und eine

Reduktion der effektiven Wärmeleitfähigkeit des Kathodenstacks mit zunehmendem SOC. Die Resultate der Ladezustände SOC 50 % und SOC 100 % unterscheiden sich wiederum geringfügig. Ausgehend vom SOC 0 % liegt bei den Anodenstacks eine durchschnittliche Steigerung um 45 % für den SOC 50 % und 51 % für den SOC 100 % vor, bei einer Standardabweichung der Messwerte von 5 %. Bei den Kathodenstacks liegt ausgehend vom SOC 0 % eine Reduktion um 17 % für den SOC 50 % und um 17 % für den SOC 100 % vor, bei einer Standardabweichung der Messwerte von 5 %. Die minimale Temperaturabhängigkeit resultiert aus der Kombination, dass die spezifische Wärmekapazität mit steigender Temperatur zunimmt, bei einer gleichzeitigen Reduktion der Temperaturleitfähigkeit. Die minimale Temperaturabhängigkeit war zu erwarten, da die Bulkwärmeleitfähigkeiten der Komponenten im betrachteten Temperaturbereich eine gleichermaßen geringe Abhängigkeit aufweisen, was wiederum das Berechnungskonzept in sich bestätigt. Cho et al. [80] berichteten in ihrem Beitrag analoge Erkenntnisse im Falle der Kathode. Analoge Messergebnisse für weitere Referenzzellen untermauern die beschriebenen Effekte und Trends, vergleiche hierzu mit Anhang H.

In der Abbildung 7.7 sind in 3) und 4) Vergleiche der effektiven Wärmeleitfähigkeiten von Anoden- und Kathodenstacks für unterschiedliche Referenzzellen bei einem SOC 0 % dargestellt. Die effektive Wärmeleitfähigkeit der Elektrodenstacks liegt in einer ähnlichen Größenordnung, jedoch sind Unterschiede zwischen den Referenzzellen festzustellen. Dies ist analog zur Temperaturleitfähigkeit bedingt durch die unterschiedlichen Zusammensetzungen und morphologischen Parametern sowie dem geometrischen Aufbau, wie den variierenden Schichtdicken des Stromableiters und den Elektrodenbeschichtungen geschuldet, vergleiche mit Tabelle 7.7. Abschließend wird mittels der effektiven Wärmeleitfähigkeit der Elektrodenstacks, die effektive Wärmeleitfähigkeit der Elektrodenbeschichtungen anhand einer seriellen Verschaltung thermischer Widerstände nach Gleichung 7.6 berechnet.

$$\lambda_{co} = \frac{d_{co}}{\frac{d_{stack}}{\lambda_{stack}} - \frac{d_{cc}}{\lambda_{cc}}} \quad 7.6$$

In der Tabelle 7.7 sind die Schichtdicken der einzelnen Lagen der Elektrodenstacks für einen Ladezustand von SOC 0 % gelistet. Dabei entspricht die Nomenklatur cc dem Stromableiter und co der doppelseitigen Beschichtung.

Tabelle 7.7: Schichtdicken der Elektrodenstacks der Referenzzellen für einen SOC 0 %: Stromableiter (cc) und doppelseitige Elektrodenstackdicke (co).

Zelle	Schichtdicke		Schichtdicke	
	Anodenstack in $\mu\text{m}$		Kathodenstack in $\mu\text{m}$	
	cc	co	cc	co
KOKAM SLPB283452H	20,3	89,5	27,0	49,8
KOKAM SLPB8043140H5	25,2	83,2	22,4	55,3
XALT F900-0004	26,5	114,3	24,3	87,0
BMW <sub>i</sub> 3	10,4	110,9	16,3	127,4
Enertech SPB90140220	14,2	132,5	28,2	103,1

Die effektiven Wärmeleitfähigkeiten der porösen Anoden- und Kathodenbeschichtungen der Referenzzellen sind in der Tabelle 7.8 gelistet. Die erweiterten Unsicherheiten der Messdaten wurden gemäß der standardisierten GUM-Messunsicherheitsanalyse ermittelt für einen Vertrauensbereich von 95,5 %. In der Abbildung Anhang H.8 ist ein Vergleich der Wärmeleitfähigkeiten für die Elektrodenbeschichtungen in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt.

Tabelle 7.8: Effektive Wärmeleitfähigkeit poröser Anoden- und Kathodenbeschichtungen unterschiedlicher Referenzzellen bei einer Temperatur von 25 °C und einem SOC 0 %.

Zelle	Anode Wärmeleitfähigkeit in $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	Kathode Wärmeleitfähigkeit in $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$
KOKAM SLPB283452H	$2,48 \pm 0,31$	$0,70 \pm 0,07$
KOKAM SLPB8043140H5	$2,84 \pm 0,39$	$1,01 \pm 0,14$
XALT F900-0004	$2,20 \pm 0,18$	$0,91 \pm 0,05$
BMW <sub>i</sub> 3	$1,84 \pm 0,15$	$0,40 \pm 0,02$
Enertech SPB90140220	$1,64 \pm 0,17$	$0,42 \pm 0,02$

Die in der Tabelle 7.8 dargestellten Messdaten der Referenzzellen weisen eine sehr gute Übereinstimmung zu den Literaturwerten aus Tabelle 2.1 auf. Für poröse Anodenbeschichtungen variieren dort die Literaturwerte zwischen  $0,26$  und  $3,5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  in Abhängigkeit der experimentellen Messmethode und des in den Poren befindlichen Fluids. Dagegen variieren die Literaturwerte für LCO basierte Kathodenbeschichtungen in einem Bereich von  $0,17$  bis  $2,49 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  und für NMC zwischen  $0,2$  bis  $0,9 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

## 7.7 Rekonstruktion und numerische Simulation der KOKAM Referenzzellen

Die nachfolgende Validierung der Modellkonzepte konzentriert sich wie eingangs erwähnt auf die KOKAM SLPB283452H (Zelle A) und KOKAM SLPB8043140H5 (Zelle B). Daher wird in diesem Abschnitt die Rekonstruktion der porösen Elektrodenbeschichtungen, Elektrodenstacks und Zellstacks der beiden kommerziellen Zellen mittels der in Kapitel 4 entwickelten Strukturerzeugungsroutine vorgestellt. Die morphologischen Parametersätze zur realitätsgetreuen Rekonstruktion der Elektrodenbeschichtungen werden aus der Veröffentlichung von Oehler et al. [37] (Lizenz CC BY-NC-ND) entnommen und sind in der Tabelle 7.9 gelistet.

Tabelle 7.9: Morphologische Parameter der Elektrodenbeschichtungen der KOKAM SLPB283452H (Zelle A) und KOKAM SLPB8043140H5 (Zelle B) [37].

Strukturelle Parameter	Kathodenbeschichtung [co, pos]		Anodenbeschichtung [co, neg]	
	Zelle A	Zelle B	Zelle A	Zelle B
	Porosität / Vol%	32,5	30,9	26,3
BCB Anteil / Vol%	12,7	12,9	18,5	18,0
AM Anteil / Vol%	54,8	56,2	55,2	55,3
Mittlerer Sauter- durchmesser / $\mu\text{m}$	5,3		8,9	

Die Tabelle 7.10 beinhaltet die von Oehler et al. [37] bestimmten geometrischen Abmaße der Elektrodenbeschichtungen, Stromableiter und Separatorlayer der KOKAM SLPB283452H (Zelle A) und KOKAM SLPB8043140H5 (Zelle B). Dabei wird der Separator in den Rekonstruktionen als homogener Layer betrachtet. Die Annahme eines homogenen Separators repräsentiert eine vereinfachte, aber präzise Beschreibung der effektiven Wärmeleitfähigkeit, mit dem Vorteil einer effizienten Reduktion der Rechenzeit. Des Weiteren ähnelt die Bulkwärmeleitfähigkeit der festen Polymermatrix (bspw. Polyethylen und Polypropylen) dem flüssigen Elektrolyten (bspw. LP30), sodass lokale Mikrostruktureinflüsse in der Porosität oder Tortuosität nur eine untergeordnete Rolle spielen, vergleiche dazu mit Tabelle 5.1. Die Abschätzung und Berechnung der effektiven Wärmeleitfähigkeit des Separators erfolgt mittels der in Abschnitt 3.3 vorgestellten analytischen Modellansätze. Die von den analytischen Modellen resultierenden Werte werden als Inputparameter für die effektive Wärmeleitfähigkeit des homogenen Separators in den numerischen Simulationen verwendet.

Tabelle 7.10: Schichtdicken der Elektrodenbeschichtungen, Stromableiter und Separatorlayer der KOKAM SLPB283452H (Zelle A) und KOKAM SLPB8043140H5 (Zelle B) nach [37] (Lizenz CC BY-NC-ND).

<b>Schichtdicke <math>L_i</math> / <math>\mu\text{m}</math></b>	<b>Zelle A</b>	<b>Zelle B</b>
Kathodenbeschichtung [co, pos]	25	27,5
Anodenbeschichtung [co, neg]	45	42
Kathodenstromableiter [cc, pos]	27	25
Anodenstromableiter [cc, neg]	20	25
Separator [sep]	17	18

In der Abbildung 7.8 ist eine schematische Darstellung der Rekonstruktionen der Kathodenstacks, Anodenstacks und Zellstacks dargestellt. Die Dimension der Querschnittsfläche der Rekonstruktionen beträgt  $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ . Die entsprechenden Schichtdicken der Zelllayer sind der Tabelle 7.10 für die KOKAM Zellen A und B zu entnehmen. Die Volumenanteile des AMs, des BCBs und der Elektrolytphase wurden mit einer durchschnittlichen Abweichung von unter

1 Vol% nach Tabelle 7.9 reproduziert. Die Approximation der BCB Phase erfolgte mittels Binderbrücken, die eine gegenseitige Überlappung sowie eine teilweise Benetzung erlauben (vergleiche mit Yoo et al. [117]) und somit eine realitätsgetreuere Nachbildung des BCB Netzwerks im Vergleich mit den Binderhüllen Konfigurationen ermöglichen. Vergleiche hierzu die Verteilungen der Abbildung 7.8 mit SEM Aufnahmen aus den Veröffentlichungen von Indrikova et al. [119], Pfaffmann et al. [98], Bauer et al. [93] und Almar et al. [96]. Tiefergehende Untersuchungen zu BCB Konfigurationen (Binderbrücken und Binderhüllen) wurden dahingehend in Abschnitt 6.5 behandelt. Der mittlere CB Anteil im BCB Gemisch beträgt in den nachfolgenden Studien 40 Ma%.

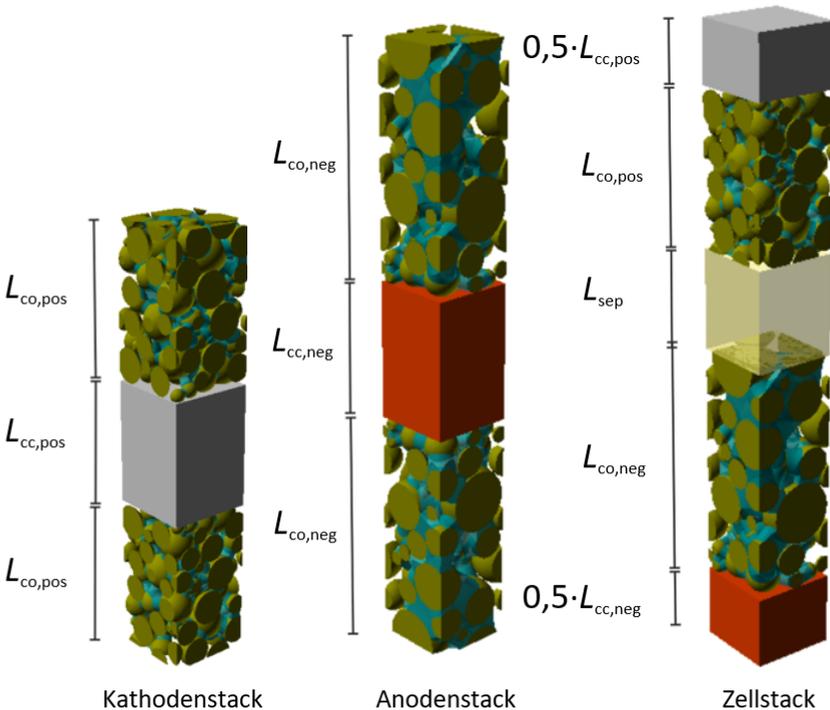


Abbildung 7.8: Schematische Darstellung der geometrischen Abmaße eines Kathode-, Anoden- und Zellstacks nach [37] (Lizenz CC BY-NC-ND).

Die nachfolgenden Absätze behandeln eine ausführliche Validierung der in Kapitel 3 und 4 vorgestellten numerischen und analytischen Modellansätze anhand der experimentell ermittelten effektiven Wärmeleitfähigkeiten der Anoden- und Kathodenstacks der KOKAM SLPB283452H (Zelle A) und KOKAM SLPB8043140H5 (Zelle B). Die Validierung bezieht sich dabei auf nicht gealterte Zellen im entladenen Zustand, d.h. einem Ladezustand SOC 0 %.

Die Aktivmaterialphase der Kathodenbeschichtung setzt sich aus einem Gemisch bestehend aus LCO und NCA zusammen, während die Aktivmaterialphase der Anodenbeschichtung nur aus Graphit besteht [179-183]. In der Veröffentlichung von Oehler et al. [45] wurde gezeigt, dass die Limitierung des Wärmetransports keine signifikante Abhängigkeit von der Aktivmaterialwärmeleitfähigkeit aufweist. Da sich die unterschiedlichen Bulkwärmeleitfähigkeiten bekannter AM der Kathodenbeschichtungen zusätzlich nur geringfügig unterscheiden (die Bulkwärmeleitfähigkeit von LCO und NMC unterscheidet sich um lediglich  $0,7 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , vergleiche mit Tabelle 5.1) und keine Literaturwerte für die Bulkwärmeleitfähigkeit von NCA vorliegen, wird folglich von reinem LCO ausgegangen. Bestätigt wird dies durch die Abbildung Anhang J.1, in welcher in Bild 1) die effektive Wärmeleitfähigkeit des Kathodenstacks der Zelle A und in Bild 2) die effektive Wärmeleitfähigkeit des Kathodenstacks der Zelle B in Abhängigkeit der Aktivmaterialwärmeleitfähigkeit für das numerische Modell dargestellt ist. Dabei wurde die Aktivmaterialwärmeleitfähigkeit des LCOs um  $\pm 10 \%$  variiert. Die resultierenden minimalen und maximalen effektiven Wärmeleitfähigkeiten weichen dabei für den jeweiligen Elektrodenstack im Durchschnitt um lediglich 7 % voneinander ab, was die zuvor beschriebene These stützt.

Bei der Anodenbeschichtung wird von sphärischen Partikelgeometrien ausgegangen, da zum einen keine näheren Informationen zu den Halbachsenverhältnissen vorliegen und zum anderen eine gerichtete Anordnung evtl. auftretender ellipsoider Partikelgeometrien sehr unwahrscheinlich ist, vergleiche mit Pfaffmann et al. [98]. Des Weiteren wurde in Abschnitt 6.6 in der

Abbildung 6.20 Bild 4) anschaulich gezeigt, dass von einem ungeordneten Partikelbett, bestehend aus Ellipsoiden, im Vergleich zu einem sphärischen Partikelbett keine signifikanten Unterschiede auf die effektive Wärmeleitfähigkeit zu erwarten sind. Bei der Kathodenbeschichtung kann ebenfalls von einer sphärischen Partikelgeometrie ausgegangen werden, nähere Informationen sind dem Abschnitt 2.5.2 zu entnehmen. Die Partikel-Partikel-Kontaktflächen werden in den nachfolgenden Studien vernachlässigt, was ein Vergleich mit den Literaturdaten aus Abschnitt 2.4 der Tabelle 2.1 und den in dieser Arbeit experimentell ermittelten Daten aus Abschnitt 7.6 mit der Studie aus Abschnitt 6.4 aufzeigt. Bereits minimale Kontaktflächen führen zu einem sehr starken Anstieg der effektiven Wärmeleitfähigkeit. Die dabei resultierenden effektiven Wärmeleitfähigkeiten zeigen jedoch eine starke Abweichung zu den genannten experimentellen Ergebnissen, wonach die Partikel-Partikel-Kontaktflächen im Weiteren nicht betrachtet werden.

Wie bereits erwähnt wurde zur Vermessung Helium als Ersatzelektrolyt gewählt, aufgrund der starken Flüchtigkeit der Standardelektrolyte im betrachteten Temperaturbereich und der damit einhergehenden Unverträglichkeit mit der Messmethode. Daher werden initial zur Validierung die thermischen Stoffeigenschaften von Helium in den Modellen verwendet. Anschließend werden die Stoffeigenschaften durch den Elektrolyten LP30 in den Modellen ersetzt, um die effektive Wärmeleitfähigkeit der Beschichtungen unter dem Gesichtspunkt der Anwendbarkeit für elektrochemisch-thermische Modelle zu bestimmen. Im Anhang K sind zudem weitere Variationen der Elektrolytwärmeleitfähigkeit für die Elektrodenstacks dargestellt. Da es sich bei Helium um ein Gas handelt und bei den Elektrodenbeschichtungen Porendurchmesser im Mikrometerbereich vorliegen, tritt der sogenannte Smoluchowski-Effekt [4, 48, 184] auf. Aufgrund dessen reduziert sich die Wärmeleitfähigkeit des Heliums von  $0,15 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  für die Elektrodenbeschichtungen der Zelle A und B auf  $0,03$  bis  $0,06 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Die mittleren Porendurchmesser der Beschichtungen wurden anhand der Porenradienverteilungen, welche zuvor mittels der Quecksilberporosimetrie bestimmt wurden, ermittelt und können der Veröffentlichung von Oehler et al. [37] entnommen werden.

Die nachfolgenden Resultate sind aus der Veröffentlichung von Oehler et al. [37] entnommen und werden um weitere Erkenntnisse ergänzt. Anhand eines Säulendiagramms wird der Vergleich der experimentellen Daten mit den Modellen für die Kathodenstacks in Abbildung 7.9 aufgezeigt. Die linke Hälfte der Abbildung 7.9 stellt die Ergebnisse der Zelle A dar, während die rechte Hälfte die Ergebnisse der Zelle B repräsentieren. Zudem sind neben den Ergebnissen des Ersatzfluids Helium, die Modellresultate für LP30 dargestellt.

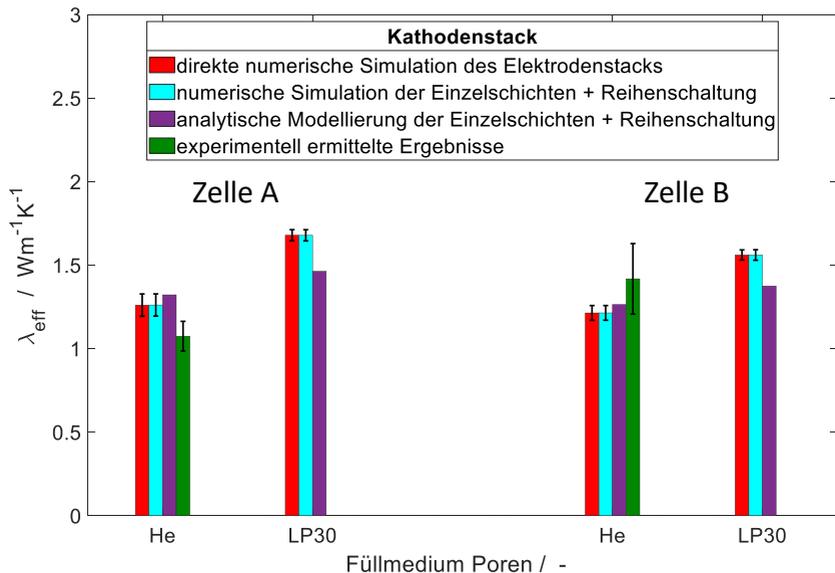


Abbildung 7.9: Vergleich der numerischen Ergebnisse (rote und blaue Säulen) der Kathodenstacks der Zelle A (links) und Zelle B (rechts) mit den Ergebnissen des analytischen Modells (violette Säulen) und den dazugehörigen experimentellen Datensätzen (grüne Säulen) nach [37] (Lizenz CC BY-NC-ND).

Die roten Säulen beschreiben die effektive Wärmeleitfähigkeit der direkten numerischen Simulation des gesamten Elektrodenstacks, während die blauen Säulen eine analytische Reihenschaltung aus den einzeln simulierten Layern des Kathodenstacks darstellen. Die roten Säulen stimmen sehr gut mit den blauen Säulen überein, im Mittel liegt lediglich eine Abweichung von unter 0,03 % vor, was die Anwendbarkeit einer analytischen Reihenschaltung und

die Konsistenz des Modells bestätigt. Das experimentelle Ergebnis für den Kathodenstack der Zelle A von  $1,08 \pm 0,09 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  (grüne Säule) mit Helium als Ersatzfluid weist eine Abweichung von nur 1 % zu den numerischen Simulationen auf, unter Berücksichtigung der experimentellen Unsicherheit und der Stochastizität der numerischen Simulationsergebnisse. Das analytische Modell (violette Säule) weist eine maximale Unsicherheit von 11 % zu den experimentellen Ergebnissen auf. Das Ersetzen des Ersatzelektrolyten Helium mit dem Elektrolyten LP30 resultiert in einem Anstieg der effektiven Wärmeleitfähigkeit für die direkte numerische Simulation von 33 %. Dabei weichen das numerische und analytische Modell um lediglich 12 % ab.

Für den experimentellen Wert des Kathodenstacks der Zelle B wurde eine effektive Wärmeleitfähigkeit von  $1,42 \pm 0,21 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  (grüne Säule) mit dem Ersatzelektrolyten Helium bestimmt. Unter Berücksichtigung der Unsicherheit des Messergebnisses liegt eine Überschneidung mit den numerischen Simulationsergebnissen (rote Säule) und dem analytischen Modell (violette Säule) vor. Das Ersetzen des Ersatzelektrolyten Helium mit dem Elektrolyten LP30 resultiert in einem Anstieg der effektiven Wärmeleitfähigkeit für die direkte numerische Simulation von 30 %. Dabei weichen das numerische und analytische Modell um lediglich 11 % ab.

Anhand des Säulendiagramms wird der Vergleich der Messdaten mit den Modellen für die Anodenstacks in Abbildung 7.10 aufgezeigt. Die linke Hälfte der Abbildung 7.10 stellt die Ergebnisse der Zelle A dar, während die rechte Hälfte die Ergebnisse der Zelle B repräsentieren. Die roten Säulen beschreiben die effektive Wärmeleitfähigkeit der direkten numerischen Simulation des gesamten Elektrodenstacks, während die blauen Säulen eine analytische Reihenschaltung aus den einzeln simulierten Layern des Anodenstacks darstellen. Die roten Säulen zeigen mit den blauen Säulen eine sehr gute Übereinstimmung auf, im Mittel liegt lediglich eine Abweichung von unter 0,03 % vor, was die Anwendbarkeit einer analytischen Reihenschaltung und die Konsistenz des Modells wiederum bestätigt.

Für den experimentellen Wert des Anodenstacks der Zelle A wurde eine effektive Wärmeleitfähigkeit von  $3,02 \pm 0,28 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  (grüne Säule) mit dem Ersatzelektrolyten Helium bestimmt. Unter Berücksichtigung der Unsicherheit des Messergebnisses liegt eine Überschneidung mit den numerischen Simulationsergebnissen (rote Säule) und dem analytischen Modell (violette Säule) vor. Das Ersetzen des Ersatzelektrolyten Helium mit dem Elektrolyten LP30 resultiert in einem Anstieg der effektiven Wärmeleitfähigkeit für die direkte numerische Simulation von 18 %. Dabei weichen das numerische und analytische Modell um lediglich 3 % ab.

