

Simulative Untersuchung des multi-physikalischen Verhaltens von Lithium-Ionen Zellen

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

**Doktors der Ingenieurwissenschaften
(Dr.-Ing.)**

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

DISSERTATION

von

Dipl.-Ing. Philipp Seegert
aus Heidenheim an der Brenz

Tag der mündlichen Prüfung: 22.07.2021

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Thomas Wetzel
Zweitgutachter: Prof. Dr. Wolfgang G. Bessler



Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons Namensnennung - Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International Lizenz (CC BY-SA 4.0): <https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/deed.de>

Kurzfassung

Das Leistungs- und Alterungsverhalten von Lithium-Ionen Batterien (LIB) – aktuell die etablierteste Speichertechnologie der E-Mobilität – ist für die Faktoren Reichweite, Ladezeiten sowie Lebensdauer in Elektrofahrzeugen von zentraler Bedeutung. Das Verhalten der LIB wird dabei maßgeblich durch die Prozesse innerhalb ihrer Mikrostrukturebene bestimmt. Lokalisierte Belastungen und inhomogene Verteilungen in der Mikrostruktur der porösen Elektroden können das Leistungsverhalten mindern und sind vor allem mit Blick auf die Degradationsprozesse besonders kritisch.

In dieser Arbeit werden mit Hilfe eines heterogen aufgelösten Mikrostrukturmodells die lokalen Prozesse und Inhomogenitäten in Graphit-Anoden sowie deren Dynamik systematisch simulativ analysiert und die zugrundeliegenden Zusammenhänge dargelegt. Die Untersuchung erfolgt hierbei in einer Vollzell-Konfiguration mit einer Interkalations-Gegenelektrode, um die Prozesse der Anode unter den Bedingungen wie im realen Einsatzfall zu untersuchen. Der Einfluss der Temperatur auf die Prozesse in LIB wird durch die Kopplung mit einem thermischen Modellteil erfasst und ist Fokus ergänzender Studien.

Das entwickelte numerische Simulationsmodell zur Untersuchung der multiphysikalischen Transport- und Reaktionsprozesse in generischen Elektrodenstrukturen wird gegen einen etablierten Simulationsansatz aus der Literatur physikalisch plausibilisiert und verifiziert. Durch einen experimentellen Validierungsvergleich anhand des Spannungsverhaltens einer kommerziellen Zelle wird das Simulationsmodell abschließend überprüft.

Für den Schwerpunkt der simulativen Untersuchungen konnten mit Hilfe des Simulationsmodells die, in der Literatur experimentell aufgezeigte, dynamische inhomogene Verteilung der lokalen Strombelastung über die Schichtdicke belegt und die zugrundeliegenden Wechselwirkungen analysiert werden. Als zentrale Einflussgröße konnte die ladezustandsabhängige Gleichgewichtsspannung des Graphits und die Auswirkung ihres charakteristischen

Verlaufs nachgewiesen werden. Die in der Literatur anhand von Untersuchungen parallel verschalteter Zellen beschriebene ausgleichende Wirkung der Gleichgewichtsspannung infolge inhomogener Ladezustandsverteilungen, konnte ebenfalls durch die simulativen Untersuchungen dieser Arbeit für die Prozesse innerhalb der Anodenstruktur aufgezeigt werden.

Durch ein systematisches Vorgehen zur Erfassung des individuellen Einflusses der verschiedenen Mikrostrukturparameter, anstelle der häufig in der Literatur betrachteten kombinierten Wirkung mehrerer Parameter auf einmal, konnte der Einfluss von vertikaler Position, von Partikelform, von Partikelgröße sowie einer Gradierung der Partikelgrößen über die Schichtdicke auf die lokalen Prozesse untersucht werden. Ergänzend wurde auch der Einfluss der Temperatur auf die lokalen Prozesse und das Leistungsverhalten der LIB systematisch untersucht. Hieraus konnte die Bedeutung der gekoppelten Betrachtung des thermischen Verhaltens für fundierte Untersuchungen der Prozesse auch in der Mikrostrukturebene belegt werden.

Anhand der gewonnenen Einblicke und Ergebnisse wurde ein Beitrag zum fundierten Verständnis der lokalen Prozesse und Inhomogenitäten sowie den zugrundeliegenden Wechselwirkungen in Graphit-Anoden geleistet. Auf Basis dieser können kritische, lokale Belastungskonfigurationen untersucht sowie aufbauend darauf Optimierungsstrategien der Mikrostruktur bezüglich des Leistungs- und Alterungsverhaltens in nachfolgenden Arbeiten entwickelt werden.

Abstract

The performance and ageing behaviour of lithium-ion batteries (LIB), which are currently the most established storage technology in e-mobility, is crucial for the factors vehicle range, charging time and lifetime in electric vehicles. The behaviour of LIBs is significantly determined by the processes within their microstructure level. Localised stresses and inhomogeneous distributions in the microstructure of the porous electrodes can reduce the performance and are particularly critical with regard to the degradation processes.

In this work, the local processes and inhomogeneities in graphite anodes as well as their dynamics are systematically analysed by simulation with the aid of a heterogeneously resolved microstructure model and the underlying interactions are shown. The investigation is carried out in a full cell configuration with an intercalation counter electrode in order to investigate the processes of the anode under the same conditions as in the real application. The influence of temperature on the processes in LIB is investigated by coupling with a thermal model and is the focus of additional studies.

A numerical simulation model is developed to investigate the multiphysical transport and reaction processes in generic electrode structures. This model is physically plausibilised and verified against an established modelling approach from the literature. Finally, the model is additionally verified by an experimental validation comparison based on the voltage behaviour of a commercial cell.

For the main focus of the simulative investigations, the simulation model was used to prove the dynamic, inhomogeneous distribution of the local current load over the layer thickness, which was experimentally shown in the literature, and to analyse the underlying interactions. The equilibrium voltage of the graphite, which depends on the state of charge, and the effect of its characteristic curve could be demonstrated as a central influencing variable. The balancing effect of the equilibrium voltage, as a consequence of inhomogeneous charge state distributions, which is described in the literature on the

basis of studies of cells connected in parallel, could also be demonstrated for the processes within the anode structure by the simulative investigations of this work.

By using a systematic approach to determine the individual influence of the various microstructure parameters, instead of the combined effect of several parameters at once that is often considered in the literature, it was possible to investigate the influence of vertical position, particle shape, particle size and a grading of the particle sizes across the layer thickness on the local processes. In addition, the influence of temperature on the local processes and the performance of the LIB was systematically investigated. From this, the importance of the coupled consideration of the thermal behaviour for well-founded investigations of the processes in LIB, also at the microstructure level, could be demonstrated.

Based on the insights and results obtained, a contribution was made towards a profound understanding of the local processes and inhomogeneities as well as the underlying interactions in graphite anodes. Based on this, critical local stress configurations can be investigated and, subsequently, optimisation strategies of the microstructure with regard to performance and ageing behaviour can be developed in future work.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	i
Abstract	iii
Inhaltsverzeichnis	v
Abkürzungsverzeichnis	viii
Vorwort	xiii
1 Einleitung	1
2 Grundlagen.....	6
2.1 Aufbau und Funktionsweise	6
2.2 Komponenten der Elektrodenebene	11
2.2.1 Anode	12
2.2.2 Binderphase	15
2.2.3 Elektrolyt	17
2.2.4 Separator	18
2.2.5 Kathode	18
2.3 Modellierung der multiphysikalischen Prozesse in LIB	19
2.3.1 Transportprozesse in der Feststoffphase	21
2.3.2 Transportprozesse in der Fluidphase des Elektrolyten	22
2.3.3 Ladungstransferreaktion an der Grenzfläche	23
2.3.4 Thermische Modellierung	24
2.3.5 Randbedingungen	26
3 Heterogene Mikrostrukturmodellierung	28
3.1 Generisches 3D-Elektrodenstrukturmodell	28
3.1.1 Heterogene Modellierung der Anodenstruktur	29
3.1.2 Modellierung der Binderphase	33
3.1.3 Modellierung von Separator und Kathode	36
3.1.4 Randbedingungen des Gesamtsystems	38
3.2 Generische Strukturzeugung	39

3.3	Modellparametrierung	46
3.3.1	Zellkapazität und Gleichgewichtsspannung	46
3.3.2	Mikrostruktur, Transportprozesse und Kinetik.....	49
3.4	Diskretisierung.....	55
4	Simulationsstudien.....	60
4.1	Modellvergleich und Verifizierung	60
4.2	Lokale Prozesse und Inhomogenität in der Anodenstruktur	66
4.2.1	Einfluss der vertikalen Position – monodisperse Partikelgrößenverteilung	67
4.2.2	Einfluss der vertikalen Position und der Partikelgröße – polydisperse Partikelgrößenverteilung	102
4.2.3	Einfluss der Temperatur	124
4.3	Einfluss zentraler Mikrostrukturparameter	143
4.3.1	Einfluss der Partikelgröße	143
4.3.2	Einfluss der Partikelform.....	151
4.3.3	Gradierung entlang der Schichtdicke	166
4.4	Experimenteller Validierungsvergleich	179
4.4.1	Experimentelles Vergleichssystem.....	179
4.4.2	Vergleich des Spannungsverhaltens	184
5	Zusammenfassung und Ausblick.....	186
	Literaturverzeichnis.....	195
	Anhang	208
	Anhang A	209
	Anhang B.....	210
	Anhang C	212
	Anhang D	213
	Anhang E.....	216
	Anhang F.....	219
	Anhang G	220

Anhang H	222
Anhang I	231
Acknowledgments	239
Publikationsliste	241
Betreute Abschlussarbeiten	246
Abbildungsverzeichnis	250
Tabellenverzeichnis	269

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzungen

AM	Aktivmaterial
BDF	Backward Differentiation Formula
CEI	Cathode Electrolyte Interface
DEC	Diethylcarbonat
DMC	Dimethylcarbonat
DVA	Differentielle Spannungsanalyse
EC	Ethylcarbonat
EMC	Ethylmethylcarbonat
FIB	Focused-Ion-Beam
G3DEM	Generisches 3D-Elektrodenstrukturmodell
GJK	Gilbert-Johnson-Keerthi
KIT	Karlsruher Institut für Technologie
LCO	Lithium-Cobalt-Oxid
LIB	Lithium-Ionen Batterie(-zelle)
LFP	Lithium-Eisenphosphat
Ma%	Massenprozent
NCA	Lithium-Nickel-Cobalt-Aluminium-Oxid
NMC	Lithium-Nickel-Mangan-Cobalt-Oxid
P2D	Pseudo-2D
PC	Propylencarbonat
PE	Polyethylen
PGV	Partikelgrößenverteilung
PP	Polypropylen
PVDF	Polyvinylidenfluorid
REM	Rasterelektronenmikroskop
SEI	Solid Electrolyte Interface
SEM	Scanning-Electron-Microscope
SoC	State of Charge (Ladezustand)
TVT	Institut für Thermische Verfahrenstechnik

Griechische Symbole

α	$\text{Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$	Wärmeübergangskoeffizient
α_a und α_c	-	Anodischer und kathodischer Durchtrittsfaktor
ε	-	Volumenanteil
η	V	Überspannung
ρ	kgm^{-3}	Dichte
λ	$\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$	Wärmeleitfähigkeit
κ	Sm^{-1}	Ionische Leitfähigkeit
σ	Sm^{-1}	Elektrische Leitfähigkeit
ϕ	V	Potential

Lateinische Symbole

B	-	Bruggeman-Koeffizient
c	molm^{-3}	Konzentration
C	Ah	Kapazität
C''	Ahm^{-2}	Flächenspezifische Kapazität
c_p	$\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$	Spezifische Wärmekapazität
D	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	Diffusionskoeffizient
E_a	Jmol^{-1}	Aktivierungsenergie
$\partial \ln f / \partial \ln c_1$	-	Thermodynamischer Faktor
F	Cmol^{-1}	Faraday-Konstante: 96485.33
i	A	Elektrischer Strom
i''	Am^{-2}	Flächenspezifische Stromdichte
i''_0	Am^{-2}	Austauschstromdichte
k	$\text{m}^{2.5}\text{mol}^{-0.5}\text{s}$	Reaktionskonstante
L	m	Schichtdicke
n	-	Ladungszahl
N	-	Anzahl
\dot{n}''	$\text{molm}^{-2}\text{s}^{-1}$	Flächenspezifische Stoffstromdichte
n	-	Normalenvektor
\dot{q}''	Wm^{-2}	flächenspezifische Wärmestromdichte
\dot{q}'''	Wm^{-3}	volumenspezifische Wärmestromdichte
\dot{Q}	W	Wärmestrom
r	m	Radius
R	$\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$	Universelle Gaskonstante: 8.134
R	Ω	Elektrischer Widerstand
S	JK^{-1}	Entropie
S_V	m^{-1}	Spezifische Oberfläche
t	s	Zeit
t_+	-	Überföhrungszahl
T	K	Temperatur
U	V	Zellspannung
U_0	V	Gleichgewichtsspannung
V	m^3	Volumen
x	-	Interkalationsgrad
Z	-	Richtungskoordinate entlang der Schichtdicke

Sub- und Superskripte

Akt	Aktivmaterial
B	Binder
BV	Butler-Volmer
CEI	Cathode Electrolyte Interface
D	Diffusion
eff	effektiv
Ext	Extern
ges	gesamt
i	Innen
irr	irreversibel
K	Kinetik
l	Liquid (dt. Flüssig), Elektrolyt
max	maximal
neg	negativ
Ω	Joulesche Verluste
pos	positiv
rev	reversible
Ref	Referenz
s	Solid (dt. Feststoff)
SEI	Solid Electrolyte Interface
sep	Separator
0	Startwert
0%	SoC 0%
100%	SoC 100%
∞	Umgebung (Kühlungsrandbedingung)

Vorwort

Die nachfolgende Dissertationsschrift entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Thermische Verfahrenstechnik (TVT) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT).

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Thomas Wetzel für die lange und vertrauensvolle Zusammenarbeit, die Möglichkeit zur Durchführung dieser Dissertation und das sehr gute Betreuungsverhältnis. Ich möchte mich auch für sein entgegengebrachtes Vertrauen in meine Arbeit und seine Unterstützung bedanken. Herrn Prof. Dr. Wolfgang G. Bessler gilt mein Dank für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Meinen Arbeitskollegen am TVT, insbesondere den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe von Herrn Wetzel, gilt mein Dank für die fachliche Unterstützung und die gute gemeinsame Zeit am Institut. Herrn Dieter Oehler möchte ich für die gute Zusammenarbeit, seine tatkräftige Unterstützung und schöne gemeinsame Zeit danken. Meiner Bürokollegin Anne Schiefer möchte ich ebenfalls für ihre tatkräftige Unterstützung, die hilfreichen Diskussionen, die gute Zusammenarbeit und die vielen heiteren Momente danken. Meiner Kollegin Sabine Paarmann gilt mein Dank für die gute Zusammenarbeit, ihre Unterstützung auch in schwierigen Zeiten und die schöne gemeinsame Zeit. Meinem ehemaligen Studenten und Kollegen Tim Laube gilt mein Dank für die umfangreiche Unterstützung in meinen zusätzlichen Forschungsprojekten, den hilfreichen Diskussionen sowie den aufmunternden Gesprächen. Herrn Konrad Dubil danke ich für die anregenden, fachlichen Diskussionen und die stets humoristisch geprägten Gespräche.

Meiner langjährigen Kollegin Sabrina Herberger gilt mein besonderer Dank für die tatkräftige Unterstützung in meinen weiteren Forschungsprojekten außerhalb der Dissertation. Nur durch die sehr gute, vertrauensvolle Zusammenarbeit und ihr enormes Engagement konnten diese herausfordernden Projekte erfolgreich realisiert werden.

Den Mitarbeitern der TVT-Werkstatt gilt mein Dank für die konstruktiven Diskussionen und die stets zuverlässige Umsetzung in den Forschungsprojekten. Herrn Udo Siegel danke ich ebenfalls für die tatkräftige Unterstützung und die daraus entstandene Entlastung für den Abschluss meiner Dissertation. Den Mitarbeiterinnen des TVT-Sekretariats Nicole Feger und Vanessa Gamer gilt mein Dank für die sehr gute Unterstützung in allen organisatorischen Fragen und für die unterhaltsamen Gespräche.

Meinen ehemaligen Studenten danke ich für ihre Unterstützung in meinem Dissertationsthema sowie den weiteren Forschungsprojekten im Zuge ihrer Abschlussarbeiten und Tätigkeiten als studentische Hilfskräfte.

Herrn Roland Balbierer vom Institut für Mechanische Verfahrenstechnik möchte ich für die gute Zusammenarbeit und anregenden Diskussionen danken. Meinen ehemaligen Kollegen André Loges und Daniel Werner danke ich für die gemeinsame Zeit und die Betreuung meiner studentischen Tätigkeit bei ihnen, welche mir den Weg ans TVT ermöglichte. Auch bei meiner ehemaligen Kollegin Sonja Haertlé möchte ich mich besonders für die schöne gemeinsame Zeit bedanken.

Meinen Freunden und meiner Familie gilt mein Dank für ihre Unterstützung und ihren Rückhalt. Insbesondere bei Ceren Yüce möchte ich mich für die vielen guten aufmunternden Gespräche bedanken. Besonderer Dank gilt auch meiner Mutter für den unendlichen Rückhalt, die Unterstützung und den Beistand in schwierigen Zeiten. Im Gedenken an meinen Vater möchte ich dieses Vorwort mit den folgenden Worten von Václav Havel beschließen:

„Hoffnung ist nicht die Überzeugung, dass etwas gut ausgeht, sondern die Gewissheit, dass etwas Sinn hat, egal wie es ausgeht.“ (Václav Havel)

Karlsruhe, im Juni 2021

Philipp Seegert

1 Einleitung

Die Technologie der Lithium-Ionen Batterien (LIB) stellt die aktuelle Schlüsseltechnologie der E-Mobilität als Energiespeicher in Elektrofahrzeugen dar [1]. Das Leistungs- und Alterungsverhalten von LIB ist dabei für die Faktoren Reichweite, Ladezeiten und Lebensdauer der Elektrofahrzeuge von entscheidender Bedeutung. Aus der wechselwirkenden Kopplung der Transportprozesse von Stoff-, Ladungs- und Wärmetransport sowie der elektrochemischen Ladungstransferreaktion in der Mikrostrukturebene resultiert das Gesamtzellverhalten und die Verlustprozesse der Zelle. Die Mikrostrukturebene kann hierbei aus der galvanischen Grundeinheit von Anode (negativer Elektrode), Separator und Kathode (positiver Elektrode) sowie dem im Porenvolumen vorliegenden Elektrolyten zusammengefasst werden. Die Prozesse der Mikrostrukturebene bieten eine Vielzahl von sensitiven Parametern zur Einflussnahme auf die Zelleigenschaften sowohl mit Blick auf das Leistungs- wie auch das Alterungsverhalten [2, 3].

Inhomogene Belastungen und Verteilungen bezüglich Stromdichte, Potential sowie Entladetiefe in der Mikrostruktur der porösen Elektroden können das Leistungsverhalten mindern und sind darüber hinaus vor allem mit Hinblick auf das Alterungsverhalten [4–9] von LIB kritisch. Es können lokale Belastungszonen auftreten, welche parasitäre Nebenreaktionen oder Degradationsprozesse wie das Li-Plating begünstigen. Inhomogene Ladezustände in der Mikrostruktur können zu unterschiedlichen mechanischen Belastungen und mechanischen Degradationen in der Elektrode führen. Die lokalen Prozesse und Verteilungen sind dabei nicht stationär, sondern weisen ein dynamisches Verhalten und Fluktuationen auf. Die Untersuchung der multiphysikalischen Transport- und Reaktionsprozesse sowie ein fundiertes Verständnis der lokalen Prozesse innerhalb der Mikrostruktur und deren Dynamik ist daher entscheidend für Verbesserungen von LIB auf Ebene der Mikrostrukturkomponenten.

Die Verteilung des lokalen Stroms innerhalb einer Elektrodenschicht entlang der Schichtdicke (Mehrlagen-Elektrode) wurde in den Arbeiten von Klink et al. [10] experimentell nachgewiesen und verdeutlicht die Bedeutung der lokalen Inhomogenitäten und deren Dynamiken. Klink et al. zeigten hierbei für die Entladung zunächst höhere Belastung der Bereiche in Nähe des Separators im Vergleich zur Ableiternähe auf. Mit fortschreitender Inhomogenität des Ladezustands kommt es jedoch zu einer wechselnden Dynamik der einzelnen Strombeiträge, die letztlich in einer Umkehr der lokalen Strombelastungen mündet.

Eine zerstörungs- bzw. beeinflussungsfreie experimentelle Untersuchung der lokalen Prozesse in LIB, wie im realen Betrieb, ist jedoch nicht vollständig möglich. Die Messmöglichkeiten beschränken sich meist auf integrale Größen wie Strom und Spannung. Um einen Einblick in die lokalen Prozesse und deren zugrundeliegende Zusammenhänge gewinnen zu können, ist daher die numerische Simulation ein geeignetes Werkzeug. Mit dieser können ergänzend auch die Einflüsse von Parametervariationen auf die lokalen Prozesse gezielt und effizient untersucht sowie kritische, lokale Belastungskonfigurationen und sensitive Einflussparameter identifiziert werden.

Für die Modellierung der Prozesse in LIB, genauer in deren Mikrostrukturebene, hat sich als Basis der Modellierungsansatz nach Newman [11–14] etabliert. Dieser basiert auf einer homogenisierten, eindimensionalen Beschreibung der Mikrostrukturebene. Dies ermöglicht einen Gewinn bezüglich Recheneffizienz, welcher jedoch durch einen signifikanten Verlust an Genauigkeit erkauft wird. Detaillierte Untersuchung der lokalen Prozesse und deren Auswirkungen auf das Leistungs- und Alterungsverhalten sind nur eingeschränkt möglich.

Des Weiteren wird im klassischen Newman-Modell auch nicht der Einfluss des thermischen Verhaltens von LIB berücksichtigt. Da sowohl der Ladungs- und Stofftransport wie auch die Reaktionskinetik in LIB eine deutliche Abhängigkeit von der Temperatur aufweisen, sollte eine kombinierte Rückkopplung mit dem thermischen Verhalten erfolgen. Die Temperaturabhängigkeit der Transportprozesse im Elektrolyten wird z.B. durch die Arbeiten von Dees et al. [15] deutlich. Im Leistungs- und Alterungsverhalten in LIB

kann hierbei eine Temperaturabhängigkeit nach Arrhenius [16] festgestellt werden [17, 18]. Ergänzend kommt es aufgrund der Verlustprozesse in LIB zu einer Wärmefreisetzung und damit in Abhängigkeit der thermischen Randbedingungen auch zu einer deutlichen Erwärmung. Eine grundlegende Beschreibung der Wärmefreisetzung in LIB findet sich in den Arbeiten von Bernardi et al. [19]. Eine vollständige multiphysikalische Kopplung unter Berücksichtigung der thermischen Prozesse in LIB, ausgehend von der Modellbeschreibung von Newman, findet sich in den Arbeiten von Guo et al. [20] und Kumaresan et al. [21] sowie Kim et al. [22].

Für eine detaillierte Untersuchung der Prozesse in der Mikrostruktur empfiehlt sich eine heterogene dreidimensionale Modellierung. Hierzu finden sich verschiedenste Arbeiten in der Literatur, welche unterschiedliche Schwerpunkte setzen. Ausgangsbasis aller Simulationsmodelle bildet die Nachbildung der Elektrodenstruktur in einer dreidimensionalen Modellgeometrie. Für die Geometrieerzeugung finden sich unterschiedlichste Algorithmen und Rekonstruktionsmethoden in der Literatur [23]. Ender [2] zeigt in seiner Arbeit die Möglichkeit der exakteren Parametrierung von homogenisierten Modellen auf Basis von fundierten Mikrostrukturrekonstruktionen auf. In den Arbeiten von Goldin et al. [24], Kespe [25], Oehler et al. [26, 27] und Latz et al. [28, 29] werden Elektrodenstrukturen auf Basis von Einzelpartikeln betrachtet. In den Arbeiten von Oehler et al. werden die virtuellen Mikrostrukturen zur Bestimmung effektiver Transportparameter – genauer der effektiven Wärmeleitfähigkeit – in Anoden und Kathoden sowie daraus kombinierten Stacks verwendet [26, 27].

In der Arbeit von Goldin et al. [24] wird der grundlegende Modellierungsansatz der homogenisierten Modellierung nach Newman auf dreidimensionale generische Elektrodenstrukturen übertragen. Kespe [25] nutzte dieses Vorgehen um die Auswirkung von Mikrostrukturvariationen auf das Leistungsverhalten in komplexeren, generischen Kathodenstrukturen zu untersuchen. Die Untersuchung erfolgte in Halbzell-Konfiguration der Kathoden gegen metallisches Lithium. Ergänzend zeigte auch Kespe die Möglichkeit der Ableitung effektiver Transportgrößen, am Beispiel der elektrischen Leitfähigkeit, mit Hilfe von dreidimensionalen Mikrostrukturmodellen auf.