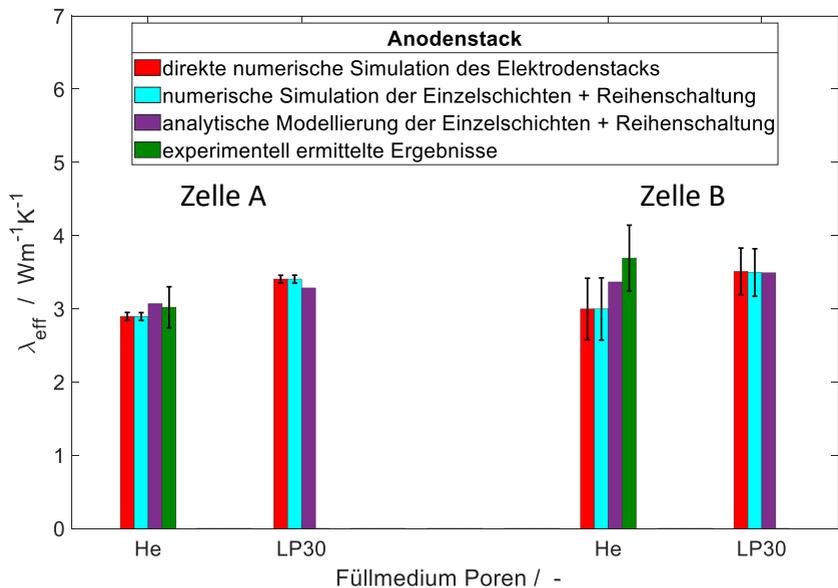


Abbildung 7.10: Vergleich der numerischen Ergebnisse (rote und blaue Säulen) der Anodenstacks der Zelle A (links) und Zelle B (rechts) mit den Ergebnissen des analytischen Modells (violette Säulen) und den dazugehörigen experimentellen Datensätzen (grüne Säulen) nach [37] (Lizenz CC BY-NC-ND).

Das experimentelle Ergebnis für den Anodenstack der Zelle B von  $3,69 \pm 0,45 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  (grüne Säule) wurde mit dem Ersatzelektrolyten Helium bestimmt. Unter Berücksichtigung der Unsicherheit des Messergebnisses liegt

eine Überschneidung mit den numerischen Simulationsergebnissen (rote Säule) und dem analytischen Modell (violette Säule) vor. Das Ersetzen des Ersatzelektrolyten Helium mit dem Elektrolyten LP30 resultiert in einem Anstieg der effektiven Wärmeleitfähigkeit für die direkte numerische Simulation von 30 %. Dabei weichen das numerische und analytische Modell um lediglich 2 % ab.

Auffällig ist die deutlich höhere Unsicherheit der experimentellen Ergebnisse im Vergleich zu den numerischen Simulationen, vergleiche hierzu mit der Abbildung 7.9 und der Abbildung 7.10. Die Unsicherheit der numerischen Simulationen wird durch die variierende Morphologie der Elektrodenstrukturen beim Strukturierungsprozess hervorgerufen. Da die Wärmeleitfähigkeit des Heliums signifikant niedriger im Vergleich zu LP30 ist, werden die morphologischen Inhomogenitäten der Feststoffphase prägnanter, sodass sich dies in einer erhöhten Unsicherheit in den numerischen Simulationsstudien widerspiegelt. Die Unsicherheit der experimentellen Messergebnisse enthält sowohl die Unsicherheiten der Messmethode als auch die Stochastizität der Elektrodenstrukturen. Deshalb wurden fünf verschiedene Elektrodenstacks je dreimal pro Zelle vermessen, um die Stochastizität der Elektrodenbeschichtungen betrachten zu können. Folglich resultiert eine deutlich höhere Unsicherheit der experimentellen Ergebnisse im Vergleich zur numerischen Simulation, welche sich für verschiedene Zellen und Elektrodenbeschichtungen in einem weiten Spektrum unterscheiden kann.

Im Anhang L sind die Ergebnisse für eine Modellierung der Dichte und der spezifischen Wärmekapazität für die Elektrodenbeschichtungen der Zellen A und B für einen SOC 0 % einsehbar. Zusätzlich wurde ein Vergleich mit den Messwerten aus Tabelle 7.3 und Abbildung 7.4 durchgeführt. Als Eingangsparameter dienen die Messwerte der thermischen Bulkeigenschaften aus Tabelle 7.4 und Tabelle 7.6. Die Gewichtung der Bulkmaterialien erfolgte entsprechend den Anteilen aus der Tabelle 7.9.

In den folgenden Studien wird die effektive Wärmeleitfähigkeit senkrecht zu den Elektrodenlayern der beiden KOKAM Zellen diskutiert. Die nachfolgenden Resultate sind aus der Veröffentlichung von Oehler et al. [37] entnommen und werden um weitere Erkenntnisse ergänzt. Zunächst wird jedoch die effektive Wärmeleitfähigkeit des porösen Separators mit den aus Abschnitt 3.3 vorgestellten analytischen Modellen abgeschätzt, da keine ausreichenden Datensätze in der Literatur verfügbar sind. Deshalb wurde in Abschnitt 2.5.5 eine umfangreiche Recherche zu den morphologischen Parametern, Materialzusammensetzungen und den thermischen Bulkeigenschaften der Komponenten durchgeführt. Basierend auf den Resultaten dieser Recherche sind in der Tabelle 7.11 Variationsbereiche für die Porosität und die Bulkwärmeleitfähigkeit der Polymerphase angegeben.

Tabelle 7.11: Bestimmung der Wärmeleitfähigkeitsgrenzen der Separatorlayer in Abhängigkeit der Porosität und der Bulkwärmeleitfähigkeiten des Polymers mit üblichen analytischen Modellen nach [37] (Lizenz CC BY-NC-ND).

<b>Modell</b>	<b>Porosität in Vol %</b>	$\lambda_{PM}$ in $W m^{-1} K^{-1}$	$\lambda_{sep}$ in $W m^{-1} K^{-1}$
Parallelschaltung			0,13 - 0,37
Maxwell-Eucken I			0,12 - 0,34
EMT Modell	30 - 70	0,1 - 0,45	0,12 - 0,35
Maxwell-Eucken II			0,12 - 0,36
Reihenschaltung			0,12 - 0,31

Zudem sind die mittels den analytischen Modellen ermittelten minimalen und maximalen Grenzen der effektiven Wärmeleitfähigkeit des Separators in der Tabelle 7.11 gelistet. Als Elektrolyt wurde wie für die Elektrodenstacks LP30 in den Modellen verwendet. Die Abschätzungen der Tabelle 7.11 zeigen eine sehr gute Übereinstimmung zu den Messdaten von Richter et al. [18] auf, welche in einem Bereich von 0,1 bis 0,4  $W m^{-1} K^{-1}$  variieren. Unter Berücksichtigung der analytischen und experimentellen Ergebnisse wurde ein Variationsbereich der Wärmeleitfähigkeit des Separators von 0,1 bis 0,4  $W m^{-1} K^{-1}$  festgelegt. Die Tabelle 7.12 zeigt die senkrechte effektive Wärmeleitfähigkeit

der Zellstacks A und B, welche mittels der direkten numerischen Simulation des gesamten Zellstacks, der Reihenschaltung der einzeln simulierten Zelllayern und dem analytischen Modell für eine effektive Wärmeleitfähigkeit des Separators von  $0,28 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  bestimmt wurden. Der letztere Wert wurde aus den Mittelwerten der Messdaten von Richter et al. [18] erhalten.

Tabelle 7.12: Vergleich der effektiven senkrechten Wärmeleitfähigkeit der Zellstacks A und B, Bestimmung durch direkte numerische Simulation, Reihenschaltung der einzelnen numerisch simulierten Zelllayern und mittels des analytischen Modells bei einer Wärmeleitfähigkeit des Separatorlayers von  $0,28 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  nach [37] (Lizenz CC BY-NC-ND).

Methode	$\lambda_{\text{sep}}$ in $\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$	$\lambda_{\text{eff,stack}}$ in $\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$	
		Zelle A	Zelle B
Direkte Simulation (numerisch)	0,28	1,09	1,05
Reihenschaltung (numerisch)	0,28	1,11	1,06
Reihenschaltung (analytisches Modell)	0,28	1,07	1,02

Die Ergebnisse der direkten numerischen Simulation und der Reihenschaltung der einzelnen numerisch simulierten Zelllayern weisen für die Zelle A und B eine Abweichung von nur 2 % auf. Das analytische Modell weist des Weiteren eine geringfügig höhere Abweichung von nur 4 % auf. Aufgrund der sehr guten Übereinstimmung werden im Folgenden keine weiteren direkten numerischen Simulationen des Zellstacks durchgeführt, da diese mit einem nicht vertretbaren Mehraufwand im Vergleich zur resultierenden numerischen Simulationengenauigkeit verbunden sind. In der Abbildung 7.11 sind in 1) und 2) die Verläufe der senkrechten effektiven Wärmeleitfähigkeit der Zellstacks A und B in Abhängigkeit der effektiven Wärmeleitfähigkeit des Separators aufgetragen. Die effektiven Wärmeleitfähigkeiten der beiden Zellstacks variieren für die numerische Modellierung in einem Bereich von  $0,5$  bis  $1,35 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Für das analytische Modell variiert die effektive Wärmeleitfähigkeit zwischen

0,5 bis 1,25  $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ , was einer Abweichung der Modelle von maximal 3 % entspricht. Die Ergebnisse zeigen eine sehr gute Überstimmung mit üblichen Literaturwerten von Rund-, Pouch- und prismatischen Zellen [21-26], welche in einem Bereich von 0,15 bis 1,65  $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$  variieren.

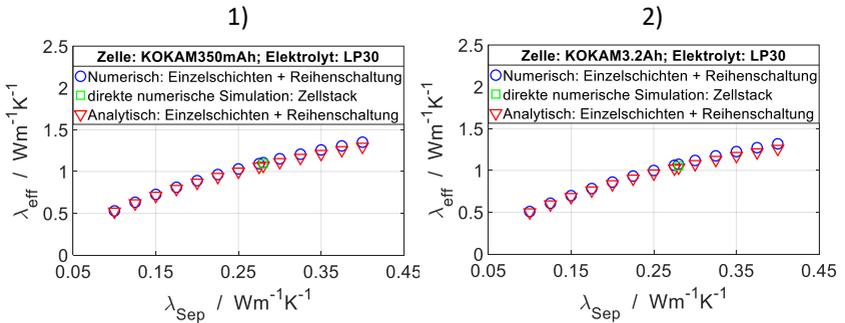


Abbildung 7.11: Darstellung der senkrechten effektiven Wärmeleitfähigkeit der Zellstacks A und B als Funktion der Wärmeleitfähigkeit des Separators nach [37] (Lizenz CC BY-NC-ND).

Unter Beachtung der individuellen thermischen Transportwiderstände der Zelllayer, wurde der Separatorlayer als limitierender Faktor der senkrechten effektiven Wärmeleitfähigkeit identifiziert. Zwischen den Zellstacks A und B ist deshalb nur ein geringfügiger Unterschied von durchschnittlich 3,5 % festzustellen, da die Separatorlayer der Zellen ähnliche Schichtdicken aufweisen und damit den Gesamtwärmeleitwiderstand der Zellstacks dominieren.



## 8 Zusammenfassung und Ausblick

Die weitreichende Verbreitung der LIB im Mobilitätsbereich und die Bedeutung für ein emissionsfreies Automobil bergen ein hohes wirtschaftliches wie auch ökologisches Potential hinsichtlich der Optimierung des elektrochemisch-thermischen Gesamtzellverhaltens. Grund ist die starke Abhängigkeit der Leistungsfähigkeit, als auch der Lebensdauer der LIB von der Temperaturverteilung im Zellinneren. Da die Temperaturverteilung innerhalb der Zelle meist ohne großen Aufwand nur mit numerischen Simulationen zugänglich ist, werden präzise wie auch schnelle Vorhersagen der thermischen Transportparameter benötigt. Daher galt es im Rahmen dieser Arbeit einen prädiktiven analytischen Modellansatz zur Berechnung der effektiven Wärmeleitfähigkeit poröser Elektrodenbeschichtungen zu entwickeln, mit einem numerischen Modell umfangreich zu verifizieren und schließlich mit experimentellen Daten zu validieren.

Bei dem analytischen Modell handelt es sich um eine Erweiterung des klassischen ZBS Modells [1-3] für poröse Partikelschüttbetten. Dieses Modell wurde um strukturelle Parameter, wie die Porosität der Elektrodenbeschichtung, die Partikelgrößenverteilung, die Partikelform, die Partikelkontaktflächen und die BCB Verteilung der Elektrodenbeschichtungen erweitert. Zur Validierung wurde ein Messkonzept entworfen, das auf der Laser-Flash Analyse basiert und mit welchem es möglich war die Temperaturleitfähigkeit der porösen Elektroden zu bestimmen. Mittels weiterer thermischer Parameter, wie der Dichte und der Wärmekapazität konnte folglich die effektive Wärmeleitfähigkeit berechnet werden. Da die experimentell ermittelten Datensätze oft mit hohen Unsicherheiten behaftet waren und Variationen der thermischen Bulkeigenschaften sowie morphologischer Parameter kommerzieller Elektroden nur bedingt umsetzbar sind, wurde zur umfangreichen Verifizierung des analytischen Modells ein numerisches Modell entwickelt. Bei dem numeri-

schen Tool handelt es sich um eine dreidimensionale generische Geometriegenerierung der porösen Elektrodenbeschichtungen und deren Lösung der Wärmeleitungsgleichung unter Verwendung der etablierten FVM. Die Validierung mit den experimentellen Datensätzen zeigte eine sehr gute Übereinstimmung zu den Ergebnissen des analytischen und numerischen Modells. Die zahlreichen numerischen Variationsstudien der thermischen Bulkeigenschaften und morphologischen Parameter zur Verifizierung des analytischen Modells bestätigen dessen Anwendbarkeit umfangreich.

## 8.1 Wissenschaftliche Erkenntnisse

Beginnend mit der experimentellen Analyse der ausgewählten Referenzzellen, wurden die thermischen Transporteigenschaften, wie die Dichte, die spezifische Wärmekapazität, die Temperaturleitfähigkeit und schließlich die effektive Wärmeleitfähigkeit sowie die morphologischen Parameter der Elektrodenbeschichtungen ermittelt. Für die Dichte der Elektrodenbeschichtungen konnte keine signifikante Abhängigkeit der Temperatur und des SOC festgestellt werden. Die spezifische Wärmekapazität zeigte sowohl einen prägnanten Einfluss von der Temperatur, wie auch vom SOC. Mit ansteigender Temperatur ist eine deutliche Zunahme der spezifischen Wärmekapazität erkennbar. Mit zunehmendem Ladezustand der Zelle steigt durch die Interkalation des Lithiums die spezifische Wärmekapazität der Anodenbeschichtungen, während mit der Deinterkalation des Lithiums die spezifische Wärmekapazität der Kathodenbeschichtungen sinkt. Im Gegensatz zur spezifischen Wärmekapazität sinkt die Temperaturleitfähigkeit für die Beschichtungen mit steigender Temperatur. Für die Elektrodenbeschichtungen ist ein starker Einfluss des SOC ersichtlich, der sich in einer Verschiebung der Temperaturleitfähigkeit widerspiegelt. Bei der Anodenbeschichtung resultiert dies in einer Zunahme der Temperaturleitfähigkeit, während bei der Kathodenbeschichtung eine Reduktion erfolgt. Auffällig ist, dass die Ladezustände SOC 50 % und SOC 100 % sich in beiden Fällen nahezu gleichen und nur geringfügig unterscheiden. Derzeit ist mit der Veröffentlichung von Cho

et al. [80] lediglich ein Beitrag der Literatur zu entnehmen, in welchem ebenfalls die effektive Wärmeleitfähigkeit poröser Elektroden in Abhängigkeit des SOC ermittelt wurden. Sie berichteten in ihrer Veröffentlichung übereinstimmende Erkenntnisse im Falle der Kathodenbeschichtung. Zudem wurde im Rahmen dieser Arbeit für die effektive Wärmeleitfähigkeit der Elektrodenbeschichtungen keine wesentliche Temperaturabhängigkeit festgestellt. Analog zur spezifischen Wärmekapazität und Temperaturleitfähigkeit, erfolgt eine Steigerung der effektiven Wärmeleitfähigkeit des Anodenstacks und eine Reduktion der effektiven Wärmeleitfähigkeit des Kathodenstacks mit zunehmendem SOC. Die Resultate der Ladezustände SOC 50 % und SOC 100 % unterscheiden sich wiederum nur geringfügig.

Die Validierung des analytischen und numerischen Modells erfolgte anhand der effektiven Wärmeleitfähigkeiten der Anoden- und Kathodenstacks für die KOKAM Zellen. Dabei wurde ein Ladezustand von SOC 0 % betrachtet. Zunächst wurden mittels des analytischen und numerischen Modells die Mikrostruktur der porösen Elektrodenbeschichtungen nachgebildet und anschließend zu Elektrodenstacks und Zellstacks erweitert. Die Experimente wichen lediglich um 2 % vom numerischen Modell ab, während das analytische Modell eine geringfügig höhere Abweichung von 11 % aufwies. Das numerische und analytische Modell wiesen zueinander eine maximale Abweichung von 12 % auf. Zur Berechnung der effektiven Wärmeleitfähigkeit der Zellstacks wurde zunächst eine Abschätzung der effektiven Wärmeleitfähigkeit des Separators durchgeführt. Es ergaben sich minimale und maximale Werte zwischen  $0,1$  bis  $0,4 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , welche mit den erwarteten Literaturdaten von Richter et al. [18] sehr gut übereinstimmten. Leider sind in der Literatur derzeit keine weiteren Datensätze für elektrolytgefüllte Separatoren verfügbar. Die effektive Wärmeleitfähigkeit der beiden Zellstacks variierte für die numerische Modellierung in einem Bereich von  $0,5$  bis  $1,35 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Für das analytische Modell variierte die effektive Wärmeleitfähigkeit zwischen  $0,5$  bis  $1,25 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , was einer Abweichung der Modelle von maximal 3 % entsprach. Die Ergebnisse zeigten eine sehr gute Übereinstimmung zu gebräuchlichen Literaturwerten von Rund-, Pouch- und prismatischen Zellen [21-26] auf.

Unter Beachtung der thermischen Transportwiderstände der individuellen Zellschichten des Zellstacks, konnte der Separator als limitierender Faktor identifiziert werden.

Die Variationsstudie zur Untersuchung der Einflussnahme der Kontaktfläche zwischen Aktivmaterialpartikeln und den Systemgrenzen des betrachteten Systemvolumens zeigte keinerlei Auswirkungen auf die effektive Wärmeleitfähigkeit der Elektrodenbeschichtungen. Dennoch wurde festgestellt, dass lokale Schwankungen der Porosität einen signifikanten Einfluss auf die effektive Wärmeleitfähigkeit aufweisen. Deshalb wurden die porösen Elektrodenbeschichtungen mit einer in Reihe verschalteten Elektrolytschicht ergänzt. Bereits geringe Schichtdicken im Bereich 1 bis 3  $\mu\text{m}$  der Elektrolytlösung verursachen eine erhebliche Reduktion der effektiven Wärmeleitfähigkeit der Elektrodenbeschichtungen und bestätigten die zuvor getroffene Annahme.

In einer weiteren Studie wurde anschaulich gezeigt, dass eine Erhöhung der Aktivmaterialwärmeleitfähigkeit bei der Anodenbeschichtung mit keinen merklichen Steigerungen der effektiven Wärmeleitfähigkeit einhergeht. Eine Erhöhung der effektiven Wärmeleitfähigkeit der Kathodenbeschichtungen hinsichtlich des AMs wäre, sofern realisierbar, zumindest bei geringen Porositäten denkbar. Bei höheren Porositäten ist das Potential zur Steigerung der effektiven Wärmeleitfähigkeit jedoch aufgrund der geringfügigen Unterschiede deutlich reduziert.

Aufbauend auf den zuvor gezeigten Studien wurde der Einfluss der Wärmeleitfähigkeit des BCB Gemischs auf die effektive Wärmeleitfähigkeit der Elektrodenbeschichtungen untersucht. Die Studie demonstriert, dass eine Optimierung hinsichtlich der BCB Phase bei der Anoden- als auch bei der Kathodenbeschichtung mit einer signifikanten Steigerung der effektiven Wärmeleitfähigkeit einhergeht. Es konnte zudem gezeigt werden, dass der Effekt bei beiden Elektrodenbeschichtungen mit abnehmender Porosität deutlich stärker ausgeprägt ist. Im Gegensatz zur Kathodenbeschichtung führt eine Zunahme der Wärmeleitfähigkeit der BCB Phase bei der Anodenbeschichtung zu einer ersichtlich höheren effektiven Wärmeleitfähigkeit. Dies ist bedingt

durch die höhere Wärmeleitfähigkeit des AMs und der dadurch reduzierten thermischen Widerstände des Feststoffnetzwerks.

Des Weiteren veranschaulicht die Studie zur Variation der Elektrolytwärmeleitfähigkeit, dass wie eingangs vermutet der Elektrolyt als thermisch limitierende Komponente einen beträchtlichen Einfluss auf den Wärmetransport der Elektrodenbeschichtungen hat. Schlussfolgernd kann eine möglichst hohe effektive Wärmeleitfähigkeit der Elektroden demnach durch den Einsatz von Elektrolyten mit hoher Wärmeleitfähigkeit bzw. Zugabe geeigneter, die Wärmeleitfähigkeit erhöhender Additive, erzielt werden.

Weiterhin wurde festgestellt, dass eine Erhöhung der Partikel-Partikel-Kontaktfläche mit einer Steigerung der effektiven Wärmeleitfähigkeit bis zu einem bestimmten Schwellwert einhergeht. Die Anodenbeschichtung bietet aufgrund der hohen Wärmeleitfähigkeit des AMs ein sehr großes Potential zur Steigerung der effektiven Wärmeleitfähigkeit, da bereits minimale Kontaktflächen der Partikel zu einer starken Zunahme der effektiven Wärmeleitfähigkeit führen. Es konnte eine Steigerung um einen Faktor von 7,5 realisiert werden, bis keine weitere signifikante Erhöhung sichtbar war. Deshalb sollte neben der Kalandrierung explizit ein weiterer Prozessschritt zur Herbeiführung von ausgeprägten Partikelkontaktflächen integriert werden, dieser hätte den positiven Nebeneffekt einer zusätzlichen Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit. Für die Kathodenbeschichtungen ist dieser Effekt deutlich weniger prägnant, sodass eine Erhöhung der Partikelkontaktflächen nur in einer marginalen Steigerung der effektiven Wärmeleitfähigkeit resultierte. Jedoch ist in Kombination mit einer höheren Aktivmaterialwärmeleitfähigkeit eine signifikante Steigerung zu erwarten.

Die implementierten Modellierungskonzepte der BCB Phase in Form von Binderbrücken und Binderhüllen stellten nur Approximationen des BCB Netzwerks kommerzieller Elektrodenbeschichtungen dar [161]. Zusammenfassend können mittels des Konzepts der Binderbrücken gezielter Modellierungsparameter, wie die Partikelbedeckung, die örtliche Konzentration der BCB Phase sowie Überlappungen und Überschneidungen realisiert werden.

Dies ermöglicht grundsätzlich eine realitätsgetreuere Nachbildung der BCB Phase kommerzieller Elektrodenbeschichtungen. Ungeachtet dessen, entwickelten Bauer et al. [93] ein neues Trockenmischverfahren, welches eine gezielte Umhüllung der Partikeloberfläche mit der BCB Phase ermöglicht. Dahingehend wurde das Modellierungskonzept der Binderhüllen implementiert. Anschließend wurden Vergleichsstudien beider Konzepte vorgestellt und hinsichtlich der effektiven Wärmeleitfähigkeit bewertet. Zusammenfassend sollte jedoch im Vorfeld geprüft werden, welches der Konzepte auf die jeweilig vorliegende Problemstellung zutrifft. Nachfolgend werden die Resultate der Vergleichsstudie kurz zusammengefasst.