In den Arbeiten von Latz et al. [28, 29] wird in der Untersuchung von komplexen, generischen Mikrostrukturen in Vollzell-Konfiguration aus Anode und Kathode zusätzlich der Einfluss des thermischen Verhaltens berücksichtigt. In diesen Arbeiten wird auch die Verteilung und Fluktuation der lokalen Prozesse und Größen innerhalb der Mikrostruktur aufgezeigt, welche durch homogenisierte Modelle nicht aufgelöst werden können.

Aufbauend auf diesen Arbeiten wurden aus der Arbeitsgruppe Latz Untersuchungen zu lokalen Degradationsprozessen, wie z.B. Li-Plating, in der Arbeit von Hein et al. [30] durchgeführt. Ergänzend wurden mit Hilfe des entwickelten Mikrostrukturmodells auch Optimierungsstrategien bezüglich Binderverteilungen innerhalb der Mikrostruktur von Hein et al. [31] oder zu dicken Elektrodenbeschichtungen („ultra-thick electrodes“) von Danner et al. [32] untersucht. Ähnliche simulative Untersuchungen zur Optimierung des Leistungsverhaltens auf Mikrostrukturebene finden sich in der Arbeit von Kespe [25]. So wurde in dieser u.a. der Einfluss der Partikelgrößen und deren Verteilung bzw. Gradierung über die Schichtdicke an Kathoden-Halbzellen untersucht.

Ziele dieser Arbeit

In dieser Arbeit sollen die multiphysikalischen lokalen Prozesse und Inhomogenitäten in Graphit-Anoden systematisch simulativ untersucht und im Kontext experimenteller Arbeiten aus der Literatur umfangreich diskutiert werden. Entscheidender Fokus wird auf die Untersuchung der lokalen Prozesse in den Anodenstrukturen unter Vollzell-Konfiguration und damit Bedingungen wie im realen Einsatzfall gelegt.

Ziel ist dazu die Entwicklung eines heterogenen 3D-Elektrodenstrukturmodells auf Basis einer generischen Mikrostruktur aus Einzelpartikeln. Durch die Wahl eines generischen Ansatzes zur Strukturzeugung können sowohl realitätsnahe Nachbildungen realer Elektrodenstrukturen, wie auch individuell gestaltete Elektrodendesigns mit gezielten Parametervariationen, realisiert werden. Dies ist entscheidend, um bei Variationen der Mikrostruktur individuelle Parametereinflüsse klar zuzuordnen zu können.

Die von Klink et al. [10] aufgezeigte Verteilung der Stromdichte entlang der Schichtdicke und damit inhomogene Belastung innerhalb der Anodenstruktur wird im Zuge dieser Arbeit mit Hilfe eines heterogenen Mikrostrukturmodells systematisch analysiert und die zugrundeliegenden Wechselwirkungen aufgezeigt. Hierbei wird die generische Simulationsstruktur genutzt, um den individuellen Einfluss verschiedener Parameter zuzuordnen und nicht, wie häufig in der Literatur zu finden, nur eine integrale Kombination mehrerer Einflussparameter auf einmal zu erfassen. Hierzu wird zunächst der individuelle Einfluss der Position in der Mikrostruktur analysiert und in nachfolgenden Untersuchungen mit dem Einfluss von polydispersen Partikelgrößenverteilungen kombiniert. Ergänzend wird der Einfluss der Temperatur auf die lokalen Prozesse in weiteren Studien erfasst.

Durch die Variation zentraler Mikrostrukturparameter wird deren Einfluss auf die lokalen Prozesse systematisch untersucht. Im Fokus stehen hierbei der Einfluss von Partikelform, von Partikelgröße sowie von Verteilungen bzw. Gradierungen der Partikelgröße entlang der Schichtdicke. In dieser Arbeit wird hierbei auf eine differenzierte Betrachtung des individuellen Einflusses geachtet und die unterschiedlichen Auswirkungen der Parametervariationen auf Transport und Kinetik dargelegt.

Anhand der dargestellten Ergebnisse wird ein Beitrag zum fundierteren Verständnis der lokalen Prozesse und Inhomogenitäten sowie den zugrundeliegenden Zusammenhängen in Graphit-Anoden geleistet. Auf Basis der aufgezeigten Wechselwirkungen sowie den Erkenntnissen zum individuellen Einfluss zentraler Mikrostrukturparameter wird eine Grundlage für umfangreiche Untersuchungen zur Optimierung des Leistungs- und Alterungsverhaltens auf Mikrostrukturebene in nachfolgenden Arbeiten gelegt.

2 Grundlagen

Im folgenden Grundlagenkapitel soll eine kurze Vorstellung des Funktionsprinzips von LIB sowie der relevantesten Bestandteile dieser erfolgen. Der Fokus liegt hierbei auf der Grundeinheit der Elektrodenenebene. Anschließend folgt die Vorstellung der Modellierung der multiphysikalischen Transportprozesse auf Basis des in der Literatur etablierten homogenisierten Modellierungsansatzes nach Newman [11, 13, 14].

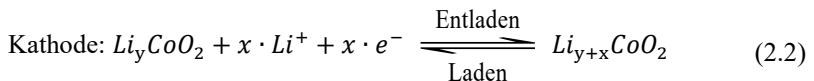
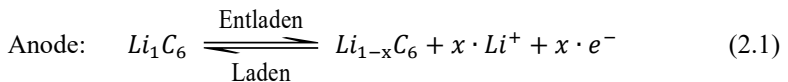
2.1 Aufbau und Funktionsweise

Lithium-Ionen Batteriezellen stellen einen der bekanntesten Vertreter der sekundären Batteriezellen bzw. Akkumulatoren dar. Unter diesem Begriff versteht man eine Batteriezelle zur wiederholten Anwendung, welche durch das Anlegen eines äußeren Stroms erneut aufgeladen werden kann. Die Stromfreisetzung im Entladefall basiert auf der freiwillig ablaufenden elektrochemischen Redoxreaktion. Im Ladefall wird diese umgekehrt. Der grundlegende Aufbau von LIB kann als eine Zusammenschaltung mehrerer galvanischer Zellen beschrieben werden. Die galvanische Zelle besteht hierbei aus zwei porösen Elektroden auf metallischen Ableitern, dem ionenleitenden Elektrolyten sowie dem elektrisch-isolierenden, semipermeablen Separator, welcher die galvanische Zelle in zwei Halbzellen aus Anode (negative Elektrode im Entladefall) und Kathode (positive Elektrode im Entladefall) trennt. Als Aktivmaterial finden für Anoden überwiegend Graphit und für Kathoden sogenannte Übergangsmetalloxide wie z.B. Lithium-Kobaltoxid Anwendung. Die Prozesse der porösen Strukturen von Anode, Separator und Kathode werden durch den in ihrem Porenvolumen vorliegenden flüssigen Elektrolyten miteinander verbunden. In den galvanischen Halbzellen läuft dabei getrennt voneinander jeweils eine der zwei Teilreaktionen der elektrochemischen Redoxreaktion ab. [2, 33, 34]

In Abbildung 2.1 ist beispielhaft der schematische Aufbau dieser Grundeinheit einer LIB – für diese Arbeit auch im Folgenden als Elektrodenplatte bezeichnet – dargestellt. Die Funktionsweise von LIB ist durch eine Ein- bzw. Auslagerung von Lithium in die Wirtstruktur der Elektroden gekennzeichnet. Die Einlagerung wird auch als Interkalation die Auslagerung als Deinterkalation bezeichnet. In der schematischen Darstellung sind vereinfacht die ablaufenden Prozesse für die Entladung der Zelle dargestellt, welche nach Ender wie folgt zusammengefasst werden können [2]:

- 1) Transport von Lithium im Anoden-Aktivmaterial an die Grenzfläche zum Elektrolyten
- 2) Deinterkalation des Lithiums aus dem Wirtgitter der Anode im Zuge der Oxidation und Abgabe von Li^+ -Ionen in den Elektrolyten
- 3) Transport der im Zuge der Oxidation freigesetzten Elektronen zum Stromableiter der Anode
- 4) Transport der solvatisierten Li^+ -Ionen innerhalb des Elektrolyten von der Anode durch den Separator zur Kathode
- 5) Interkalation des Lithiums in das Wirtgitter der Kathode im Zuge der Reduktion und Verbrauch von Li^+ -Ionen
- 6) Gleichzeitiger Transport der Elektronen über den äußeren Verbraucher zur Kathode und an die Grenzfläche der Kathode für die Reduktion
- 7) Transport des interkalierten Lithiums ins Innere der Kathode

Die Teilreaktionen der ablaufenden Redoxreaktion in der Anode und der Kathode sind nachfolgend beispielhaft für die Entladung und Ladung beschrieben [33, 34].



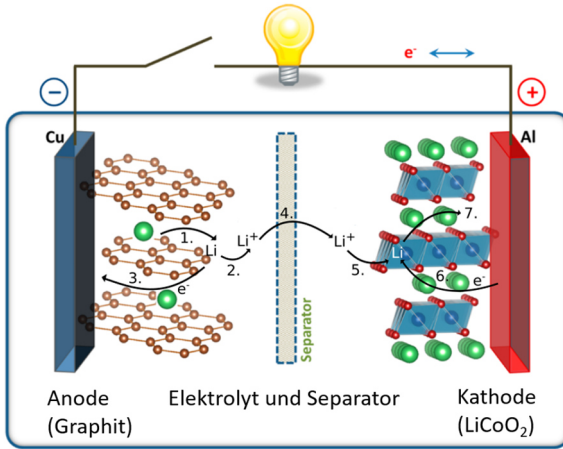


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des Aufbaus der Grundeinheit einer Lithium-Ionen Zelle (Elektrodenebene) und vereinfachte Darstellung der ablaufenden Prozesse im Entladefall angepasst nach Goodenough et al. [35] (Figure 1 mit Zustimmung von American Chemical Society). [Einzeichnung der ablaufenden Prozesse und deutsche Benennung für diese Dissertation]

Durch den Stromfluss kann im Fall der Entladung ein äußerer Stromverbraucher betrieben werden. Zur Umkehr der Prozesse und der Wiederaufladung der Zelle muss Strom zugeführt werden. Im stromlosen Zustand stellt sich ein Gleichgewichtszustand entsprechend der Potentialdifferenz der beiden Halbzellen ein. Diese wird auch als **Gleichgewichtsspannung** U_0 bezeichnet. Durch die Messung der einzelnen porösen Elektroden gegen metallisches Lithium als normierte Referenz auf 0 V (Halbzell-Konfiguration) können die Gleichgewichtsspannungen der einzelnen Elektrodenmaterialien bestimmt werden. Die meisten Materialien weisen für ihren Gleichgewichtszustand eine starke Abhängigkeit vom **Interkalationsgrad** x bzw. der vorliegenden Li-Konzentration im Aktivmaterial auf. Die aus der Messung gegen metallisches Lithium gewonnenen Spannungsverläufe aufgetragen über der Ladung bzw. dem Interkalationsgrad von Elektroden werden auch als Halbzell-Kennlinien bezeichnet. [2, 34]

Die Gleichgewichtsspannungen sind für verschiedene Elektrodenmaterialien sehr unterschiedlich ausgeprägt. Um eine möglichst hohe Gesamtzellspannung zu erreichen, sind niedrige Spannungswerte für Anodenmaterialien und hohe für Kathodenmaterialien zielführend. Beispielhaft ist in Abbildung 2.2 der Verlauf der Gleichgewichtsspannungen für verschiedene Materialien aus der Arbeit von Ender [2] dargestellt.

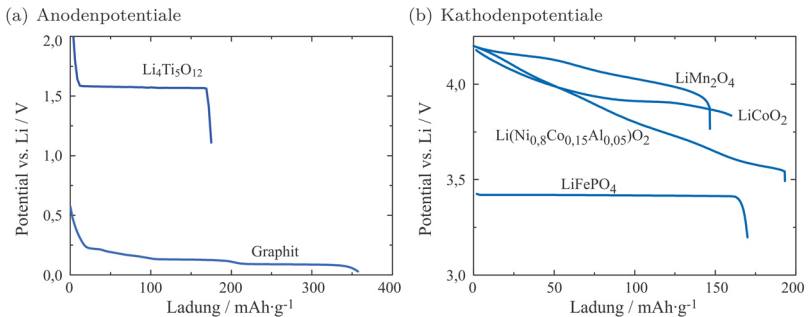


Abbildung 2.2: Beispielhafte Darstellung von Gleichgewichtsspannungsverläufen aus Halbzellmessungen gegen Li-Referenz über der gewichtsspezifischen Ladungsmenge für Anoden- (links) und Kathodenmaterialien (rechts) nach Ender [2] (Abbildung 2.3, Lizenz CC BY-SA 3.0 DE)

In der Verschaltung zweier Halbzellen zur Vollzell-Konfiguration wird jedoch nicht die gesamte **Kapazität** C (Ladungsmenge in Ah) respektive der gesamte Interkalationsbereich an enthaltenem Lithium der Halbzellen ausgenutzt. Im sogenannten „Balancing“ ergeben sich die im **Betriebsbereich** der Vollzelle – zwischen maximaler und minimaler Zellspannung – in den Halbzellen verwendeten Kapazitäts- bzw. Interkalationsbereiche. Dieses Zellbalancing ergibt sich aus der Fertigung der Zelle und der initialen Formierung anhand verschiedener Kriterien. Der **Ladezustand** der Vollzelle wird auch als „state of charge“ SoC bezeichnet und ist direkt mit den genutzten Interkalationsbereichen der Halbzellen bzw. der jeweiligen Li-Konzentrationen in diesen verknüpft. In Abbildung 2.3 sind zwei unterschiedliche Ausrichtungen der Halbzell-Kennlinien („Matching“) zueinander

sowie die resultierende Vollzellspannung zur Verdeutlichung des Balancings aus der Arbeit von Ender [2] dargestellt. Das Zellbalancing bzw. die Ausrichtung der beiden Halbzell-Kennlinien ist hierbei über die Lebensdauer nicht konstant. Durch Alterungsprozesse wie z.B. Verlust an aktivem Lithium verändert sich dieses und damit die Gleichgewichtsspannungskennlinie der Vollzelle. [2, 34]

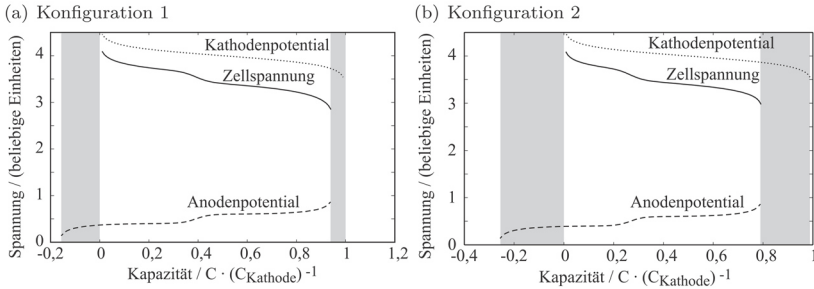


Abbildung 2.3: Beispielhafte Darstellung des Zellbalancing und der Ausrichtung der Halbzell-Kennlinien zueinander (Matching) sowie die resultierende Vollzellspannung und -kapazität nach Ender [2] (Abbildung 2.2, Lizenz CC BY-SA 3.0 DE)

Im Betriebsfall von Entladung oder Ladung kommt es durch eine Vielzahl verschiedener Verlustprozesse im Zuge der multiphysikalischen Transport- und Reaktionsprozesse zu einer, mit der Stromstärke skalierenden, Abweichung vom Gleichgewichtszustand. Dadurch steht nicht das volle Leistungsspektrum der Zelle zur Verfügung. Die im Betrieb durch die Verluste resultierende **Zellspannung** U zwischen Anode und Kathode wird auch als Klemmenspannung bezeichnet [34]. Diese multiphysikalischen Transport- und Reaktionsprozesse werden nachfolgend in Kapitel 2.3 näher beschrieben. Die Verlustprozesse führen auch zu einer Erwärmung innerhalb der Zelle, welche durch die Temperaturerhöhung eine Verstärkung von parasitären Nebenreaktionen oder gar das thermische Durchgehen der Zellen als Folge haben kann. Die Temperatur weist dabei einen sehr starken und grundlegenden Einfluss auf das Leistungs- und Alterungsverhalten von LIB auf [3, 36]. Zu niedrige Temperaturen hemmen die Transport- und Reaktionsprozesse und die Verluste erhöhen sich hierbei. Dadurch kann die bereitgestellte

Leistung signifikant reduziert werden. Des Weiteren können Alterungsprozesse wie z.B. das sogenannte Plating (Abscheidung von metallischem Lithium) verstärkt werden [34]. Durch moderat höhere Temperaturen liegt eine Verbesserung des Leistungsverhaltens, durch eine temperaturabhängige Steigerung u.a. der Reaktionskinetik, ionischen Leitfähigkeit sowie der Diffusionsprozesse vor [36]. Zu hohe Temperaturen führen jedoch u.a. zu den angesprochenen Nebenreaktionen z.B. in Wechselwirkung mit dem Elektrolyten sowie verschiedenen Alterungsprozessen und führen potentiell bei Temperaturen deutlich über 40 °C zu einem thermischen Durchgehen der Zellen [3, 36]. Für LIB findet sich entsprechend ein optimaler Betriebsbereich von ca. 20 °C bis 40 °C in der Literatur [3, 36], häufig wird auch von einem Optimum um ca. 25 °C bezüglich der Alterung gesprochen. Im Zuge der multiphysikalischen Transport- und Reaktionsprozesse innerhalb der Elektrodenstruktur kommt es zusätzlich auch zu inhomogenen Belastungen und Verteilungen, welche sich insbesondere mit Blick auf das Alterungsverhalten schädlich auswirken können. Die Prozesse innerhalb der Mikrostruktur der Elektrodenenebene bieten dabei eine Vielzahl von sensitiven Parametern zur Einflussnahme auf die Zelleigenschaften sowohl mit Blick auf das Leistungs- wie auch das Alterungsverhalten. [2, 3]

2.2 Komponenten der Elektrodenenebene

Die Elektrodenenebene setzt sich aus den folgenden Bausteinen zusammen: Die beiden porösen Interkalations-Elektroden (Anode und Kathode), Elektrolyt im Porenvolumen und der elektrisch-isolierende Separator. Die Zusammensetzung von Interkalations-Elektroden kann wiederum aus den folgenden Komponenten beschrieben werden: Beschichtung aus Aktivmaterial (Interkalationsmaterial), metallischer elektrischer Ableiter und Binderphase (Binder-Leitruß) zur mechanischen und elektrischen Anbindung der Aktivmaterialien untereinander sowie an den Ableitern. [3, 34]

Nachfolgend werden die Einzelkomponenten der Elektrodenenebene sowie deren Charakteristika kurz, basierend auf der Literatur [2, 3, 34, 36, 37], vorgestellt.

2.2.1 Anode

Für die negative Elektrode (Anode) haben sich kohlenstoffbasierte Materialien, insbesondere graphitischer Kohlenstoff, als am häufigsten eingesetztes Elektrodenmaterial etabliert [3, 34, 36]. Dieses besitzt ein relativ niedriges Gleichgewichtsspannungsniveau, vergleichsweise hohe Kapazitäten, hohe Zyklenfestigkeit sowie eine hohe elektrische und thermische Leitfähigkeit. Metallisches Lithium als Anode konnte sich aufgrund starker Sicherheitsrisiken trotz seiner höheren Kapazität nicht gegen Graphit-Anoden in kommerziellen Zellen, insbesondere für die Anwendung im Fahrzeug, durchsetzen [2, 36]. Es liegen eine Vielzahl unterschiedlicher Graphite entsprechend ihrer Herstellungsmethode als Anodenmaterial vor. Zu nennen sind die natürlichen, künstlichen oder pyrolytischen Graphite, welche entsprechend der Herstellung unterschiedliche Strukturen und Eigenschaften besitzen [2, 36]. Im Kontakt mit den etablierten Elektrolyten kommt es am Graphit während der initialen Lade- und Entladezyklen (Formierung) zur Ausbildung einer passivierenden Deckschicht, der sogenannten SEI („solid electrolyte interphase“) [37–39]. Die SEI ist dabei entscheidend für einen stabilen Betrieb von Graphit-Anoden und ihre Eigenschaften beeinflussen das Leistungs- und Alterungsverhalten auf vielfältige Art und Weise mit [38]. Durch entsprechende Betriebsstrategien (u.a. verwendete Stromstärke und Temperatur) sowie Additive im Elektrolyten können die Eigenschaften der SEI im Zuge der Formierung beeinflusst werden [37, 39].

Für die Interkalation von Lithium in die Wirtsstruktur des Graphits sind entsprechend des Li-Gehalts unterschiedliche Besetzungszustände (sogenannte „Stages“) mit unterschiedlichen Gleichgewichtsspannungsniveaus festzustellen. Die Einlagerung erfolgt stufenweise und nicht isotrop in die freien Lagen zwischen den Kohlenstofflagen. [40–42]

In der Abbildung 2.4 auf Basis der Arbeiten von Gallagher et al. [40] sind in den Verlauf der Gleichgewichtsspannung über den Interkalationsgrad Stage- und Plateau-Phasen einer Graphit-Anode beispielhaft eingezeichnet.

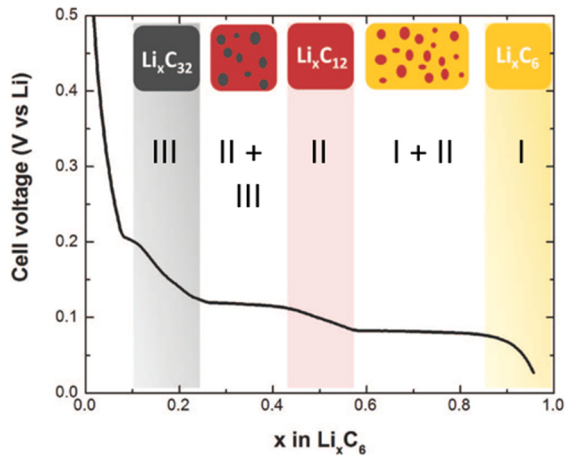


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der Stages und Plateau-Phasen entlang der Gleichgewichtsspannung über dem Interkalationsgrad für Graphit-Anoden angepasst nach Gallagher et al. [40] (Figure 2 mit Zustimmung von IOP Publishing). [Einzeichnung der Stage-Nummerierung zur Hervorhebung für diese Dissertation]

Im Falle der Vollbesetzung liegt die Konfiguration $Li_x C_6$ vor und die sogenannte Stage I mit einer Besetzung aller Zwischenlagen mit Lithium. Bei der Vollbesetzung kommt es dabei zu einer Volumenausdehnung von ca. 10 % für Graphit-Anoden [42]. In der Stage II wird nur jede zweite Zwischenlage mit Lithium besetzt und somit liegt eine unbesetzte freie Zwischenlage vor. Hierbei ergibt sich eine Konfiguration von $Li_x C_{12}$. Für Stage III ergibt sich entsprechend nur die Besetzung jeder dritten Zwischenlage. [40–42]

Während einer Stage-Phase kommt es durch die zunehmende Belegung der entsprechenden Lagen mit Lithium (Änderung des Interkalationsgrades) zu starken Änderungen der Gleichgewichtsspannung. In der Plateau-Phase findet eine Phasenumwandlung bei quasi-konstantem Gleichgewichtsspannungsniveau statt und es liegen beide Stages bis zur vollständigen Änderung der Stage-Form gemischt vor. [40–42]

Dieser Beschreibung liegt eine idealisierte Annahme einer vollständig kristallinen Graphitstruktur zugrunde. In realen Graphit-Anoden können jedoch auch komplexere Strukturen aus wechselnden amorphen und kristallinen Bereichen vorliegen. Die Änderungen der Gleichgewichtsspannung sind hierbei in der Messung an Graphit-Anoden auch weniger steil ausgeprägt, als es nach der theoretischen Beschreibung der Stages und deren Energieniveaus zu vermuten wäre [41]. Oberhalb von Stage III werden auch weitere und komplexere Konfigurationen beschrieben [41, 42].

Auch wird die Beschreibung der höheren Phasen und Stages (größer Stage II) in der Literatur kontrovers diskutiert [42]. Gallagher et al. geben die dargestellte Stage III (s. Abbildung 2.4) daher auch nur als vereinfachte Betrachtung der Kombination verschiedener gleichzeitig vorliegender Teilkonfigurationen an [40]. Eine nähere Betrachtung der Staging-Prozesse wird in dieser Arbeit nicht durchgeführt und daher an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen. Für die Untersuchungen im Rahmen dieser Dissertation sind nur der resultierende charakteristische, experimentell belegte Verlauf der Gleichgewichtsspannung von Graphit-Anoden in Abhängigkeit des Interkalationsgrades von Bedeutung. Insbesondere die Auswirkung von steilen Änderungen in den Stages sowie nahezu konstante Verläufe in den Plateau-Phasen auf die lokalen Prozesse in der Anodenstruktur sind von großer Bedeutung.