Es erfolgte eine Variation der BCB Konfigurationen in den Modellen, anhand von Binderbrücken und -hüllen, wobei bei den Binderhüllen zusätzliche Modifikationen des Bedeckungsgrads der Aktivmaterialpartikel für Belegungswahrscheinlichkeiten von 25 %, 50 % sowie 100 % vorgenommen wurden. Es konnte gezeigt werden, dass mit zunehmendem Bedeckungsgrad die effektive Wärmeleitfähigkeit signifikant ansteigt. Zudem ist dieser Effekt bei hohen Volumenanteilen der BCB Phase deutlich stärker ausgeprägt. Ursache ist die stärkere Überschneidung sowie Überlagerung der BCB Phase und die damit verbundene Ausbildung eines leitfähigen Netzwerks mit steigendem Bedeckungsgrad, bei einer gleichzeitigen Zunahme des Volumenanteils. Für die Konfiguration der BCB Phase in Form von Binderbrücken ergeben sich gegenüber den Binderhüllen auch bei niedrigen Volumenanteilen vergleichsweise hohe effektive Wärmeleitfähigkeiten. Durch die Konzentration der BCB Phase zwischen den Partikelkontaktstellen bilden sich schon bei geringen Volumenanteilen eine Vielzahl an Binderbrücken aus, welche ein gut leitfähiges Netzwerk mit den Aktivmaterialpartikeln formen. Mit steigendem Volumenanteil nimmt dieser Effekt zu und resultiert schließlich in einem weiteren Anstieg der effektiven Wärmeleitfähigkeit. Bei hohen Volumenanteilen und Bedeckungsgraden nähern sich die Binderhüllen und -brücken Konfigurationen immer weiter an, da sich durch die Überschneidung der Binderbrücken ebenfalls Umhüllungen um die Aktivmaterialphase bilden.

Bei der Variation der Partikelgeometrie wurde eine Proportionalität zwischen effektiven Wärmeleitfähigkeiten und den variierten Halbachsenlängen der Partikel entlang des angelegten Temperaturgradienten festgestellt. Grund ist die gerichtete Anordnung der Aktivmaterialpartikelhalbachsen entsprechend der Koordinatenachsen. Eine Reduzierung der Halbachse hat zur Folge, dass eine proportional höhere Anzahl an Partikeln entlang der Koordinatenachse platziert sind, im Vergleich zu sphärischen Partikeln. Dementsprechend führt eine Erhöhung der Halbachse zu einer proportionalen Reduzierung der Partikelanzahl entlang der Koordinatenachse. Eine erhöhte Partikelanzahl resultiert zwangsläufig in einer Verschlechterung des Wärmetransports, da die Wärmeleitungswiderstände entlang des angelegten Temperaturgradienten ansteigen. Dagegen resultiert eine reduzierte Partikelanzahl in einer Verbesserung des Wärmetransports und Reduzierung der Wärmeleitungswiderstände. Schlussfolgernd zeichnet sich eine Verkürzung der Halbachse in einer Reduzierung der effektiven Wärmeleitfähigkeit aus, während sich eine Verlängerung der Halbachse in einer Erhöhung der effektiven Wärmeleitfähigkeit widerspiegelt. Aus diesen Erkenntnissen konnte das analytische Modell für ellipsoide Partikelgeometrien erweitert werden.

## 8.2 Ausblick

Die Untersuchungen haben aufgezeigt, dass die effektive Wärmeleitfähigkeit senkrecht zur Stackrichtung der Zelloyere aufgrund des niedrigleitfähigen porösen Separators stark limitiert wird. Die geringe Anzahl an Veröffentlichungen und die unzureichenden oder fehlenden Angaben struktureller Parametersätze erschweren die Identifizierung von repräsentativen Werten signifikant. Daher wurde in dem vorliegenden Beitrag mittels klassischer analytischer Modelle die minimale und maximale effektive Wärmeleitfähigkeit des elektrolytgetränkten Separators abgeschätzt und als homogene Eingangswerte im numerischen Modell eingepflegt. Die Herausforderungen für zukünftige Arbeiten bestehen u.a. in der Entwicklung einer Mess- und Modellierungsmethodik elektrolytgetränkter Separatoren sowie die gezielte Opti-

mierung der thermischen Transporteigenschaften unter Berücksichtigung des elektrochemisch-thermischen Gesamtzellverhaltens. Zunächst müssen analog zu den Elektrodenbeschichtungen die Bulkeigenschaften der inkludierten Phasen und die Morphologie gewöhnlicher Separatoren analysiert werden. Anschließend gilt es mit Modellansätzen die Struktur mittels thermischer Widerstandsnetzwerke abzubilden bzw. anhand einer dreidimensionalen Strukturgenerierung zu rekonstruieren. Nach einer Validierung können Variationsstudien der Bulkeigenschaften und der Mikrostruktur vorgenommen werden, sodass die thermischen Transportparameter unter dem Gesichtspunkt des elektrochemisch-thermischen Gesamtzellverhaltens optimiert werden können.

Weiterhin wurde experimentell eine signifikante Abhängigkeit der Elektrodenbeschichtungen vom SOC nachgewiesen. Ziel sollte in weiteren Untersuchungen die Implementierung dieses Verhaltens in den bestehenden Modellansätzen sein. Realisiert werden kann dies über die Berücksichtigung erweiterter thermischer Transportpfade und angepassten thermischen Transporteigenschaften der inkludierten Bulkmaterialien.

# Literaturverzeichnis

1. P. Zehner und E. U. Schlünder. Wärmeleitfähigkeit von Schüttungen bei mäßigen Temperaturen. *Chem. Ing. Techn.* **1970**. *14*. 933-941.
2. P. Zehner und E. U. Schlünder. Einfluss der Wärmestrahlung und des Druckes auf den Wärmetransport in nicht durchströmten Schüttungen. *Chem. Ing. Techn.* **1972**. *23*. 1303-1308.
3. P. Zehner und E. U. Schlünder. Die effektive Wärmeleitfähigkeit durchströmter Kugelschüttungen bei mäßigen und hohen Temperaturen. *Chem. Ing. Techn.* **1973**. *5*. 272-276.
4. E. Tsotsas. *D6.3 Wärmeleitfähigkeit von Schüttungen*. in *VDI-Wärmeatlas*. 11. Auflage. (Hrsg.: VDI-Gesellschaft). Springer-Verlag, Heidelberg, Deutschland. **2013**. 651-660.
5. M. Morrision. Zukunft der Mobilität - Besser, nicht schneller. Verfügbar unter: [https://www.zeit.de/mobilitaet/2017-11/zukunft-mobilitaet-entschleunigung-dekarbonisierung-vernetzung?utm\\_referrer=https%3A%2F%2F](https://www.zeit.de/mobilitaet/2017-11/zukunft-mobilitaet-entschleunigung-dekarbonisierung-vernetzung?utm_referrer=https%3A%2F%2F). Zugriff am: 21. Oktober 2020.
6. M. G. Zeyen und A. Wiebelt. *Thermisches Management der Batterie*. in *Handbuch Lithium-Ionen Batterien*. (Hrsg.: K. Reiner). Frankfurt, Deutschland. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg. **2013**. 165-175.
7. R. W. Atkinson, R. Carter und C. T. Love. Operational Strategy to Stabilize Lithium Metal Anodes by Applied Thermal Gradient. *Energy Stor. Mater.* **2019**. *22*. 18-28.
8. R. Carter und C. T. Love. Modulation of Lithium Plating in Li-Ion Batteries with External Thermal Gradient. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**. *10*. 26328-26334.
9. J. P. Schmidt. *Verfahren zur Charakterisierung und Modellierung von Lithium-Ionen Zellen*. Dissertation. Institut für Werkstoffkunde der Elektrotechnik. Karlsruher Institut für Technologie (Karlsruhe, Deutschland). **2013**.

10. T. Waldmann, M. Wilka, M. Kasper, M. Fleischhammer und M. Wohlfahrt-Mehrens. Temperature dependent ageing mechanisms in Lithium-ion batteries – A Post-Mortem study. *J. Power Sources* **2014**. 262. 129-135.
11. G. Guo, B. Long, B. Cheng, S. Zhou, P. Xu und B. Cao. Three-dimensional thermal finite element modeling of lithium-ion battery in thermal abuse application. *J. Power Sources* **2010**. 195. 2393-2398.
12. D. H. Jeon und S. M. Baek. Thermal modeling of cylindrical lithium ion battery during discharge cycle. *Energy Convers. Manag.* **2011**. 52. 2973-2981.
13. F. Yue, G. Zhang, J. Zhang, J. Lin und K. Jiao. Numerical simulation of transport characteristics of Li-ion battery in different discharging modes. *Appl. Therm. Eng.* **2017**. 126. 70-80.
14. M. Chen, F. Bai, W. Song, J. Lv, S. Lin, Z. Feng, Y. Li und Y. Ding. A multilayer electro-thermal model of pouch battery during normal discharge and internal short circuit process. *Appl. Therm. Eng.* **2017**. 120. 506-516.
15. A. Samba, N. Omar, H. Gualous, O. Capron, P. Van den Bossche und J. Van Mierlo. Impact of Tab Location on Large Format Lithium-Ion Pouch Cell Based on Fully Coupled Tree-Dimensional Electrochemical-Thermal Modeling. *Electrochim. Acta* **2014**. 147. 319-329.
16. S. Goutam, A. Nikolian, J. Jaguemont, J. Smekens, N. Omar, P. Van Dan Bossche und J. Van Mierlo. Three-dimensional electro-thermal model of li-ion pouch cell: Analysis and comparison of cell design factors and model assumptions. *Appl. Therm. Eng.* **2017**. 126. 796-808.
17. H. Maleki, S. A. Hallaj, R. J. Selman, R. B. Dinwiddie und H. Wang. Thermal Properties of Lithium-Ion Battery and Components. *J. Electrochem. Soc.* **1999**. 146. 947-954.
18. F. Richter, S. Kjelstrup, P. J. S. Vie und O. S. Burheim. Thermal conductivity and internal temperature profiles of Li-ion secondary batteries. *J. Power Sources* **2017**. 359. 592-600.

19. A. Loges, S. Herberger, D. Werner und T. Wetzel. Thermal characterization of Li-ion cell electrodes by photothermal deflection spectroscopy. *J. Power Sources* **2016**. 325. 104-115.
20. S. C. Chen, C. C. Wan und Y. Y. Wang. Thermal analysis of lithium-ion batteries. *J. Power Sources* **2005**. 140. 111-124.
21. S. J. Drake, D. A. Wetz, J. K. Ostanek, S. P. Miller, J. M. Heinzl und A. Jain. Measurement of anisotropic thermophysical properties of cylindrical Li-ion cells. *J. Power Sources* **2014**. 252. 298-304.
22. K. A. Murashko, A. V. Mityakov, J. Pyrhönen, V. Y. Mityakov und S. S. Sapozhnikov. Thermal parameters determination of battery cells by local heat flux measurements. *J. Power Sources* **2014**. 271. 48-54.
23. S. J. Bazinski und X. Wang. Experimental study on the influence of temperature and state-of-charge on the thermophysical properties of an LFP pouch cell. *J. Power Sources* **2015**. 293. 283-291.
24. L. Sheng, L. Su und H. Zhang. Experimental determination on thermal parameters of prismatic lithium ion battery cells. *Int. J. Heat Mass Transf.* **2019**. 139. 231.
25. J. Zhang, B. Wu, Z. Li und J. Huang. Simultaneous estimation of thermal parameters for large-format laminated lithium-ion batteries. *J. Power Sources* **2014**. 259. 106-116.
26. H. Maleki, H. Wang, W. Porter und J. Hallmark. Li-Ion polymer cells thermal property changes as a function of cycle-life. *J. Power Sources* **2014**. 263. 223-230.
27. C. Sangrós, C. Schilde und A. Kwade. Effect of Microstructure on Thermal Conduction within Lithium-Ion Battery Electrodes using Discrete Element Method Simulations. *Energy Technol.* **2016**. 4. 1611-1619.
28. S. He, B. T. Habte und F. Jiang. LBM prediction of effective thermal conductivity of lithium-ion battery graphite anode. *Int. Commun. Heat Mass Transf.* **2017**. 82. 1-8.
29. A. Vadakkepatt, B. Trembacki, S. R. Mathur und J. Y. Murthy. Bruggeman's Exponents for Effective Thermal Conductivity of

- Lithium-Ion Battery Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **2015**. 163. A119-A130.
30. D. A. G. Bruggeman. Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen. *Ann. Phys.* **1935**. 416. 636-664.
31. M. Ender. *Mikrostrukturelle Charakterisierung Modellentwicklung und Simulation poröser Elektroden für Lithiumionenzellen*. Dissertation. Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik. Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik. Karlsruher Institut für Technologie (Karlsruhe, Deutschland). **2014**.
32. K. Vuorilehto. *Materialien und Funktion*. in *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*. (Hrsg.: K. Reiner). Frankfurt, Deutschland. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg. **2013**. 21-29.
33. M. Petzl. *Zerstörungsfreie Charakterisierung von Lithium-Plating in Lithium-Ionen-Batterien*. Dissertation. Fakultät der Naturwissenschaften. Universität Ulm (Ulm, Deutschland). **2015**.
34. A. Jossen und W. Weydanz. *Moderne Akkumulatoren richtig einsetzen*. 2. Auflage. Göttingen, Deutschland. Cuvillier Verlag. **2019**.
35. D. Bernardi, E. Pawlikowski und J. Newman. A General Energy Balance for Battery Systems. *J. Electrochem. Soc.* **1985**. 132. 5-11.
36. P. Von Böckh und T. Wetzel. *Wärmeübertragung Grundlagen und Praxis*. 7. Auflage. Berlin, Deutschland. Springer Vieweg. **2017**.
37. D. Oehler, J. Bender, P. Seegert und T. Wetzel. Investigation of the Effective Thermal Conductivity of Cell Stacks of Li-Ion Batteries. *Energy Technol.* **2020**. 2000722.
38. P. Gotcu, W. Pflöging, P. Smyrek und H. J. Seifert. Thermal behaviour of  $\text{Li}_x\text{MeO}_2$  (Me = Co or Ni + Mn + Co) cathode materials. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**. 19. 11920-11930.
39. W. J. Parker, R. J. Jenkins, C. P. Butler und G. L. Abbott. Flash Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity, and Thermal Conductivity. *J. Appl. Phys.* **1961**. 32. 1679-1684.

40. J. A. Cape und G. W. Lehman. Temperature and Finite Pulse-Time Effects in the Flash Method for Measuring Thermal Diffusivity. *J. Appl. Phys.* **1963**. *34*. 1909-1913.
41. R. L. McMasters, J. V. Beck, R. B. Dinwiddie und H. Wang. Accounting for Penetration Laser Heating in Flash Thermal Diffusivity Experiments. *J. Heat Trans.* **1999**. *121*. 15-21.
42. A. Salazar, A. Sánchez-Lavega und J. Fernández. Theory of thermal diffusivity determination by the “mirage” technique in solids. *J. Appl. Phys.* **1989**. *65*. 4150-4156.
43. A. Salazar, A. Sánchez-Lavega und J. Fernández. Thermal diffusivity measurements in solids by the “mirage” technique: Experimental results. *J. Appl. Phys.* **1991**. *69*. 1216-1223.
44. M. Bertolotti, R. Li Voti, G. Liakhou und C. Sibilia. On the photodeflection method applied to low thermal diffusivity measurements. *Rev. Sci. Instrum.* **1993**. *64*. 1576-1583.
45. D. Oehler, P. Seegert und T. Wetzel. Modeling the Thermal Conductivity of Porous Electrodes of Li-Ion Batteries as a Function of Microstructure Parameters. *Energy Technol.* **2020**. 202000574.
46. O. S. Burheim, M. A. Onsrud, J. G. Pharoah, F. Vullum-Bruer und P. J. S. Vie. Thermal Conductivity, Heat Sources and Temperature Profiles of Li-ion Batteries. *ESC Trans.* **2014**. *58*. 145-171.
47. D. Werner, A. Loges, D. J. Becker und T. Wetzel. Thermal conductivity of Li-ion batteries and their electrode configurations – A novel combination of modelling and experimental approach. *J. Power Sources* **2017**. *364*. 72-83.
48. M. Kleiber und R. Joh. *D3.1 Flüssigkeiten und Gase*. in *VDI-Wärmeatlas*. 11. Auflage. (Hrsg.: VDI-Gesellschaft). Springer-Verlag, Heidelberg, Deutschland. **2013**. 357-464.
49. L. Dusza. *Wärmetransport-Modelle zur Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit von Werkstoffen mit der instationären Laser-Flash Methode*. Dissertation. Institut für Materialforschung. Fakultät für Chemieingenieurwesen. Universität Karlsruhe (Karlsruhe, Deutschland). **1996**.

50. D. A. Watt. Theory of thermal diffusivity by pulse technique. *J. Appl. Phys.* **1966**. *17*. 231-240.
51. Quantachrome Instruments. *Operation Manual for Micro-Ultrapyc 1200e*. Datenblatt. **2016**.
52. G. Höhne, W. Hemminger und H.-J. Flammersheim. *Differential Scanning Calorimetry*. 2. Auflage. Berlin, Deutschland. Springer Berlin. **2010**.
53. TA Instruments. *Differential Scanning Calorimetry (DSC): Basic Theory & Applications Training*. DSC Training Course. **2009**.
54. NETZSCH. Funktionsprinzip einer Wärmestrom-DSC. Verfügbar unter: <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/de/landing-pages/funktionsprinzip-einer-waermestrom-dsc/>. Zugriff am: 09. August 2020.
55. DIN EN ISO 11357-1:2010-03. *Kunststoffe –Dynamische Differenz-Thermoanalyse (DSC). Teil 1: Allgemeine Grundlagen*. Berlin, Deutschland. Beuth-Verlag. 2010.
56. TA Instruments-Waters LCC. *DSC Differential Scanning Calorimeter: Q Series Getting Started Guide*. New Castle, USA. Datenblatt. **2007**.
57. R. A. Buerschaper. Thermal and Electrical Conductivity of Graphite and Carbon at Low Temperatures. *J. Appl. Phys.* **1944**. *15*. 452-454.
58. C. Y. Ho, R. W. Powell und P. E. Liley. Thermal Conductivity of the Elements. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1972**. *1*. 279-421.
59. A. T. D. Butland und R. J. Maddison. The Specific Heat of Graphite: An Evaluation of Measurements. *J. Nucl. Mater.* **1973**. *49*. 45-56.
60. S. Rodrigues, M. Marques, I. Suárez-Ruiz, I. Camean, D. Flores und B. Kwiecinska. Microstructural investigations of natural and synthetic graphites and semi-graphites. *Int. J. Coal Geol.* **2013**. *111*. 67-79.
61. M. Wissler. Graphite and carbon powders for electrochemical applications. *J. Power Sources* **2006**. *156*. 142-150.
62. J. Chong, S. Xun, H. Zheng, X. Song, G. Liu, P. Ridgway, J. Q. Wang und V. S. Battaglia. A comparative study of polyacrylic acid and poly(vinylidene difluoride) binders for spherical natural

- graphite/LiFePO<sub>4</sub> electrodes and cells. *J. Power Sources* **2011**. 196. 7707-7714.
63. M. Ender. An extended homogenized porous electrode model for lithium-ion cell electrodes. *J. Power Sources* **2015**. 282. 572-580.
64. M. Ender, J. Joos, A. Weber und E. Ivers-Tiffée. Anode microstructures from high-energy and high-power lithium-ion cylindrical cells obtained by X-ray nano-tomography. *J. Power Sources* **2014**. 269. 912-919.
65. S. Lim, S. Kim, K. H. Ahn und S. J. Lee. The effect of binders on the rheological properties and the microstructure formation of lithium-ion battery anode slurries. *J. Power Sources* **2015**. 299. 221-230.
66. J. Bender. *Untersuchung des Einflusses von Mikrostrukturdaten und Kontaktwiderständen auf die Wärmeleitfähigkeit von Elektrodenbeschichtungen, Elektrodenstacks und Zellstacks*. Masterarbeit (Unveröffentlicht). Institut für Thermische Verfahrenstechnik. Karlsruher Institut für Technologie (Karlsruhe, Deutschland). **2020**.
67. J. Joos. Mikrostrukturdaten. persönliche Kommunikation. 10. Juli 2019. IAM-WET. Karlsruhe.
68. K. Zaghbi, X. Song, A. Guerfi, R. Rioux und K. Kinoshita. Purification process of natural graphite as anode for Li-ion batteries: chemical versus thermal. *J. Power Sources* **2003**. 119-121. 8-15.
69. N. C. Gallego, C. I. Contescu, H. M. Meyer, J. Y. Howe, R. A. Meisner, E. A. Payzant, M. J. Lance, S. Y. Yoon, M. Denlinger und D. L. Wood. Advanced surface and microstructural characterization of natural graphite anodes for lithium ion batteries. *Carbon* **2014**. 72. 393-401.
70. S. Paarmann. Querschleiff Kathodenstack. persönliche Kommunikation. 23. Oktober 2020. TVT. Karlsruhe.
71. L. Pfaffmann, C. Birkenmaier, M. Müller, W. Bauer, T. Mitsch, J. Feinauer, Y. Krämer, F. Scheiba, A. Hintennach, T. Schleid, V. Schmidt und H. Ehrenberg. Investigation of the electrochemically active surface area and lithium diffusion in graphite anodes by a novel OsO<sub>4</sub> staining method. *J. Power Sources* **2016**. 307. 762-771.

72. J.-H. Lee, S. Lee, U. Paik und Y.-M. Choi. Aqueous processing of natural graphite particulates for lithium-ion battery anodes and their electrochemical performance. *J. Power Sources* **2005**. *147*. 249-255.
73. C. Meyer, H. Bockholt, W. Haselrieder und A. Kwade. Characterization of the calendaring process for compaction of electrodes for lithium-ion batteries. *J. Mater. Process. Technol.* **2017**. *249*. 172-178.
74. J. Billaud, F. Bouville, T. Magrini, C. Villevielli und A. R. Studart. Magnetically aligned graphite electrodes for high-rate performance Li-ion batteries. *Nat. Energy* **2016**. *1*. 16097.
75. S. Jaiser, M. Müller, M. Baunach, W. Bauer, P. Scharfer und W. Schabel. Investigation of film solidification and binder migration during drying of Li-Ion battery anodes. *J. Power Sources* **2016**. *318*. 210-219.
76. C. Graf. *Kathodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien*. in *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*. (Hrsg.: K. Reiner). Frankfurt, Deutschland. Springer Verlag, Berlin Heidelberg. **2013**. 31-44.
77. S. Mizuno, H. Fujishiro, M. Ishizawa, T. Naito, H. Katsui und T. Goto. Thermoelectric properties of  $\text{LiCo}_{1-x}\text{MxO}_2$  (M = Cu, Mg, Ni, Zn): Comparison with  $\text{Li}_y\text{CoO}_2$  and  $\text{Na}_y\text{CoO}_2$  systems. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2017**. *56*.
78. K. Takahata, Y. Iguchi und T. Itoh. Low thermal conductivity of the layered oxide (Na,Ca) $\text{Co}_2\text{O}_4$  : Another example of a phonon glass and an electron crystal. *Phys. Rev. B* **2000**. *61*. 12551-12555.
79. K. Takahata und I. Terasaki. Thermal Conductivity of  $\text{AxBO}_2$ -type Layered Oxides  $\text{Na}_{0.77}\text{MnO}_2$  and  $\text{LiCoO}_2$ . *Jpn. J. Appl. Phys.* **2002**. *41*. 763-764.
80. J. Cho, M. D. Losego, H. G. Zhang, H. Kim, J. Zuo, I. Petrov, D. G. Cahill und P. V. Braun. Electrochemically tunable thermal conductivity of lithium cobalt oxide. *Nat. Commun.* **2014**. *5*. 4035.
81. T. Feng, A. O'Hara und S. T. Pantelides. Quantum Origins of the Ultra-Low Thermal Conductivity of Lithium Intercalation Materials. *Nano Energy* **2020**. *75*. 104916.