Die Mikrostruktur der porösen Elektroden ist von zentraler Bedeutung für das Leistungs- und Alterungsverhalten von LIB. In Abbildung 2.5 ist beispielhaft die Elektrodenbeschichtung einer Graphit-Anode dargestellt. Graphit-Anoden können sowohl sphärische als auch nicht-sphärische Partikelformen des Aktivmaterials aufweisen. Es finden sich neben ellipsoiden Partikelformen auch chipförmige und scharfkantige Partikelgeometrien [2, 43]. Aus den Mikrostrukturaufnahmen nach Ender [2] lassen sich Aspektverhältnisse ellipsoider Partikel im Bereich von 1.5 und 2 erschließen. Für die Partikelgrößen in Graphit-Anoden finden sich in der Literatur ein möglicher Wertebereich des Partikeldurchmessers von ca. 1 μm bis 20 μm [2, 44–47]. Von Ender [46] wurde eine Partikelgrößenverteilung zwischen 2 μm und 15 μm bestimmt, welche als Parametrierungsgrundlage polydispenser Elektrodenstrukturen in dieser Arbeit verwendet wird (s. Abbildung Anhang F.1). Für

die Porosität in Anoden finden sich in der Literatur Werte zwischen 0.18 und 0.50 [48–50]. Die Zusammensetzung der Anode wird durch die Binderphase vervollständigt, dabei liegen in der Literatur Werte des Binderanteils zwischen 3 Ma% und 10 Ma% sowie Leitrußanteile zwischen 3 Ma% und 5 Ma% der gesamten Feststoffphase vor [48–52].

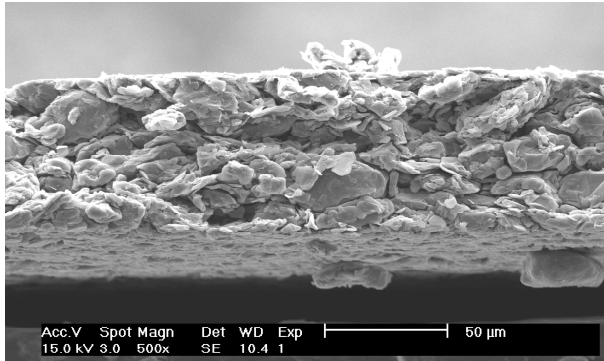


Abbildung 2.5: Beispielhafte Darstellung eines Querschnitts einer Elektrodenbeschichtung der Graphit-Anode einer Sanyo-Zelle. REM-Aufnahme aus Institutsdaten TVT bereitgestellt durch Herrn André Loges.

Für das Ableitermaterial sind eine hohe elektrische Leitfähigkeit bei möglichst niedriger gravimetrischer Dichte für den Einsatz in LIB von Vorteil. Aufgrund der hohen Verfügbarkeit und der vergleichsweise guten Kosteneffizienz bietet sich Aluminium als Ableitermaterial an. In Graphit-Anoden würde jedoch das niedrige Potential zur Ausbildung parasitärer Li-Aluminium-Verbindungen führen. Es wird daher stattdessen auf Kupfer als Anoden-Ableitermaterial zurückgegriffen. [3]

2.2.2 Binderphase

Die Eigenschaften der Binderphase sind entscheidend für die elektrische Anbindung, das elektrochemische Verhalten sowie die mechanische Stabilität in der Elektrodenstruktur und somit letztlich auf die Performance und Le-

bensdauer von LIB [53–57]. Verschiedenste Binderarten kommen dabei zum Einsatz, vor allem Polymerverbindungen. Als einer der prominentesten Vertreter ist der Polyvinylidenfluorid-Binder (PVDF) zu nennen [55, 57]. Zur Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit wird der Binderphase zusätzlich Leitruß als Additiv zugegeben [55, 58].

In der Literatur finden sich für die Verteilung der Binderphase sowohl Belege für eine nahezu vollständige Belegung der Aktivmaterialpartikel [44, 59–62] (Binderhüllen) als auch für eine Lokalisierung der Binderphase um die Kontaktstellen der Aktivmaterialpartikel [44, 45, 59, 63] (Binderbrücken). Auch Mischstrukturen aus diesen beiden Extremen sind möglich. Die Ausformung der Binderphase hängt hierbei neben der Art des Binders auch stark vom Fertigungsprozess [59] ab. Binderhüllen werden dabei durch sogenannte Trockenmischprozesse erreicht. Die Modellierung der Binderphase in Elektrodenstrukturen kann somit in Form von Binderhüllen oder Binderbrücken erfolgen [64, 65]. In den Arbeiten von Dominko et al. [66] wird eine homogene, gleichmäßige Verteilung von Leitruß auf der Aktivmaterialoberfläche von Kathodenpartikeln als signifikant für die Verteilung der Stromdichte und letztlich einer Verbesserung der Performance beschrieben. Eine Verbesserung der elektrischen Performance durch Trockenmischprozesse wird ebenfalls von Bockholt et al. [61] konstatiert. Philipp et al. [67] stellen in ihren Arbeiten einen positiven Effekt durch eine vollständige Bedeckung mit PVDF auf Kathoden (NMC) bezüglich CEI-Ausbildung („Cathode Electrolyte Interface“) und folgend einen verbesserten Kapazitätserhalt und günstigere Impedanz fest. In den Arbeiten von Yoo et al. [68] wird analog die erhöhte Kapazität und geringere Impedanz von Graphit-Anoden für eine homogene möglichst vollständige Bedeckung durch PVDF aufgezeigt. Für PVDF-Systeme lassen sich Oberflächenbelegungen von 40% [69], 70% [57, 70] sowie nahezu 100% [44] in der Literatur finden.

Ergänzend muss berücksichtigt werden, dass die Ausbildung eines umfassenden elektrisch leitenden Binder-Leitruß-Netzwerkes letztlich für die elektrochemische Performance entscheidend ist, unabhängig von seiner lokalen Ausprägung auf der Partikeloberfläche respektive des Fertigungsverfahrens [53, 56, 58, 71–73]. Dieses Netzwerk sollte die gesamte Elektrodenstruktur

bestmöglich an den Ableiter elektrisch anbinden. Im Kontakt mit Elektrolyten kommt es bei vielen Polymerbindern – insbesondere beim PVDF als bisher am häufigsten eingesetzten Polymerbinder – zu Elektrolyt-Binder-Wechselwirkungen und einem sogenannten physikalischen Anschwellen („physical swelling“ [74]) [44, 53, 54, 74–80]. Die jeweilige Quellbarkeit hängt hierbei sowohl vom Bindersystem wie auch dem verwendeten Elektrolyten ab. Der Elektrolyt dringt in die Polymermatrix des Binders ein und es entsteht eine Mischphase aus Binder und Elektrolyt [79–84]. Durch diese Aufnahme des Elektrolyten in den Binder wird die ionische Leitfähigkeit erhöht und ein Transport von Lithium an die Oberfläche der Aktivmaterialpartikel ermöglicht [44, 79, 80, 84].

2.2.3 Elektrolyt

Über die Elektrolytphase werden die Prozesse von Anode und Kathode miteinander verbunden und ein erhöhter Ionentransport der Elektrolytphase ist für eine hohe Leistungsfähigkeit der LIB von Vorteil. Ergänzend sind hohe elektrochemische und thermische Stabilität sowie die beschriebene SEI-Bildung mit Graphit-Anoden im Betrieb notwendig. In kommerziellen Zellen wird zumeist ein flüssiger, organischer (nicht-wässriger) Elektrolyt verwendet. Bei diesem handelt es sich um eine Mischung von organischen Lösungsmitteln und zugesetzten Leitsalzen (z.B. LiPF_6) sowie weiteren Additiven. Durch das Leitsalz wird eine hohe Ionenbeweglichkeit gewährleistet. Üblicherweise wird hierfür eine Konzentration von $1\text{--}1.2\text{ molL}^{-1}$ eingesetzt. Das im Elektrolyten verwendete Lösungsmittel-Gemisch sollte eine hohe Polarität und gleichzeitig eine geringe Viskosität aufweisen. Lösungsmittel mit hoher Polarität sind Ethylencarbonat (EC) und Propylencarbonat (PC). Die Lösungsmittel Dimethylcarbonat (DMC), Ethylmethylcarbonat (EMC) sowie Diethylcarbonat (DEC) ermöglichen eine geringe Viskosität des Gemisches. [2, 3, 37, 39, 85]

Die Transporteigenschaften des Elektrolyten sind dabei von der Konzentration des Leitsalzes und der Temperatur abhängig [15].

2.2.4 Separator

Durch den porösen Separator wird die örtliche Trennung der beiden Halbzell-Elektroden, und damit deren elektrische Trennung, sowie der Transport der Ionen durch den Elektrolyten im Porenvolumen gewährleistet. Die gängigsten Separatormaterialien sind die Kunststoffe Polypropylen (PP) und Polyethylen (PE) sowie mehrlagige Mischseparatoren aus diesen. Durch diese wird eine gute mechanische, thermische sowie chemische Stabilität erreicht. [2, 3]

Als typische Werte für die Porosität kommerzieller Separatoren findet sich in der Literatur ein Wertebereich des Hohlraumvolumenanteils von ca. 0.34 bis 0.68 [86–89].

2.2.5 Kathode

Als Aktivmaterial für die Kathode kommen verschiedenste Materialien aber hauptsächlich Übergangsmetalloxide zum Einsatz. Es werden Einzelmaterialien wie LiCoO_2 , LiMnO_2 , LiFePO_4 , $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y})\text{O}_2$ (NCA) und $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y})\text{O}_2$ (NMC) verwendet. Kathodenmaterialien sollten eine möglichst hohe Gleichgewichtsspannung mit einem nach Möglichkeit flachen Verlauf (s. Abbildung 2.2) aufweisen. Dadurch kann in Kombination mit der Anode ein möglichst großer nutzbarer Spannungsbereich erzielt werden. Des Weiteren sollten eine hohe elektrische Leitfähigkeit und ein gutes Sicherheitsverhalten durch die Materialien gegeben sein. Für den Einsatz in Elektrofahrzeugen haben sich vor allem die NMC-Kathoden, insbesondere mit hohen Nickelanteilen, aufgrund der höheren erzielbaren Energiedichten durchgesetzt. Neben dem Einsatz von Einzelmaterialien bietet die Verwendung von Mischelektroden („Blend-Elektroden“) vorteilhafte Möglichkeiten zur gezielten Optimierung der Kathoden-Eigenschaften. [2, 3, 34, 37]

Als Ableitermaterial kommt in Kathoden, aufgrund der zuvor genannten Vorteile sowie der im Vergleich zur Anode stabileren Bedingungen, Aluminium zum Einsatz. [3]

2.3 Modellierung der multiphysikalischen Prozesse in LIB

Die Beschreibung der Modellierung der multiphysikalischen Prozesse in LIB soll nachfolgend anhand des etablierten Modellierungsansatzes nach Newman [35–38] erfolgen. Im Kapitel 3.1 werden die daran vorgenommenen Erweiterungen bzw. Änderungen im heterogen aufgelösten Modellierungsansatz vorgestellt. Im entwickelten generischen 3D-Elektrodenstrukturmodell wird eine heterogene Auflösung der Anode und eine homogenisierte Beschreibung der Prozesse in Separator und Kathode verwendet. Im Zuge dieser Dissertation wurden zusätzlich auch vollständig homogenisierte Vergleichsmodelle in der Simulationsumgebung COMSOL Multiphysics aufgebaut, um auf Basis des etablierten Modellierungsansatzes nach Newman eine Verifizierung bzw. vergleichende Gegenüberstellung mit dem entwickelten, heterogenen Elektrodenstrukturmodell vornehmen zu können. Hierdurch wurden die Simulationsergebnisse physikalisch plausibilisiert und die initiale Funktionsfähigkeit des entwickelten Modells überprüft. Deren Aufbau entspricht dabei dem nachfolgend beschriebenen Modellierungsansatz des pseudo-2D (P2D) Modells nach Newman.

Die Modellstruktur des P2D-Modells ist schematisch in Abbildung 2.6 dargestellt. Das Modell besitzt zwei voneinander geometrisch entkoppelte, aber über Austauschgrößen physikalisch miteinander verbundene Simulationsebenen. Zum einen die 1D-Elektrodenebene, in welcher der Wärme-, Stoff- und Ladungstransport beschrieben und die globalen Randbedingungen wie z.B. der äußere Entlade-/Ladestrom oder auch der thermische Austausch [20] mit einer übergeordneten Zell-/Systemebene erfolgen können. Zum anderen die 1D-Partikelebene (Annahme sphärische Partikelform), in welcher der Stofftransport von Li innerhalb der Aktivmaterialpartikel beschrieben sowie die Ladungstransferstromdichte entsprechend einer Butler-Volmer-Kinetik bestimmt wird. [13, 22]

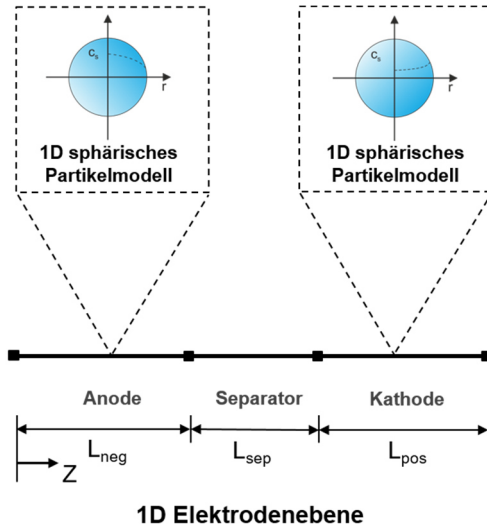


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung des homogenisierten P2D-Modells.

Die Transportprozesse in der Elektrodenebene entlang Anode, Separator und Kathode werden dabei homogenisiert beschrieben und keine geometrische Unterscheidung zwischen Feststoff- und Fluidphase (Elektrolyt) vorgenommen. Die Volumenanteile der beiden Phasen werden direkt in den entsprechenden Transportgleichungen berücksichtigt. Die Transporthemmung durch die Wegverlängerung in der realen Mikrostruktur (Tortuosität) kann durch die Verwendung effektiver Transportgrößen berücksichtigt werden (s. Kapitel 3.3.2). In der Feststoffphase der Elektroden wird die elektrische Leitung der Elektronen entsprechend des ohmschen Gesetzes und in der Elektrolytphase der Stofftransport auf Basis von Diffusion und Migration sowie der Ladungsausgleich gelöst. Im elektrisch isolierenden Separator wird nur der Transport in der Elektrolytphase entsprechend der Porosität des Separators beschrieben und es liegt keine elektrochemische Reaktion vor. Ergänzend kann über eine Energiebilanz auch eine thermische Modellierung durchgeführt werden, wobei dies eine erste Erweiterung des klassischen Newman-Modells darstellt. [21, 22]

Zur Kopplung der beiden Ebenen werden die Konzentration an Li^+ -Ionen, das Feststoff- und Elektrolytpotential sowie die Temperatur für jeden Diskretisierungsabschnitt an die Partikelebene zur Bestimmung der Ladungstransferstromdichte sowie der Wärmestromdichte an der Partikeloberfläche übergeben. Die Stromdichte und die Wärmestromdichte werden im Gegenzug durch die Überführung mit Hilfe der spezifischen reaktiven Oberfläche als volumetrische Quellterme in die übergeordnete Elektrodenenebene übergeben. [13, 22]

Nachfolgend sollen die genannten Transportprozesse sowie die Ladungstransferreaktion näher beschrieben werden. Auf eine umfangreiche Herleitung wird hierbei jedoch im Rahmen dieser Dissertation verzichtet und auf die aufgeführte Literatur verwiesen.

2.3.1 Transportprozesse in der Feststoffphase

Der Ladungstransport in der Feststoffphase auf Elektrodenenebene wird entsprechend des ohmschen Gesetzes in Gleichung 2.3 beschrieben [11, 13, 14].

$$\mathbf{i}_s'' = -\sigma_{s,\text{eff}} \cdot \nabla \phi_s \quad (2.3)$$

Die Größe i_s'' bezeichnet die Stromdichte im Feststoff, $\sigma_{s,\text{eff}}$ die effektive elektrische Leitfähigkeit und ϕ_s das Feststoffpotential. Für den Stofftransport in der Feststoffphase der sphärischen 1D-Partikelebene kann entsprechend der Arbeiten nach Fick [90] die Feststoffdiffusion in den Aktivmaterialpartikeln entsprechend Gleichung 2.4 beschrieben werden [11, 22].

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = \nabla(D_s \cdot \nabla c_s) \quad (2.4)$$

$$\left. \frac{\partial c_s}{\partial r} \right|_{r=0} = 0; \quad D_s \cdot \left. \frac{\partial c_s}{\partial r} \right|_{\text{Oberfläche}} = -\frac{i_{\text{BV}}''}{F} \quad (2.5)$$

Die Vereinfachung einer sphärischen Partikelform ermöglicht eine Reduktion auf einen 1D-Transportpfad (r-Koordinate) zwischen Zentrum und Oberfläche. Die Größe c_s beschreibt die Li-Konzentration im Aktivmaterial und D_s den Diffusionskoeffizienten. Über die in der Gleichung 2.5 beschriebene

Randbedingung an der Oberfläche wird der Stofftransport an Li in das Aktivmaterial hinein bzw. aus diesem heraus – entsprechend der Ladungstransferkinetik (Ladungstransferstromdichte i''_{BV}) und unter Verwendung des Faradayschen Gesetzes – beschrieben [11, 22].

2.3.2 Transportprozesse in der Fluidphase des Elektrolyten

Für die Transportprozesse im Elektrolyten findet die Theorie der konzentrierten Lösungen Anwendung [11, 13, 14]. Der gekoppelte Stofftransport durch Diffusion und Migration im Elektrolyten sowie die ionische Stromdichte können über die nachfolgenden Gleichungen in der Elektrodenenebene beschrieben werden [11, 14]. Ein konvektiver Stofftransport wird für LIB zumeist vernachlässigt [11, 12, 91].

$$\frac{\partial \varepsilon_1 \cdot c_1}{\partial t} + \nabla \left(-D_{1,\text{eff}} \cdot \nabla c_1 + \frac{i''_1 \cdot t_+}{F} \right) + S_{V,\text{Reaktion}} \cdot \frac{i''_{\text{BV}}}{F} = 0 \quad (2.6)$$

$$\text{mit Stoffstromdichte } \mathbf{\dot{n}}_1'' = -D_{1,\text{eff}} \cdot \nabla c_1 + \frac{i''_1 \cdot t_+}{F} \quad (2.7)$$

$$i''_1 = -\kappa_{1,\text{eff}} \cdot \nabla \phi_1 + \left(\frac{2 \cdot \kappa_{1,\text{eff}} R \cdot T}{F} \right) \cdot \left(1 + \frac{\partial \ln f}{\partial \ln c_1} \right) \cdot (1 - t_+) \cdot \nabla \ln c_1 \quad (2.8)$$

Hierbei beschreibt c_1 die Li^+ -Ionen Konzentration, ε_1 den Volumenanteil des Elektrolyten, $D_{1,\text{eff}}$ den effektiven Diffusionskoeffizienten im Elektrolyten, t_+ die Überführungszahl, $S_{V,\text{Reaktion}}$ die reaktive spezifische Oberfläche, i''_{BV} die Ladungstransferstromdichte, F die Faraday-Konstante. Die Größe i''_1 bezeichnet die ionische Stromdichte im Elektrolyten, $\kappa_{1,\text{eff}}$ die ionische Leitfähigkeit im Elektrolyten, ϕ_1 das Potential im Elektrolyten, R die ideale Gaskonstante, T die Temperatur und $\partial \ln f / \partial \ln c_1$ den sogenannten thermodynamischen Faktor. Die Überführungszahl beschreibt den Anteil der transportierten Ladungsträger und über den thermodynamischen Faktor wird die Aktivität berücksichtigt.

2.3.3 Ladungstransferreaktion an der Grenzfläche

Die Ladungstransferreaktion an der Grenzfläche zwischen Aktivmaterial und Elektrolyt kann entsprechend der Literatur für homogenisierte Modelle [11, 13, 22, 91] sowie heterogene Modelle [24, 92] mit Hilfe der Butler-Volmer-Kinetik nach Gleichung 2.9 und 2.10 beschrieben werden. Die Ladungstransferstromdichte i''_{BV} ergibt sich in Abhängigkeit der Austauschstromdichte i''_0 , der Durchtrittsfaktoren α_a bzw. α_c , der Temperatur T sowie der Überspannung η . Die Austauschstromdichte wiederum hängt von der Reaktionskonstanten k , der maximalen Li-Konzentration im Aktivmaterial $c_{s,max}$ sowie der an der Phasengrenzfläche vorliegenden Li-Konzentration im Aktivmaterial c_s sowie Li^+ -Konzentration im Elektrolyten c_l in den jeweiligen Halbzellen ab.

$$i''_{BV} = i''_0 \cdot \left(e^{\left(\frac{\alpha_a F \eta}{R T}\right)} - e^{\left(-\frac{\alpha_c F \eta}{R T}\right)} \right) \quad (2.9)$$

$$i''_0 = k \cdot c_s^{\alpha_c} \cdot c_l^{\alpha_a} \cdot (c_{s,max} - c_s)^{\alpha_a} \cdot F \quad (2.10)$$

Die Überspannung η ergibt sich aus der Differenz von Feststoffpotential ϕ_s , Elektrolytpotential ϕ_l sowie der Gleichgewichtsspannung U_0 gemäß Gleichung 2.11 [11, 22, 24]. Zusätzlich können Spannungsverluste über Widerstandsschichten wie z.B. im Fall der Anode der SEI (solid electrolyte interface) entsprechend Gleichung 2.12 berücksichtigt werden [22, 93].

$$\eta = \phi_s - \phi_l - U_0 \quad (2.11)$$

$$\eta = \phi_s - \phi_l - i''_{BV} \cdot R_{SEI/CEI} - U_0 \quad (2.12)$$

In dieser Arbeit werden zusätzliche Spannungsverluste durch Widerstandsschichten auf dem Aktivmaterial nur für den Fall der Anode über R_{SEI} berücksichtigt und für die Kathode vernachlässigt [22]. Für die Gleichgewichtsspannung U_0 kann für die meisten in LIB verwendeten Elektrodenmaterialien eine starke Abhängigkeit vom interkalierten Lithiumgehalt festgestellt werden [11].

Entsprechend der Annahme der Ladungsneutralität ergibt sich die in Gleichung 2.13 bis 2.15 aufgeführte Ladungserhaltung und damit die Verbindung der Prozesse in Feststoff- und Elektrolytphase sowie der Ladungstransferkinetik an der Grenzfläche [13, 21].

$$\nabla \mathbf{i}'_1 + \nabla \mathbf{i}''_s = 0 \quad (2.13)$$

$$\nabla \mathbf{i}'_1 = S_{V,\text{Reaktion}} \cdot i''_{BV} \quad (2.14)$$

$$\nabla \mathbf{i}''_s = -S_{V,\text{Reaktion}} \cdot i''_{BV} \quad (2.15)$$

2.3.4 Thermische Modellierung

Eine Kopplung der aufgeführten Prozesse mit einem thermischen Modell zur Beschreibung der Temperaturänderung mit der Zeit ist nicht Teil des klassischen P2D-Modells nach Newman. Eine entsprechende Erweiterung findet sich u.a. in den Arbeiten von Kumaresan et al. [21], Guo et al. [20] und Kim et al. [22]. Mit Hilfe der Gleichung 2.16 lässt sich hierbei die instationäre Wärmeleitung in ruhenden Medien [94] in LIB beschreiben [20–22].

$$\rho \cdot c_p \cdot \frac{dT}{dt} = \nabla(\lambda \cdot \nabla T) + \dot{q}'''_{\text{ges}} \quad (2.16)$$

$$\dot{q}'''_{\text{ges}} = \frac{\dot{Q}_{\text{ges}}}{V} \quad (2.17)$$

Die Größe ρ bezeichnet dabei die Dichte, c_p die spezifische Wärmekapazität, λ die Wärmeleitfähigkeit, \dot{q}'''_{ges} die volumenspezifische Wärmefreisetzung, V das Bezugsvolumen und \dot{Q}_{ges} die Wärmefreisetzung.