82. J. He, L. Zhang und L. Liu. Thermal transport in monocrystalline and polycrystalline lithium cobalt oxide. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**. *21*. 12192-12200.
83. H. Yang, J. Y. Yang, C. N. Savory, J. M. Skelton, B. J. Morgan, D. O. Scanlon und A. Walsh. Highly Anisotropic Thermal Transport in LiCoO<sub>2</sub>. *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**. *10*. 5552-5556.
84. M. M. Mallick und S. Vitta. Giant Enhancement in High-Temperature Thermoelectric Figure-of-Merit of Layered Cobalt Oxide, LiCoO<sub>2</sub>, Due to a Dual Strategy-Co-Substitution and Lithiation. *Inorg. Chem.* **2017**. *56*. 5827-5838.
85. E. J. Cheng, K. Hong, N. J. Taylor, H. Choe, J. Wolfenstine und J. Sakamoto. Mechanical and physical properties of LiNi<sub>0.33</sub>Mn<sub>0.33</sub>Co<sub>0.33</sub>O<sub>2</sub> (NMC). *J. Eur. Ceram. Soc.* **2017**. *37*. 3213-3217.
86. J. Akimoto, Y. Gotoh und Y. Oosawa. Synthesis and Structure Refinement of LiCoO<sub>2</sub> Single Crystals. *J. Solid State Chem.* **1998**. *141*. 298-302.
87. E. J. Cheng, N. J. Taylor, J. Wolfenstine und J. Sakamoto. Elastic properties of lithium cobalt oxide (LiCoO<sub>2</sub>). *J. Asian Ceram. Soc.* **2017**. *5*. 113-117.
88. B. Wang, J. B. Bates, F. X. Hart, B. C. Sales, R. A. Zuhr und J. D. Robertson. Characterization of Thin-Film Rechargeable Lithium Batteries with Lithium Cobalt Oxide Cathodes. *J. Electrochem. Soc.* **1996**. *143*. 3203-3211.
89. H. Kawaji, M. Takematsu, T. Tojo, A. Hirano und R. Kanno. Low Temperature Heat Capacity and Thermodynamic Functions of LiCoO<sub>2</sub>. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2002**. *68*. 833-839.
90. M. Ménétrier, D. Carlier, M. Blangero und C. Delmas. On "Really" Stoichiometric LiCoO<sub>2</sub>. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2008**. *11*. A179-A182.
91. A. L. Emelina, M. A. Bykov, M. L. Kovba, B. M. Senyavin und E. V. Golubina. Thermochemical Properties of Lithium Cobaltate. *Russ. J. Phys. Chem. A* **2011**. *85*. 357-363.

92. G. Neumann. Lithium-Akkumulatoren: Stand der Technik und zukünftige Entwicklungen. *Chem. Ing. Tech.* **2011.** 83. 2042-2050.
93. W. Bauer, D. Nötzel, V. Wenzel und H. Nirschl. Influence of dry mixing and distribution of conductive additives in cathodes for lithium ion batteries. *J. Power Sources* **2015.** 288. 359-367.
94. D.-W. Chung, M. Ebner, D. R. Ely, V. Wood und R. Edwin García. Validity of the Bruggeman relation for porous electrodes. *Model. Sim. Mater. Sci. Eng.* **2013.** 21.
95. B. Rieger. *Methodik zur Simulation des mechanischen Verhaltens von Lithium-Ionen-Zellen.* Dissertation. Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik. Technische Universität München (München, Deutschland). **2016.**
96. L. Almar, J. Joos, A. Weber und E. Ivers-Tiffée. Microstructural feature analysis of commercial Li-ion battery cathodes by focused ion beam tomography. *J. Power Sources* **2019.** 427. 1-14.
97. H. Liu, J. M. Foster, A. Gully, S. Krachkovskiy, M. Jiang, Y. Wu, X. Yang, B. Protas, G. R. Goward und G. A. Botton. Three-dimensional investigation of cycling-induced microstructural changes in lithium-ion battery cathodes using focused ion beam/scanning electron microscopy. *J. Power Sources* **2016.** 306. 300-308.
98. L. Pfaffmann, S. Jaiser, M. Müller, P. Scharfer, W. Schabel, W. Bauer, F. Scheiba und H. Ehrenberg. New method for binder and carbon black detection at nanometer scale in carbon electrodes for lithium ion batteries. *J. Power Sources* **2017.** 363. 460-469.
99. Solvay. Solef PVDF Properties. Verfügbar unter: <https://www.solvay.com/en/brands/solef-pvdf/properties>. Zugriff am: 04. Juni 2020.
100. The Quadrant Group. Technical Data Sheet for Polyvinylidene Rod & Sheet Symlit 1000. Verfügbar unter: [https://www.theplasticshop.co.uk/plastic\\_technical\\_data\\_sheets/pvdf\\_technical\\_data\\_sheet.pdf](https://www.theplasticshop.co.uk/plastic_technical_data_sheets/pvdf_technical_data_sheet.pdf). Zugriff am: 12. Juni 2020.

101. B. Bonno, J. L. Laporte und R. Tascón d'León. Determination of thermal parameters of PVDF using a photoacoustic technique. *Meas. Sci. Technol.* **2001**. *12*. 671-675.
102. A. Boudenne, L. Ibos, E. Gehin und Y. Candau. A simultaneous characterization of thermal conductivity and diffusivity of polymer materials by a periodic method. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2004**. *37*. 132-139.
103. G. Krishna Bama, P. Indra Devi und K. Ramachandran. Structural and thermal properties of PVDF/PVA blends. *J. Mater. Sci.* **2009**. *44*. 1302-1307.
104. W. K. Lee und C. L. Choy. Heat Capacity of Fluoropolymers. *J. Polym. Sci.* **1975**. *13*. 619-635.
105. H. Buqa, M. Holzappel, F. Krumeich, C. Veit und P. Novák. Study of styrene butadiene rubber and sodium methyl cellulose as binder for negative electrodes in lithium-ion batteries. *J. Power Sources* **2006**. *161*. 617-622.
106. Y. Yang. *Chapter 10 Thermal Conductivity*. in *Physical Properties of Polymers Handbook*. 2. Auflage. (Hrsg.: J. E. Mark). Cincinatti, USA. Springer Science, New York. **2007**. 155-163.
107. T. Bhowmick und S. Pattanayak. Thermal conductivity, heat capacity and diffusivity of rubbers from 60 to 300 K. *Cryogenics* **1990**. *30*. 116-121.
108. Z. Liu, H. Zhang, S. Song und Y. Zhang. Improving thermal conductivity of styrene-butadiene rubber composites by incorporating mesoporous silica@solvothermal reduced graphene oxide hybrid nanosheets with low graphene content. *Compos. Sci. Technol.* **2017**. *150*. 174-180.
109. B. Yin, J. Wang, H. Jia, J. He, X. Zhang und Z. Xu. Enhanced mechanical properties and thermal conductivity of styrene-butadiene rubber reinforced with polyvinylpyrrolidone-modified graphene oxide. *J. Mater. Sci.* **2016**. *51*. 5724-5737.

110. G. T. Furukawa, R. E. McCoskey und M. L. Reilly. Heat Capacity of Some Butadiene-Styrene Copolymers from 0° to 330° K. *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **1955**. 55. 127-132.
111. J. Oleiwi, M. Hamza und N. A. Nassir. A Study of The Effect of Carbon Black Powder on The Physical. *Eng. & Tech. Journal*, **2011**. 29. 856-870.
112. Reade International Corp. Carbon Black. Verfügbar unter: <https://www.reade.com/products/carbon-black>, . Zugriff am: 12. Juni 2020.
113. Y. He, H. T. Li und L. X. Ma. Thermal Conductivity of Nature Rubber Filled with Carbon Black. *Adv. Mat. Res.* **2009**. 87-88. 86-91.
114. Y.-J. Kim, Y.-F. Tan und S. Kim. Two-dimensional lattice Boltzmann modeling for effective thermal conductivity in carbon black filled composites. *J. Compos. Mater.* **2017**. 52. 2047-2053.
115. B. Maquin, J. M. Goyhénèche, A. Derré, M. Trinquescoste, P. Chadeyron und P. Delhaès. Thermal conductivity of submicrometre particles: carbon blacks and solid solutions containing C, B and N. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2000**. 33. 8-17.
116. Y. Quan, Q. Liu, S. Zhang und S. Zhang. Comparison of the morphology, chemical composition and microstructure of cryptocrystalline graphite and carbon black. *Appl. Surf. Sci.* **2018**. 445. 335-341.
117. M. Yoo, F. W. Curtis und S. Mori. Interaction of Poly(vinylidene fluoride) with Graphite Particles. 1. Surface Morphology of a Composite Film and Its Relation to Proces-sing Parameters. *Chem. Mater.* **2003**. 15. 850-861.
118. Y. Wang, L. Zhang, Q. Qu, J. Zhang und H. Zheng. Tailoring the Interplay between Ternary Composite Binder and Graphite Anodes toward High-Rate and Long-Life Li-Ion Batteries. *Electrochim. Acta* **2016**. 191. 70-80.
119. M. Indrikova, S. Grunwald, F. Golks, A. Netz, B. Westphal und A. Kwade. The Morphology of Battery Electrodes with the Focus of the

- Conductive Additives Paths. *J. Electrochem. Soc.* **2015**. *162*. A2021-A2025.
120. H. Wang, T. Umeno, K. Mizuma und M. Yoshio. Highly conductive bridges between graphite spheres to improve the cycle performance of a graphite anode in lithium-ion batteries. *J. Power Sources* **2008**. *175*. 886-890.
121. R. Ram, V. Soni und D. Khastgir. Electrical and thermal conductivity of polyvinylidene fluoride (PVDF)-Conducting Carbon Black (CCB) composites: Validation of various theoretical models. *Compos. B. Eng.* **2020**. *185*. 107748.
122. R. Ram, M. Rahaman, A. Aldalbahy und D. Khastgir. Determination of percolation threshold and electrical conductivity of polyvinylidene fluoride (PVDF)/short carbon fiber (SCF) composites: effect of SCF aspect ratio. *Polym. Int.* **2017**. *66*. 573-582.
123. R. L. Hamilton und O. K. Crosser. Thermal Conductivity of heterogeneous two-component systems. *Ind. Eng. Chem. Fundamen* **1962**. *1*. 187-191.
124. J. K. Carson, S. J. Lovatt, D. J. Tanner und A. C. Cleland. Thermal conductivity bounds for isotropic, porous materials. *Int. J. Heat Mass Transf.* **2005**. *48*. 2150-2158.
125. A. Eucken. Allgemeine Gesetzmäßigkeiten für das Wärmeleitungsvermögen verschiedener Stoffarten und Aggregatzustände. *Forschungsarb. Gebiete Ingenieurw.* **1940**. *11*. 6-20.
126. Z. Hashin und S. Shtrikman. A Variational Approach to the Theory of the Effective Magnetic Permeability of Multiphase Materials. *J. Appl. Phys.* **1962**. *33*. 3125-3131.
127. W. Volker. *Oberflächenanalytische Charakterisierung der SEI auf Graphit-Anodenschichten in Lithium-Ionen-Batterien*. Dissertation. Technischen Fakultät. Albert-Ludwigs-Universität (Freiburg im Breisgau, Deutschland). **2016**.
128. X. Jin, J. Wu, Z. Liu und J. Pan. The thermal conductivity of dimethyl carbonate in the liquid phase. *Fluid Phase Equilib.* **2004**. *220*. 37-40.

129. L. Chen, H. F. Xu, S. J. He, Y. H. Du, N. J. Yu, X. Z. Du, J. Lin und S. Nazarenko. Thermal Conductivity Performance of Polypropylene Composites Filled with Polydopamine-Functionalized Hexagonal Boron Nitride. *PLoS One* **2017**. 12. e0170523.
130. I. L. Ngo und C. Byon. Thermal conductivity of partice-filled polymers. *Polym. Sci.* **2016**. 545-565.
131. Ineos Olefins & Polymers USA. Typical Engineering Properties of Polypropylene. Verfügbar unter: <https://www.ineos.com/globalassets/ineos-group/businesses/ineos-olefins-and-polymers-usa/products/technical-information--patents/ineos-engineering-properties-of-pp.pdf>. Zugriff am: 06. Juni 2020.
132. Eisen Schmitt. Katalog Kunststoffe. Verfügbar unter: [https://www.eisen-schmitt.de/fileadmin/user\\_upload/flipping-books/kunststoffe/files/assets/common/downloads/publication.pdf](https://www.eisen-schmitt.de/fileadmin/user_upload/flipping-books/kunststoffe/files/assets/common/downloads/publication.pdf). Zugriff am: 09. Juni 2020.
133. C.-M. Ye, B.-Q. Shentu und Z.-X. Weng. Thermal conductivity of high density polyethylene filled with graphite. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**. 101. 3806-3810.
134. D. Djian, F. Alloin, S. Martinet, H. Lignier und J. Y. Sanchez. Lithium-ion batteries with high charge rate capacity: Influence of the porous separator. *J. Power Sources* **2007**. 172. 416-421.
135. K. M. Abraham. Directions in secondary Lithium Battery Research and Development. *Electrochim. Acta* **1993**. 38. 1233-1248.
136. K. K. Patel, J. M. Paulsen und J. Desilvestro. Numerical simulation of porous networks in relation to battery electrodes and separators. *J. Power Sources* **2003**. 122. 144-152.
137. D. R. Rajagopalan Kannan, P. K. Terala, P. L. Moss und M. H. Weatherspoon. Analysis of the Separator Thickness and Porosity on the Performance of Lithium-Ion Batteries. *Int. J. Electrochem.* **2018**. 2018. 1925708, 1-7.



- de-applications-solvers-heat-transfer-chtMultiRegionFoam.html.  
Zugriff am: 17. Juli 2020.
149. B. Andersson, R. Andersson, L. Hakansson, M. Mortensen, R. Sudiyo und B. Van Wachen. *Computational Fluid Dynamics for Engineers*. Cambridge, Vereinigtes Königreich. Cambridge University Press. **2012**.
150. S. Kirkpatrick. Percolation and Conduction. *Rev. Mod. Phys.* **1973**. 45. 574-588.
151. R. Landauer. The Electrical Resistance of Binary Metallic Mixtures. *J. Appl. Phys.* **1952**. 23. 779-784.
152. H. Yu. *Modellierung der Wärmeleitfähigkeit von porösen Elektroden mittels gängigen verfahrenstechnischen Ansätzen*. Bachelorarbeit (Unveröffentlicht). Institut für Thermische Verfahrenstechnik. Karlsruher Institut für Technologie (Karlsruhe, Deutschland). **2018**.
153. E. L. Crussler. *Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems*. 3. Auflage. Cambridge, USA. Cambridge University Press. **1997**.
154. MathWorks. MATLAB: Math. Graphics. Programming. Verfügbar unter: <https://www.mathworks.com/products/matlab.html>. Zugriff am: 09. August 2020.
155. OpenSCAD. OpenSCAD: The Programmers Solid 3D CAD Modeller. Verfügbar unter: <https://www.openscad.org/>. Zugriff am: 09. August 2020.
156. OpenFOAM. OpenFOAM: The open source CFD toolbox. Verfügbar unter: <https://www.openfoam.com/>. Zugriff am: 09. August 2020.
157. C. Schmidt. *Numerische Modellierung der effektiven Wärmeleitfähigkeit poröser Elektrodenbeschichtungen*. Masterarbeit (Unveröffentlicht). Institut für Thermische Verfahrenstechnik. Karlsruher Institut für Technologie (Karlsruhe, Deutschland). **2019**.
158. OpenFOAM. User Guide: Mesh generation and conversion - Mesh generation with the snappyHexMesh utility. Verfügbar unter: <https://www.openfoam.com/documentation/user-guide/snappyHexMesh.php>. Zugriff am: 09. August 2020.

159. E. G. Gilbert, D. W. Johnson und S. S. Keerthi. A Fast Procedure for Computing the Distance Between Complex Objects in Three-Dimensional Space. *IEEE J. ROBOTIC AUTOM.* **1988.** 4. 193-203.
160. G. Fischer. *Lernbuch Lineare Algebra und Analytische Geometrie.* 4. Auflage. Wiesbaden, Deutschland. Springer Spektrum. **2019.**
161. E. K. Rahani und V. B. Shenoy. Role of Plastic Deformation of Binder on Stress Evolution during Charging and Discharging in Lithium-Ion Battery Negative Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **2013.** 160. A1153-A1162.
162. OpenFOAM. Manuel Pages: topoSet. Verfügbar unter: <https://www.openfoam.com/documentation/guides/latest/man/topoSet.html>. Zugriff am: 09. August 2020.
163. OpenFOAM. Manual Pages: splitMeshRegions. Verfügbar unter: <https://www.openfoam.com/documentation/guides/latest/man/splitMeshRegions.html>. Zugriff am: 09. August 2020.
164. OpenFOAM. Manuel Pages: renumberMesh. Verfügbar unter: <https://www.openfoam.com/documentation/guides/latest/man/renumberMesh.html>. Zugriff am: 09. August 2020.
165. OpenFOAM. Manuel Pages: checkMesh. Verfügbar unter: <https://www.openfoam.com/documentation/guides/latest/man/checkMesh.html>. Zugriff am: 09. August 2020.
166. OpenFOAMWiki. Contrib/swak4Foam. Verfügbar unter: <https://openfoamwiki.net/index.php/Contrib/swak4Foam>. Zugriff am: 09. August 2020.
167. OpenFOAM. API Guide: changeDictionary.C. Verfügbar unter: <https://www.openfoam.com/documentation/guides/latest/man/changeDictionary.html>. Zugriff am: 09. August 2020.
168. OpenFOAM. API Guide: TurbulenceModels - turbulentTemperatureCoupledBaffleMixedFvPatchScalarField.H. Verfügbar unter: [https://www.openfoam.com/documentation/guides/latest/api/turbulentTemperatureCoupledBaffleMixedFvPatchScalarField\\_8H\\_source.html](https://www.openfoam.com/documentation/guides/latest/api/turbulentTemperatureCoupledBaffleMixedFvPatchScalarField_8H_source.html). Zugriff am: 09. August 2020.

169. OpenFOAM. User Guide: PIMPLE algorithm Verfügbar unter: <https://www.openfoam.com/documentation/guides/latest/doc/guide-applications-solvers-pimple.html>. Zugriff am: 09. August 2020.
170. OpenFOAM. User Guide: wallHeatFlux Verfügbar unter: <https://www.openfoam.com/documentation/guides/latest/doc/guide-fos-field-wallHeatFlux.html>. Zugriff am: 09. August 2020.
171. C. Ullrich und C. Bodmer. *D6.1 Metalle und Metalllegierungen*. in *VDI-Wärmeatlas*. 11. Auflage. (Hrsg.: VDI-Gesellschaft). Springer-Verlag, Heidelberg, Deutschland. **2013**. 629-645.
172. V. Honold. *Experimentelle Bestimmung der Dichte und spezifischen Wärmekapazität poröser Elektrodenbeschichtungen*. Bachelorarbeit (Unveröffentlicht). Institut für Thermische Verfahrenstechnik. Karlsruher Institut für Technologie (Karlsruhe, Deutschland). **2019**.
173. J. Waßmuth. *Experimentelle Untersuchung der Temperatur- und Wärmeleitfähigkeit von porösen Elektroden unter dem Einfluss verschiedener Umgebungsfluide*. Bachelorarbeit (Unveröffentlicht). Institut für thermische Verfahrenstechnik. Karlsruher Institut für Technologie (Karlsruhe, Deutschland). **2019**.
174. H. Multani. *Experimentelle Untersuchung und Modellierung thermischer Transportparameter poröser Elektroden in Abhängigkeit des Ladezustandes*. Bachelorarbeit (Unveröffentlicht). Institut für Thermische Verfahrenstechnik. Karlsruher Institut für Technologie (Karlsruhe, Deutschland). **2020**.
175. E. Lee, R. A. Salgado, B. Lee, A. V. Sumant, T. Rajh, C. Johnson, A. A. Balandin und E. V. Shevchenko. Design of lithium cobalt oxide electrodes with high thermal conductivity and electrochemical performance using carbon nanotubes and diamond particles. *Carbon* **2018**. 129. 702-710.
176. L. Froboese, P. Titscher, B. Westphal, W. Haselrieder und A. Kwade. Mercury intrusion for ion- and conversion-based battery electrodes – Structure and diffusion coefficient determination. *Mater. Charact.* **2017**. 133. 102-111.

- 
177. E. W. Washburn. Note on a Method of Determining the Distribution of Pore Sizes in a Porous Material. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1921**. 7. 115.
178. Y. S. Touloukian und E. H. Buyco. *Thermophysical properties of matter. Specific heat : metallic elements and alloys*. 4. Auflage. New York, USA. IFI/Plenum. **1970**.
179. S. Carelli, M. Quarti, M. C. Yagci und W. G. Bessler. Modeling and Experimental Validation of a High-Power Lithium-Ion Pouch Cell with LCO/NCA Blend Cathode. *J. Electrochem. Soc.* **2019**. 166. A2990-A3003.
180. S. Gantenbein, M. Weiss und E. Ivers-Tiffée. Impedance based time-domain modeling of lithium-ion batteries: Part I. *J. Power Sources* **2018**. 379. 317-327.
181. M. Mayur, M. C. Yagci, S. Carelli, P. Margulies, D. Velten und W. G. Bessler. Identification of stoichiometric and microstructural parameters of a lithium-ion cell with blend electrode. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**. 21. 23672-23684.
182. D. Werner, S. Paarmann, A. Wiebelt und T. Wetzel. Inhomogeneous Temperature Distribution Affecting the Cyclic Aging of Li-Ion Cells. Part II: Analysis and Correlation. *Batteries* **2020**. 6. 12, 1-16.
183. D. Werner, S. Paarmann, A. Wiebelt und T. Wetzel. Inhomogeneous Temperature Distribution Affecting the Cyclic Aging of Li-Ion Cells. Part I: Experimental Investigation. *Batteries* **2020**. 6. 13, 1-17.
184. H. Reiss. *K6 Superisolierungen*. in *VDI-Wärmeatlas*. 11. Auflage. (Hrsg.: VDI-Gesellschaft). Springer-Verlag, Heidelberg, Deutschland. **2013**. 1153-1157.



# Acknowledgments

Abbildung 2.1 reprinted from: Mikrostrukturelle Charakterisierung Modellentwicklung und Simulation poröser Elektroden für Lithiumionenzellen. Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik. Abbildung 2.5. Moses Ender. Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik. Karlsruher Institut für Technologie (Karlsruhe, Deutschland). 2014. Creative Commons Attribution Share Alike 3.0 DE License (CC BY-SA 3.0 DE): <http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/de/>. With permission from Moses Ender.

Abbildung 2.7 image 1) reprinted from: Advanced surface and microstructural characterization of natural graphite anodes for lithium ion batteries. Figure 1. N. C. Gallego, C. I. Contescu, H. M. Meyer, J. Y. Howe, R. A. Meisner, E. A. Payzant, M. J. Lance, S. Y. Yoon, M. Denlinger and D. L. Wood. Carbon Copyright (2014). 72. 395. With permission from Elsevier.

Abbildung 2.7 image 3) reprinted from: Thermal conductivity and internal temperature profiles of Li-ion secondary batteries. Figure 2 c). F. Richter, S. Kjelstrup, P. J. S. Vie and O. S. Burheim. J. Power Sources Copyright (2017). 359. 596. With permission from Elsevier.

Abbildung 2.7 image 4), 5) and 6) reprinted from: Investigation of the electrochemically active surface area and lithium diffusion in graphite anodes by a novel OsO<sub>4</sub> staining method. Figure 1 d), e) and f). L. Pfaffmann, C. Birkenmaier, M. Müller, W. Bauer, T. Mitsch, J. Feinauer, Y. Krämer, F. Scheiba, A. Hintennach, T. Schleid, V. Schmidt and H. Ehrenberg. J. Power Sources Copyright (2016). 307. 765. With permission from Elsevier.

Abbildung 2.8 reprinted from: Characterization of the calendaring process for compaction of electrodes for lithium-ion batteries. Figure 7 (SEM images of cross sections of graphite anodes, image on the left and right hand side). C.

Meyer, H. Bockholt, W. Haselrieder and A. Kwade. *J. Mater. Process. Technol.* Copyright (2017). 249. 177. With permission from Elsevier.

Abbildung 2.10 image 1) and 2): Thermal behaviour of  $\text{Li}_x\text{MeO}_2$  (Me = Co or Ni + Mn + Co) cathode materials. Figure 3 a) and b). P. Gotcu, W. Pflöging, P. Smyrek and H. J. Seifert. *Phys. Chem. Chem. Phys.* Copyright (2017). 19. 11924. With permission from Royal Society of Chemistry.

Abbildung 2.10 image 3) reprinted from: Thermal conductivity and internal temperature profiles of Li-ion secondary batteries. Figure 2 b). F. Richter, S. Kjelstrup, P. J. S. Vie and O. S. Burheim. *J. Power Sources* Copyright (2017). 359. 596. With permission from Elsevier.