Die Wärmefreisetzung in LIB kann in guter Näherung auf die beiden nachfolgend beschriebenen wesentlichen Anteile reduziert werden. Weitere Prozesse mit Wärmefreisetzung, wie Mischungswärme und Phasenwechsel, können hingegen im Vergleich zu diesen beiden vernachlässigt werden [19]. Der erste Anteil ist der sogenannte irreversible Anteil \dot{Q}_{irr} (Gleichung 2.19). Dieser entsteht aufgrund der Spannungsverluste und wird häufig durch eine

Annäherung über einen Gesamtinnenwiderstand $R_{i,ges}$ beschrieben. Korrekterweise müsste für das System LIB, wie in der Dissertation von Schmidt [34] dargestellt, jedoch hierfür kein rein ohmscher Innenwiderstand, sondern ein komplexer Widerstand – die sogenannte Impedanz – herangezogen werden. Der zweite Anteil der Gesamtwärmefreisetzung ist der sogenannte reversible Anteil \dot{Q}_{rev} (Gleichung 2.20), der die entropische Wärme der Reaktion beschreibt. Die Änderung der Entropie ΔS lässt sich hierbei mit Hilfe der Ladungszahl n und der Faraday-Konstante F in die Änderung der Gleichgewichtsspannung mit der Temperatur dU_0/dT überführen. [19, 34, 95–98]

$$\dot{Q}_{ges} = \dot{Q}_{irr} + \dot{Q}_{rev} \quad (2.18)$$

$$\dot{Q}_{irr} = i \cdot (U - U_0) = i^2 \cdot R_{i,ges} \quad (2.19)$$

$$\dot{Q}_{rev} = i \cdot T \cdot \frac{dU_0}{dT} = i \cdot T \cdot \frac{\Delta S}{n \cdot F} \quad (2.20)$$

In dieser Arbeit wird in Übereinstimmung mit dem Großteil der Literatur die folgende Vorzeichenkonvention für den Strom zugrunde gelegt: Entladung negatives Vorzeichen des Stroms ($i < 0$) und Ladung positives Vorzeichen des Stroms ($i > 0$). Es findet eine Wärmefreisetzung für $\dot{Q} > 0$ (Quellterm) und eine Wärmefreisetzung für $\dot{Q} < 0$ (Senkenterm) statt.

Für die Beschreibung der Wärmefreisetzung auf Mikrostrukturebene erfolgt eine Aufteilung der zuvor beschriebenen Prozesse entsprechend ihrer Lokalisierung. Zum einen eine flächenspezifische Wärmefreisetzung direkt an der Aktivmaterialoberfläche und zum anderen eine volumetrische Wärmefreisetzung innerhalb der Feststoff- und Elektrolytphase [20–22, 95]. In der Wärmefreisetzung an der Oberfläche der Aktivmaterialpartikel werden der irreversible Anteil der Überspannungsverluste des Ladungstransfers und ohmscher Verluste entsprechend Gleichung 2.12 sowie der reversible Anteil der Ladungstransferreaktion berücksichtigt. Die flächenspezifische Normierung findet hierbei analog zu der Stromdichte auf die aktive Reaktionsoberfläche in der Mikrostruktur statt. Es ergibt sich der in Gleichung 2.21 bis 2.23

dargestellte Zusammenhang für die beschriebene Gesamtwärmefreisetzung an der Partikeloberfläche \dot{q}''_{total} [20, 22, 95].

$$\dot{q}''_{\text{total}} = \dot{q}''_{\text{irr}} + \dot{q}''_{\text{rev}} \quad (2.21)$$

$$\dot{q}''_{\text{irr}} = i''_{\text{BV}} \cdot \eta = i''_{\text{BV}} \cdot (\phi_s - \phi_l - i''_{\text{BV}} \cdot R_{\text{SEI/CEI}} - U_0) \quad (2.22)$$

$$\dot{q}''_{\text{rev}} = i''_{\text{BV}} \cdot T \cdot \frac{dU_0}{dT} \quad (2.23)$$

In der volumetrischen Wärmefreisetzung in Feststoff- und Elektrolytphase werden die Potentialverluste in beiden Phasen und die daraus resultierende Joulesche Erwärmung erfasst [20–22].

$$\dot{q}'''_{\text{irr},\Omega} = -i''_s \cdot \nabla \phi_s - i''_l \cdot \nabla \phi_l \quad (2.24)$$

$$\begin{aligned} \dot{q}'''_{\text{irr},\Omega} = & \sigma_{s,\text{eff}} \cdot \nabla \phi_s \cdot \nabla \phi_s + \kappa_{l,\text{eff}} \cdot \nabla \phi_l \cdot \nabla \phi_l - \left(\frac{2 \cdot \kappa_{l,\text{eff}} \cdot R \cdot T}{F} \right) \cdot \\ & \left(1 + \frac{\partial \ln f}{\partial \ln c_l} \right) \cdot (1 - t_+) \cdot \nabla \ln c_l \cdot \nabla \phi_l \end{aligned} \quad (2.25)$$

Durch die Summe der irreversiblen Verluste an der Partikeloberfläche sowie der irreversiblen Verluste in der Feststoff- und Elektrolytphase werden die Gesamtspannungsverluste erfasst. Mit Hilfe der spezifischen Oberfläche lässt sich die flächenspezifische Wärmestromdichte in den volumenspezifischen Wärmequellterm überführen und kann in Kombination mit der Jouleschen Erwärmung in Feststoff- und Elektrolytphase zur volumetrischen Gesamtwärmefreisetzung zusammengeführt werden [20, 22, 95].

$$\dot{q}'''_{\text{ges}} = \dot{q}''_{\text{total}} \cdot S_{V,\text{Reaktion}} + \dot{q}'''_{\text{irr},\Omega} \quad (2.26)$$

2.3.5 Randbedingungen

Die Randbedingungen der Elektrodenoberfläche an Anoden-Ableiter und Kathoden-Ableiter sind für die zuvor beschriebenen Transportprozesse in Feststoff- und Elektrolytphase in Tabelle 2.1 (s. Gleichung 2.27 bis 2.34) zusammenge-

fasst. Der verwendete Normalenvektor \mathbf{n} zeigt hierbei stets aus dem System hinaus. Für die auf Kathodenseite aufgeprägte äußere Stromdichte i''_{Ext} gilt folgende Vorzeichenkonvention Entladung $i''_{\text{Ext}} < 0$ und Ladung $i''_{\text{Ext}} > 0$. Auf Anodenseite wird eine feste Randbedingung 1. Art eines Feststoffpotentials von 0 V vorgegeben. [11, 20–22]

Tabelle 2.1: Zusammengefasste Randbedingungen der Elektrodenoberfläche im P2D-Modell.

Position	Randbedingung	Gl.
Anoden-Ableiter	$\phi_s = 0$	(2.27)
Kathoden-Ableiter	$-\mathbf{n} \cdot \mathbf{i}''_s = \mathbf{n} \cdot \sigma_{s,\text{eff}} \cdot \nabla \phi_s = i''_{\text{Ext}}$	(2.28)
Anoden-Ableiter	$-\mathbf{n} \cdot \mathbf{i}''_1 = 0$	(2.29)
Kathoden-Ableiter	$-\mathbf{n} \cdot \mathbf{i}''_1 = 0$	(2.30)
Anoden-Ableiter	$-\mathbf{n} \cdot \dot{\mathbf{n}}_1'' = 0$	(2.31)
Kathoden-Ableiter	$-\mathbf{n} \cdot \dot{\mathbf{n}}_1'' = 0$	(2.32)
Anoden-Ableiter	$\mathbf{n} \cdot \lambda \cdot \nabla T = \alpha \cdot (T_\infty - T)$	(2.33)
Kathoden-Ableiter	$\mathbf{n} \cdot \lambda \cdot \nabla T = \alpha \cdot (T_\infty - T)$	(2.34)

Für das thermische Verhalten wird sich an den Arbeiten nach Guo et al. [20] orientiert und eine Randbedingung 3. Art mit einem Wärmeübergangskoeffizient über die beiden Ableiter zu einer virtuellen Kühlanbindung auf Zellebene modelliert.

3 Heterogene Mikrostrukturmodellierung

Nachfolgend wird in diesem Kapitel das in dieser Dissertation entwickelte heterogene, generische 3D-Elektrodenstrukturmodell (G3DEM) vorgestellt. Hierzu soll zunächst ein Überblick über die Modellstruktur sowie die implementierten multiphysikalischen Prozesse und deren Modellierung über Differentialgleichungen gegeben werden. Anschließend wird der entwickelte Strukturgenerator zur Erzeugung der Modellgeometrien beschrieben sowie eine Zusammenfassung der verwendeten Modellparametrierung aufgeführt. Abschließend werden die verwendeten numerischen Diskretisierungen sowie zentralen Solver-Einstellungen dargelegt.

3.1 Generisches 3D-Elektrodenstrukturmodell

In Abbildung 3.1 ist der grundlegende Aufbau des entwickelten generischen 3D-Elektrodenstrukturmodells dargestellt. Die Anodenstruktur wird hierbei heterogen aufgelöst und in die folgenden drei Phasen unterteilt: Aktivmaterialphase (schwarz), Binderphase (grau) und Elektrolytphase (blau). Der Partikelkontakt der Aktivmaterial-Partikel kann grundsätzlich über verschiedene Arten (Binderhüllen, -brücken sowie Überlappung des Aktivmaterials) modelliert werden. Hierauf wird in Kapitel 3.2 näher eingegangen. In der Modellgeometrie der Anodenstruktur können sowohl realitätsnahe Nachbildungen von LIB als auch individuell designte Elektrodenstrukturen mit gezielten Mikrostruktureigenschaften modelliert werden. Es wird ein generischer, stochastischer Ansatz der Elektrodenachbildung aus einzelnen Aktivmaterialpartikeln gewählt, wodurch eine ungewollte Strukturierung vermieden wird. Als Designparameter können u.a. Variationen der Feststoffanteile, der aktiven Oberfläche, der Partikelform, der Partikelgrößenverteilung, der Partikelkontaktart, der Orientierung nicht-sphärischer Partikel sowie gewünschte Gradierungen über die Schichthöhe untersucht

werden. Zur Simulation der Prozesse in Vollzell-Konfiguration werden auch Separator und Kathode ins Simulationsmodell integriert. Deren Auflösung erfolgt jedoch homogenisiert, analog der Modellierung des P2D-Modells in Kapitel 2.3. Dies bietet den Vorteil der Untersuchung der lokalen Prozesse der Anode unter den Bedingungen der Vollzelle im realen Anwendungsfall und gleichzeitig einer deutlichen Reduktion des Rechenaufwandes durch die Homogenisierung des Separators und der Kathode.

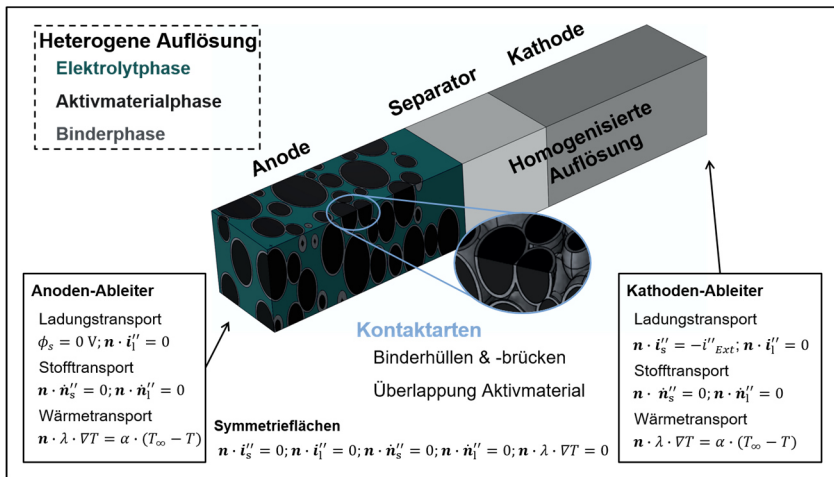


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Modellstruktur des generischen 3D-Elektrodenstrukturmodells sowie Beschreibung der äußeren Randbedingungen des Modells.

Nachfolgend werden die im heterogenen Simulationsmodell untersuchten gekoppelten multiphysikalischen Transport- und Reaktionsprozesse, basierend auf dem Modellierungsansatz aus Kapitel 2.3, dargelegt.

3.1.1 Heterogene Modellierung der Anodenstruktur

Durch die heterogene Auflösung ergeben sich mehrere grundlegende Modellunterschiede zum P2D-Modell. Die Grenzfläche zwischen Aktivmaterial

und Elektrolyt wird geometrisch aufgelöst. Dadurch entfallen die volumetrischen Quell-/Senkenterme der homogenisierten Modellierung aus den entsprechenden Transportgleichungen. Der Transport in bzw. aus dem Elektrolyten wird über eine Kopplungsbedingung an der reaktiven Oberfläche der Aktivmaterialpartikel realisiert. Für die herausgelöste Betrachtung des „Systems“ Elektrolyt wirkt diese wie eine Randbedingung. Analog gilt dies auch für die Feststoffphase des Aktivmaterials und den Transport in diese hinein bzw. aus dieser heraus. Für die Definition des Normalenvektors n zeigt dieser stets aus dem betrachteten Volumen hinaus. Dadurch ergibt sich ein Normalenvektor für die Elektrolytphase n_1 sowie für die Feststoffphase des Aktivmaterials n_s , welche jeweils an der Grenzfläche aus dem betrachteten Volumen hinaus und damit in gegensätzliche Richtungen zeigen [25]. Die nachfolgende Beschreibung der Transportprozesse in heterogenen Mikrostrukturen findet sich hierbei auch in vergleichbaren Modellierungen aus der Literatur [24, 25, 28, 29, 32, 99].

Die Beschreibung des Transports im Elektrolyten verändert sich im heterogenen Modell entsprechend der nachfolgenden Gleichungen. Da die Wegverlängerung der Spezies durch die Tortuosität direkt durch die Modellgeometrie erfasst wird, bedarf es im heterogenen Modell keiner effektiven Transportgrößen.

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} + \nabla \left(-D_1 \cdot \nabla c_1 + \frac{i_1'' \cdot t_+}{F} \right) = 0 \quad (3.1)$$

$$\text{mit Stoffstromdichte } \dot{n}_1'' = -D_1 \cdot \nabla c_1 + \frac{i_1'' \cdot t_+}{F} \quad (3.2)$$

$$i_1'' = -\kappa_1 \cdot \nabla \phi_1 + \left(\frac{2 \cdot \kappa_1 \cdot R \cdot T}{F} \right) \cdot \left(1 + \frac{\partial \ln f}{\partial \ln c_1} \right) \cdot (1 - t_+) \cdot \nabla \ln c_1 \quad (3.3)$$

$$\nabla i_1'' = 0 \quad (3.4)$$

Als Kopplungsbedingung mit der Butler-Volmer-Kinetik an der reaktiven Oberfläche des Aktivmaterials ergibt sich für die Elektrolytphase folgender Zusammenhang über das Faradaysche Gesetz.

$$-\mathbf{n}_1 \cdot \dot{\mathbf{n}}_1'' = -\mathbf{n}_1 \cdot \left(-D_1 \cdot \nabla c_1 + \frac{i_1'' \cdot t_+}{F} \right) = \frac{i_{\text{BV}}''}{F} \quad (3.5)$$

$$-\mathbf{n}_1 \cdot \mathbf{i}_1'' = i_{\text{BV}}'' \quad (3.6)$$

Der Transport in der Feststoffphase des Aktivmaterials wird wie nachfolgend aufgeführt beschrieben:

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} + \nabla(-D_s \cdot \nabla c_s) = 0 \quad (3.7)$$

$$\text{mit Stoffstromdichte } \dot{\mathbf{n}}_s'' = -D_s \cdot \nabla c_s \quad (3.8)$$

$$\mathbf{i}_s'' = -\sigma_s \cdot \nabla \phi_s \quad (3.9)$$

$$\nabla i_s'' = 0 \quad (3.10)$$

Als Kopplungsbedingung an der reaktiven Oberfläche gilt:

$$-\mathbf{n}_s \cdot \dot{\mathbf{n}}_s'' = \mathbf{n}_s \cdot D_s \cdot \nabla c_s = -\frac{i_{\text{BV}}''}{F} \quad (3.11)$$

$$-\mathbf{n}_s \cdot \mathbf{i}_s'' = \mathbf{n}_s \cdot \sigma_s \cdot \nabla \phi_s = -i_{\text{BV}}'' \quad (3.12)$$

Die gewählte Beschreibung des thermischen Verhaltens in der heterogenen Anode ist nachfolgend zusammengefasst.

$$\rho \cdot c_p \cdot \frac{dT}{dt} = \nabla(\lambda \cdot \nabla T) + \dot{q}_{\text{ges}}''' \quad (3.13)$$

$$\dot{q}_{\text{ges}}''' = \dot{q}_{\text{irr},\Omega}''' = \sigma_{s,\text{eff}} \cdot \nabla \phi_s \cdot \nabla \phi_s + \kappa_{l,\text{eff}} \cdot \nabla \phi_l \cdot \nabla \phi_l - \left(\frac{2 \cdot \kappa_{l,\text{eff}} R \cdot T}{F} \right) \cdot \left(1 + \frac{\partial \ln f}{\partial \ln c_1} \right) \cdot (1 - t_+) \cdot \nabla \ln c_1 \cdot \nabla \phi_l \quad (3.14)$$

Als volumetrischer Term wird nur die Joulesche Erwärmung in Feststoff- und Elektrolytphase implementiert. Die an der reaktiven Oberfläche des Aktivmaterials verortete, flächenspezifische Wärmestromdichte \dot{q}_{total}'' geht hingegen

analog des Stoff- und Ladungstransports über eine Kopplungsbedingung in den Wärmetransport über die Feststoffphase ein.

$$\dot{q}''_{\text{total}} = \dot{q}''_{\text{irr}} + \dot{q}''_{\text{rev}} = i''_{\text{BV}} \cdot \eta + i''_{\text{BV}} \cdot T \cdot \frac{dU_0}{dT} \quad (3.15)$$

$$\mathbf{n} \cdot \lambda \cdot \nabla T = \dot{q}''_{\text{total}} \quad (3.16)$$

Die Wärmetransportgleichung der heterogenen Anode ist als Kontinuum mit den Bereichen von Separator und Kathode verbunden und wird gleichzeitig mit diesen gelöst (s. Kapitel 3.1.3).

Die Ladungstransferreaktion wird an der reaktiven Oberfläche des Aktivmaterials im heterogenen Modell entsprechend Kapitel 2.3.3 mit der Butler-Volmer-Kinetik beschrieben.

$$i''_{\text{BV}} = i''_0 \cdot \left(e^{\left(\frac{\alpha_a F \eta}{R T}\right)} - e^{\left(-\frac{\alpha_c F \eta}{R T}\right)} \right) \quad (3.17)$$

$$i''_0 = k \cdot c_s^{\alpha_c} \cdot c_1^{\alpha_a} \cdot (c_{s,\text{max}} - c_s)^{\alpha_a} \cdot F \quad (3.18)$$

$$\eta = \phi_s - \phi_1 - i''_{\text{BV}} \cdot R_{\text{SEI}} - U_0 \quad (3.19)$$

Entscheidend für diese Modellimplementierung ist hierbei die in Kapitel 2.2.2 beschriebene Aufnahme des Elektrolyten in den Binder und des damit verbundenen Transports von Lithium-Ionen an die Oberfläche der Aktivmaterialpartikel. Als reaktive Oberfläche der Ladungstransferreaktion wird daher idealisiert die gesamte verfügbare Aktivmaterialoberfläche angenommen.

Die Implementierung der heterogenen Anodenstruktur in der Simulationsumgebung COMSOL Multiphysics erfolgte unter Verwendung dreier miteinander gekoppelter Physik-Module. Für die Beschreibung des thermischen Verhaltens wird das Physik-Modul „Heat Transfer in Solids“, für den Transport von Lithium im Aktivmaterial das Physik-Modul „Transport of Diluted Species“ sowie zur Beschreibung aller weiteren Prozesse das Physik-Modul

„Lithium-Ion Battery“ verwendet. Für den Ladungstransport im Anoden-Feststoff kommt darin das Untermodul „Electrode“ und für den Ladungs- und Stofftransport im Elektrolyten das Untermodul „Electrolyte“ zum Einsatz. Die Ladungstransferreaktion nach Butler-Volmer wird mit Hilfe des Untermoduls „Internal Electrode Surface“ implementiert. Die Kopplung von Elektrolyt- und Feststoffphase über die Stoffstrom-, Wärmestrom- und Stromdichten an der reaktiven Oberfläche der Aktivmaterialpartikel erfolgt unter der Verwendung entsprechender innerer Randbedingungen. Die Gesamtkopplung der multiphysikalischen Prozesse sowie die Verbindung mit der nachfolgend beschriebenen homogenisierten Binderphase sowie Separator und Kathode erfolgt in COMSOL durch eine Kontinuumsbeschreibung über die Modellierung als „Union“, als ein zusammenhängendes Rechengebiet aus verschiedenen Volumina unterschiedlicher Eigenschaften. [100]

3.1.2 Modellierung der Binderphase

Auf Basis der in Kapitel 2.2.2 dargelegten Grundlagen zur Beschreibung der Binderphase wird nachfolgend die in dieser Arbeit realisierte geometrische und physikalische Modellierung der Binderphase unter Berücksichtigung weiterer simulativer Aspekte dargelegt. In dieser Dissertation wird eine geometrische Umsetzung ausschließlich aus Binderhüllen gewählt. Dies ermöglicht eine numerisch deutlich effizientere Simulation der Binderphase, aufgrund der einfacheren geometrischen Umsetzung. Zudem wird der überlagernde Effekt von inhomogenen Binderverteilungen innerhalb der Elektrodenstruktur durch starke Lokalisierungen, wie beispielsweise in den Arbeiten von Hein et al. [31], bewusst entfernt und so eine individuelle Bewertung der anderen Einflussparameter ermöglicht. Die Untersuchung von Binderverteilungen sollte jedoch in nachfolgenden Arbeiten ergänzend untersucht werden. Ergänzend wird durch die Binderhüllen die potentielle Verbesserung des Leistungsverhaltens durch die ideale homogene Oberflächenbelegung mit Binder und der Einfluss der Trockenmischprozesse (s. Kapitel 2.2.2) berücksichtigt. Entscheidend ist vor allem, dass die gewählte Dimensionierung, Parametrierung und Überlappung der Binderhüllen in den in dieser Arbeit untersuchten generischen Elektrodenstrukturen zu einem vollständig verbun-

denen elektrisch leitenden Netzwerk innerhalb der Elektrodenstruktur (s. Kapitel 2.2.2) führt. Wie im vorangegangenen Abschnitt bereits beschrieben wird in dieser Arbeit keine zusätzliche Hemmung der Reaktionskinetik durch die Binderphase berücksichtigt, sondern eine ideale vollständige Verfügbarkeit der reaktiven Aktivmaterialoberfläche modelliert. In der Arbeit von Hein et al. findet sich eine zusätzliche Hemmung z.B. über die Anpassung der Austauschstromdichte [31]. Diese Hemmung würde in der für diese Arbeit gewählten Modellierung letztlich einer globalen Reduktion der Reaktionskinetik oder einer Verringerung der aktiven Oberfläche durch Variationen der Mikrostruktur entsprechen. Eine zusätzliche Überlagerung durch einen einheitlichen, globalen Skalierungsfaktor der Austauschstromdichte ist für die in dieser Arbeit vorgenommenen Untersuchungen der lokalen Verteilungen im Aktivmaterial daher nicht zielführend. Für weiterführende Studien zur Untersuchung von Binderverteilungen sollte der – gegebenenfalls lokalisierte – Einfluss auf die Ladungstransferreaktion jedoch mit untersucht werden.

Zusammengefasst stellt die Modellierung der Binderphase durch ideale Binderhüllen mit vollständiger Verfügbarkeit der reaktiven Oberfläche eine bewusst gewählte Modellannahme und Näherung der tatsächlichen Binderstrukturen in Elektroden dar. Diese ermöglicht jedoch eine fundierte Beschreibung der multiphysikalischen Prozesse bei gleichzeitiger signifikanter Reduktion des Rechenaufwands. Da die Zielsetzung dieser Dissertation die simulative Untersuchung der Prozesse in Elektrodenstrukturen und nicht die möglichst realitätsnahe Abbildung einer bestimmten Struktur ist, kann die gewählte Vereinfachung als gerechtfertigt angesehen werden, auch wenn gewisse Abweichungen zu tatsächlichen Verteilungen in Anodenstrukturen bestehen.

Für die Beschreibung der Transportprozesse innerhalb der Binderphase wird in dieser Arbeit ein homogenisierter Modellierungsansatz (s. Kapitel 2.3) gewählt. Dabei wird die Mischphase des Binders in eine Feststoffphase – aus Polymerbinder und Leitruß – sowie eine Fluidphase aus Elektrolyt aufgeteilt. Die Aufteilung erfolgt entsprechend der Volumenanteile der Phasen innerhalb des Binders entsprechend der Quellbarkeit. In der Feststoffphase wird nur der elektrische Ladungstransport modelliert. In der Elektrolytphase wird

der ionische Ladungstransport sowie der Stofftransport der Li^+ -Ionen beschrieben.

$$\nabla \mathbf{i}_s'' = \nabla(-\sigma_{s,\text{eff}} \cdot \nabla \phi_s) = 0 \quad (3.20)$$

$$\frac{\partial \varepsilon_1 \cdot c_1}{\partial t} + \nabla \left(-D_{1,\text{eff}} \cdot \nabla c_1 + \frac{\mathbf{i}_1'' \cdot t_+}{F} \right) = 0 \quad (3.21)$$

$$\mathbf{i}_1'' = -\kappa_{1,\text{eff}} \cdot \nabla \phi_1 + \left(\frac{2 \cdot \kappa_{1,\text{eff}} \cdot R \cdot T}{F} \right) \cdot \left(1 + \frac{\partial \ln f}{\partial \ln c_1} \right) \cdot (1 - t_+) \cdot \nabla \ln c_1 \quad (3.22)$$

$$\nabla \mathbf{i}_1'' = 0 \quad (3.23)$$

In beiden Phasen des Binders wird der Wärmetransport entsprechend Gleichungen 3.13 bis 3.16 beschrieben.