Abbildung 2.10 image 6) reprinted from: Validity of the Bruggeman relation for porous electrodes. Figure 1 a). D.-W. Chung, M. Ebner, D. R. Ely, V. Wood and R. Edwin García. *Sim. Mater. Sci. Eng.* Copyright (2013). 21. 3. With permission from IOP Publishing Ltd.

Abbildung 2.11 image 1) reprinted from: New method for binder and carbon black detection at nanometer scale in carbon electrodes for lithium ion batteries. Figure 3 c). L. Pfaffmann, S. Jaiser, M. Müller, P. Scharfer, W. Schabel, W. Bauer, F. Scheiba and H. Ehrenberg. *J. Power Sources* Copyright (2017). 363. 464. With permission from Elsevier.

Abbildung 2.11 image 2) reprinted from: Highly conductive bridges between graphite spheres to improve the cycle performance of a graphite anode in lithium-ion batteries. Figure 4. H. Wang, T. Umeno, K. Mizuma and M. Yoshio. *J. Power Sources* Copyright (2007). 175. 888. With permission from Elsevier.

Abbildung 2.11 image 3) reprinted from: The effect of binders on the rheological properties and the microstructure formation of lithium-ion battery anode slurries. Figure 2 b). S. Lim, S. Kim, K. H. Ahn and S. J. Lee. *J. Power Sources* Copyright (2015). 299. 224. With permission from Elsevier.

Abbildung 2.11 image 4) reprinted from: Influence of dry mixing and distribution of conductive additives in cathodes for lithium ion batteries. Figure 4 (image four; right column; lower line). W. Bauer, D. Nötzel, V. Wenzel and H. Nirschl. *J. Power Sources* Copyright (2015). 288. 363. With permission from Elsevier.

Abbildung 2.11 image 5) reprinted from: Investigation of film solidification and binder migration during drying of Li-Ion battery anodes. Graphical Abstract (image on the right hand side; Microstructure & Properties). S. Jaiser, M. Müller, M. Baunach, W. Bauer, P. Scharfer and W. Schabel. *J. Power Sources* Copyright (2016). 318. 210. With permission from Elsevier.

Abbildung 2.13 reprinted from: Bruggeman's Exponents for Effective Thermal Conductivity of Lithium-Ion Battery Electrodes. Figure 4 a), b) and c). A. Vakkapatt, B. Trembacki, S. R. Mathur and J. Y. Murthy. *J. Electrochem. Soc.* 2015. 163. A123. Creative Commons Attribution 4.0 License (CC BY, <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), IOP Publishing.

Abbildung 3.1 translated from: Modeling the Thermal Conductivity of Porous Electrodes of Li-Ion Batteries as a Function of Microstructure Parameters. Figure 9. D. Oehler, P. Seegert und T. Wetzel. *Energy Technol.* 2020. 202000574. Creative Commons CC-BY-NC-ND, <http://creativecommons.org/licenses/>. John Wiley and Sons.

Abbildung 3.2 translated from: Modeling the Thermal Conductivity of Porous Electrodes of Li-Ion Batteries as a Function of Microstructure Parameters. Figure 10. D. Oehler, P. Seegert und T. Wetzel. *Energy Technol.* 2020. 202000574. Creative Commons CC-BY-NC-ND, <http://creativecommons.org/licenses/>. John Wiley and Sons.

Abbildung 4.15 reprinted from: Investigation of the Effective Thermal Conductivity of Cell Stacks of Li-Ion Batteries. Figure 4. D. Oehler, J. Bender, P. Seegert und T. Wetzel. *Energy Technol.* 2020. 2000722. Creative Commons CC-BY-NC-ND, <http://creativecommons.org/licenses/>. John Wiley and Sons.

Abbildung 5.5 translated and adapted from: Investigation of the Effective Thermal Conductivity of Cell Stacks of Li-Ion Batteries. Figure 10. D. Oehler, J. Bender, P. Seegert und T. Wetzel. Energy Technol. 2020. 2000722. Creative Commons CC-BY-NC-ND, <http://creativecommons.org/licenses/>. John Wiley and Sons.

Abbildung 6.1 translated and adapted from: Modeling the Thermal Conductivity of Porous Electrodes of Li-Ion Batteries as a Function of Microstructure Parameters. Figure 11. D. Oehler, P. Seegert und T. Wetzel. Energy Technol. 2020. 202000574. Creative Commons CC-BY-NC-ND, <http://creativecommons.org/licenses/>. John Wiley and Sons.

Abbildung 6.4 translated and adapted from: Modeling the Thermal Conductivity of Porous Electrodes of Li-Ion Batteries as a Function of Microstructure Parameters. Figure 13. D. Oehler, P. Seegert und T. Wetzel. Energy Technol. 2020. 202000574. Creative Commons CC-BY-NC-ND, <http://creativecommons.org/licenses/>. John Wiley and Sons.

Abbildung 6.13 translated and adapted from: Modeling the Thermal Conductivity of Porous Electrodes of Li-Ion Batteries as a Function of Microstructure Parameters. Figure 16. D. Oehler, P. Seegert und T. Wetzel. Energy Technol. 2020. 202000574. Creative Commons CC-BY-NC-ND, <http://creativecommons.org/licenses/>. John Wiley and Sons.

Abbildung 6.14 translated and adapted from: Modeling the Thermal Conductivity of Porous Electrodes of Li-Ion Batteries as a Function of Microstructure Parameters. Figure 15. D. Oehler, P. Seegert und T. Wetzel. Energy Technol. 2020. 202000574. Creative Commons CC-BY-NC-ND, <http://creativecommons.org/licenses/>. John Wiley and Sons.

Abbildung 7.8 translated and adapted from: Investigation of the Effective Thermal Conductivity of Cell Stacks of Li-Ion Batteries. Figure 9. D. Oehler, J. Bender, P. Seegert und T. Wetzel. Energy Technol. 2020. 2000722. Creative

Commons CC-BY-NC-ND, <http://creativecommons.org/licenses/>. John Wiley and Sons.

Abbildung 7.9 translated and adapted from: Investigation of the Effective Thermal Conductivity of Cell Stacks of Li-Ion Batteries. Figure 12. D. Oehler, J. Bender, P. Seegert und T. Wetzl. Energy Technol. 2020. 2000722. Creative Commons CC-BY-NC-ND, <http://creativecommons.org/licenses/>. John Wiley and Sons.

Abbildung 7.10 translated and adapted from: Investigation of the Effective Thermal Conductivity of Cell Stacks of Li-Ion Batteries. Figure 13. D. Oehler, J. Bender, P. Seegert und T. Wetzl. Energy Technol. 2020. 2000722. Creative Commons CC-BY-NC-ND, <http://creativecommons.org/licenses/>. John Wiley and Sons.

Abbildung 7.11 translated and adapted from: Investigation of the Effective Thermal Conductivity of Cell Stacks of Li-Ion Batteries. Figure 14. D. Oehler, J. Bender, P. Seegert und T. Wetzl. Energy Technol. 2020. 2000722. Creative Commons CC-BY-NC-ND, <http://creativecommons.org/licenses/>. John Wiley and Sons.

Tabelle 3.1 translated and adapted from: Investigation of the Effective Thermal Conductivity of Cell Stacks of Li-Ion Batteries. Table 1. D. Oehler, J. Bender, P. Seegert und T. Wetzl. Energy Technol. 2020. 2000722. Creative Commons CC-BY-NC-ND, <http://creativecommons.org/licenses/>. John Wiley and Sons.

Tabelle 7.9 translated and adapted from: Investigation of the Effective Thermal Conductivity of Cell Stacks of Li-Ion Batteries. Table 3. D. Oehler, J. Bender, P. Seegert und T. Wetzl. Energy Technol. 2020. 2000722. Creative Commons CC-BY-NC-ND, <http://creativecommons.org/licenses/>. John Wiley and Sons.

Tabelle 7.10 translated and adapted from: Investigation of the Effective Thermal Conductivity of Cell Stacks of Li-Ion Batteries. Table 3. D. Oehler, J. Bender, P. Seegert und T. Wetzel. Energy Technol. 2020. 2000722. Creative Commons CC-BY-NC-ND, <http://creativecommons.org/licenses/>. John Wiley and Sons.

Tabelle 7.11 translated and adapted from: Investigation of the Effective Thermal Conductivity of Cell Stacks of Li-Ion Batteries. Table 5. D. Oehler, J. Bender, P. Seegert und T. Wetzel. Energy Technol. 2020. 2000722. Creative Commons CC-BY-NC-ND, <http://creativecommons.org/licenses/>. John Wiley and Sons.

Tabelle 7.12 translated and adapted from: Investigation of the Effective Thermal Conductivity of Cell Stacks of Li-Ion Batteries. Table 6. D. Oehler, J. Bender, P. Seegert und T. Wetzel. Energy Technol. 2020. 2000722. Creative Commons CC-BY-NC-ND, <http://creativecommons.org/licenses/>. John Wiley and Sons.

# Anhang A – GJK-Algorithmus

Der GJK-Algorithmus [159] ist eine schnelle und effektive Methode zur Berechnung des euklidischen Abstands zweier konvexer Objekte. Das Prinzip des Algorithmus wird am Beispiel eines 2D-Objekts veranschaulicht. Zunächst wird eine konvexe Hülle um die äußeren Punkte einer Punktwolke bzw. eines Körpers gelegt (vgl. Abbildung Anhang A.1 blaues Rechteck bzw. grünes Dreieck).

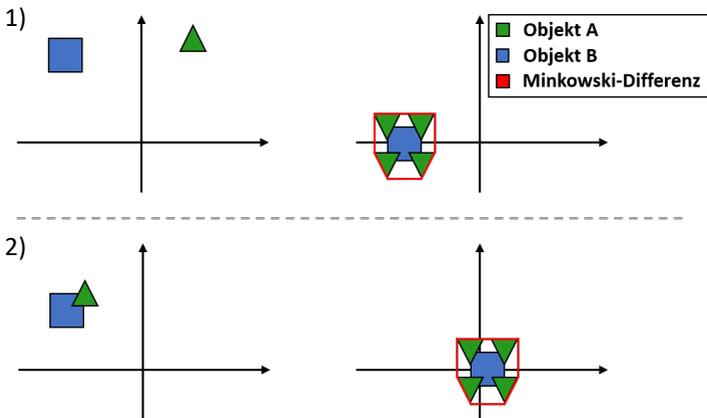


Abbildung Anhang A.1: 1) Minkowski-Differenz zweier separierter Objekte A und B. 2) Minkowski-Differenz zweier sich schneidender Objekte A und B. Angelehnt an [157].

Die Außenpunkte des Körpers werden über eine Abstandsbestimmung der Einzelpunkte innerhalb der Punktwolke bestimmt. Kern des GJK-Algorithmus stellt die Abstandsbestimmung mittels der Minkowski-Differenz dar. Bei Betrachtung der Objekte A und B im 2D Fall ergibt sich die Minkowski-Differenz, als Differenz der Koordinaten aller Eckpunkte aus Objekt A mit den Koordinaten eines Eckpunktes aus Objekt B. Dies wird für alle Eckpunkte von Objekt B durchgeführt (siehe Abbildung Anhang A.1 Bild 1)). Beide Objekte schneiden sich, sofern der Ursprung des Koordinatensystems innerhalb der Minkowski-

Differenz liegt (vgl. Abbildung Anhang A.1 Bild 2)). Der Geschwindigkeitsvorteil der Methode zeichnet sich dadurch aus, dass nur die Extremwerte der beteiligten Objekte in Bewegungsrichtung gespeichert werden und nicht die gesamte Oberfläche. [157]

## Anhang B – Fließbild snappyHexMesh

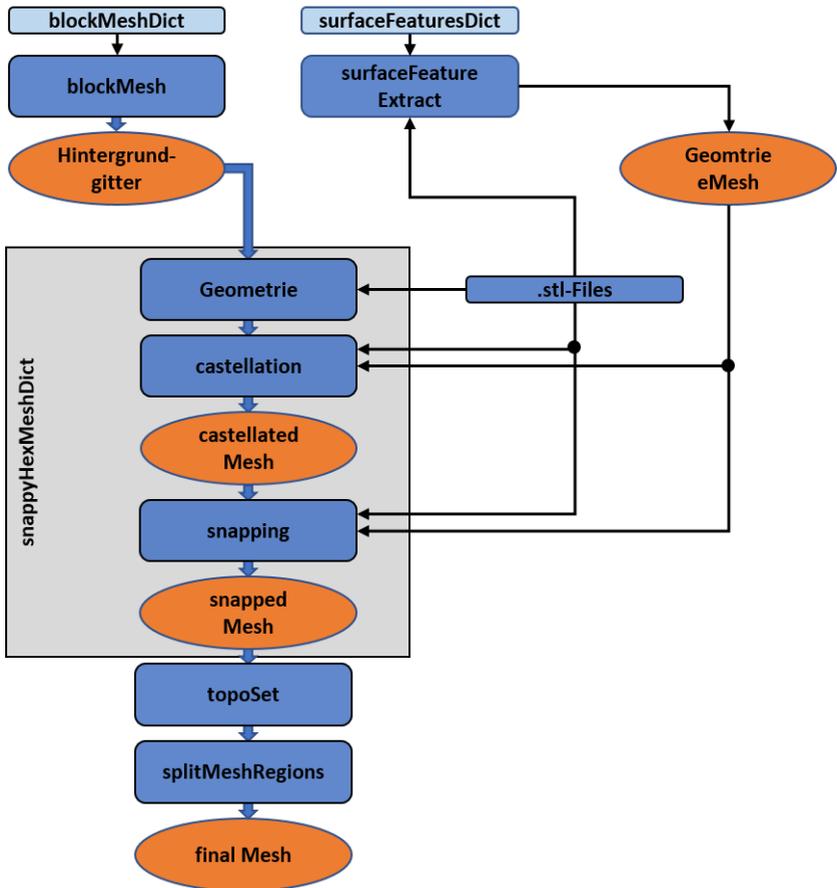


Abbildung Anhang B.1: Darstellung des Ablaufplans und der Prozessschritte der Gittergenerierung mittels snappyHexMesh, angelehnt an [157].



## Anhang C – Verifizierung OpenFOAM und COMSOL

Zur Verifikation der Funktionsweise des automatisierten auf der Entwicklungsumgebung OpenFOAM basierenden numerischen Modells, werden Vergleichsstudien mit dem kommerziellen Softwarepaket COMSOL Multiphysics durchgeführt. Die Numerik der beiden Tools unterscheidet sich grundlegend, da OpenFOAM zur Lösung von Wärmeleitungsproblemen die FVM nutzt, während COMSOL zur Lösung die Finite-Elemente Methode anwendet. Die mit der Strukturzeugungsroutine erzeugten porösen Elektrodenstrukturen werden über eine eigens entwickelte Schnittstelle an das numerische Tool COMSOL Multiphysics übertragen, vernetzt und die geforderten Randbedingungen angelegt. In der Abbildung Anhang C.1 ist in Bild 1) beispielhaft das Gitter einer porösen Elektrodenstruktur nach der Vernetzung dargestellt. Bild 2) zeigt das entsprechende Temperaturfeld nach erfolgreicher numerischer Simulation der porösen Elektrodenstruktur.

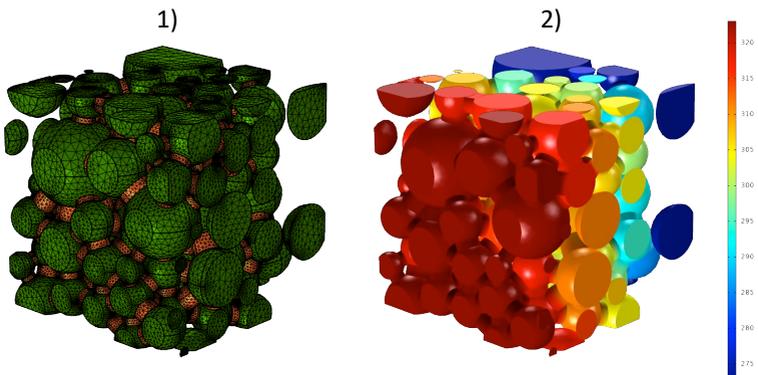


Abbildung Anhang C.1: 1) Darstellung einer beispielhaften vernetzten Struktur in COMSOL (solid Domain, beinhaltet die Partikel und Binderbrücken). 2) Darstellung des entsprechenden Temperaturfelds nach erfolgreicher numerischer Simulation [157].

In der Abbildung Anhang C.2 ist in Bild 1) eine Variation des Massenanteils des CBs im BCB Gemisch für OpenFOAM und COMSOL Multiphysics dargestellt. Der Massenanteil des AMs beträgt, bezogen auf das Systemvolumen der Struktur, 67,5 Ma% und der Anteil des BCBs 6 Ma%. Der Massenanteil des CBs in Bezug auf die BCB Phase variiert zwischen 10 bis 50 Ma%. Die Ergebnisse zeigen eine sehr gute Übereinstimmung der beiden Modelle und bestätigen die zugrundeliegende Methodik.

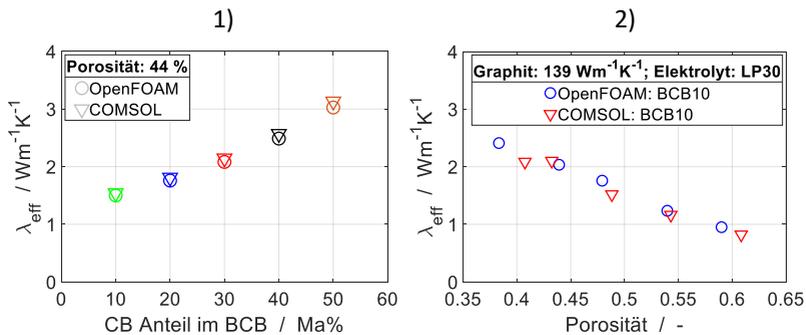


Abbildung Anhang C.2: Verifikation der numerischen Simulationsergebnisse von OpenFOAM mit COMSOL Multiphysics: 1) Vergleich der effektiven Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit des Massenanteils des CBs im BCB Gemisch für eine Anodenbeschichtung; 2) Vergleich der effektiven Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit der Porosität von Anodenbeschichtungen.

In der Abbildung Anhang C.2 ist in Bild 2) eine Variation der Porosität in Abhängigkeit der effektiven Wärmeleitfähigkeit für OpenFOAM und COMSOL Multiphysics dargestellt. Der prozentuale Massenanteil des AMs bezogen auf die Feststoffphase beträgt 91,5 Ma%, des Binders 5,6 Ma% und des CBs 2,9 Ma%. Wiederum ist eine sehr gute Übereinstimmung der beiden Modelle erkennbar.

## Anhang D – Erweiterung analytisches Modell um Geometriefaktor

Das in Kapitel 3 präsentierte analytische Modell zur Beschreibung der effektiven Wärmeleitfähigkeit poröser Elektroden wird nachfolgend um den Geometriefaktor  $\xi_i$  zur Beschreibung ellipsoider Partikelgeometrien erweitert. Hierfür wird die Gleichung 3.2, welche die Parallelschaltung der drei Hauptwärmeleitpfade unter Einbeziehung der Radien der rotationssymmetrischen Einheitszelle beschreibt, mit dem Geometriefaktor  $\xi_i$  multipliziert.

$$\lambda_{\text{eff},i} = \xi_i \cdot [(1 - r_2^2) \cdot \lambda_{\text{Pfad1}} + (r_2^2 - r_3^2) \cdot \lambda_{\text{Pfad2}} + r_3^2 \cdot \lambda_{\text{Pfad3}}] \quad \text{A.1}$$

In der Abbildung Anhang D.1 ist eine ellipsoide poröse Elektrodenstruktur mit dem HAV (0,71|1|1,40) dargestellt.

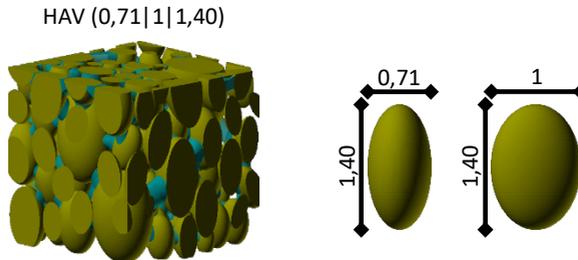


Abbildung Anhang D.1: Darstellung der beispielhaften ellipsoiden Partikelgeometrie mit dem HAV (0,71|1|1,40).

Anhand der in Abbildung Anhang D.1 beispielhaften dargestellten ellipsoiden Elektrodenstruktur mit dem HAV (0,71|1|1,40) wird nachfolgend die Berechnungsmethodik der richtungsabhängigen effektiven Wärmeleitfähigkeit mittels der Gleichung A.1 vorgestellt.

$$\xi_x = HAV_x = 0,71; \quad \xi_y = HAV_y = 1; \quad \xi_z = HAV_z = 1,40 \quad \text{A.2}$$

$$\lambda_{\text{eff},x} = \xi_x \cdot \lambda_{\text{eff}}; \quad \lambda_{\text{eff},y} = \xi_y \cdot \lambda_{\text{eff}}; \quad \lambda_{\text{eff},z} = \xi_z \cdot \lambda_{\text{eff}} \quad \text{A.3}$$



# Anhang E – Porosität

## KOKAM SLPB8043140H5

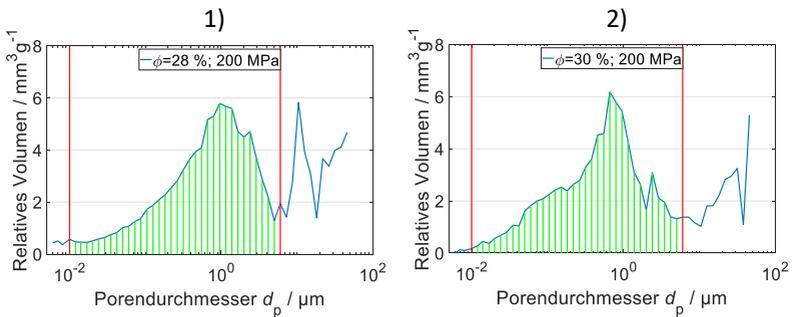


Abbildung Anhang E.1: Darstellung des relativen Volumens der Elektrodenbeschichtungen der KOKAM SLPB8043140H5 in Abhängigkeit der Porengrößenverteilung: 1) Anodenbeschichtung und 2) Kathodenbeschichtung. Analysierter Bereich in grün und beschränkter Bereich in rot.

## XALT F900-0004

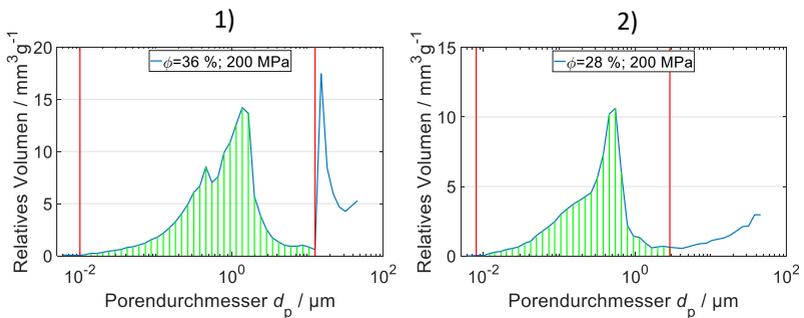


Abbildung Anhang E.2: Darstellung des relativen Volumens der Elektrodenbeschichtungen der XALT F900-0004 in Abhängigkeit der Porengrößenverteilung: 1) Anodenbeschichtung und 2) Kathodenbeschichtung. Analysierter Bereich in grün und beschränkter Bereich in rot.

### BMWi3 60 Ah

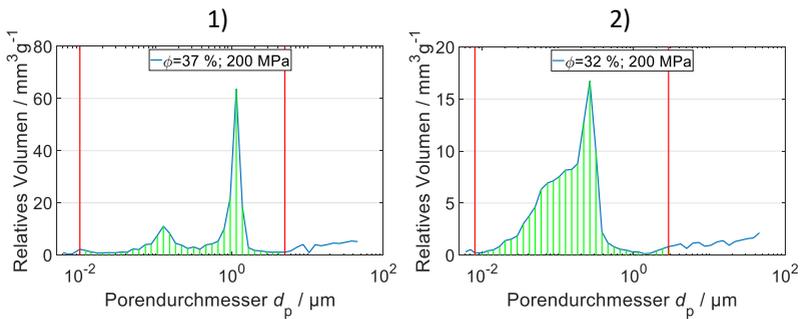


Abbildung Anhang E.3: Darstellung des relativen Volumens der Elektrodenbeschichtungen der BMWi3 60 Ah in Abhängigkeit der Porengrößenverteilung: 1) Anodenbeschichtung und 2) Kathodenbeschichtung. Analysierter Bereich in grün und beschränkter Bereich in rot.

### Enertech SPB90140220

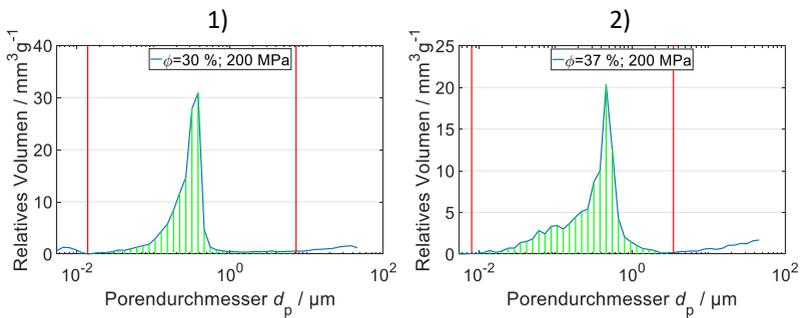


Abbildung Anhang E.4: Darstellung des relativen Volumens der Elektrodenbeschichtungen der Enertech SPB90140220 in Abhängigkeit der Porengrößenverteilung: 1) Anodenbeschichtung und 2) Kathodenbeschichtung. Analysierter Bereich in grün und beschränkter Bereich in rot.

# Anhang F – Spezifische Wärmekapazität

## KOKAM SLPB8043140H5

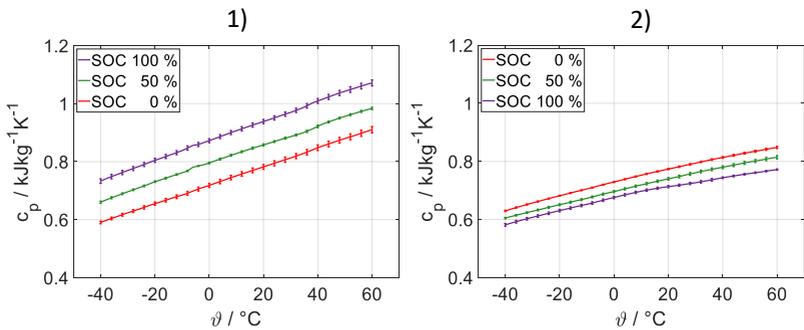


Abbildung Anhang F.1: 1) und 2) Darstellung der spezifischen Wärmekapazität des Bulkmaterials der Anoden- und Kathodenbeschichtung in Abhängigkeit der Temperatur und des SOC's für die KOKAM SLPB8043140H5.

## XALT F900-0004

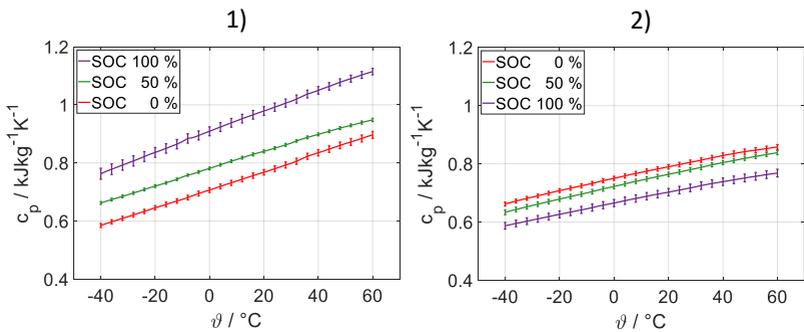


Abbildung Anhang F.2: 1) und 2) Darstellung der spezifischen Wärmekapazität des Bulkmaterials der Anoden- und Kathodenbeschichtung in Abhängigkeit der Temperatur und des SOC's für die XALT F900-0004.

**Enertech SPB90140220**

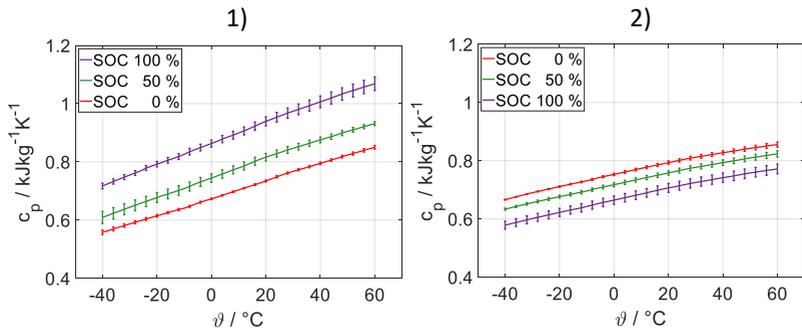


Abbildung Anhang F.3: 1) und 2) Darstellung der spezifischen Wärmekapazität des Bulkmaterials der Anoden- und Kathodenbeschichtung in Abhängigkeit der Temperatur und des SOC's für die Enertech SPB90140220.

# Anhang G – Temperaturleitfähigkeit

## KOKAM SLPB8043140H5

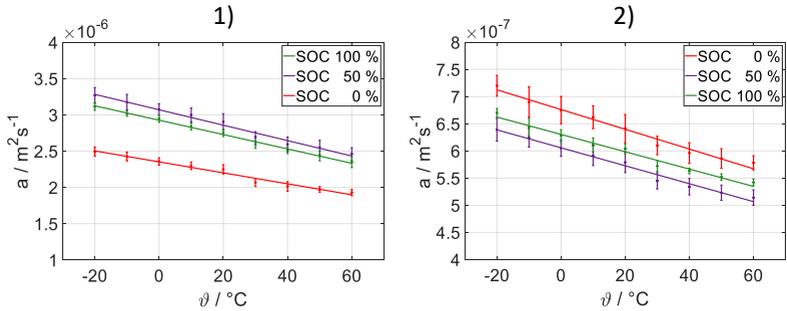


Abbildung Anhang G.1: 1) und 2) Darstellung der Temperaturleitfähigkeit der Anoden- und Kathodenstacks in Abhängigkeit der Temperatur und des SOC's für die KOKAM SLPB8043140H5 unter Heliumatmosphäre.

## XALT F900-0004

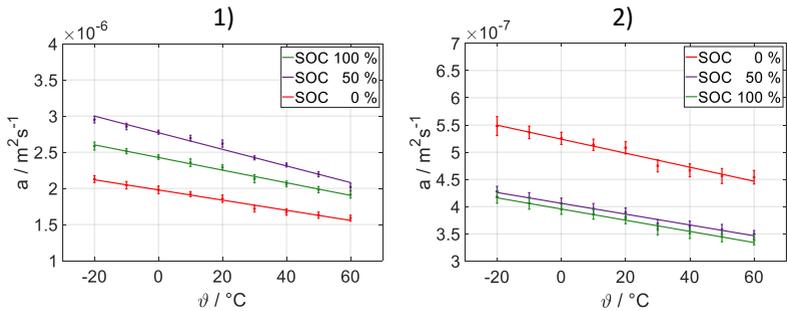


Abbildung Anhang G.2: 1) und 2) Darstellung der Temperaturleitfähigkeit der Anoden- und Kathodenstacks in Abhängigkeit der Temperatur und des SOC's für die XALT F900-0004 unter Heliumatmosphäre.

**Enertech SPB90140220**

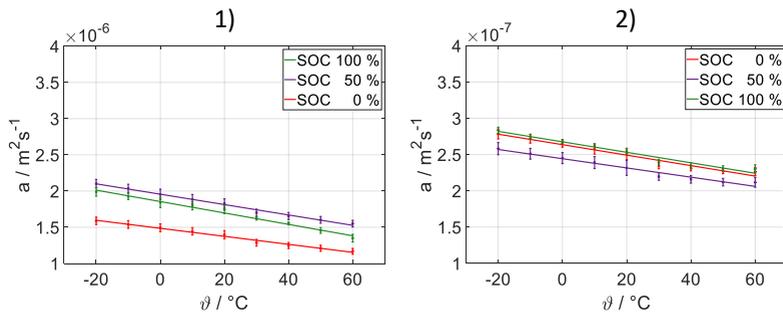


Abbildung Anhang G.3: 1) und 2) Darstellung der Temperaturleitfähigkeit der Anoden- und Kathodenstacks in Abhängigkeit der Temperatur und des SOCs für die Enertech SPB90140220 unter Heliumatmosphäre.

# Anhang H – Wärmeleitfähigkeit

## H.1 Elektrodenstacks

### KOKAM SLPB8043140H5

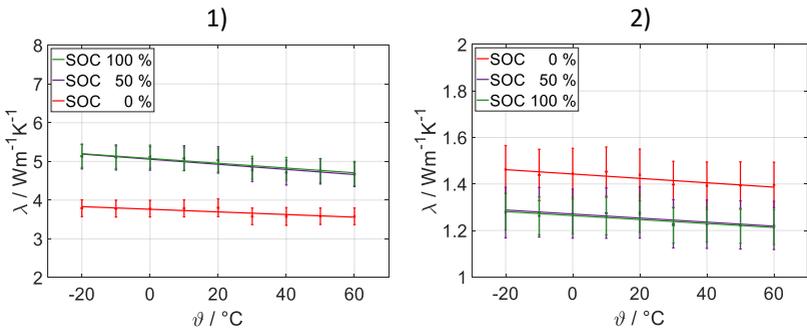


Abbildung Anhang H.1: 1) und 2) Darstellung der effektiven Wärmeleitfähigkeit der Anoden- und Kathodenstacks in Abhängigkeit der Temperatur und des SOC's für die KOKAM SLPB8043140H5 unter Heliumatmosphäre.

### XALT F900-0004

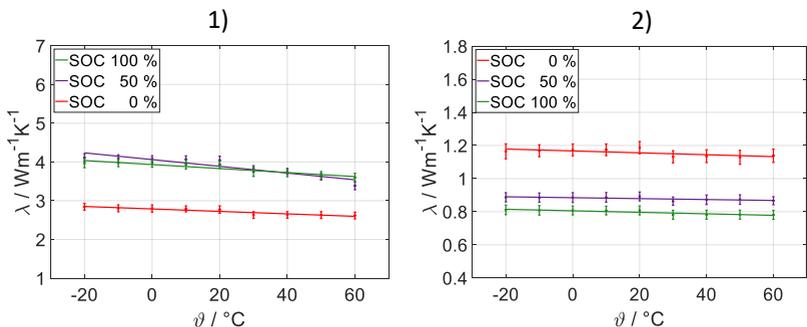


Abbildung Anhang H.2: 1) und 2) Darstellung der effektiven Wärmeleitfähigkeit der Anoden- und Kathodenstacks in Abhängigkeit der Temperatur und des SOC's für die XALT F900-0004 unter Heliumatmosphäre.

**Enertech SPB90140220**

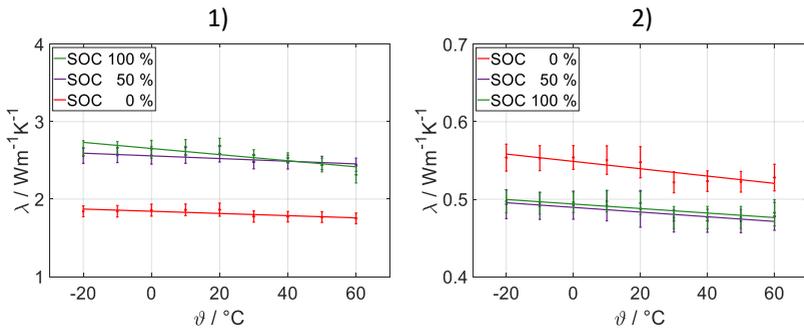


Abbildung Anhang H.3: 1) und 2) Darstellung der effektiven Wärmeleitfähigkeit der Anoden- und Kathodenstacks in Abhängigkeit der Temperatur und des SOC's für die Enertech SPB90140220 unter Heliumatmosphäre.

**H.2 Elektrodenbeschichtungen**

**KOKAM SLPB283452H**

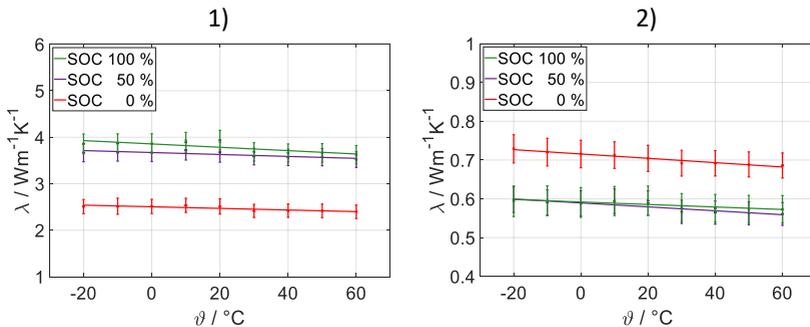


Abbildung Anhang H.4: 1) und 2) Darstellung der effektiven Wärmeleitfähigkeit der Anoden- und Kathodenbeschichtungen in Abhängigkeit der Temperatur und des SOC's für die KOKAM SLPB283452H unter Heliumatmosphäre.

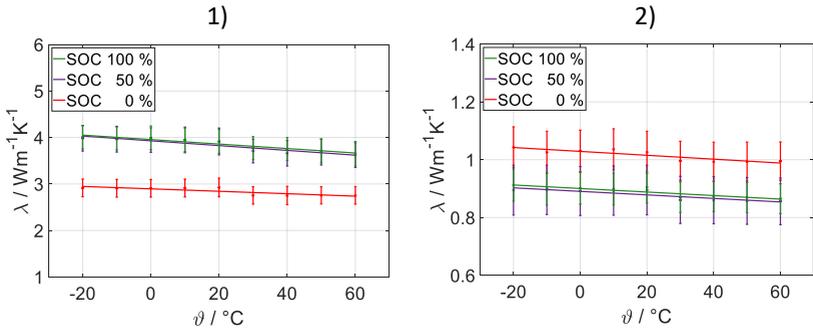
**KOKAM SLPB8043140H5**

Abbildung Anhang H.5: 1) und 2) Darstellung der effektiven Wärmeleitfähigkeit der Anoden- und Kathodenbeschichtungen in Abhängigkeit der Temperatur und des SOCs für die KOKAM SLPB8043140H5 unter Heliumatmosphäre.

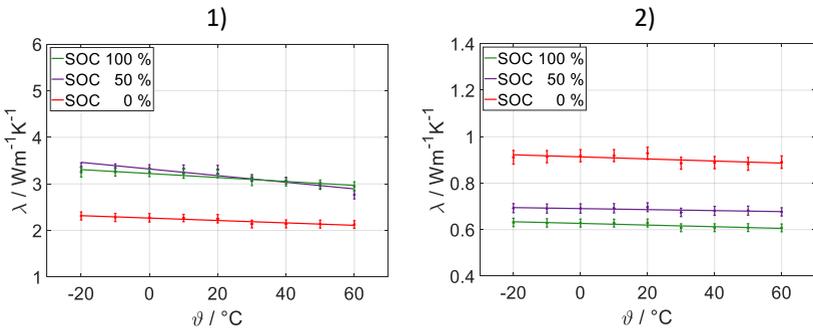
**XALT F900-0004**

Abbildung Anhang H.6: 1) und 2) Darstellung der effektiven Wärmeleitfähigkeit der Anoden- und Kathodenbeschichtungen in Abhängigkeit der Temperatur und des SOCs für die XALT F900-0004 unter Heliumatmosphäre.

### Enertech SPB90140220

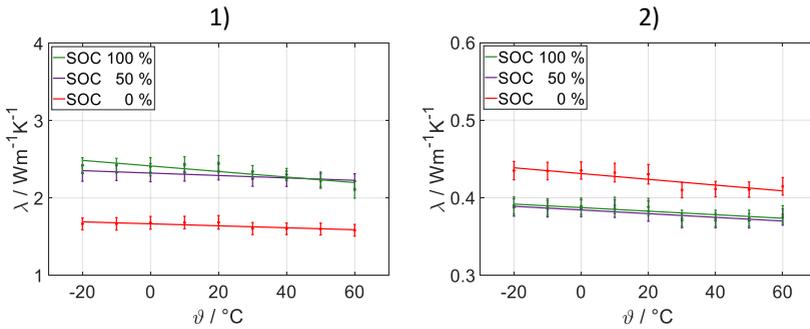


Abbildung Anhang H.7: 1) und 2) Darstellung der effektiven Wärmeleitfähigkeit der Anoden- und Kathodenbeschichtungen in Abhängigkeit der Temperatur und des SOC's für die Enertech SPB90140220 unter Heliumatmosphäre.

### SOC 0 % Vergleich

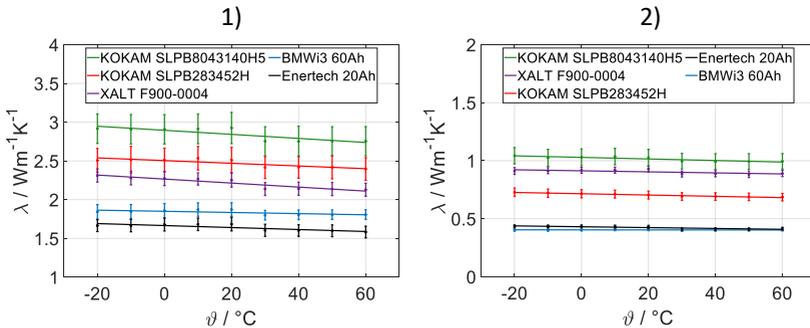


Abbildung Anhang H.8: 1) und 2) Vergleich der effektiven Wärmeleitfähigkeit von Anoden- und Kathodenbeschichtungen für einen Ladezustand SOC 0 % unterschiedlicher Referenzzellen in Abhängigkeit der Temperatur unter Heliumatmosphäre.

# Anhang I – Validierung

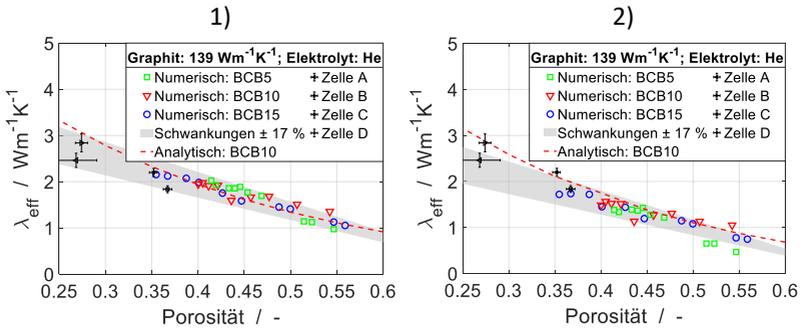


Abbildung Anhang I.1: Vergleich der effektiven Wärmeleitfähigkeit des numerischen und analytischen Modells mit Messdaten in Abhängigkeit der Porosität und des BCB Anteils für Anodenbeschichtungen mit Helium als Füllmedium: 1) Betrachtung des Heliums als kontinuierliches Gas ( $0,15 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ); 2) Helium als verdünntes Gas unter Einbeziehung des sogenannten Smoluchowski-Effekts ( $0,05 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ).

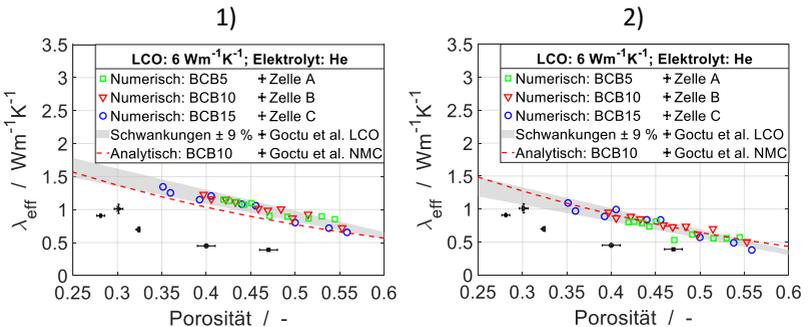


Abbildung Anhang I.2: Vergleich der effektiven Wärmeleitfähigkeit des numerischen und analytischen Modells mit Messdaten in Abhängigkeit der Porosität und des BCB Anteils für Kathodenbeschichtungen (LCO:  $6 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) mit Helium als Füllmedium: 1) Betrachtung des Heliums als kontinuierliches Gas ( $0,15 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ); 2) Helium als verdünntes Gas unter Einbeziehung des sogenannten Smoluchowski-Effekts ( $0,05 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ).

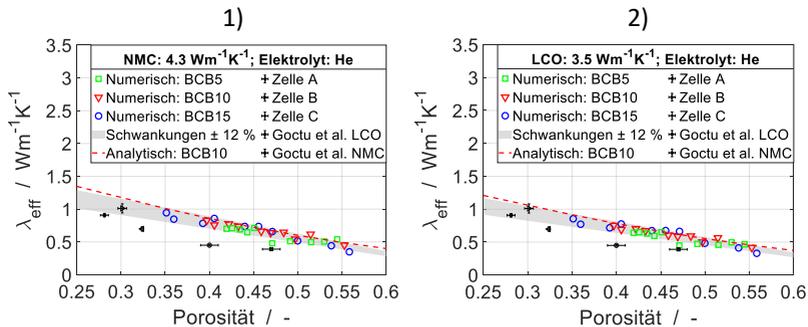


Abbildung Anhang I.3: Vergleich der effektiven Wärmeleitfähigkeit des numerischen und analytischen Modells mit Messdaten in Abhängigkeit der Porosität und des BCB Anteils für Kathodenbeschichtungen unterschiedlicher AM (NMC:  $4,3 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  und LCO:  $3,5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) mit Helium als Füllmedium: 1) Betrachtung des Heliums als kontinuierliches Gas ( $0,15 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ); 2) Helium als verdünntes Gas unter Einbeziehung des sogenannten Smoluchowski-Effekts ( $0,05 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ).

Tabelle Anhang I.1: Abkürzungen der Referenzzellen für den Vergleich der Messdaten.

Zelle	Abkürzung
KOKAM SLPB283452H	Zelle A
KOKAM SLPB8043140H5	Zelle B
BMW i3 60 Ah	Zelle C
XALT F900-0004	Zelle D

# Anhang J – KOKAM Zellen Variation der Wärmeleitfähigkeit des Aktivmaterials

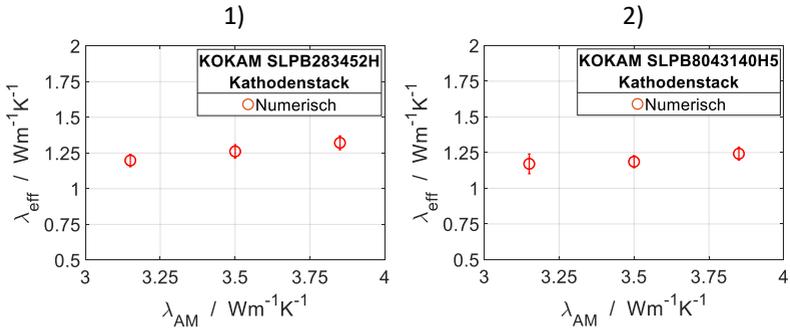


Abbildung Anhang J.1: Darstellung des Einflusses der Aktivmaterialwärmeleitfähigkeit auf die effektive Wärmeleitfähigkeit der Kathodenstacks von: 1) KOKAM SLPB283452H (Zelle A) und 2) KOKAM SLPB8043140H5 (Zelle B).



# Anhang K – KOKAM Zellen Variation der Elektrolytwärmeleitfähigkeit

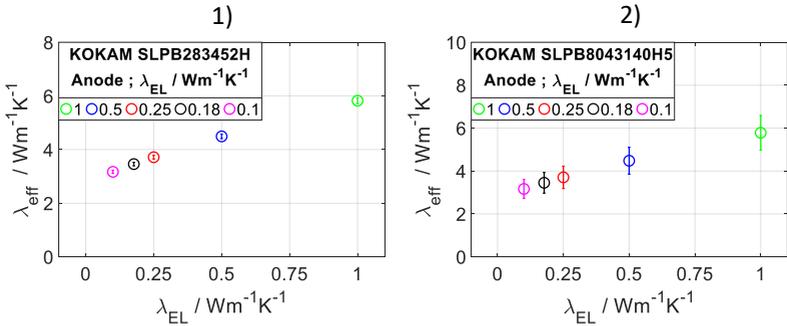


Abbildung Anhang K.1: Darstellung des Einflusses der Wärmeleitfähigkeit des Elektrolyten auf die effektive Wärmeleitfähigkeit der Anodenstacks von: 1) KOKAM SLPB283452H (Zelle A) und 2) KOKAM SLPB8043140H5 (Zelle B).