Eine heterogene Auflösung der einzelnen Komponenten der Binderphase ist aufgrund der geringen geometrischen Abmessungen (z.B. Leitruß typischerweise in der Größenordnung von 20 bis 45 nm [101]) und dem damit verbundenen numerischen Aufwand für die Untersuchungen in dieser Dissertation nicht zielführend. Zudem ist eine klare Differenzierung der Verteilung und der Einzelkomponenten der Binderphase der tatsächlichen Elektrodenstruktur nur schwer bis kaum experimentell möglich. In den Untersuchungen von Almar et al. [101] und Bauer et al. [59] wird die Binderphase daher auch als homogenisierte Mischphase beschrieben. Für die Parametrierung der Binderphase wird auf Basis der Daten der Quellbarkeit von PVDF nach Jeschull et al. [79] ein Feststoffanteil von ca. 0.63 angenähert. In den Arbeiten von Yoo et al. [54] findet sich hingegen nur eine halb so große Quellbarkeit von PVDF wie nach Jeschull et al. Da die Quellbarkeit des Binders von verschiedenen Faktoren abhängt und entsprechend der gegebenen Systemkomponenten in LIB deutlich variieren kann, wurde im Zuge dieser Arbeit eine Variationsstudie der Quellbarkeit bzw. des Feststoffanteils in der Binderphase durchgeführt. Diese Vorstudien finden sich zusammengefasst im Anhang D (s. Abbildung Anhang D.1 bis Abbildung Anhang D.5). Der Einfluss der Variation des Feststoffanteils in der Binderphase zeigt sich vor allem in den Größen der Elektrolytphase. Hierbei kommt es zu einer Vergrößerung des

Gradienten in der Elektrolytphase mit steigendem Feststoffanteil im Binder (Verringerung des globalen Elektrolytvolumens) und dadurch auch zu einer Veränderung der lokalen Überspannungen sowie lokalen Entladetiefe. Die Sensitivität ist dabei trotz starker Änderungen des Feststoffanteils des Binders (Quellbarkeit) jedoch vergleichsweise gering. Die grundsätzliche Auswirkung der Quellbarkeit des Binders auf die Prozesse in der Mikrostruktur sollte jedoch mitbeachtet werden, insbesondere für zukünftige Untersuchungen z.B. zur Variation der Binderverteilung in der Elektrodenstruktur. Als mittlere Ausgangsbasis für die gewählte Modellierung der Binderphase in generischen Elektrodenstrukturen wird in dieser Arbeit der mittlere Wert der Feststoffanteile von ca. 0.63 gewählt. Für die Feststoffphase des Binders wurde ergänzend eine Variationsstudie bezüglich der Parametrierung der elektrischen Leitfähigkeit durchgeführt. Hierzu wurde ausgehend von der elektrischen Leitfähigkeit des Aktivmaterials (Graphit) eine Verringerung um den Faktor 10 sowie 100 durchgeführt. Hierbei zeigten sich keine signifikanten Abweichungen. Die Implementierung der Binderphase in COMSOL erfolgt im Physik-Modul „Lithium-Ion Battery“ auf Basis des Untermoduls „Porous Electrode“. Dieses wird hierzu angepasst und Teilkomponenten deaktiviert, um ausschließlich die gewünschten, beschriebenen Prozesse in der Binderphase abzubilden. [100]

3.1.3 Modellierung von Separator und Kathode

Für die Beschreibung der Prozesse in Separator und Kathode in der Vollzell-Konfiguration wird eine homogenisierte Modellierung vergleichbar der Gleichungssysteme des P2D-Modells in Kapitel 2.3 im Simulationsmodell implementiert. Es findet jedoch eine dreidimensionale Auflösung von Separator und Kathode statt. Dadurch werden für die Untersuchung der lokalen Prozesse der Anode anwendungsnahe Bedingungen der Vollzelle bei gleichzeitig deutlicher Reduktion des Rechenaufwands durch die Homogenisierung erzielt. Für die Modellbeschreibung sei auf Kapitel 2.3 und die Gleichungen 2.3 bis 2.34 verwiesen. Die Implementierung in der Simulationsumgebung COMSOL Multiphysics erfolgt unter Verwendung der Untermodule „Porous Electrode“ für die Kathode sowie „Separator“ für den Separator innerhalb des

Physik-Moduls „Lithium-Ion Battery“. Ergänzt wird das thermische Verhalten in beiden Modellbereichen durch die Implementierung des Physik-Moduls „Heat Transfer in Solids“. Die Bereiche von Separator und Kathode sind hierbei direkt über die beiden Physik-Module als Kontinuum mit der heterogenen Anode verbunden. [100]

3.1.4 Randbedingungen des Gesamtsystems

Die implementierten Rand- und Symmetriebedingungen des Gesamtmodells sind in Tabelle 3.1 unter Verwendung des entsprechend aus dem Volumen hinaus zeigenden Normalenvektors \mathbf{n} zusammengefasst aufgeführt.

Tabelle 3.1: Zusammengefasste äußere Randbedingungen des G3DEM

Position	Randbedingung	Gl.
Feststoff Anoden-Ableiter	$\phi_s = 0$	(3.24)
Kathoden-Ableiter	$-\mathbf{n} \cdot \mathbf{i}_s'' = \mathbf{n} \cdot \sigma_{s,\text{eff}} \cdot \nabla \phi_s = i_{\text{Ext}}''$	(3.25)
Elektrolyt Anoden-Ableiter	$-\mathbf{n} \cdot \mathbf{i}_1'' = 0$	(3.26)
Kathoden-Ableiter	$-\mathbf{n} \cdot \mathbf{i}_1'' = 0$	(3.27)
Elektrolyt Anoden-Ableiter	$-\mathbf{n} \cdot \dot{\mathbf{n}}_1'' = 0$	(3.28)
Kathoden-Ableiter	$-\mathbf{n} \cdot \dot{\mathbf{n}}_1'' = 0$	(3.29)
Anoden-Ableiter	$\mathbf{n} \cdot \lambda \cdot \nabla T = \alpha \cdot (T_\infty - T)$	(3.30)
Kathoden-Ableiter	$\mathbf{n} \cdot \lambda \cdot \nabla T = \alpha \cdot (T_\infty - T)$	(3.31)
Symmetriebedingung	$-\mathbf{n} \cdot \mathbf{i}_s'' = 0$	(3.32)
Symmetriebedingung	$-\mathbf{n} \cdot \mathbf{i}_1'' = 0$	(3.33)
Symmetriebedingung	$-\mathbf{n} \cdot \dot{\mathbf{n}}_s'' = 0$	(3.34)
Symmetriebedingung	$-\mathbf{n} \cdot \dot{\mathbf{n}}_1'' = 0$	(3.35)
Symmetriebedingung	$\mathbf{n} \cdot \lambda \cdot \nabla T = 0$	(3.36)

3.2 Generische Strukturierung

Für die systematische Untersuchung von heterogen aufgelösten Elektrodenstrukturen sowie deren zielgerichtete, individuelle Variation wurde im Zuge dieser Dissertation eine automatisierte generische Strukturierung in MATLAB Mathworks entwickelt und für die Erzeugung der Modellgeometrien verwendet. Die (Weiter-)Entwicklung erfolgte dabei teilweise in Zusammenarbeit mit den betreuten Abschlussarbeiten von Herrn Adrian Schmidt und Herrn Simon Rihm. In parallel zu dieser Dissertation laufenden Forschungsarbeiten von Herrn Dieter Oehler am TVT zur numerischen Bestimmung der effektiven Wärmeleitfähigkeit von porösen Elektrodenstrukturen fand die hier entwickelte Strukturierung in MATLAB, als Basis einer umfangreichen Geometrieerzeugung, Einzug. In Kooperation mit Herrn Oehler wurde diese, unterstützt durch die gemeinsam betreuten Abschlussarbeiten von Herrn Carsten Schmidt und Herrn Julian Hermann, gemeinsam weiterentwickelt. Aus diesen kooperativen Arbeiten entstanden die beiden gemeinsamen Publikationen von Oehler et al. [26, 27], in welchen die Strukturierung nähere Erläuterung findet.

Die Zielsetzung der entwickelten Strukturierung ist es, mit Hilfe repräsentativer 3D-Modellgeometrien sowohl möglichst realitätsnahe Nachbildungen, als auch individuell designte Elektrodenstrukturen von LIB mit gezielten Mikrostruktureigenschaften erzeugen zu können. Es wird ein generischer, stochastischer Ansatz der Elektrodennachbildung aus einzelnen Aktivmaterialpartikeln gewählt, wodurch eine ungewollte Strukturierung vermieden wird. Des Weiteren wird die gewünschte Realitätsnähe bei gleichzeitiger, gezielter Variationsfähigkeit gewährleistet. Als Vorgabeparameter bzw. gewünschte Designparameter werden u.a. die Ausschnittsfläche, die Schichtdicke, der Feststoffanteil an Aktivmaterial, die aktive Oberfläche, Partikelform (Achsenverhältnis), Partikelgrößenverteilung, Parameter der Partikelkontakte (u.a. Binderanteil, -dicke, -verteilung sowie ggf. Feststoffkontakt durch zusätzliche Überlappung), initiale Orientierung von nicht-sphärischen Partikeln und die Dimensionen der Partikelschnitte an Ableiter- und Separatorseite für die Strukturierung als Inputparameter vorgegeben.

Zu Beginn werden auf Separatorseite die Einzelpartikel stochastisch in das Systemvolumen auf Basis der vorgegebenen Partikelgrößenverteilung, Form sowie initialen Orientierung ins System aufgegebenen. Die Partikel werden anschließend durch inkrementale Absenkung in z-Richtung („Sedimentation“) zur Ableiterseite – und bei deren Erreichen weiter in Richtung des Koordinatenursprungs – oder bis zum Kontakt mit einem anderen Partikel bewegt. Der schematische Prozess sowie eine beispielhafte Struktur aus dem entwickelten Strukturgenerator in MATLAB sind in Abbildung 3.2 dargestellt. Der Kontakt wird dabei mittels eines GJK-Kollisionsalgorithmus (Gilbert-Johnson-Keerthi-Algorithmus) nach Gilbert et al. [102] detektiert. Im Falle der Kollision kommt es zu einer weiteren Bewegung des Partikels mit verschiedenen vordefinierten und zufällig durchgeführten Versatz- und Rotationsbewegungen mit unterschiedlichen Schrittweiten, solange bis keine kollisionsfreie Bewegung des Partikels mehr möglich ist. Der Partikel hat dann im Rahmen der Strukturzeugung eine stabile Position erreicht und wird nicht weiterbewegt. Der entwickelte Strukturgenerator ist vergleichbar mit in der Literatur vorliegenden „Drop & Roll“-Algorithmen [23, 103]. Partikel die über das Systemvolumen hinausragen werden geschnitten und auf die gegenüberliegende Seite gespiegelt, dadurch werden die vorgegebenen Eigenschaften der Struktur erhalten und nicht durch ein reines Abschneiden verfälscht. Entsprechend der gewählten Einstellungen erfolgt ein Schneiden der Partikel auf Ableiter- und Separatorseite. Auf Separatorseite kann hierbei auch bewusst ein gewisser Elektrolytüberstand zugelassen werden und das Schneiden der Partikel entfallen. Für die definierte elektrische Kontaktierung zum Ableiter hin, findet stets ein Ableiterschnitt statt. Hierbei werden die Partikel um einen definierten Wert über das Systemvolumen an der Ableiterseite hinaus in z-Richtung verschoben.

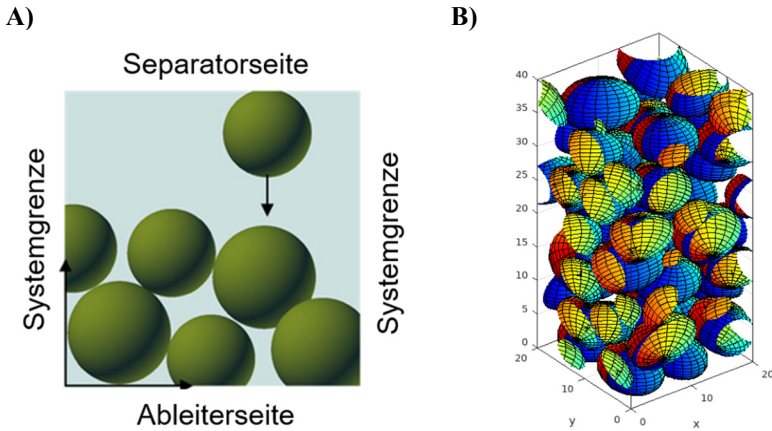


Abbildung 3.2: A) Schematische Verdeutlichung der Strukturherzeugung (angepasst nach [26]).
 B) Beispielhafte 3D-Darstellung einer resultierenden Struktur.

Die entwickelte Strukturgenerierung bietet die Möglichkeit einzelne Höhen-segmente mit individuellen Parametersätzen vorzugeben, welche in eine gemeinsame Struktur zusammengeführt werden. Dadurch können Elektrodenstrukturen mit Segmenten aus unterschiedlichen Partikelgrößen-, Binder-verteilungen sowie verschiedenen Partikelkontaktarten erzeugt werden. Dies bietet die Möglichkeit definierte Größenverteilungen über die Höhe der Struktur (Gradierungen) einzustellen und so z.B. Mehrlagen-Elektrodenbeschichtungen nachzubilden. Bezüglich der Kontakte zwischen Einzelpartikeln kann entweder eine Verbindung über Binderphase oder eine direkte Überlappung der Aktivmaterialpartikel realisiert werden. Für eine Kontaktierung über Binder wird der Abstand zwischen den Aktivmaterialpartikeln ausgehend von einem Quasi-Punktkontakt nach Kollision entsprechend der Zielwerte der Binderdicke vergrößert. Für eine gewünschte Überlappung der Aktivmaterialpartikel wird nach Kollision eine weitere Absenkung in z-Richtung um einen vorgegebenen Wert durchgeführt. Auch die Verteilung der Kontaktarten kann durch den Anwender vorgegeben werden. Es können dabei definierte Abfolgen und Anteile innerhalb der Struktur sowie eine rein stochastische Verteilung realisiert werden. Für die drei Fälle von A) keine

Überlappung, B) Überlappung zu 50 % und C) Überlappung zu 100% sind die entstehenden Strukturen aus dem Strukturgenerator in MATLAB in Abbildung 3.3 dargestellt. Durch die Segmentierung im Algorithmus können somit beispielsweise auch größere zusammenhängende Aktivmaterial-Cluster durch Überlappung von Einzelpartikel, welche mit weiteren Clustern in der Elektrode über die Binderphase verbunden sind, erzeugt werden.

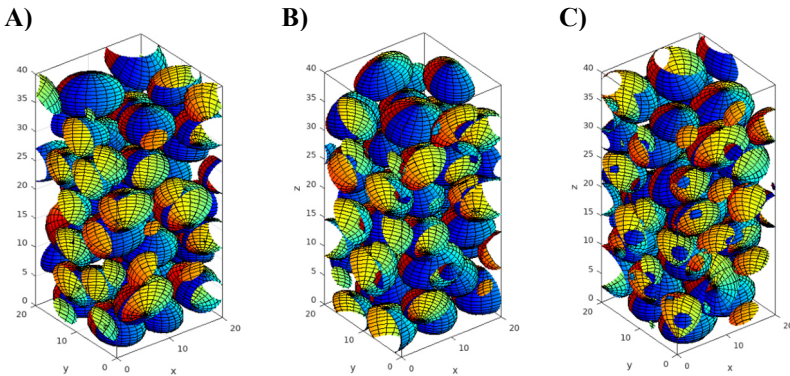


Abbildung 3.3: Beispielhafte Darstellung der Strukturgenerierung für A) keine Partikelüberlappung, B) Partikelüberlappung anteilig zu 50% und C) Partikelüberlappung zu 100 %.

Finalisiert wird die Strukturzeugung durch die Übertragung der resultierenden Strukturdaten in das Simulationsmodell in COMSOL Multiphysics (s. Abbildung 3.4). Im Simulationsmodell werden auf Basis der Daten aus der Strukturzeugung mit Hilfe des in COMSOL integrierten Geometrieerzeugungstools [100] die Elektrodenstruktur durch boolesche Operationen als 3D-Volumenkörper schrittweise aufgebaut.

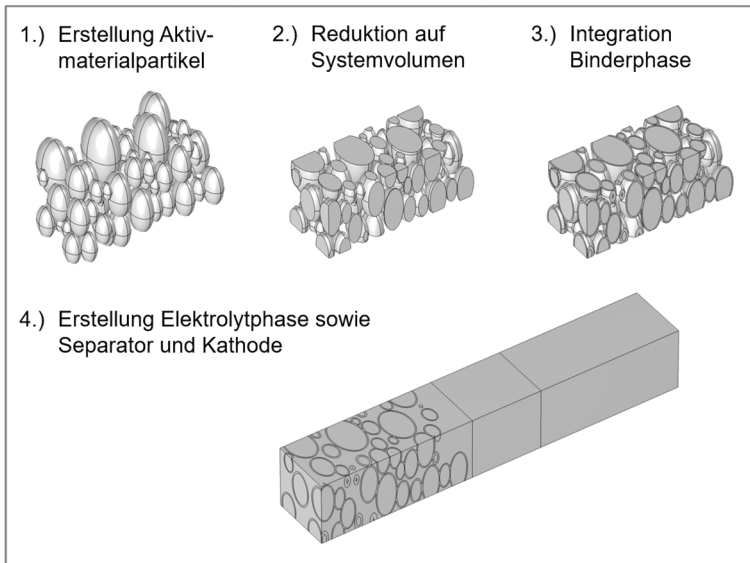


Abbildung 3.4: Finalisierung der Modellgeometrie im Simulationsmodell.

Aufgrund der stochastischen Natur der entwickelten Strukturgenerierung werden stets mehrere Strukturen mit gleichen Vorgabeparametern erzeugt. Zur Auswahl der Struktur wird der Nutzer durch eine integrierte Auswertung zentraler geometrischer Zielparameter wie Feststoffanteil und spezifische Oberfläche sowie deren abschnittsgemittelte Verteilung über die Schichthöhe unterstützt. Die beschriebene Strukturherzeugung führt in ihrer Ausführung verstärkt zu höheren Feststoffgehalten in der Elektrodenstruktur, wodurch der angestrebte Feststoffanteil unter Umständen überschritten wird. Hierfür wurde ein nachfolgender automatisierter Optimierungsschritt integriert. In diesem wird durch eine zufällig verteilte Löschung einzelner Partikel, das Feststoffvolumen solange reduziert bis der gewünschte Zielwert erreicht ist. Da dies gegebenenfalls zu stark lokalisierten Löschungen oder ungewünschten Veränderungen der Zielparameter führen kann, wird analog für die Optimierung eine stochastische Wiederholungsanzahl vorgegeben. Für jede der zu erzeugenden Basis-Strukturen (Anzahl N_{Basis}) wird eine durch den Nutzer festgelegte Anzahl N_{Opt} an Optimierung durchgeführt.

Die Funktionsfähigkeit zur Segmentierung mit unterschiedlichen Partikelkontaktarten sowie die integrierte Auswertung der Strukturzeugung für Basis-Struktur und optimierter Struktur ist in Abbildung 3.5 für eine beispielhafte generische Struktur dargestellt. Das untere Höhensegment ist dabei mit einer vollständigen Überlappung aller Partikel (blau) versehen, wodurch ein großes Partikelcluster entsteht. Im oberen Segment wurde zur Erzeugung mehrerer kleinerer Cluster (rot) nur eine teilweise Partikelüberlappung zugelassen und ansonsten nur ein Kontakt über Binder eingestellt. Getrennt werden beide Bereiche durch eine Zwischenlage mit nur über Binder verbundenen Partikeln ohne Überlappungen. In der integrierten Auswertung kann der Verlauf des Feststoffgehalts sowie der spezifischen Oberfläche über die Schichthöhe direkt ausgelesen werden. Ergänzend wird auch ein Vergleich zwischen Basis-Struktur (blau) und optimierter Struktur (grün) dargestellt, wodurch eine schnelle Lokalisierung der Änderungen der Optimierung möglich ist.

In den gemeinsamen Arbeiten mit Herrn Oehler wurde die Verteilung der Binderphase in der Strukturzeugung und der Einsatz von Binderbrücken weiterentwickelt. Hierfür sei erneut auf die Veröffentlichungen von Oehler et al. verwiesen [26, 27]. Für die simulativen Untersuchungen dieser Dissertation wird sich bei der Geometrieerzeugung auf die Verwendung von Binderhüllen als Partikelkontaktart beschränkt und eine Überlappung der Aktivmaterialpartikel nicht zugelassen.

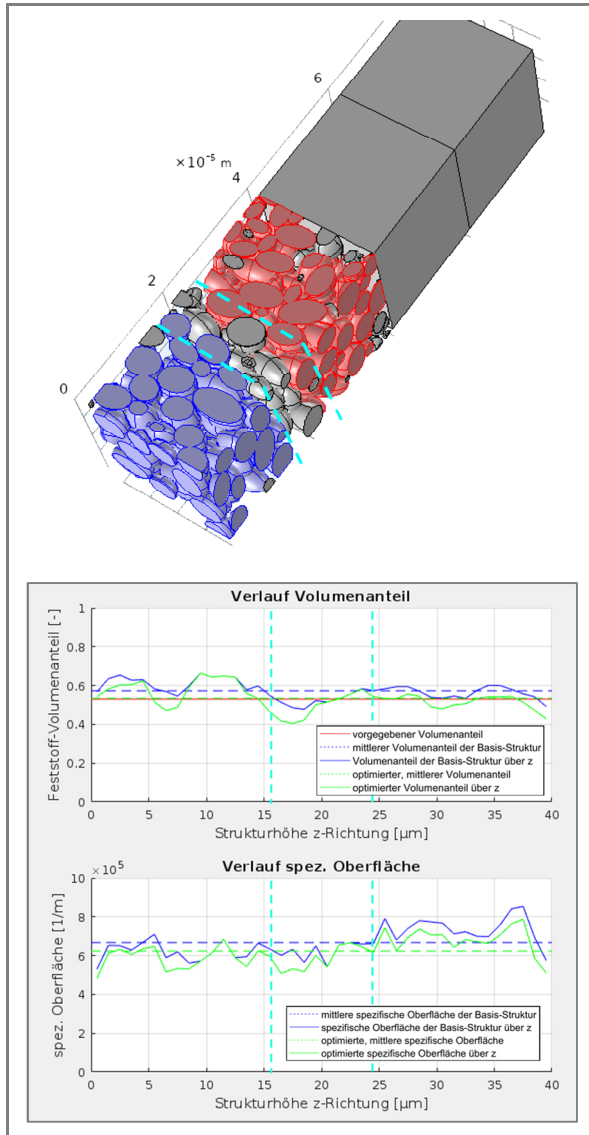


Abbildung 3.5: Beispielhafte Darstellung der Segmentierung sowie integrierte Auswertung. Abbildung angepasst nach [104].

3.3 Modellparametrierung

Der Fokus dieser Dissertation liegt auf der simulativen Untersuchung der multiphysikalischen Prozesse in der Mikrostrukturebene von LIB. Hierbei wird ein generischer Ansatz zur generalistischen Untersuchung und nicht die Nachbildung einer speziellen realen LIB verfolgt. Für die Parametrierung der Simulationsmodelle wird daher ebenfalls ein generischer Ansatz gewählt. Hierzu wurde anhand von Literaturdaten ein physikalisch plausibler Parameterdatensatz zusammengestellt, welcher nachfolgend dargelegt wird. Für die experimentellen Validierungsvergleiche in Kapitel 4.4 wird der generische Parameterdatensatz zweckmäßigerweise und im Rahmen der Charakterisierungsmöglichkeiten am TVT auf die konkret nachzubildende Kokam-Zelle angepasst bzw. ergänzt.

3.3.1 Zellkapazität und Gleichgewichtsspannung

Für die durchgeführten Simulationsstudien wird eine generische flächenspezifische Vollzellkapazität von 15 Ahm^{-2} orientiert an den Arbeiten von Kim et al. [22] zur Beschreibung einer großformatigen Pouch-Zelle mit einem multiskaligen Simulationsmodell gewählt. Entsprechend der von Kim et al., zur Hochskalierung auf Zellebene, verwendeten Gesamtelektrodenfläche von ca. 1.33 m^2 ergibt sich eine Kapazität von 20 Ah, welche für eine 5C-Entladung zu einem Entladestrom von 100 A bzw. einer Stromdichte von 75 Am^{-2} ($i''_{Ext} = -75 \text{ Am}^{-2}$) führt [22]. Diese von Kim et al. betrachteten Werte werden für diese Dissertation übernommen, um die durchgeführten generischen Simulationsstudien auf Mikrostrukturebene in den Kontext einer großformatigen Zelle setzen zu können.

Zur Beschreibung der Vollzell-Gleichgewichtsspannung muss der Betriebsbereich der Vollzelle (Ladezustand SoC 100% bis 0%) in der Modellierung innerhalb der Gleichgewichtsspannungskennlinien der Halbzellen aufeinander abgestimmt (Kennlinien-Matching [34, 105]) werden. Für die in dieser Arbeit durchgeführten generischen Simulationsstudien werden Gleichgewichtsspannungskennlinien in Abhängigkeit des Interkalationsgrades der jeweiligen Halbzellen aus der Literatur verwendet und mit der Vorgabe eines

Gleichgewichtsspannungsbereichs der Vollzelle zwischen 4.2 V (SoC 100%) und 3 V (SoC 0%), über ein vereinfachtes Kennlinien-Matching, ein generischer Betriebsbereich der Halbzellen bestimmt. Für die Graphit-Anode wird die Gleichgewichtsspannungskennlinie aus Kim et al. [22] bzw. Srinivasan et al. [93] verwendet und für die Kathoden-Halbzelle werden Gleichgewichtsspannungswerte aus Stewart et al. [106] für eine NMC-Kathode entnommen. Die flächenspezifische Kapazität muss in beiden Halbzellen bereitgestellt und zwischen diesen in der Vollzell-Konfiguration ausgetauscht werden. Diese kann entsprechend Gleichung 3.37 auf Basis der Mikrostrukturdaten sowie der Konzentrationsdifferenz im Aktivmaterial zwischen SoC 100% und SoC 0% und dem Faradayschen Gesetz beschrieben werden.

$$C'' = L_{\text{Elektrode}} \cdot \varepsilon_{s,\text{Akt}} \cdot F \cdot (c_{s,100\%} - c_{s,0\%}) \quad (3.37)$$

Mit der Definition des Interkalationsgrades in Gleichung 3.38 aus dem Verhältnis der tatsächlich vorliegenden zur maximal möglichen Li-Konzentration im Aktivmaterial der Elektroden ergibt sich daraus die Beschreibung der flächenspezifischen Kapazität in Gleichung 3.39.

$$x = \frac{c_s}{c_{s,\text{max}}} \quad (3.38)$$

$$C'' = L_{\text{Elektrode}} \cdot \varepsilon_{s,\text{Akt}} \cdot F \cdot c_{s,\text{max}} \cdot (x_{100\%} - x_{0\%}) \quad (3.39)$$

Für das vereinfachte Kennlinien-Matching für die Parametrierung der generischen Simulationsstudien wird die Schließbedingung der spezifischen Zellkapazität von 15 Ahm^{-2} vorgegebenen und unter Berücksichtigung der integralen Mikrostrukturparameter die iterative Zuordnung für die gewählten Spannungsgrenzen der Vollzell-Ladezustände von SoC 100% und SoC 0% vorgenommen.

In Abbildung 3.6 ist beispielhaft für die in Kapitel 4.1 und 4.2 untersuchte generische Mikrostruktur das Ergebnis der Betriebsbereichszuordnung sowie die verwendeten Halbzell-Gleichgewichtsspannungskennlinien aus Literaturdaten dargestellt. Die ermittelten Interkalationsgrade für die Betriebsbe-

reichsgrenzen sowie die der Literatur entnommenen verwendeten maximalen Li-Konzentrationen für Anode und Kathode sind in Tabelle 3.2 aufgeführt. Die ermittelten Interkalationsgrade konnten durch einen Vergleich mit Literaturquellen [22, 107] sowohl für die Anode als auch die Kathode plausibilisiert werden. Für den experimentellen Vergleich in Kapitel 4.4 werden die spezifische Zellkapazität und die Gleichgewichtsspannungskennlinien sowie deren Betriebsbereiche für die betrachtete reale Zelle angepasst (s. Kapitel 4.4.1).

Tabelle 3.2: Interkalationsgrade des Betriebsbereichs für die generischen Simulationsstudien

	Anode	Kathode
$x_{100\%} / -$	0.833	0.416
$x_{0\%} / -$	0.019	0.793
$c_{s,max} / \text{molm}^{-3}$	30555 [108]	49761 [109]

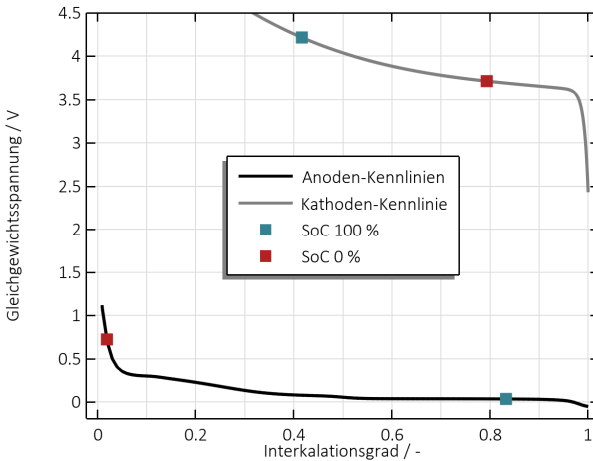


Abbildung 3.6: Gleichgewichtsspannungskennlinien der Anode [22, 93] und Kathode [106] sowie der gewählte Betriebsbereich von SoC 100 % (grün) und SoC 0 % (rot) der Vollzell-Gleichgewichtsspannung in den Halbzell-Elektroden

Für die Parametrierung der Änderung der Gleichgewichtsspannung mit der Temperatur (sog. Entropieterm dU_0/dT) werden ebenfalls Literaturdaten verwendet. Für die Kathode wird ein Datensatz nach Viswanathan et al. [110] gewählt. Für die Anode wird ein Datensatz nach Reynier et al. [111] verwendet. Für Anode und Kathode ist der, sich aus den Entropieänderungen der Literaturquellen ergebende, Verlauf des Entropieterms dU_0/dT über den Interkalationsgrad in Abbildung Anhang A.1 aufgetragen. Die Änderung der Gleichgewichtsspannung mit der Temperatur wird im Simulationsmodell über die nachfolgende Gleichung berücksichtigt [21].

$$U_0 = U_{0,\text{Ref}} + (T - T_{\text{Ref}}) \frac{dU_0}{dT} \quad (3.40)$$

3.3.2 Mikrostruktur, Transportprozesse und Kinetik

In den homogenisierten Bereichen des Modells wird die Transporthemmung durch die Tortuosität über effektive Transportgrößen beschrieben. Die Tortuosität kann hierbei als effektive Wegverlängerung einer Spezies beim Transport durch ein System begriffen werden. Der Spezies stehen keine direkten Pfade durch das System zur Verfügung, sondern es müssen geometriebedingte Umwege zurückgelegt werden. Hierzu wird ein Zusammenhang nach Bruggeman [112] verwendet. In Gleichung 3.41 ist für einen universellen Transportkoeffizienten K die Transporthemmung auf Basis der Porosität und dem Bruggeman-Koeffizienten B beschrieben [22, 113].

$$K_{\text{eff}} = K \cdot \varepsilon^B \quad (3.41)$$

Dieser Zusammenhang findet für die Transportprozesse Diffusion, Migration sowie elektrische Leitung im homogenisierten Teil des Simulationsmodells Anwendung.

In Tabelle 3.3 sind die verwendeten Mikrostrukturparameter für die generischen Simulationsstudien aufgeführt. Die jeweils als „variiert“ gekennzeichneten Parameter sind direkt bei den jeweiligen Studien angegeben.

Tabelle 3.3: Parametrierung für Mikrostruktur für die generischen Simulationsstudien.

A) Messwerte aus Institutsdatenbank des TVT. B) Festgelegter Parameter entsprechend betrachteter Simulationsstudie.

Parameter	Wert	Einheit	Quelle
Schichtdicke Anode L_{neg}	variiert	μm	B)
Schichtdicke Separator L_{sep}	22.7	μm	A)
Schichtdicke Kathode L_{pos}	45.9	μm	A)
Feststoffanteil Anode $\varepsilon_{s,neg}$	variiert	-	B)
Porosität Anode $\varepsilon_{l,neg}$	variiert	-	B)
Feststoffanteil Separator $\varepsilon_{s,sep}$	0.6	-	A)
Porosität Separator $\varepsilon_{l,sep}$	0.4	-	A)
Feststoffanteil Kathode $\varepsilon_{s,pos}$	0.65	-	[109]
Porosität Separator $\varepsilon_{l,pos}$	0.35	-	[109]
Partikelradius Anode r_{neg}	variiert	μm	B)
Partikelradius Kathode r_{pos}	1.2	μm	[106]
Anteil der Binderphase in der Anode $\varepsilon_{B,neg}$	variiert	-	B)
Feststoffanteil innerhalb des Binders (aus Quellbarkeit) $\varepsilon_{s,Binder}$	0.63	-	[79]
Bruggeman-Koeffizient Anode B_{neg}	2	-	[22]
Bruggeman-Koeffizient Separator B_{sep}	1.5	-	[2]
Bruggeman-Koeffizient Kathode B_{pos}	2	-	[22]

In Tabelle 3.4 sind alle konstanten Parameter der in Kapitel 2.3 und 3.1 beschriebenen Transport- und Reaktionsprozesse, mit Ausnahme derjenigen des thermischen Verhaltens, aufgeführt. Für die Parameter mit einer Temperatur- oder Konzentrationsabhängigkeit erfolgt eine gesonderte Aufführung der verwendeten Gleichungen.

Die nachfolgenden Transportgrößen im Elektrolyten werden in Abhängigkeit von der Temperatur sowie der Konzentration nach Dees et al. [15] über die nachfolgenden empirischen Gleichungen parametriert:

$$D_l = \left[0.00584 \cdot e^{\left(\frac{-2870}{T}\right)} \cdot \left(\frac{c_l}{1000}\right)^2 - 0.0339 \cdot e^{\left(\frac{-2920}{T}\right)} \cdot \left(\frac{c_l}{1000}\right) + 0.129 \cdot e^{\left(\frac{-3200}{T}\right)} \right] \cdot 10^{-4} \frac{m^2}{s} \quad (3.42)$$

$$\kappa_l = \left[34.5 \cdot e^{\left(\frac{-798}{T}\right)} \cdot \left(\frac{c_l}{1000}\right)^3 - 485 \cdot e^{\left(\frac{-1080}{T}\right)} \cdot \left(\frac{c_l}{1000}\right)^2 + 2440 \cdot e^{\left(\frac{-1440}{T}\right)} \cdot \left(\frac{c_l}{1000}\right) \right] \cdot 10^{-1} \frac{S}{m} \quad (3.43)$$

$$\frac{\partial \ln f}{\partial \ln c_l} = 0.54 \cdot e^{\left(\frac{329}{T}\right)} \cdot \left(\frac{c_l}{1000}\right)^2 - 0.00225 \cdot e^{\left(\frac{1360}{T}\right)} \cdot \left(\frac{c_l}{1000}\right) + 0.341 \cdot e^{\left(\frac{261}{T}\right)} \quad (3.44)$$

Für die Parametrierung der Überführungszahl in Abhängigkeit der Konzentration wird der folgende Zusammenhang nach Nyman et al. [114] gewählt.

$$t_+ = 0.372 - 0.06641 \cdot \left(\frac{c_l}{1000}\right) \quad (3.45)$$

Für die Prozesse in der Anode wird im Fall der Feststoff-Diffusion sowie der Reaktionskinetik eine Temperaturabhängigkeit nach Arrhenius berücksichtigt [16, 20]. Die temperaturabhängigen Koeffizienten ergeben sich auf Basis der Werte bei Referenztemperatur entsprechend Gleichung 3.46 und 3.47.

$$k = k_{\text{Ref}} \cdot e^{\left(-\frac{E_{a,K}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{Ref}}}\right)\right)} \quad (3.46)$$

$$D_s = D_{s,\text{Ref}} \cdot e^{\left(-\frac{E_{a,D}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{Ref}}}\right)\right)} \quad (3.47)$$

Tabelle 3.4: Parametrierung für Transportprozesse und Kinetik für die generischen Simulationsstudien. B) Festgelegter Parameter entsprechend betrachteter Simulationsstudie. C) Über Vorstudien bestimmter Wert.

Parameter	Wert	Einheit	Quelle
Elektrische Leitfähigkeit Anode $\sigma_{s,neg}$	100	Sm^{-1}	[22]
Elektrische Leitfähigkeit Kathode $\sigma_{s,pos}$	9.65	Sm^{-1}	[109]
Elektrische Leitfähigkeit Binder-Leitrußphase in Anode $\sigma_{s,Binder,neg}$	10	Sm^{-1}	B) C)
Feststoff-Diffusionskoeffizient Anode $D_{s,neg,Ref}$	$3.9 \cdot 10^{-14}$	m^2s^{-1}	[108]
Feststoff-Diffusionskoeffizient Kathode $D_{s,pos,Ref}$	$2.5 \cdot 10^{-16}$	m^2s^{-1}	[106]
Widerstandsschicht Anode R_{SEI}	0.023	Ωm^{-2}	[22, 93]
Initiale Li^+ -Konzentration im Elektrolyt $c_{l,0}$	1000	molm^{-3}	B) [115]
Durchtrittsfaktoren α_a und α_c	0.5	-	[22, 115]
Reaktionskonstante Anode $k_{neg,Ref}$	$1.8 \cdot 10^{-11}$	$\text{m}^{2.5}\text{mol}^{-0.5}\text{s}$	[21]
Reaktionskonstante Kathode k_{pos}	$3 \cdot 10^{-11}$	$\text{m}^{2.5}\text{mol}^{-0.5}\text{s}$	[109]
Aktivierungsenergie Diffusion $E_{a,D}$	$2 \cdot 10^4$	Jmol^{-1}	[20, 116]
Aktivierungsenergie Kinetik $E_{a,K}$	$2 \cdot 10^4$	Jmol^{-1}	[20, 116]

Die Parameter des thermischen Modells sind in Tabelle 3.5 aufgeführt. Hierbei werden weitestgehend Daten aus der institutsinternen Datenbank des TVT verwendet. Die Stoffeigenschaften wurden hierbei in anderen Arbeiten temperaturabhängig in einem Bereich zwischen -20 °C bis 60 °C bestimmt. Eine Angabe der im Modell hinterlegten Gleichungen zur Abbildung dieser temperaturabhängigen Parameter ist im Zuge dieser Arbeit aus Geheimhaltungsgründen nicht möglich. Es muss sich daher auf die Angabe des ausgewählten Wertes bei 25 °C beschränkt werden.

Für die Beschreibung des thermischen Verhaltens wurde sich an den Arbeiten nach Guo et al. [20] orientiert und eine Randbedingung 3. Art mit einem Wärmeübergangskoeffizient über die beiden Ableiter zu einer virtuellen Kühlanbindung auf Zellebene modelliert. Hierzu wurden im Zuge von Vorstudien auch Variationen im Bereich 0.1 bis $1000\text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$ durchgeführt und der Wert von Guo et al. konnte für die hier betrachtete virtuelle Zelle plausibilisiert werden. In Summe ergeben sich die in Kapitel 4 (s. z.B. Abbildung 4.10) dargestellten Aufheizungen bei einer 5C-Entladung, durch die gewählte thermische Randbedingung und Zellparametrierung. Diese wurde anhand von Institutsdaten und Erfahrungswerten für vergleichbare großformatige Automotive-Zellen bestätigt. Für die isothermen Studien in Kapitel 4.2.3 wird folgende Anpassung vorgenommen. Vorgabe des gewünschten Temperaturniveaus als Start- und Kühlungstemperatur und Anpassung des Wärmeübergangskoeffizienten α auf einen Wert von $1000\text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$. Dadurch wirkt die äußere Randbedingung dominierend und ein isothermes Temperaturniveau wird eingestellt, trotz der Wärmefreisetzung im Zuge der Entladung.

Tabelle 3.5: Parametrierung des thermischen Modells für die generischen Simulationsstudien. A) Messwerte aus Institutsdatenbank des TVT. B) Festgelegter Parameter entsprechend betrachteter Simulationsstudie. *) Wert temperaturabhängiger Größen dargestellt für Referenztemperatur 25 °C

Parameter	Wert	Einheit	Quelle
Dichte Elektrolyt	1242*	kgm ⁻³	A)
Dichte Graphit	2150	kgm ⁻³	A)
Dichte homog. Separator (Feststoff und Elektrolyt)	1061*	kgm ⁻³	A)
Dichte homog. Kathode (Feststoff und Elektrolyt)	2989*	kgm ⁻³	A)
Spezifische Wärmekapazität Elektrolyt	1642*	Jkg ⁻¹ K ⁻¹	A)
Spezifische Wärmekapazität Graphit	755*	Jkg ⁻¹ K ⁻¹	A)
Spezifische Wärmekapazität homog. Separator (Feststoff und Elektrolyt)	1460*	Jkg ⁻¹ K ⁻¹	A)
Spezifische Wärmekapazität homog. Kathode (Feststoff und Elektrolyt)	921*	Jkg ⁻¹ K ⁻¹	A)
Wärmeleitfähigkeit Elektrolyt	0.18*	Wm ⁻¹ K ⁻¹	A)
Wärmeleitfähigkeit Graphit	3.2*	Wm ⁻¹ K ⁻¹	A)
Wärmeleitfähigkeit homog. Separator (Feststoff und Elektrolyt)	0.2*	Wm ⁻¹ K ⁻¹	A)
Wärmeleitfähigkeit homog. Kathode (Feststoff und Elektrolyt)	0.26*	Wm ⁻¹ K ⁻¹	A)
Referenztemperatur T_{Ref}	298.15	K	B)
Wärmeübergangskoeffizient am Ableiter α	0.5	Wm ⁻² K ⁻¹	[20]
Kühlungstemperatur über Ableiter T_{∞}	variiert	K	B)
Starttemperatur $T_0 = T_{\infty}$	variiert	K	B)

3.4 Diskretisierung

Um eine größtmögliche Unabhängigkeit der Simulationsergebnisse von örtlicher und zeitlicher Diskretisierung zu gewährleisten, wurden umfangreiche Vorstudien zur Diskretisierung durchgeführt. Dadurch konnten Vernetzungen sowie zeitliche Auflösungen bestimmte werden, ab denen der verbleibende Einfluss der Diskretisierung unter einem, für die Untersuchungen in dieser Arbeit, vernachlässigbar geringen Wert liegt. Die Ergebnisse dieses Kapitels wurden teilweise in Zusammenarbeit mit Oliver Queisser, Adrian Schmidt und Michael Luge im Zuge ihrer Abschlussarbeiten erzielt.

3.4.1.1 Örtliche Diskretisierung – Vernetzung

Für die Vernetzung der Geometrie wurde der in COMSOL Multiphysics integrierte Netzgenerator verwendet und eine individuelle komponentenweise Vernetzungsroutine für die untersuchte Problemstellung in der Elektrodenstruktur entwickelt. Die starken Variationsmöglichkeiten der dreidimensionalen komplexen Geometrie, u.a. aufgrund der Größen- und Formvariationen sowie der stochastischen Strukturerzeugung, bedingen zwangsläufig eine individuellere, flexiblere Vernetzungsstrategie. Feste Vernetzungsparameter sind somit nicht zielführend. Ergänzend wäre eine individuelle Gitterstudie für jede der betrachteten Geometrievariationen mit einem sehr hohen Aufwand verbunden und sehr ineffizient.

In dieser Arbeit wurde daher folgende Strategie verwendet: Zunächst wurde in umfangreichen Vorstudien eine grundlegende Vernetzungsroutine bezüglich Vernetzungsreihenfolge der Einzelkomponenten (Aktivmaterial, Binder und Elektrolyt) sowie deren individueller Vernetzungsparameterbereich entwickelt. Für eine repräsentative Struktur mit realitätsnaher Partikelgrößenverteilung wurde diese Vernetzungsroutine einer systematischen Gitterstudie unterzogen. Hierdurch konnte für ein gegebenes Systemvolumen und verwendete Vernetzungsroutine eine Größenordnung an Gitterelementen bestimmt werden, ab welcher der Einfluss des Gitters vernachlässigbar gering ist. Die geometriebedingte, individuelle Vernetzung der in dieser Arbeit untersuchten Strukturvariationen erfolgt mit der entwickelten Vernetzungsroutine. Als Referenz- bzw. Überprüfungswert diente die in der Gitterstudie

iterierte Größenordnung an Gitterelementen. Eine abschließende Bewertung jedes individuellen Gitters auf lokale Problemstellen sowie deren Güte muss jedoch durch den Anwender erfolgen. Entsprechend kommt es in den komplexen 3D-Strukturen geometriebedingt zu gewissen Abweichungen der Vernetzungen. Durch die systematische Vernetzungsroutine sowie die durchgeführte Gitterstudie können jedoch eine Vergleichbarkeit und Gitterunabhängigkeit im Rahmen der angestrebten Genauigkeit erreicht werden. Nachfolgend ist die grundlegende Vernetzungsroutine kurz zusammengefasst:

- Vernetzung der Oberfläche der Aktivmaterialpartikel mit freien Dreiecks-Elementen
- Vernetzung des Volumens der Aktivmaterialpartikel mit freien Tetraeder-Elementen ausgehend von der Oberfläche ins Zentrum hinein (Vergrößerungsmöglichkeit des Netzes ins Partikelinnere)
- Vernetzung der Binderhüllen mit freien Tetraeder-Elementen ausgehend von der Aktivmaterialoberfläche
- Vernetzung des Elektrolytvolumens mit freien Tetraeder-Elementen ausgehend von der Binderhüllen-Oberfläche
- Vernetzung des homogenisierten Separators und Kathode mit freien Tetraeder-Elementen

Durch das gewählte Vorgehen wird eine feinere Auflösung des Bereichs um die Grenzfläche zwischen Aktivmaterial und Binder bzw. Elektrolyt, bei gleichzeitiger Ausnutzung von größerer Vernetzung der Bulk-Bereiche von Feststoff- und Elektrolytphase erreicht. Die Grenzfläche der Reaktion, die dünne Binderphase sowie die Randbereiche der Partikel sowie der Elektrolyt in Partikelnähe werden dadurch feiner diskretisiert und die Genauigkeit in diesen kritischen Bereichen zielgerichtet erhöht. In Abbildung 3.7 ist die Vernetzungsroutine beispielhaft für eine realitätsnahe Elektrodenstruktur dargestellt.

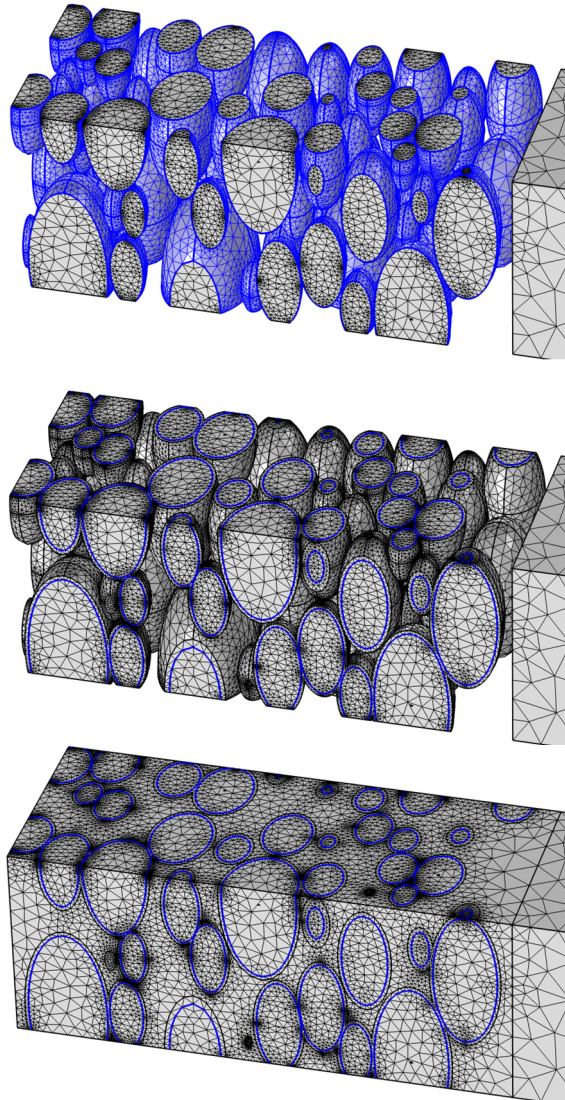


Abbildung 3.7: Beispielhafte Darstellung der Vernetzungsroutine: Beginn der Vernetzung an der Aktivmaterialoberfläche (s. blaue Hervorhebung) und Fortsetzung ins Partikelinnere (oberstes Bild). Anschließende Vernetzung der Binderphase (mittleres Bild) und Finalisierung mit der Elektrolytphase (unterstes Bild).