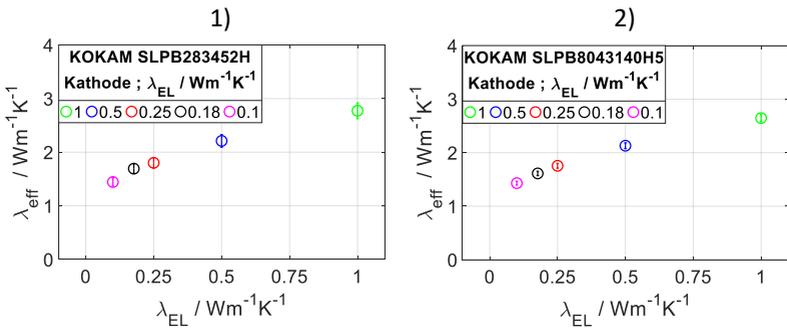


Abbildung Anhang K.2: Darstellung des Einflusses der Wärmeleitfähigkeit des Elektrolyten auf die effektive Wärmeleitfähigkeit der Kathodenstacks von: 1) KOKAM SLPB283452H (Zelle A) und 2) KOKAM SLPB8043140H5 (Zelle B).



# Anhang L – KOKAM Zellen Modellierung Dichte und spezifische Wärmekapazität

Tabelle Anhang L.1: Modellierung der Bulkdichte der Anodenbeschichtungen der Zellen KOKAM SLPB283452H (Zelle A) und KOKAM SLPB8043140H5 (Zelle B) für einen SOC 0 % sowie Vergleich mit den entsprechenden Messdaten.

Zelle	Messung	Modellierung
	Coating Anode Dichte in $\text{kg m}^{-3}$	Coating Anode Dichte in $\text{kg m}^{-3}$
KOKAM SLPB283452H	2098 $\pm$ 3	2186
KOKAM SLPB8043140H5	2067 $\pm$ 8	2188

Tabelle Anhang L.2: Modellierung der Bulkdichte der Kathodenbeschichtungen der Zellen KOKAM SLPB283452H (Zelle A) und KOKAM SLPB8043140H5 (Zelle B) für einen SOC 0 % sowie Vergleich mit den entsprechenden Messdaten.

Zelle	Messung	Modellierung
	Coating Kathode Dichte in $\text{kg m}^{-3}$	Coating Kathode Dichte in $\text{kg m}^{-3}$
KOKAM SLPB283452H	4206 $\pm$ 9	4084
KOKAM SLPB8043140H5	3969 $\pm$ 29	4059

Tabelle Anhang L.3: Modellierung der spezifischen Wärmekapazität der Anodenbeschichtungen der Zellen KOKAM SLPB283452H (Zelle A) und KOKAM SLPB8043140H5 (Zelle B) für einen SOC 0 % sowie Vergleich mit den entsprechenden Messdaten.

<b>Zelle</b>	<b>Messung Anode Wärmekapazität in <math>\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}</math></b>	<b>Modellierung Anode Wärmekapazität in <math>\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}</math></b>
KOKAM SLPB283452H	$0,7723 \pm 0,0187$	0,7614
KOKAM SLPB8043140H5	$0,7974 \pm 0,0088$	0,7661

Tabelle Anhang L.4: Modellierung der spezifischen Wärmekapazität der Kathodenbeschichtung der Zellen KOKAM SLPB283452H (Zelle A) und KOKAM SLPB8043140H5 (Zelle B) für einen SOC 0 % sowie Vergleich mit den entsprechenden Messdaten.

<b>Zelle</b>	<b>Messung Kathode Wärmekapazität in <math>\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}</math></b>	<b>Modellierung Kathode Wärmekapazität in <math>\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}</math></b>
KOKAM SLPB283452H	$0,7608 \pm 0,0094$	0,7884
KOKAM SLPB8043140H5	$0,7837 \pm 0,0026$	0,7984

# Publikationsliste

## Veröffentlichungen

- 1) **D. Oehler**, P. Seegert, Th. Wetzel: Modeling the Thermal Conductivity of Porous Electrodes of Li-Ion Batteries as a Function of Microstructure Parameters. Energy Technol. 2020. doi:10.1002/ente.202000574.
- 2) **D. Oehler**, J. Bender, P. Seegert, Th. Wetzel: Investigation of the Effective Thermal Conductivity of Cell Stacks of Li-Ion Batteries. Energy Technol. 2020. doi:10.1002/ente.202000722.
- 3) O. Queisser, L. Cloos, F. Boehm, **D. Oehler**, Th. Wetzel: Impact of the Level of Homogenization in 3D Thermal Simulation on the Internal Temperature Distribution of Li-Ion Battery Cells. Energy Technol. 2021. <https://doi.org/10.1002/ente.202000915>.

## Konferenzbeiträge

- 1) **D. Oehler**, J. Hermann, C. Schmidt, P. Seegert, D.J. Becker, Th. Wetzel: Modellbasierte Untersuchung des Einflusses variierender Mikrostrukturparameter auf die Wärmeleitfähigkeit poröser Elektroden (Vortrag). ProcessNet-Fachgruppe Wärme- und Stoffübertragung, 12.-13. März 2020, Erfurt, Deutschland.
- 2) D.J. Becker, A. Düll, **D. Oehler**, Th. Wetzel: Simulation-assisted development of characteristic maps for the design of thermal management of lithium-ion batteries (Poster). Kraftwerk Batterie, 03.-04. April 2019, Aachen, Deutschland.

- 3) **D. Oehler**, H. Yu, C. Schmidt, V. Honold, D.J. Becker, P. Seegert, Th. Wetzel: Determination of thermal transport properties for electrodes of lithium-ion cells (Poster). Kraftwerk Batterie, 03.-04. April 2019, Aachen, Deutschland.
- 4) **D. Oehler**, H. Yu, C. Schmidt, V. Honold, D.J. Becker, Th. Wetzel: Experimentelle Bestimmung und Modellierung thermischer Transporteigenschaften von Elektroden (Poster). ProcessNet-Fachgruppe Wärme- und Stoffübertragung, 18.-19. März 2019, Essen, Deutschland.
- 5) D.J. Becker, A. Düll, **D. Oehler**, Th. Wetzel: Simulationsgestützte Entwicklung von Kennfeldern zur Auslegung des Thermomanagements von Lithium-Ionen Batterien (Poster). ProcessNet-Fachgruppe Wärme- und Stoffübertragung, 18.-19. März 2019, Essen, Deutschland.
- 6) D.J. Becker, A. Düll, **D. Oehler**, Th. Wetzel: Simulation-assisted development of characteristic maps for the design of thermal management of lithium-ion batteries (Vortrag). 16th Symposium on Modeling and Experimental Validation of Electrochemical Energy Technologies – ModVal 2019, 12.-13. März 2019, Braunschweig, Deutschland.
- 7) D.J. Becker, S. Herberger, **D. Oehler**, S. Paarmann, O. Queisser, P. Seegert, Th. Wetzel: Thermal design and management of LIB: The interaction between internal cell structure and efficient external temperature control (Vortrag). E-Motive – 10th Expert Forum Electric Vehicle Drives. 12.-13. September 2018, Stuttgart, Deutschland.

# Betreute Bachelor- und Masterarbeiten

- 1) Huitian Yu. Bachelorarbeit: Modellierung der Wärmeleitfähigkeit von porösen Elektroden mittels gängigen verfahrenstechnischen Ansätzen. 2018.
- 2) Maximilian Schaumann. Masterarbeit: Forschung und Entwicklung von Prozesstechnik zur Herstellung von papierbasierten Energiespeicherelektroden. 2019.
- 3) Carsten Schmidt. Masterarbeit: Experimentelle Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit von porösen Elektroden unter dem Einfluss verschiedener Umgebungsfluide. 2019.
- 4) Valentin Honold. Bachelorarbeit: Experimentelle Bestimmung und Modellierung thermischer Transporteigenschaften von Lithium-Ionen Zellen. 2019.
- 5) Julian Hermann. Masterarbeit: Numerische Untersuchung des Einflusses von Mikrostrukturparametern auf die effektiven Transporteigenschaften von Elektroden in Lithium-Ionen Zellen. 2019.
- 6) Johannes Waßmuth. Bachelorarbeit: Experimentelle Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit von porösen Elektroden unter dem Einfluss verschiedener Umgebungsfluide. 2019.
- 7) Nikolas Pfister. Masterarbeit: Untersuchung des elektrochemisch-thermischen Verhaltens von Lithium-Ionen Zellen bei Verwendung von Temperierstrategien mit Phasenwechselmaterialien. 2019.
- 8) Moritz Mößner. Bachelorarbeit: Elektrochemische und thermische Charakterisierung von Automotive Lithium-Ionen Zellen. 2019.

- 9) Jonas Bender. Masterarbeit: Untersuchung des Einflusses von Mikrostrukturdaten und Kontaktwiderständen auf die Wärmeleitfähigkeit von Elektrodenbeschichtungen, Elektrodenstacks und Zellstacks. 2020.
- 10) Harpreet Multani. Bachelorarbeit: Experimentelle Untersuchung und Modellierung thermischer Transportparameter poröser Elektroden in Abhängigkeit des Ladezustandes. 2020.

# Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1:	Schematische Gliederung der Arbeit. Hauptziel: Entwicklung eines prädiktiven und schnellen analytischen Modells zur Beschreibung der effektiven Wärmeleitfähigkeit poröser Elektroden, Verifizierung mittels eines numerischen Modells und Validierung mittels Experimenten. ....	5
Abbildung 2.1:	Schematische Darstellung des Aufbaus einer LIB mit einem angeschlossenen elektrischen Verbraucher [31] (Lizenz CC BY-SA 3.0 DE). ....	8
Abbildung 2.2:	1) Schematische Darstellung stationärer Wärmeleitung. 2) Darstellung eines Temperaturprofils einer heterogenen porösen Elektrodenbeschichtung, angelehnt an Oehler et al. [37]. ....	12
Abbildung 2.3:	1) Schematische Darstellung der Funktionsweise der Laser-Flash Analyse. 2) Zeitliche Auftragung des normierten Temperatursignals des Infrarotsensors und Vergleich des Verlaufs mittels des Standard- und Penetrationsmodells. ....	18
Abbildung 2.4:	Darstellung des prinzipiellen Aufbaus eines Gaspyknometers. ....	21
Abbildung 2.5:	Schematischer Aufbau der Messzelle und prinzipielle Funktionsweise der DSC nach NETZSCH [54]. ....	22
Abbildung 2.6:	Volumenbezogene Partikelgrößenverteilung einer porösen Anode, blau: aus Rekonstruktion ermittelte Verteilung, rot: für numerische Simulation angepasste Verteilung nach Ender [63]. ....	24
Abbildung 2.7:	SEM Aufnahme von Graphitpartikeln: 1) natürliche Graphitpartikel im unverarbeiteten Zustand nach	

Gallego et al. [69] (Reproduziert mit Genehmigung: Copyright 2014, Elsevier.), 2) bis 5) Darstellung unterschiedlicher Anodenbeschichtungen, welche Graphitpartikel und die BCB Phase beinhalten nach 2) Paarmann [70], 3) Richter et al. [18] (Reproduziert mit Genehmigung: Copyright 2017, Elsevier.) und 4), 5) Pfaffmann et al. [71] (Reproduziert mit Genehmigung: Copyright 2016, Elsevier.) und 6) Darstellung einer Anodenbeschichtung, welche amorphe Graphitpartikel und die BCB Phase beinhaltet nach Pfaffmann et al. [71] (Reproduziert mit Genehmigung: Copyright 2016, Elsevier.). (Hinweis: Die Nummerierung der Aufnahmen wurde von Herrn Dieter Oehler nachträglich hinzugefügt.).....26

Abbildung 2.8: Darstellung des Kalandrierprozesses einer Graphitanode: 1) im losen Zustand  $\phi = 61$  Vol% und 2) im kompaktierten Zustand  $\phi = 32$  Vol% entnommen von Meyer et al. [73]. (Reproduziert mit Genehmigung: Copyright 2017, Elsevier.).....27

Abbildung 2.9: Volumenbezogene Partikelgrößenverteilung einer porösen High-Power LCO-NCA KOKAM Kathode nach Almar et al. [96]......30

Abbildung 2.10: Darstellung der sphärischen Partikelgeometrie des Kathodenaktivmaterials: 1), 2) SEM Aufnahme einer LCO und einer NMC Kathode von Gotcu et al. [38] (Reproduziert mit Genehmigung: Copyright 2017, Royal Society of Chemistry.), 3) SEM Aufnahme einer LCO Kathode von Richter et al. [18] (Reproduziert mit Genehmigung: Copyright 2017, Elsevier.), 4), 5) REM Aufnahme einer Kathode und Querschliff eines Kathodenstacks von Paarmann [70] und 6) REM Aufnahme einer NMC Kathode von Chung et al. [94]

	(Reproduziert mit Genehmigung: Copyright 2013, IOP Publishing Ltd.). (Hinweis: Die Nummerierung der Aufnahmen wurde von Herrn Dieter Oehler nachträglich hinzugefügt.).....	31
Abbildung 2.11:	SEM Aufnahmen von Anoden und Kathoden mit BCB Phase: 1) Anodenbeschichtung mit Graphitpartikeln in schwarz, BCB Phase in rot und Poren in weiß [98] (Copyright 2017, Elsevier.). 2) und 3) Darstellung einer Binderbrücke zwischen zwei Graphitpartikeln einer Anodenstruktur, entnommen 2) aus [120] (Copyright 2007, Elsevier.) und 3) aus [65] (Copyright 2015, Elsevier.). 4) NMC Kathode mit BCB Phase nach Prozessierung mit zusätzlichem Trockenmischverfahren [93] (Copyright 2015, Elsevier.). 5) BCB Verteilung einer Graphitanode, Fluoratome des Binders sind blau eingefärbt, entnommen aus [75] (Copyright 2016, Elsevier.). (Hinweis: Aufnahmen sind Reproduziert mit Genehmigung. Die Nummerierung der Aufnahmen wurde von Herrn Oehler hinzugefügt.).....	35
Abbildung 2.12:	Schematische Darstellung der CB Struktur in der BCB Phase nach [66] und [122]: 1) unterhalb der Perkolationschwelle, 2) bei der Perkolationschwelle und 3) oberhalb der Perkolationschwelle.....	36
Abbildung 2.13:	Dreidimensionale Rekonstruktion von Kathodenbeschichtungen aus [29] (lizenziert unter CC BY), 1) Aktivmaterialphase, 2) homogene Phase des Porenraums (homogene BCB Phase und Elektrolytphase), 3) Kombination beider Phasen. ....	41
Abbildung 2.14:	1) Darstellung der Einheitszelle des ZBS-Modells [4]. 2) Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit der Porosität nach Tsotsas [4] und Currie [143].....	42

Abbildung 2.15: Schematische Darstellung zweier Gitterzellen und der Interpolation auf deren gemeinsame Seitenfläche.....45

Abbildung 3.1: 1) Darstellung der drei Hauptwärmeleitpfade einer Elektrode: Pfad 1 Wärmeleitung durch die Fluidphase, Pfad 2 Wärmeleitung durch das AM und Pfad 3 Wärmeleitung durch eine gemischte Phase bestehend aus der Fluidphase, AM und BCB. 2) Darstellung des Widerstandsnetzwerks des erweiterten ZBS Modells der Phasen 1 bis 7 [45] (Lizenz CC BY-NC-ND).....50

Abbildung 3.2: Darstellung eines Ausschnittes des rotations-symmetrischen Widerstandsnetzwerks der Phasen 3, 4 und 5 mit normiertem Radius  $r$  und Höhe  $z$ . Phase 3 repräsentiert die Form der Aktivmaterialpartikel und wird über die Oberflächenfunktion 3.9 beschrieben [45] (Lizenz CC BY-NC-ND).....52

Abbildung 4.1: Darstellung und Beschreibung essentieller Programmabläufe zur automatisierten numerischen Simulation der effektiven Wärmeleitfähigkeit poröser Elektrodenstrukturen.....58

Abbildung 4.2: 1) Schematische Darstellung des Sedimentationsprozesses in das Systemvolumen, entnommen von [157]. 2) Darstellung des Ableiterschnitts, einer Partikelreflektion und des Separatorschnitts.....59

Abbildung 4.3: 1) Reflektion des Hauptpartikels in x- bzw. y-Richtung. 2) Verschiebung der Partikel in Richtung des Koordinatenursprungs an der Unterseite des Systemvolumens (Draufsicht). 3) Verschiebung der Partikel in Richtung des Koordinatenursprungs an der Unterseite des Systemvolumens und Schnitt an der unteren Begrenzung (Ansicht von der Unterseite) [157].....60

---

Abbildung 4.4:	Volumenanteil nach Löschung individueller Partikel: Struktur 1): 32 Vol%, Struktur 2): 45 Vol%, Struktur 3): 58 Vol%.....	62
Abbildung 4.5:	Beispielhafte Darstellung der Operationen scale und rotate in OpenSCAD anhand einer Kugel. ....	62
Abbildung 4.6:	Schnittvorgang der überlappenden Partikel mit dem Systemvolumen: 1) Erzeugung eines Quaders mit der Dimension des Systemvolumens, 2) Schnittvorgang mit dem Quader, 3) resultierende Partikelschüttung. ....	63
Abbildung 4.7:	Schrittweise Generierung eines Partikelüberlapp: 1) vorhandene Partikelüberlappung, 2) Bildung einer Schnittmenge der überlagernden Partikel, 3) resultierendes geschnittenes Partikel 1 und unverändertes Partikel 2, entnommen aus [157].....	64
Abbildung 4.8:	1) Überschneidung von Hauptpartikeln und reflektierten Partikeln, 2) Überschneidung von reflektierten Partikeln an der identischen Kante, 3) Überschneidung reflektierter Partikel an variierenden Kanten. ....	65
Abbildung 4.9:	Schrittweise Generierung einer Binderhülle: 1) Erzeugung der Binderphase in Form einer Kugel, 2) und 3) Darstellung der resultierenden Binderhülle nach dem Schnittprozess mit dem Partikel, entnommen aus [157].....	67
Abbildung 4.10:	1) Darstellung einer geschnittenen Binderhülle mit weiteren Partikeln bzw. Binderhüllen [157], 2) Partikelstruktur mit Binderhüllen bei einem Bedeckungsgrad von 50 % und 3) bei einem Bedeckungsgrad von 100 %.....	68
Abbildung 4.11:	Schemata des Algorithmus zur Überprüfung der zulässigen maximalen Binderbrückenlänge. ....	69

Abbildung 4.12: Schrittweise Generierung einer Binderbrücke: 1) Erstellung eines zweidimensionalen Polygons, 2) Rotation des Polygons zu einem dreidimensionalen Körper, 3) Positionierung der Binderbrücke zwischen den Partikeln, 4) Darstellung der resultierenden Binderbrücke nach dem Schnittprozess. Die Abbildung ist angelehnt an Oehler et al. [45] und [157]. .....70

Abbildung 4.13: 1) Darstellung dreier überlappender Binderbrücken und die Abstände der Mittelpunkte (rot) zueinander [157], 2) beispielhafte Darstellung einer geschnittenen Binderbrücke. ....71

Abbildung 4.14: 1) BCB Verteilung in Form von Binderbrücken, 2) Partikelstruktur mit Binderbrücken und 3) Partikelstruktur mit Binderhüllen und Binderbrücken. ....72

Abbildung 4.15: 1) Elektrodenbeschichtung, 2) mit Stromableiter, 3) mit Separator, 4) mit Stromableiter und Separator, entnommen von Oehler et al. [37] (Lizenz CC BY-NC-ND).....73

Abbildung 4.16: Darstellung einer beispielhaften vernetzten Struktur: 1) solid Domain, beinhaltet die Partikel und Binderbrücken, 2) fluid Domain, repräsentiert den Elektrolyten [144]. .....76

Abbildung 4.17: Darstellung der Randbedingungen einer porösen Elektrodenstruktur für die numerische Simulation der effektiven Wärmeleitfähigkeit.....77

Abbildung 4.18: Ablaufplan der Strukturierungs- und Simulationsroutine, die Abbildung ist angelehnt an [144]. .....80

Abbildung 5.1: Gitterunabhängigkeitsstudie einer Binderbrückenstruktur mit den Abmessungen  $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$ : 1) Anodenbeschichtung  $\phi = 40\ \text{Vol}\%$ , 2) Kathodenbeschichtung  $\phi = 45\ \text{Vol}\%$ .....84

---

Abbildung 5.2:	Auftragung der Verläufe der Temperaturen 1), 3) und Residuen 2), 4) über der Iterationsanzahl für Anoden- und Kathodenbeschichtungen der Abmessungen 15 $\mu\text{m}$ x 15 $\mu\text{m}$ x 20 $\mu\text{m}$ nach Hermann [144].	87
Abbildung 5.3:	Numerische Simulationsergebnisse der Systemvolumenstudie ausgewählter Anoden- und Kathodenbeschichtungen.	88
Abbildung 5.4:	Darstellung der Einflussnahme des angelegten Temperaturgradienten auf die effektive Wärmeleitfähigkeit einer: 1) Anodenbeschichtung und 2) Kathodenbeschichtung.	90
Abbildung 5.5:	In Bild 1) ist für eine exemplarische poröse Beschichtung die Partikelkontaktfläche zur Systemgrenze in rot eingefärbt. In Bild 2) ist die Abhängigkeit der effektiven Wärmeleitfähigkeit von der anteiligen Partikelkontaktfläche zwischen dem AM und dem Separator für Anoden- und Kathodenbeschichtungen dargestellt nach [37] (Lizenz CC BY-NC-ND).	91
Abbildung 5.6:	Darstellung der Elektrodenbeschichtungen mit der 1) höchsten, 2) geringsten effektiven Wärmeleitfähigkeit und 3) einer modifizierten Beschichtung mit Elektrolytlayer.	92
Abbildung 5.7:	Abschätzung des Einflusses der Schichtdicke des Elektrolytlayers auf die effektive Wärmeleitfähigkeit einer 1) Anodenbeschichtung und 2) Kathodenbeschichtung.	94
Abbildung 6.1:	Darstellung des Einflusses der Aktivmaterialwärmeleitfähigkeit auf die effektive Wärmeleitfähigkeit von: 1) Anoden- und 2) Kathodenbeschichtungen in Abhängigkeit der Porosität nach [45] (Lizenz CC BY-NC-ND).	99

Abbildung 6.2: Vergleich der effektiven Wärmeleitfähigkeit des numerischen und analytischen Modells in Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit des Anodenaktivmaterials: 1) Porosität 54 Vol%, 2) Porosität 48 Vol% und 3) Porosität 40 Vol%. .....100

Abbildung 6.3: Vergleich der effektiven Wärmeleitfähigkeit des numerischen und analytischen Modells in Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit des Kathodenaktivmaterials: 1) Porosität 54 Vol%, 2) Porosität 48 Vol% und 3) Porosität 40 Vol%. .....102

Abbildung 6.4: Darstellung des Einflusses der Wärmeleitfähigkeit des BCB Gemischs auf die effektive Wärmeleitfähigkeit von: 1) Anoden- und 2) Kathodenbeschichtungen in Abhängigkeit der Porosität nach [45] (Lizenz CC BY-NC-ND).....104

Abbildung 6.5: Vergleich der effektiven Wärmeleitfähigkeit des numerischen und analytischen Modells in Abhängigkeit des Massenanteils des CBs im BCB Gemisch für die Anodenbeschichtungen: 1) Porosität 54 Vol%, 2) Porosität 48 Vol% und 3) Porosität 40 Vol%. .....106