In der durchgeführten Gitterstudie wurden ausgehend von einer vergleichsweise sehr feinen Vernetzung mit ca. 700000 Gitterelementen eine schrittweise Vergrößerung für sechs Vergleichsgitter durchgeführt und die Abweichung zentraler physikalischer Größen des Simulationsmodells miteinander verglichen. Für den Vergleich wurde ein Simulationsszenario einer 2C-Entladung von 300 s und anschließender Relaxation von 100 s gewählt. Eine Übersicht der betrachteten Gitter findet sich im Anhang B in Abbildung Anhang B.1 und Abbildung Anhang B.2. In Tabelle 3.6 sind die Ergebnisse des Vergleichs der Vernetzung zusammengefasst.

Tabelle 3.6: Vergleichswerte der Gitterstudie – Prozentuale Abweichung vom Referenzfall

Elementanzahl	Rechenzeit	$\Delta U_{\max} / \%$	$\Delta c_{l,\max} / \%$	$\Delta x_{\max} / \%$
80000	52 min	0.041	0.768	2.40
120000	1 h 4 min	0.013	0.589	0.83
150000	1 h 44 min	0.035	0.532	0.96
231000	2 h 55 min	0.008	0.225	0.45
339000	4 h 19 min	0.006	0.155	0.31
518000	7 h 28 min	0.007	0.189	0.30
700000	19 h 54 min	-	-	-

Dabei wurden jeweils die prozentualen Abweichungen bezogen auf das Referenzgitter mit 700000 Elementen für die maximal auftretende Abweichung an Zellspannung ΔU_{\max} , Konzentration im Elektrolyten $\Delta c_{l,\max}$ sowie Interkalationsgrad Δx_{\max} betrachtet. Es ist ersichtlich, dass vom Referenzfall hin zum Gitter mit ca. 518000 sowie ca. 339000 Elementen kaum eine Abweichung vorliegt. Die Abweichungen liegen deutlich unterhalb von 0.5 %. Auch der Fall mit ca. 231000 Elementen liefert noch vertretbare Ergebnisse, jedoch steigt die Abweichung hier deutlicher an. Auf Basis der Ergebnisse können Gitter mit mehr als 300000 Elementen im Rahmen der

angestrebten Genauigkeit als gitterunabhängig angesehen werden. Die Gesamtanzahl an Elementen hängt dabei u.a. auch von der Anzahl an Partikeln, der Partikelform sowie Binderdicke ab. Daher wurden alle verwendeten Gitter der nachfolgenden Studien individuell auf ihre Güte und durch einen Vergleich mit den Gittern und den Erkenntnissen der Gitterstudie überprüft. Die Elementanzahl der meisten verwendeten Gitter in dieser Arbeit lag daher bei > 400000 - 500000 Elementen.

Zusammengefasst konnte durch die entwickelte Vernetzungssystematik ein Optimum aus benötigter Genauigkeit der Ergebnisse und vertretbarem Rechenaufwand gefunden werden.

3.4.1.2 Zeitliche Diskretisierung

Für die zeitliche Diskretisierung wurden ebenfalls umfangreiche Vorstudien durchgeführt. Als entscheidendste Faktoren der verwendeten zeitlichen Diskretisierung mit Hilfe des zeitabhängigen Solvers in COMSOL Multiphysics (backward differentiation formula BDF [100]) konnten in dieser Arbeit die maximal mögliche Zeitschrittweite sowie die relative Toleranz ermittelt werden. Anhand der Vorstudien (s. Tabelle Anhang C.1 und Tabelle Anhang C.2) ergibt sich für die maximale Zeitschrittweite ein Wert von 1 s und für die relative Toleranz von 10^{-4} (Entladung/Ladung) sowie 10^{-6} (Relaxation). Dadurch kann die angestrebte Genauigkeit erreicht werden. Bei der Wahl höherer maximaler Zeitschrittweiten nimmt die Genauigkeit ab und es kommt zunehmend zu numerischen Schwankungen und es wird keine stabile Lösung mehr erreicht. Auch für die zeitliche Diskretisierung gilt als Zielsetzung das Erreichen der benötigten Genauigkeit bei gleichzeitig möglichst hoher Reduktion des Rechenaufwands. Aufgrund der veränderten Randbedingung sowie der veränderten Gradienten und resultierenden Ausgleichsprozesse sollte die Toleranz im Falle der Relaxation feiner gewählt werden. Diese ist zur genaueren Auflösung der Ausgleichsprozesse notwendig.

4 Simulationsstudien

Im folgenden Kapitel 4.1 werden zunächst der Modellvergleich zwischen dem entwickelten, heterogenen Simulationsmodell (G3DEM) und dem etablierten homogenisierten Modellierungsansatz nach Newman (P2D-Modell) vorgestellt. Nach Darlegung der erfolgreichen Verifizierung und Plausibilisierung des Verhaltens des entwickelten heterogenen Modells folgen in Kapitel 4.2 die Studien zur Untersuchung der lokalen Prozesse und Inhomogenitäten innerhalb der Elektrodenstruktur der Anode. Die simulativ aufgezeigten Prozesse und Dynamiken in der Mikrostruktur werden hierbei in den Kontext zu experimentellen Untersuchungen aus der Literatur gestellt und durch diese belegt. In Kapitel 4.3 werden die gewonnenen Erkenntnisse durch systematische Untersuchungen zum Einfluss zentraler Mikrostrukturparameter auf die lokalen Prozesse ergänzt. Abschließend wird in Kapitel 4.4 eine Näherungsparametrierung für den experimentellen Validierungsvergleich mit einer realen Zelle sowie ein Vergleich von experimentellem und simulativen Zellspannungsverhalten vorgestellt.

4.1 Modellvergleich und Verifizierung

Um das Modellverhalten des entwickelten heterogenen Modells (G3DEM) zu verifizieren und das Verhalten physikalisch zu plausibilisieren wurde ein Vergleich zur etablierten homogenisierten Modellierung nach Newman (P2D-Modell) vorgenommen. Dazu wird die in Abbildung 4.1 dargestellte Modellstruktur mit monodisperser Partikelstruktur (Partikelradius $2.5 \mu\text{m}$) verwendet. Im Simulationsmodell wird dabei eine Vollzellkonfiguration mit heterogen aufgelöster Anode, sowie homogenisiertem Separator und homogenisierter Kathode betrachtet. Die verwendete Anodenstruktur weist eine Schichtdicke von ca. $46.9 \mu\text{m}$ und einen Feststoffanteil des Aktivmaterials von ca. 0.547 auf.

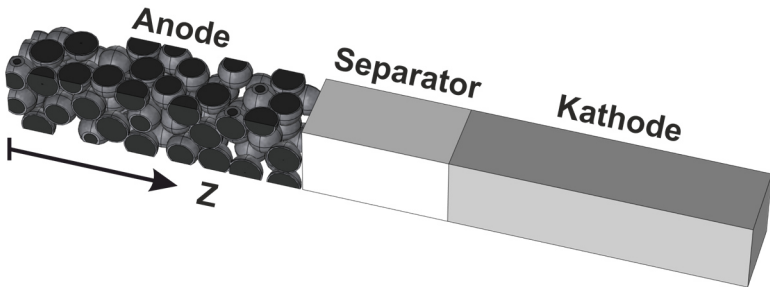


Abbildung 4.1: Modellgeometrie der heterogenen Anodenstruktur (Aktivmaterial: schwarz, Binder: grau, Elektrolyt: transparent) mit monodisperser Partikelgrößenverteilung sowie homogenisiertem Separator und Kathode

Die Parametrierung des P2D-Modells wird, soweit möglich, derjenigen des heterogenen Simulationsmodells angepasst. Insbesondere bei der Vorgabe der spezifischen Oberfläche sowie der Porosität werden im klassischen P2D-Ansatz nur gemittelte Werte verwendet und keine lokale Verteilung, wie im heterogenen Ansatz, berücksichtigt. Die Tortuosität wird im homogenisierten Modell über die Verwendung von Bruggeman-Koeffizienten und eine entsprechende Transporthemmung angenähert. Im heterogenen Modell wird hierauf in der Elektrolytphase verzichtet und es wirkt die Transporthemmung entsprechend der vorliegenden Mikrostruktur. Die Binderphase wird im homogenisierten Ansatz nicht aufgelöst und findet daher keine gesonderte Berücksichtigung. Trotz der genannten Abweichungen kann ein grundlegender Vergleich zwischen beiden Modellierungsarten gezogen werden. Die Güte der Parametrierung ist hierbei entscheidend. Mit Hilfe von 3D-Mikrostruktur-rekonstruktionen bzw. 3D-Mikrostrukturmodellen lassen sich, wie von Ender et al. [46] gezeigt, die Parametrierungsgüte von homogenisierten Modellen verbessern. Im Zuge dieser Dissertation soll dies jedoch nicht weitergehend verfolgt werden, da der Fokus auf der Untersuchung innerhalb der 3D-Mikrostrukturmodelle liegt. Zielsetzung ist an dieser Stelle daher eine fundierte Näherungsparametrierung, welche eine Plausibilisierung und Verifizierung trotz der zuvor genannten Einschränkungen ermöglicht. In

Abbildung 4.2 ist das globale Spannungsverhalten zwischen heterogenem Modell (G3DEM) und homogenisiertem Modell (P2D) für eine 2C-Entladung für 300 s mit anschließender Relaxation für 100 s dargestellt.

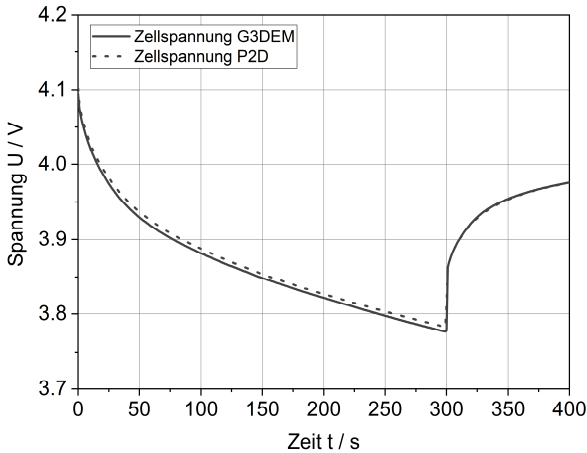


Abbildung 4.2: Verlauf der Zellspannungen über der Zeit für den Vergleich von heterogener (G3DEM) und homogenisierter Modellierung (P2D)

Es lässt sich eine gute Übereinstimmung zwischen den Modellen erkennen, wobei das homogenisierte Modell einen etwas geringeren Spannungsverlust aufweist. Nachfolgend sollen auch die gemittelten lokalen Größen innerhalb der Elektrodenstruktur betrachtet werden. Dazu sind die abschnittsweise gemittelten Verteilungen der Li^+ -Konzentration (Abbildung 4.3), des Potentials (Abbildung 4.4) im Elektrolyten, der Überspannung (Abbildung 4.5) und des Interkalationsgrades an der Partikeloberfläche (Abbildung 4.6) entlang der Schichtdicke für die zwei ausgewählten Zeitpunkte 100 s und 300 s der Entladung aufgetragen. Für alle betrachteten Größen kann eine gute Übereinstimmung des qualitativen Verlaufs sowie grundsätzlicher Größenordnung zwischen homogenisiertem und heterogenem Modell festgestellt werden. Die lokale Belastung und Entladetiefe ist hierbei im heterogenen G3DEM stärker ausgeprägt als im homogenisierten P2D-Modell.

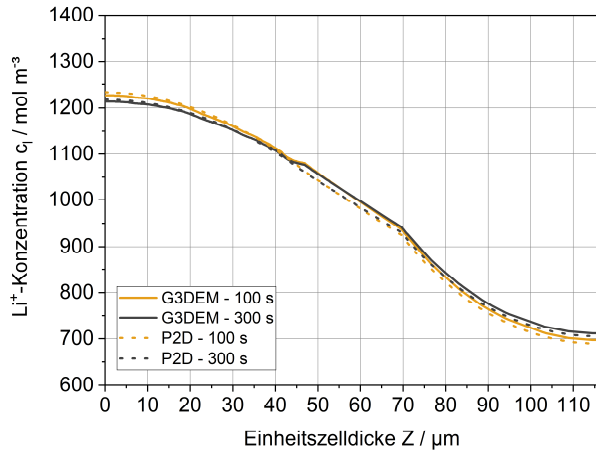


Abbildung 4.3: Gemittelte Li^+ -Konzentration im Elektrolyten über die Schichtdicke für den Vergleich von heterogener (G3DEM) und homogenisierter Modellierung (P2D) zum Zeitpunkt 100 s und 300 s.

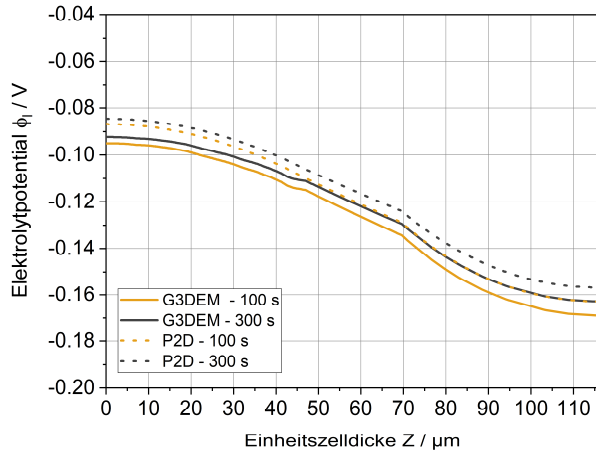


Abbildung 4.4: Gemittelttes Potential im Elektrolyten über die Schichtdicke für den Vergleich von heterogener (G3DEM) und homogenisierter Modellierung (P2D) zum Zeitpunkt 100 s und 300 s.

Dies korreliert mit dem etwas höheren Spannungsabfall des heterogenen Modells. Die Untersuchung lokaler Effekte und Dynamiken, insbesondere des Ladezustands und der korrespondierenden Gleichgewichtsspannung, ist mit Hilfe der homogenisierten Modelle nur schwer möglich. Dies ermöglicht erst die direkte Verbindung von Feststoff- und Elektrolytphase in einem Modellvolumen sowie tatsächliche Auflösung der reaktiven Grenzfläche durch die heterogene Modellierung. Für die Untersuchung der lokalen Inhomogenitäten von Anodenstrukturen ist daher die heterogene Modellierung, aufgrund der gewonnenen Genauigkeit sowie des höheren Informationsgehalts, trotz des deutlich höheren Aufwands, das Mittel der Wahl.

Zusammenfassend kann, unter Berücksichtigung der gegebenen Abweichungen bezüglich Modellvereinfachungen sowie Parametrierung, ein plausibles physikalisches Verhalten des heterogenen Modells durch den Vergleich mit dem etablierten homogenisierten Modellierungsansatz nach Newman belegt werden. Das Verhalten des heterogenen Modells (G3DEM) wurde somit erfolgreich verifiziert. Nachfolgend werden die simulativen Untersuchungen der lokalen Prozesse und Inhomogenitäten innerhalb der Elektrodenstruktur sowie der Einfluss zentraler Mikrostrukturparameter auf diese vorgestellt.

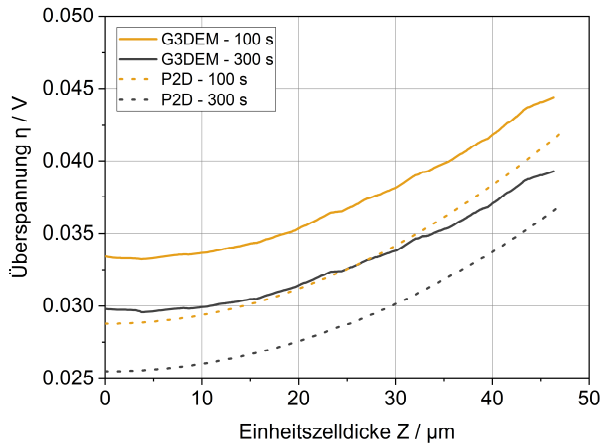


Abbildung 4.5: Gemittelte Überspannung über die Schichtdicke für den Vergleich von heterogener (G3DEM) und homogener Modellierung (P2D) zum Zeitpunkt 100 s und 300 s.

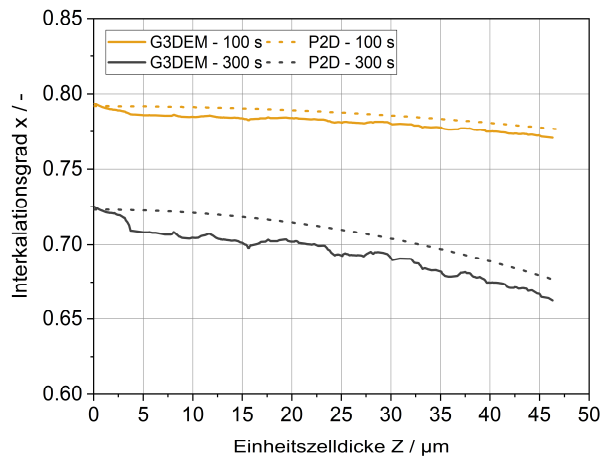


Abbildung 4.6: Gemittelter Interkalationsgrad an der Partikeloberfläche über die Schichtdicke für den Vergleich von heterogener (G3DEM) und homogener Modellierung (P2D) zum Zeitpunkt 100 s und 300 s.

4.2 Lokale Prozesse und Inhomogenität in der Anodenstruktur

Im folgenden Abschnitt sollen die lokalen Prozesse und Inhomogenitäten innerhalb der Mikrostruktur der Elektroden sowie deren Wechselwirkung mit dem globalen Zellverhalten untersucht werden. Diese lokalen Prozesse umfassen im Detail die Stromdichteverteilung innerhalb der Elektrodenstruktur, die Verteilung der Überspannung sowie die damit zusammenhängende Inhomogenität des lokalen Ladezustands (Interkalationsgrad) und entsprechend der lokalen Gleichgewichtsspannung. Insbesondere bei der Betrachtung der Graphit-Anode weisen die Prozesse eine hohe Dynamik und Abhängigkeit vom lokalen Ladezustand auf, welche sich in Verbindung zum spezifischen Gleichgewichtsspannungsverhalten von Graphit bringen lässt. Folgende Einflussfaktoren sind hierbei von besonderem Interesse bei der Betrachtung der lokalen Prozesse und Fluktuationen: Erstens die Position innerhalb der Mikrostruktur, genauer die vertikale Position zwischen Ableiter und Separator entlang der Schichtdicke. Zweitens die Partikelgröße und -form und drittens die Temperatur als entscheidender globaler Einflussfaktor für eine Verstärkung oder Verminderung von Inhomogenitäten in der Mikrostruktur. Um die grundlegenden Ursachen und Dynamiken hinter den lokalen Prozessen und Verteilungen besser erfassen zu können, soll zunächst eine Betrachtung einer gleichmäßigen monodispersen fiktiven Mikrostruktur aus sphärischen Partikeln (s. Abbildung 4.1) erfolgen. Anhand dieser wird der reine Einfluss der vertikalen Position in der Mikrostruktur individuell erfasst. Anschließend wird eine polydisperse Mikrostruktur mit ellipsoiden Partikeln auf Basis von Mikrostrukturparametern aus der FIB-SEM Rekonstruktion einer kommerziellen Elektrode [2, 46] herangezogen, um ergänzend zur vertikalen Position den Einfluss der Partikelgröße bzw. -form zu erfassen.

Für diese beiden Studien wird auf thermischer Seite innerhalb der Modelle eine Erwärmung infolge der Verlustprozesse bei gleichzeitig vorliegender Kühlung der Zelle modelliert (s. Kapitel 3.1 und 3.3). Hierdurch kommt es im Verlauf des Entladeprozesses zu einer Erwärmung von mehreren Kelvin ausgehend von der Starttemperatur von 25 °C. Dieser vollständig thermisch gekoppelte Simulationsfall wird mit einem isothermen Fall durch Vorgabe

einer konstanten Temperatur von 25 °C verglichen und die Bedeutung des thermischen Verhaltens auf das multiphysikalische Transport- und Reaktionsverhalten hervorgehoben.

In der letzten Studie zum Einfluss der Temperatur wird schließlich ein konstantes Temperaturniveau von 15 °C, 25 °C und 45 °C mit Hilfe der thermischen Randbedingung aufgeprägt und das multiphysikalische Verhalten und die lokalen Prozesse für diese konstanten Temperaturniveaus ausgewertet. Die dargestellten Ergebnisse dieses Kapitels entstanden zum Teil in Zusammenarbeit mit Adrian Schmidt im Zuge seiner Masterarbeit.

4.2.1 Einfluss der vertikalen Position – monodisperse Partikelgrößenverteilung

Für die Bewertung der lokalen Prozesse in Abhängigkeit der vertikalen Position innerhalb der Elektrodenstruktur, wird die in Abbildung 4.7 dargestellte Modellgeometrie mit einer monodispersen Partikelgrößenverteilung verwendet. Im Simulationsmodell wird dabei eine Vollzellkonfiguration mit heterogen aufgelöster Anode, bestehend aus sphärischen Aktivmaterialpartikeln sowie homogenisiertem Separator und homogenisierter Kathode betrachtet. Der gewählte Partikelradius lag hierbei bei 2.5 μm . Die betrachtete Anodenstruktur weist eine Schichtdicke von ca. 46.9 μm , einen integralen Feststoffanteil des Aktivmaterials von ca. 0.547 sowie eine integrale spezifische Oberfläche bezogen auf das Aktivmaterialvolumen von ca. 1.12 μm^{-1} bzw. bezogen auf das Gesamtvolumen des Anodenausschnitts von ca. 0.61 μm^{-1} auf. Der volumetrische Binderanteil liegt bei ca. 0.12. In der Abbildung 4.7 sind im Teil der heterogen aufgelösten Anode nur die Aktivmaterialpartikel dargestellt, die umgebenden Binderhüllen und der Elektrolyt sind für eine klarere Darstellung ausgeblendet. Weiterhin wurden einige Aktivmaterialpartikel ausgeblendet um die drei ausgewählten Partikel (P1 bis P3) an drei Positionen entlang der Elektrodenschichtdicke kenntlich zu machen. Diese für die Auswertung des Einflusses der vertikalen Position auf die lokalen Prozesse ausgewählten Partikel liegen zentral in der generischen Mikrostruktur, sind frei von Randeffekten und besitzen nahezu die identische Position in der Ebene parallel zur Elektrodenschicht.

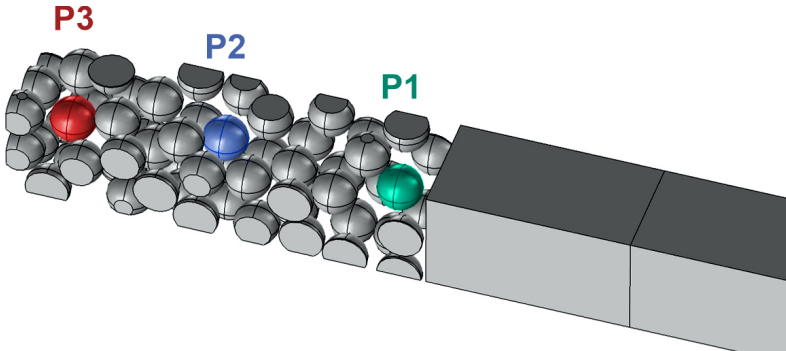


Abbildung 4.7: Modellgeometrie der Anodenstruktur (nur Aktivmaterial ohne Elektrolyt und Binder dargestellt) – mit monodisperser Partikelgrößenverteilung und markierter Position der ausgewählten Partikel (P1 bis P3) an drei verschiedenen vertikalen Positionen über die Schichthöhe – sowie die homogenisierten Bereiche von Separator und Kathode in Ausschnitten.

Die Betrachtung einer monodispersen Partikelgrößenverteilung der Aktivmaterialphase ist auch noch aus einem weiteren Aspekt von Interesse. Diese Modellannahme bildet die Grundlage der meisten homogenisierten Modellierungen mit einer pseudo-2D Modellierung nach Newman [11–13]. Daher bietet dieser Simulationsfall unter Verwendung des heterogenen G3DEM auch eine Möglichkeit für einen Vergleich der untersuchten Aspekte mit homogenisierten Modellen.