Abbildung 6.6: Vergleich der effektiven Wärmeleitfähigkeit des numerischen und analytischen Modells in Abhängigkeit des Massenanteils des CBs im BCB Gemisch für die Kathodenbeschichtungen: 1) Porosität 55 Vol%, 2) Porosität 47 Vol% und 3) Porosität 39 Vol%. .....107

Abbildung 6.7: Darstellung des Einflusses der Wärmeleitfähigkeit des Elektrolyten auf die effektive Wärmeleitfähigkeit von: 1) Anodenbeschichtungen und 2) Kathodenbeschichtungen in Abhängigkeit der Porosität.....110

- Abbildung 6.8: Vergleich der effektiven Wärmeleitfähigkeit des numerischen und analytischen Modells in Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit der Elektrolytlösung: 1) Anodenbeschichtung Porosität 48 Vol%, 2) Kathodenbeschichtung Porosität 47 Vol%.....112
- Abbildung 6.9: Darstellung von 1) zweier in Kontakt befindlicher Partikel und 2) die dabei resultierende in rot markierte Kontaktfläche der berührenden Partikel.....114
- Abbildung 6.10: Vergleich der effektiven Wärmeleitfähigkeit des numerischen und analytischen Modells in Abhängigkeit der mittleren Kontaktfläche pro Partikel: 1) Anodenbeschichtung Porosität 41 Vol%, 2) Kathodenbeschichtung Porosität 43 Vol%.....115
- Abbildung 6.11: Vergleich der effektiven Wärmeleitfähigkeit des numerischen und analytischen Modells in Abhängigkeit der Porosität und des BCB Anteils: 1) Anodenbeschichtungen, 2) Kathodenbeschichtungen ( $\text{LCO } 3,5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ). .....117
- Abbildung 6.12: Vergleich der effektiven Wärmeleitfähigkeit des numerischen und analytischen Modells in Abhängigkeit der Porosität und des BCB Anteils für: 1) Kathodenbeschichtungen ( $\text{NMC } 4,3 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) und 2) Kathodenbeschichtungen ( $\text{LCO } 6 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ).....118
- Abbildung 6.13: Variation des Volumenanteils der BCB Phase in Form von Binderbrücken bei identischer Geometrie und Zusammensetzung der Aktivmaterialphase am Beispiel einer Anodenstruktur nach [45] (Lizenz CC BY-NC-ND)...120
- Abbildung 6.14: Vergleich der effektiven Wärmeleitfähigkeit des numerischen und analytischen Modells in Abhängigkeit des Volumenanteils der BCB Phase bezogen auf den Feststoffvolumenanteil: 1) Anodenbeschichtung

	konstanter Volumenanteil des AMs 55 Vol%, 2) Kathodenbeschichtung konstanter Volumenanteil des AMs 55 Vol% nach [45] (Lizenz CC BY-NC-ND). ....	121
Abbildung 6.15:	Variation des Bedeckungsgrads mit einer Belegungswahrscheinlichkeit von 25 %, 50 % sowie 100 % der BCB Phase in Form von Binderhüllen bei identischer Geometrie und Zusammensetzung der Aktivmaterialphase einer beispielhaften Anodenstruktur.....	123
Abbildung 6.16:	Vergleich unterschiedlicher BCB Konfigurationen bei variierendem Volumenanteil der BCB Phase bezogen auf den Feststoffvolumenanteil: Anodenbeschichtungen konstanter Volumenanteil des AMs von 55 Vol%.....	124
Abbildung 6.17:	Vergleich unterschiedlicher BCB Konfigurationen für Anodenbeschichtungen bei variierender Porosität und einem konstanten Volumenanteil der BCB Phase von 15 Vol% in Bezug auf den Feststoffvolumenanteil. ....	126
Abbildung 6.18:	Vergleich der effektiven Wärmeleitfähigkeit des numerischen Modells bei unterschiedlichen BCB Konfigurationen in Abhängigkeit des Massenanteils des CBs im BCB Gemisch für Anodenbeschichtungen: 1) Porosität 55 Vol%, 2) Porosität 45 Vol% und 3) Porosität 35 Vol%. 4) Prozentuale Abweichung der BCB Konfigurationen für eine Porosität von 35 Vol% bezogen auf das Modellierungskonzept der Binderbrücken.....	127
Abbildung 6.19:	Darstellung der untersuchten ellipsoiden Partikelgeometrien: A (0,71 1,19 1,19), B (0,85 0,85 1,37) und C (0,71 1 1,4).....	130
Abbildung 6.20:	Vergleich der effektiven Wärmeleitfähigkeit des numerischen und analytischen Modells in Abhängig-	

---

	keit der Porosität und unterschiedlicher Halbachsenverhältnisse für Anodenbeschichtungen: 1) (0,71 1,19 1,19), 2) (0,85 0,85 1,37) und 3) (0,71 1 1,4). 4) Vergleich der kugelnormierten isotropen numerischen Simulationsergebnisse der ellipsoiden Partikelgeometrien A, B, C mit den Werten des analytischen Modells und den numerischen Simulationsergebnissen für sphärische Aktivmaterialgeometrien. ....	131
Abbildung 7.1:	1) Darstellung der KOKAM SLPB283452H im ungeöffneten Zustand. 2) Offener Zellwickel bei entferntem Zellgehäuse. 3) Unterteilung des Zellwickels in die spezifischen Zelllagen. ....	138
Abbildung 7.2:	Darstellung des relativen Volumens der Elektrodenbeschichtungen der KOKAM SLPB283452H in Abhängigkeit der Porengrößenverteilung: 1) Anodenbeschichtung und 2) Kathodenbeschichtung. Analysierter Bereich in grün und beschränkter Bereich in rot. ....	142
Abbildung 7.3:	1) DSC Q2000 von TA Instruments. 2) Probenkammer mit Sensorflächen für Referenz- und Proben Tiegel. 3) Tiegel mit Verschlusskappe. ....	143
Abbildung 7.4:	1) und 2) Darstellung der spezifischen Wärmekapazität des Bulkmaterials der Anoden- und Kathodenbeschichtung in Abhängigkeit der Temperatur und des SOC für die KOKAM SLPB283452H. 3) und 4) Vergleich der spezifischen Wärmekapazität von Anoden- und Kathodenbeschichtungen für einen Ladezustand SOC 0 % unterschiedlicher Referenzzellen in Abhängigkeit der Temperatur. ....	145

Abbildung 7.5:	1) LFA 467 HyperFlash von Netzsch. 2) Probenkammer ohne Abdeckung. 3) Probenhalter mit entsprechenden Elektrodenstacks. ....	147
Abbildung 7.6:	1) und 2) Darstellung der Temperaturleitfähigkeit der Anoden- und Kathodenstacks in Abhängigkeit der Temperatur und des SOCs für die KOKAM SLPB283452H unter Heliumatmosphäre. 3) und 4) Vergleich der Temperaturleitfähigkeit von Anoden- und Kathodenstacks für einen Ladezustand SOC 0 % unterschiedlicher Referenzzellen in Abhängigkeit der Temperatur unter Heliumatmosphäre. ....	148
Abbildung 7.7:	1) und 2) Darstellung der effektiven Wärmeleitfähigkeit der Anoden- und Kathodenstacks in Abhängigkeit der Temperatur und des SOCs für die KOKAM SLPB283452H unter Heliumatmosphäre. 3) und 4) Vergleich der effektiven Wärmeleitfähigkeit von Anoden- und Kathodenstacks für einen Ladezustand SOC 0 % unterschiedlicher Referenzzellen in Abhängigkeit der Temperatur unter Heliumatmosphäre. ....	151
Abbildung 7.8:	Schematische Darstellung der geometrischen Abmaße eines Kathoden-, Anoden- und Zellstacks nach [37] (Lizenz CC BY-NC-ND). ....	156
Abbildung 7.9:	Vergleich der numerischen Ergebnisse (rote und blaue Säulen) der Kathodenstacks der Zelle A (links) und Zelle B (rechts) mit den Ergebnissen des analytischen Modells (violette Säulen) und den dazugehörigen experimentellen Datensätzen (grüne Säulen) nach [37] (Lizenz CC BY-NC-ND). ....	159
Abbildung 7.10:	Vergleich der numerischen Ergebnisse (rote und blaue Säulen) der Anodenstacks der Zelle A (links) und Zelle B (rechts) mit den Ergebnissen des analytischen	

---

Modells (violette Säulen) und den dazugehörigen experimentellen Datensätzen (grüne Säulen) nach [37] (Lizenz CC BY-NC-ND). .....	161
Abbildung 7.11: Darstellung der senkrechten effektiven Wärmeleitfähigkeit der Zellstacks A und B als Funktion der Wärmeleitfähigkeit des Separators nach [37] (Lizenz CC BY-NC-ND). .....	165
Abbildung Anhang A.1: 1) Minkowski-Differenz zweier separierter Objekte A und B. 2) Minkowski-Differenz zweier sich schneidender Objekte A und B. Angelehnt an [157]. .....	201
Abbildung Anhang B.1: Darstellung des Ablaufplans und der Prozessschritte der Gittergenerierung mittels snappyHexMesh, angelehnt an [157]. .....	203
Abbildung Anhang C.1: 1) Darstellung einer beispielhaften vernetzten Struktur in COMSOL (solid Domain, beinhaltet die Partikel und Binderbrücken). 2) Darstellung des entsprechenden Temperaturfelds nach erfolgreicher numerischer Simulation [157]. .....	205
Abbildung Anhang C.2: Verifikation der numerischen Simulationsergebnisse von OpenFOAM mit COMSOL Multiphysics: 1) Vergleich der effektiven Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit des Massenanteils des CBs im BCB Gemisch für eine Anodenbeschichtung; 2) Vergleich der effektiven Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit der Porosität von Anodenbeschichtungen. ....	206

Abbildung Anhang D.1: Darstellung der beispielhaften ellipsoiden Partikelgeometrie mit dem HAV (0,71|1|1,40). ....207

Abbildung Anhang E.1: Darstellung des relativen Volumens der Elektrodenbeschichtungen der KOKAM SLPB8043140H5 in Abhängigkeit der Porengrößenverteilung: 1) Anodenbeschichtung und 2) Kathodenbeschichtung. Analysierter Bereich in grün und beschränkter Bereich in rot. ....209

Abbildung Anhang E.2: Darstellung des relativen Volumens der Elektrodenbeschichtungen der XALT F900-0004 in Abhängigkeit der Porengrößenverteilung: 1) Anodenbeschichtung und 2) Kathodenbeschichtung. Analysierter Bereich in grün und beschränkter Bereich in rot.....209

Abbildung Anhang E.3: Darstellung des relativen Volumens der Elektrodenbeschichtungen der BMWi3 60 Ah in Abhängigkeit der Porengrößenverteilung: 1) Anodenbeschichtung und 2) Kathodenbeschichtung. Analysierter Bereich in grün und beschränkter Bereich in rot.....210

Abbildung Anhang E.4: Darstellung des relativen Volumens der Elektrodenbeschichtungen der Enertech SPB90140220 in Abhängigkeit der Porengrößenverteilung: 1) Anodenbeschichtung und 2) Kathodenbeschichtung. Analysierter Bereich in grün und beschränkter Bereich in rot. ....210

---

Abbildung Anhang F.1: 1) und 2) Darstellung der spezifischen Wärmekapazität des Bulkmaterials der Anoden- und Kathodenbeschichtung in Abhängigkeit der Temperatur und des SOCs für die KOKAM SLPB8043140H5. ....	211
Abbildung Anhang F.2: 1) und 2) Darstellung der spezifischen Wärmekapazität des Bulkmaterials der Anoden- und Kathodenbeschichtung in Abhängigkeit der Temperatur und des SOCs für die XALT F900-0004.....	211
Abbildung Anhang F.3: 1) und 2) Darstellung der spezifischen Wärmekapazität des Bulkmaterials der Anoden- und Kathodenbeschichtung in Abhängigkeit der Temperatur und des SOCs für die Enertech SPB90140220. ....	212
Abbildung Anhang G.1: 1) und 2) Darstellung der Temperaturleitfähigkeit der Anoden- und Kathodenstacks in Abhängigkeit der Temperatur und des SOCs für die KOKAM SLPB8043140H5 unter Heliumatmosphäre. ....	213
Abbildung Anhang G.2: 1) und 2) Darstellung der Temperaturleitfähigkeit der Anoden- und Kathodenstacks in Abhängigkeit der Temperatur und des SOCs für die XALT F900-0004 unter Heliumatmosphäre. ....	213
Abbildung Anhang G.3: 1) und 2) Darstellung der Temperaturleitfähigkeit der Anoden- und Kathodenstacks in Abhängigkeit der Temperatur und des SOCs für die Enertech SPB90140220 unter Heliumatmosphäre. ....	214

Abbildung Anhang H.1: 1) und 2) Darstellung der effektiven Wärmeleitfähigkeit der Anoden- und Kathodenstacks in Abhängigkeit der Temperatur und des SOCs für die KOKAM SLPB8043140H5 unter Heliumatmosphäre.....215

Abbildung Anhang H.2: 1) und 2) Darstellung der effektiven Wärmeleitfähigkeit der Anoden- und Kathodenstacks in Abhängigkeit der Temperatur und des SOCs für die XALT F900-0004 unter Heliumatmosphäre.....215

Abbildung Anhang H.3: 1) und 2) Darstellung der effektiven Wärmeleitfähigkeit der Anoden- und Kathodenstacks in Abhängigkeit der Temperatur und des SOCs für die Enertech SPB90140220 unter Heliumatmosphäre.....216

Abbildung Anhang H.4: 1) und 2) Darstellung der effektiven Wärmeleitfähigkeit der Anoden- und Kathodenbeschichtungen in Abhängigkeit der Temperatur und des SOCs für die KOKAM SLPB283452H unter Heliumatmosphäre. ....216

Abbildung Anhang H.5: 1) und 2) Darstellung der effektiven Wärmeleitfähigkeit der Anoden- und Kathodenbeschichtungen in Abhängigkeit der Temperatur und des SOCs für die KOKAM SLPB8043140H5 unter Heliumatmosphäre. ....217

Abbildung Anhang H.6: 1) und 2) Darstellung der effektiven Wärmeleitfähigkeit der Anoden- und Kathodenbeschichtungen in Abhängigkeit der Temperatur und des SOCs für die XALT F900-0004 unter Heliumatmosphäre.....217

Abbildung Anhang H.7: 1) und 2) Darstellung der effektiven Wärmeleitfähigkeit der Anoden- und Kathodenbesch-

- ichtungen in Abhängigkeit der Temperatur und des SOC für die Enertech SPB90140220 unter Heliumatmosphäre .....218
- Abbildung Anhang H.8: 1) und 2) Vergleich der effektiven Wärmeleitfähigkeit von Anoden- und Kathodenbeschichtungen für einen Ladezustand SOC 0 % unterschiedlicher Referenzzellen in Abhängigkeit der Temperatur unter Heliumatmosphäre. ....218
- Abbildung Anhang I.1: Vergleich der effektiven Wärmeleitfähigkeit des numerischen und analytischen Modells mit Messdaten in Abhängigkeit der Porosität und des BCB Anteils für Anodenbeschichtungen mit Helium als Füllmedium: 1) Betrachtung des Heliums als kontinuierliches Gas ( $0,15 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ); 2) Helium als verdünntes Gas unter Einbeziehung des sogenannten Smoluchowski-Effekts ( $0,05 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ). .....219
- Abbildung Anhang I.2: Vergleich der effektiven Wärmeleitfähigkeit des numerischen und analytischen Modells mit Messdaten in Abhängigkeit der Porosität und des BCB Anteils für Kathodenbeschichtungen (LCO:  $6 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) mit Helium als Füllmedium: 1) Betrachtung des Heliums als kontinuierliches Gas ( $0,15 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ); 2) Helium als verdünntes Gas unter Einbeziehung des sogenannten Smoluchowski-Effekts ( $0,05 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ). .....219
- Abbildung Anhang I.3: Vergleich der effektiven Wärmeleitfähigkeit des numerischen und analytischen Modells mit Messdaten in Abhängigkeit der Porosität und des BCB Anteils für Kathodenbeschichtungen unter-



# Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1:	Vergleich von Literaturdaten der effektiven Wärmeleitfähigkeit poröser Elektrodenbeschichtungen in Abhängigkeit des Füllmediums, des Ladezustands (SOC), des Anpressdrucks und der Temperatur. Werte die mit keiner Einheit versehen sind, werden mit $W\ m^{-1}\ K^{-1}$ angegeben. Die Abkürzungen XALT und Hohsen repräsentieren gängige Zellhersteller. Die Tabelle ist angelehnt an Oehler et al. [45]. .....15
Tabelle 2.2:	Vergleich der effektiven Wärmeleitfähigkeit des HC Modells mit den experimentellen Messdaten des SBR-CB Systems. ....37
Tabelle 3.1:	Modelle zur Bestimmung der minimalen und maximalen Grenzen der effektiven Wärmeleitfähigkeiten für heterogene binäre Systeme, nach Oehler et al. [37] (Lizenz CC BY-NC-ND). .....55
Tabelle 4.1:	Objektmatrix der transferierten Parameter der individuellen Partikel an OpenSCAD im kartesischen Koordinatensystem. ....61
Tabelle 4.2:	Übersicht über die einzelnen Funktionen im Allrun1_preSIM-Skript nach Herman [144]. .....78
Tabelle 4.3:	Übersicht über die einzelnen Funktionen im Allrun2_SIM-Skript nach Hermann [144]. .....79
Tabelle 5.1:	Thermische Transporteigenschaften der individuellen Zellkomponenten bei $\vartheta = 25\ ^\circ C$ zur Simulation von Elektrodenbeschichtungen, Elektrodenstacks und Zellstacks. 1) Diese Arbeit, 2) Modelliert nach HC [123].....82

Tabelle 5.2:	Anzahlbezogene Partikelgrößenverteilung für Anodenbeschichtungen nach Ender [63] und für Kathodenbeschichtungen nach Almar et al. [96].	83
Tabelle 5.3:	Vergleich der prozentualen Abweichung der effektiven Wärmeleitfähigkeit des groben (2 Zellen pro $\mu\text{m}$ ) und mittleren (3 Zellen pro $\mu\text{m}$ ) Gitters zum feinen Gitter (5 Zellen pro $\mu\text{m}$ ) nach Hermann [144].	85
Tabelle 6.1:	Berechnung der Wärmeleitfähigkeit des BCB Gemischs entsprechend dessen Zusammensetzung nach dem HC Modell [123].	103
Tabelle 7.1:	Spezifikation der betrachteten Referenzzellen.	137
Tabelle 7.2:	Dichtebestimmung der Stromableiter unterschiedlicher Referenzzellen für Anoden- und Kathodenstacks bei einer Temperatur von 25 °C.	139
Tabelle 7.3:	Dichtebestimmung von Anoden- und Kathodenbeschichtungen der Referenzzellen bei einer Temperatur von 25 °C und einem SOC 0 %.	140
Tabelle 7.4:	Dichtebestimmung klassischer Reinstoffmaterialien poröser Elektrodenbeschichtungen bei einer Temperatur von 25 °C.	140
Tabelle 7.5:	Porositätsbestimmung von Anoden- und Kathodenbeschichtungen der Referenzzellen bei einer Temperatur von 25 °C und einem SOC 0 %.	143
Tabelle 7.6:	Spezifische Wärmekapazität klassischer Reinstoffmaterialien poröser Elektrodenstacks bei einer Temperatur von 25 °C.	144
Tabelle 7.7:	Schichtdicken der Elektrodenstacks der Referenzzellen für einen SOC 0 %: Stromableiter (cc) und doppel-seitige Elektrodenschichtdicke (co).	153
Tabelle 7.8:	Effektive Wärmeleitfähigkeit poröser Anoden- und Kathodenbeschichtungen unterschiedlicher Referenz-	

	zellen bei einer Temperatur von 25 °C und einem SOC 0 %.....	153
Tabelle 7.9:	Morphologische Parameter der Elektrodenbeschichtungen der KOKAM SLPB283452H (Zelle A) und KOKAM SLPB8043140H5 (Zelle B) [37].....	154
Tabelle 7.10:	Schichtdicken der Elektrodenbeschichtungen, Stromableiter und Separatorlayer der KOKAM SLPB283452H (Zelle A) und KOKAM SLPB8043140H5 (Zelle B) nach [37] (Lizenz CC BY-NC-ND).....	155
Tabelle 7.11:	Bestimmung der Wärmeleitfähigkeitsgrenzen der Separatorlayer in Abhängigkeit der Porosität und der Bulkwärmeleitfähigkeiten des Polymers mit üblichen analytischen Modellen nach [37] (Lizenz CC BY-NC-ND).....	163
Tabelle 7.12:	Vergleich der effektiven senkrechten Wärmeleitfähigkeit der Zellstacks A und B, Bestimmung durch direkte numerische Simulation, Reihenschaltung der einzelnen numerisch simulierten Zell Layern und mittels des analytischen Modells bei einer Wärmeleitfähigkeit des Separatorlayers von $0,28 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ nach [37] (Lizenz CC BY-NC-ND).....	164
Tabelle Anhang I.1:	Abkürzungen der Referenzzellen für den Vergleich der Messdaten.....	220
Tabelle Anhang L.1:	Modellierung der Bulkdicke der Anodenbeschichtungen der Zellen KOKAM SLPB283452H (Zelle A) und KOKAM SLPB8043140H5 (Zelle B) für einen SOC 0 % sowie Vergleich mit den entsprechenden Messdaten.....	225

Tabelle Anhang L.2: Modellierung der Bulkdichte der Kathodenbeschichtungen der Zellen KOKAM SLPB283452H (Zelle A) und KOKAM SLPB8043140H5 (Zelle B) für einen SOC 0% sowie Vergleich mit den entsprechenden Messdaten.....225

Tabelle Anhang L.3: Modellierung der spezifischen Wärmekapazität der Anodenbeschichtungen der Zellen KOKAM SLPB283452H (Zelle A) und KOKAM SLPB8043140H5 (Zelle B) für einen SOC 0% sowie Vergleich mit den entsprechenden Messdaten.....226

Tabelle Anhang L.4: Modellierung der spezifischen Wärmekapazität der Kathodenbeschichtung der Zellen KOKAM SLPB283452H (Zelle A) und KOKAM SLPB8043140H5 (Zelle B) für einen SOC 0% sowie Vergleich mit den entsprechenden Messdaten.....226





Lithium-Ionen Batterien (LIB) haben sich als bevorzugte Speichertechnologie im Mobilitätsbereich durchgesetzt und werden als Schlüsseltechnologie für die emissionsfreie elektrische Automobilbranche angesehen. Die Leistungsfähigkeit und Lebensdauer von LIB weisen eine starke Abhängigkeit von der Temperaturverteilung im Zellinneren auf. Grund ist die starke Temperaturabhängigkeit der elektrochemischen Reaktionen, elektrischen und thermischen Transporteigenschaften sowie Alterungsmechanismen. Für das Design und die Analyse von thermisch optimierten LIB werden numerische Simulationen durchgeführt, um die Temperaturverteilung im Zellinneren bestimmen zu können. Dabei kann die Simulationsgüte nur insoweit als exakt vorausgesetzt werden, wie die zugrundeliegenden Daten der thermischen Transporteigenschaften. Daher ist eine Methodik zur exakten Vorhersage und schnellen Berechnung der thermischen Transporteigenschaften der einzelnen Batteriezellkomponenten erforderlich.

Diese Arbeit präsentiert einen analytischen und numerischen Modellansatz zur Vorhersage der effektiven Wärmeleitfähigkeit poröser Elektrodenbeschichtungen als Funktion von Mikrostrukturparametern. Beide Modelle berücksichtigen die morphologischen Parameter und die thermischen Bulkeigenschaften der fundamentalen Batteriezellkomponenten. Strukturelle Parameter, die in beiden Modellansätzen berücksichtigt werden, sind die Porosität der Elektrodenbeschichtung, die Partikelgrößenverteilung, die Partikelform, die Partikelkontaktfläche und die Binder-Carbon-Black Verteilung. Das analytische Modell ist eine Erweiterung des bekannten Zehner-Bauer-Schlünder-Modells. Das numerische Tool basiert auf einer dreidimensionalen generischen Geometriegenerierung der porösen Elektrodenbeschichtungen und der Lösung der Wärmeleitungsgleichung unter Verwendung der etablierten Finite-Volumen Methode in diesen Strukturen.

ISBN 978-3-7315-1119-9



9 783731 511199 >