Als zentrale resultierende Größe der lokalen Prozesse ist die Stromdichte der Einzelpartikel und damit die Stromdichteverteilung zu nennen. Die Stromdichte hängt entsprechend ihrer Beschreibung über eine Butler-Volmer-Kinetik von einer Vielzahl physikalischer Parameter ab, wie u.a. dem Interkalationsgrad an Lithium und damit der lokalen Gleichgewichtsspannung an der Partikeloberfläche, dem Feststoffpotential sowie der Konzentration an Li^+ -Ionen und dem Potential im umgebenden Elektrolyten. Dadurch wird die resultierende Stromdichte letztlich stark von Inhomogenitäten im umgebenden Elektrolyten sowie des lokalen Ladezustands im Aktivmaterial beeinflusst.

Experimentelle Beobachtungen

Experimentell wurden diese Abhängigkeit und der Einfluss der vertikalen Position erstmals systematisch von Klink et al. [10] untersucht und dargelegt. Klink et al. entwickelten und verwendeten für ihre Untersuchungen eine Experimentalzelle, welche eine Mehrlagen-Elektrode, bestehend aus sechs einzelnen Graphitschichten jeweils getrennt durch eine Separatorschicht, besitzt. Die Graphitschichten sind einzeln elektrisch kontaktiert und parallel verschaltet. Die Mehrlagen-Elektrode besitzt eine durchgehend verbundene Elektrolytphase über alle Einzellagen hinweg. Als Gegenelektrode wurde reines Lithium verwendet. Es handelt sich daher um eine Halbzellkonfiguration, wobei das Graphit als Kathode fungiert. Für den Vergleich mit den in dieser Arbeit durchgeführten Simulationen, genauer den Entladeprozessen einer Gesamtzelle, wird daher der Prozess der Deinterkalation der Graphit-Mehrlagen-Elektroden von Klink et al. betrachtet. In Abbildung 4.8 ist die von Klink et al. gemessene Formierung mit $C/10$ im Zuge der ersten Zyklisierung der Mehrlagen-Elektrode dargestellt. Aufgetragen sind die spezifischen (massenbezogenen) Stromdichten für den Gesamtstrom i_{MWE} sowie für die sechs vertikalen Messpositionen i_{L1} bis i_{L6} über der Zeit bzw. der akkumulierten Ladungsmenge Q_{MWE} der Interkalation.

Die Messposition L1 entspricht dabei der obersten Lage hin zur Gegenelektrode, die Position L6 der untersten Lage. Für den Fall einer regulären Vollzellkonfiguration mit einer einlagigen porösen Elektrode, genauer einer Graphit-Anode, lässt sich dies wie folgt übertragen: Position L1 entspricht Einzelpartikeln in der Mikrostruktur mit einer vertikalen Position in der Nähe des Separators (P1) und L6 einer Position in der Nähe des metallischen Ableiters (P3). Des Weiteren ist die gemessene Spannung der Mehrlagen-Elektrode gegenüber einer Li-Gegenelektrode E_{MWE} über der Zeit bzw. der Ladungsmenge Q_{MWE} aufgetragen. Im letzten der eingezeichneten Bereiche („1st intercalation stage“) dieser ersten Formierung ist bereits eine Abhängigkeit von der vertikalen Position erkennbar.

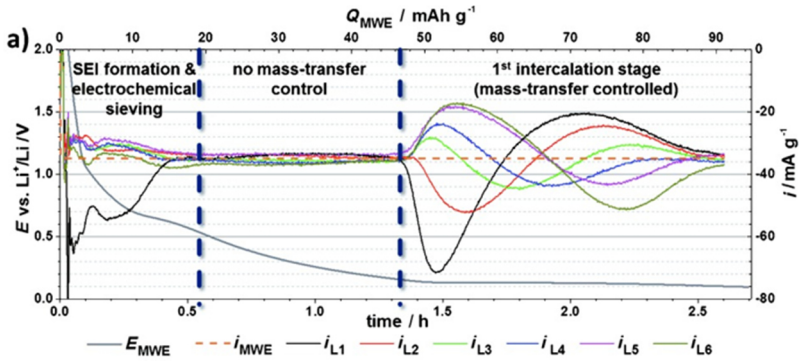


Abbildung 4.8: Lokale Stromverteilung entsprechend der vertikalen Position (L1 bis L6) sowie Gesamtspannung gegen die Li-Gegenelektrode für den Formierungsprozess im Zuge der ersten Interkalation der Graphit-Mehrlagen-Elektrode von Klink et al. [10] (Figure 4a mit Zustimmung von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA).

Entscheidend für die Bewertung des Leistungs- und Alterungsverhaltens ist jedoch die Betrachtung des reinen Betriebsverhaltens nach abgeschlossener Formierung für definierte Lade- bzw. Entladezyklen. Um einen Vergleich mit den in dieser Arbeit durchgeführten Vollzell-Entladungen vornehmen zu können, muss der Deinterkalationsprozess der Graphit-Elektrode herangezogen werden. In Abbildung 4.9 ist hierzu die nach Klink et al. gemessene Deinterkalation der Mehrlagen-Graphit-Elektrode für eine Entladerate von C/10 dargestellt. In die Abbildung wurden für eine bessere Nachvollziehbarkeit die drei entscheidenden Bereiche im Zuge der Entladung ergänzt, welche nachfolgend diskutiert werden und von wesentlicher Bedeutung für den Vergleich mit den simulativen Ergebnissen dieser Arbeit sind.

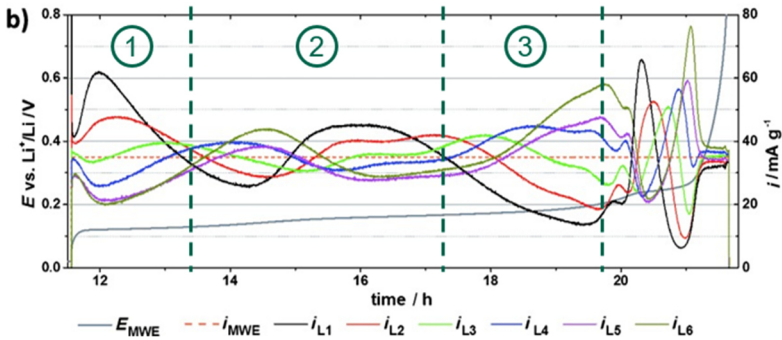


Abbildung 4.9: Lokale Stromverteilung entsprechend der vertikalen Position (L1 bis L6) sowie Gesamtspannung gegen die Li-Gegenelektrode für eine vollständige Deinterkalation der Graphit-Mehrlagen-Elektrode nach erfolgreicher Formierung angepasst nach Klink et al. [10] (Figure 5b mit Zustimmung von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA). [Nummerierung und Trennlinien zur Veranschaulichung für diese Dissertation hinzugefügt]

Zu Beginn der Deinterkalation der Graphit-Elektrode (entspricht den Prozessen im Fall einer Entladung einer Vollzelle) ergibt sich in **Bereich 1** eine Verteilung der lokalen Stromdichte entsprechend der vertikalen Position wie folgt: Die obersten Lagen (L1) in der Nähe zur Gegenelektrode (Separatornähe) weisen einen deutlich erhöhten Beitrag am Gesamtstrom auf, während die unteren Lagen (Ableiternähe) einen verringerten Beitrag leisten. Dies ist in der sich ausbildenden Konzentrations- und Potentialverteilung im Elektrolyten begründet [10]. Infolge der erhöhten Stromdichten in den oberen Lagen in Bereich 1 kommt es zu einer stärkeren Deinterkalation der Lagen in Separatornähe.

Anschließend kommt es im Abschnitt von **Bereich 2** zu einer Abnahme des Strombeitrags der am stärksten entladenen Lagen in Separatornähe und einem Anstieg der untersten Lagen in Ableiternähe. Der Bereich 2 ist im Folgenden von einem dynamischen Wechsel der einzelnen Beiträge der verschiedenen vertikalen Lagen geprägt.

Im letzten Abschnitt **Bereich 3** kommt es zu einer Umkehr der Verteilung aus Bereich 1. Die zu diesem Zeitpunkt am stärksten entladene obere Lage L1 weist den geringsten Anteil am Gesamtstrom auf. Die unterste Lage L6, welche in diesem Moment am geringsten entladen ist, trägt hingegen den größten Anteil zum Gesamtstrom bei.

Lokale Stromdichteverteilung

Die zuvor beschriebenen Ursachen und Wechselwirkungen, welche zu der von Klink et al. gemessenen lokalen Stromverteilung infolge der vertikalen Position der einzelnen Lagen führen, können mit Hilfe der simulativen Untersuchung zugänglich gemacht und belegt werden. Für die in Abbildung 4.7 monodisperse Elektrodenstruktur wurde dazu eine Entladung mit 5C für 500 s und einer anschließenden Relaxation von 200 s simuliert. Die Wahl einer 5C-Entladung liegt darin begründet, dass sowohl die entsprechende Entladetiefe innerhalb der Elektrodenstruktur nach vergleichsweise kürzerer Simulationszeit sowie zusätzlich die Ausbildung starker Gradienten im Simulationsmodell hierdurch induziert werden können. Dieser kritische Belastungsfall ermöglicht somit eine ausreichende Auslenkung des Modellsystems zur Untersuchung der Inhomogenitäten in Batteriezellen und der differenzierten Analyse der beschriebenen Vorgänge. Ergänzend wurden auch Simulationsstudien bei niedrigeren C-Raten durchgeführt, welche ein vergleichbares Verhalten bei entsprechend geringerer Auslenkung aufweisen und die dargestellten Zusammenhänge ebenfalls grundsätzlich belegen. Die Relaxationsphase wurde gewählt, um die Ausgleichsprozesse der entstandenen Inhomogenitäten im stromlosen Zustand betrachten zu können. Diese Ausgleichsprozesse hängen nicht mehr von einer dominierenden äußeren Randbedingung des globalen Absolutstroms ab, sondern werden ausschließlich durch die lokale Konzentrations- und Potentialverteilung innerhalb der Flüssig- und Feststoffphase der Elektrodenstruktur bedingt. Sie ermöglicht durch ihre Abhängigkeit von der vorherigen Entladung, genauer gesagt der Verteilung des Ladezustands im Aktivmaterial und dem Gradienten im Elektrolyten, eine zusätzliche Bestätigung der getroffenen Rückschlüsse aus der Entladung.

Für den betrachteten Simulationsfall ist die thermische Randbedingung entsprechend eines plausiblen Betriebsfalls unter Last (s. Kapitel 3.3) implementiert. Es wird eine Erwärmung aufgrund der Belastung mit 5C bei gleichzeitig aktiver Kühlung der Zelle emuliert. Dadurch wird die Wechselwirkung der Transport- und Reaktionsprozesse mit der Temperatur erfasst, anstelle des reinen Verhaltens bei isothermen Bedingungen. In Abbildung 4.10 ist die Zellspannung sowie die Mitteltemperatur für die Entladung mit 5C für 500 s sowie anschließender Relaxation für 200 s dargestellt. In Folge der irreversiblen und reversiblen Wärmefreisetzung kommt es dabei im Simulationsfall zu einer Erwärmung um ca. 15 K ausgehend von einer Starttemperatur von 25 °C. In der Relaxationsphase ist die Abkühlung durch die emulierte äußere Kühlungsapplikation der Simulation zu erkennen. Die Arbeiten von Klink et al. berücksichtigen keine Erwärmung, dies stellt eine weitere Abweichung vom Simulationsfall in Vollzellkonfiguration dar.

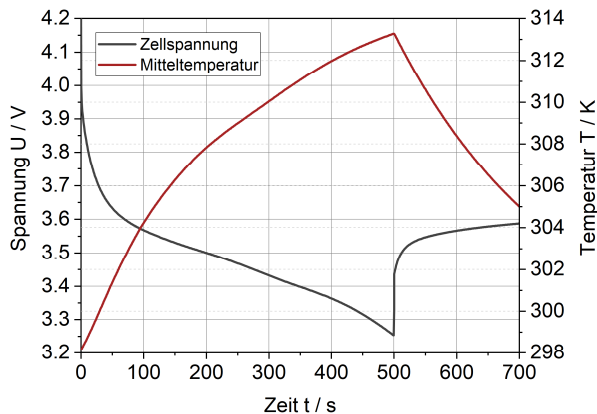


Abbildung 4.10: Verlauf der globalen Zellspannung und Mitteltemperatur über der Zeit für die 5C-Entladung

Der nachfolgend rein qualitativ gezogene Vergleich zwischen den Prozessen der einzelnen Anode im Vollzell-Simulationsmodell und der experimentellen Daten der Mehrlagen-Halbzelle von Klink et al. und die Zuordnung der

Bereiche ist davon aber unberührt. Der Unterschied zum isothermen Fall und die Auswirkung der Erwärmung werden in Kapitel 4.2.3.1 detailliert untersucht.

In der simulierten Vollzellkonfiguration wird der Einfluss der vertikalen Position durch die Betrachtung von Einzelpartikeln an drei charakteristischen Positionen über die Schichtdicke einer einzelnen Graphit-Elektrode erfasst. Der Partikel an Position P1 in der Nähe des Separators kann als korrespondierend zur obersten Lage L1 und derjenige an Position P3 als korrespondierend zur untersten Lage L6 der experimentellen Untersuchung anhand der Mehrlagen-Elektrode nach Klink et al. gesehen werden. In Abbildung 4.11 ist die lokale Ladungstransferstromdichte auf Basis der Butler-Volmer-Kinetik an den drei Positionen P1 bis P3 über der Zeit aufgetragen.

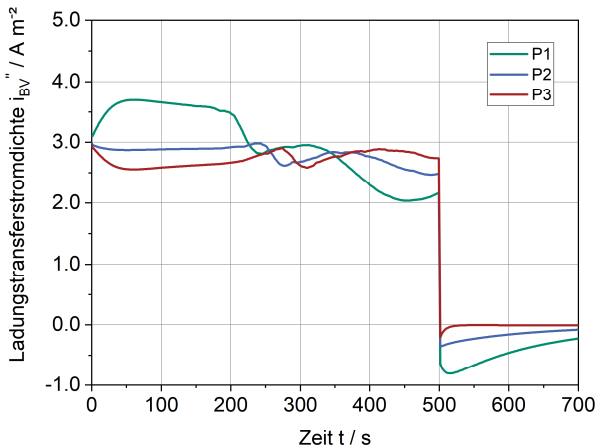


Abbildung 4.11: Lokale Stromdichte an den drei vertikal über die Schichtdicke der Anode verteilten Einzelpartikel P1 bis P3 über der Zeit. P1: Nähe Separator, P2: Mittig, P3: Nähe Ableiter.

Zu Beginn kann in einem Bereich von 0 bis ca. 200 s das analoge Verhalten wie im Fall der Experimente der Mehrlagen-Elektroden für Bereich 1 festgestellt werden. Der Partikel P1 in Nähe zum Separator (vergleichsweise L1)

trägt am stärksten zum Gesamtstrom bei, der Partikel P3 in der Nähe des Ableiters (vergleichsweise L6) am geringsten. Der Anteil von Partikel P2 in der Mitte der Elektrode liegt dazwischen. Im **Bereich 1** durchlaufen alle Partikel bezüglich der lokalen Gleichgewichtsspannung eine ausgeprägte Plateauphase. Der Einfluss der Gleichgewichtsspannung auf die lokalen Überspannungen ist gering und diese wird dominiert durch die Konzentrations- und Potentialverteilung im Elektrolyten. Ab ca. 200 s Entladung kann der Übergang in den Bereich 2 und eine Übereinstimmung mit dem experimentellen Verhalten detektiert werden. Der Beitrag von P1 nimmt ab und es kommt zu einer dynamisch wechselnden Zone der Stromdichten bis zu einem Zeitpunkt von ca. 350 s. Hierbei liegen die Stromdichten der drei Partikel deutlich näher zusammen. Es kann eine klare Reihenfolge des Einbruchs der lokalen Stromdichte in Bereich 2 ausgemacht werden. Zunächst nimmt die Stromdichte von P1 stark ab, danach diejenige von P2. Die lokale Stromdichte von P3 steigt jedoch erst leicht an, um schließlich erst nach ca. 275 s einen Einbruch zu erfahren. Dieses Verhalten in **Bereich 2** lässt sich auf die Dynamik der lokalen Gleichgewichtsspannung im Bereich des Stage-Wechsels zurückführen, welcher von den drei Partikeln nach unterschiedlichen Zeiten durchlaufen wird. Die starken Änderungen der lokalen Gleichgewichtsspannungen in diesem Stage-Wechsel dominieren jetzt die lokalen Überspannungen und nicht wie zuvor im Bereich 1 die Potentialverteilung im Elektrolyten, mit ihrer Auswirkung einer verstärkten Stromfreisetzung hin zum Separator. Nach 350 s ist der Übergang in den **Bereich 3** erkennbar, in welchem sich der Beitrag der Einzelpartikel entsprechend ihrer vertikalen Position im Vergleich zum Beginn der Entladung vollständig umkehrt. Der Partikel P1 der zu diesem Zeitpunkt am tiefsten entladen ist, liefert nur noch den geringsten, der Partikel P3 hingegen den höchsten Anteil. Zum Ende der Entladung ist eine Tendenz zur Annäherung der Stromdichten der einzelnen Partikel zu erkennen. Auch für den Bereich 3 inklusive der Annäherungstendenz lässt sich eine gute Übereinstimmung mit dem qualitativen Verhalten aus dem Experiment feststellen.

Die Umkehr der Partikelbeiträge liegt im lokalen Ladezustand respektive der korrespondierenden Gleichgewichtsspannung begründet. Partikel P1 weist zu diesem Zeitpunkt eine entsprechend höhere Gleichgewichtsspannung (s.

Abbildung 4.13) als die beiden anderen Partikel auf, sodass die Triebkraft der Reaktion die Überspannung gesenkt wird. Nach 500 s wird die Entladung beendet und für 200 s relaxiert. Hierbei ist die zuvor starke Entladung des Partikels P1 deutlich zu erkennen, dieser weist den höchsten Ausgleichsstrom im Zuge des Ausgleichsvorgangs der vorherrschenden Gradienten auf und wird am stärksten und längsten geladen. Der Partikel P3 mit der zuvor geringsten Entladetiefe ist nach wenigen Sekunden schon vollständig relaxiert und weist einen Ausgleichsstrom von Null auf.

In Abbildung 4.12 sind die zuvor beschriebenen Prozesse der lokalen Stromdichteverteilung für die gesamte Elektrodenstruktur an ausgewählten Zeitpunkten dargestellt. Der ausgeprägte Gradient über die Schichtdicke bis ca. 200 s, die wechselnde Dynamik bei 300 s sowie die Umkehr der Verteilung bei ca. 450 s sind deutlich zu erkennen. Dabei kann eine starke Inhomogenität der Stromdichte über die Oberfläche einzelner Partikel entsprechend der Orientierung im Raum bis zum Zeitpunkt von ca. 200 s festgestellt werden. Dies liegt in der Beeinflussung durch die umgebende Elektrolytphase. Verschwindet diese aufgrund der Dominanz der lokalen Gleichgewichtsspannung, verschwindet auch die Verteilung über die Oberfläche einzelner Partikel und diese weisen jeweils eine weitestgehend homogene Stromdichte auf. Die unterschiedlichen Bereiche von Ladung und Entladung im Zuge der Relaxation werden zum Zeitpunkt 550 s veranschaulicht.

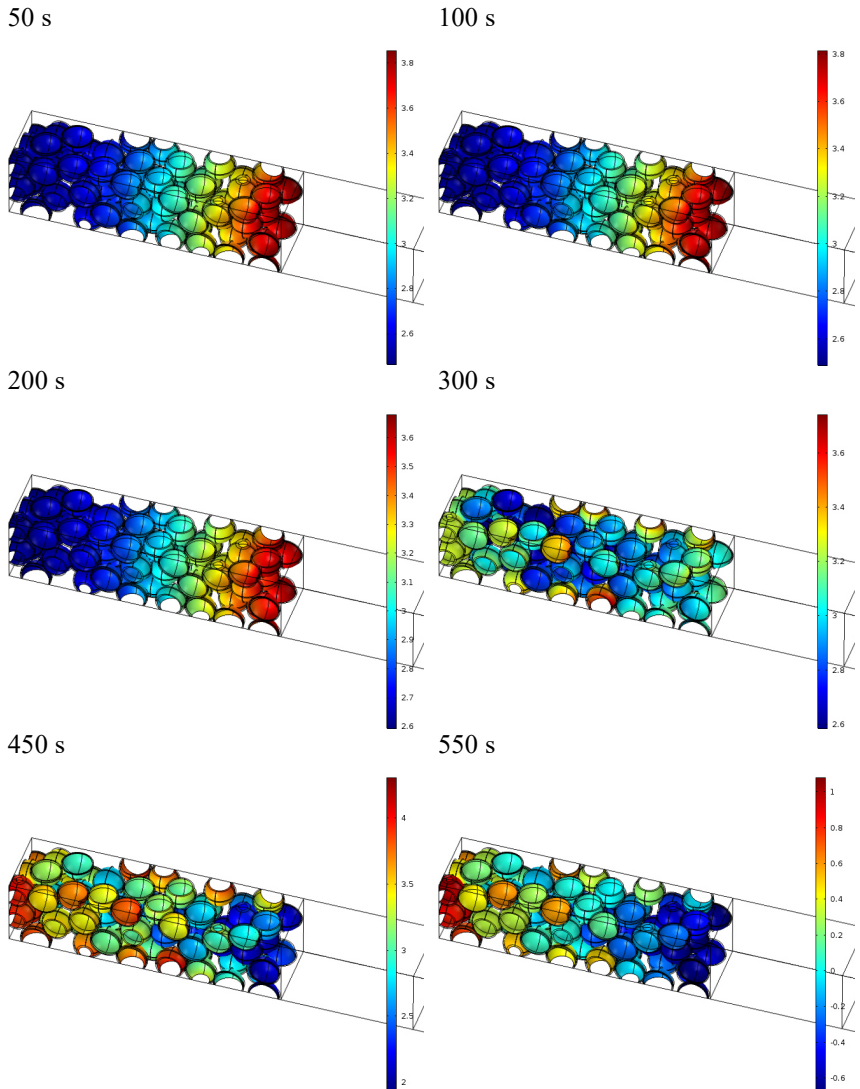


Abbildung 4.12: Lokale Stromdichte an der Oberfläche innerhalb der Anodenstruktur für ausgewählte charakteristische Zeitpunkte. Einheit der Farbskala in Am^{-2} .

Lokaler Ladezustand und korrespondierende Gleichgewichtsspannung

Um die Verknüpfung mit der Entladetiefe, respektive des lokalen Ladezustands und der korrespondierenden lokalen Gleichgewichtsspannung, vertieft analysieren zu können, soll Abbildung 4.13 herangezogen werden. In der oberen Darstellung der Abbildung ist dabei die Gleichgewichtsspannung der Anode über den gesamten Interkalationsbereich und in der unteren Darstellung für einen ausgewählten Interkalationsabschnitt im Bereich des Stages-Wechsels aufgetragen. Zusätzlich wurden für ausgewählte Zeitpunkte der jeweils an der Oberfläche der drei Partikeln P1 (grün), P2 (blau) und P3 (rot) vorliegende Gleichgewichtsspannungswert entsprechend der Entladungstiefe bzw. des Interkalationsgrades markiert. Dadurch lässt sich die zeitliche Dynamik des lokalen Ladezustands und der korrespondierenden lokalen Gleichgewichtsspannung verdeutlichen. In Abbildung 4.18 ist ergänzend der Verlauf der Gleichgewichtsspannung der drei Positionen über der Zeit dargestellt. Die drei Partikel starten aus dem vorgegebenen homogen Ausgangszustand eines Interkalationsgrades von ca. 0.83. Nach 100 s ist der stärker entladene Partikel P1 den beiden anderen schon deutlich enteilt und erreicht nach ca. 200 s bereits den Stage-Wechsel und erfährt dadurch als erstes einen deutlichen Anstieg der Gleichgewichtsspannung, wodurch die Triebkraft der Reaktion reduziert wird und der lokale Strom an diesem Partikel abnimmt. Für die nähere Betrachtung dieses Wechselbereichs soll die untere Darstellung herangezogen werden. Nach 250 s ist Partikel P1 auf einem um mehr als 25 mV höheren Gleichgewichtsspannungsniveau als die beiden anderen Partikel P2 und P3. Der Partikel P3 hat auch nach diesen weiteren 50 s der Entladung noch nicht das Gleichgewichtsspannungsniveau des Partikels P1 vom vorherigen Zeitpunkt von 200 s erreicht. Mit diesem Stage-Wechsel lässt sich auch die Reihenfolge des Abfalls der lokalen Stromdichte in Abbildung 4.11 korrelieren. Durch die starke Zunahme der Gleichgewichtsspannung dominiert diese jetzt die lokale Verteilung der Überspannung. Zum Zeitpunkt von 400 s ist der Bereich 3 erreicht und der Partikel 1 weist eine erhöhte Gleichgewichtsspannung von mehr als ca. 35 mV im Vergleich zu den beiden anderen Partikeln auf. Dadurch wird die Überspannung von Partikel P1 weiter reduziert und damit verbunden die lokale Stromfreisetzung, wie in Abbildung 4.11 veranschaulicht.

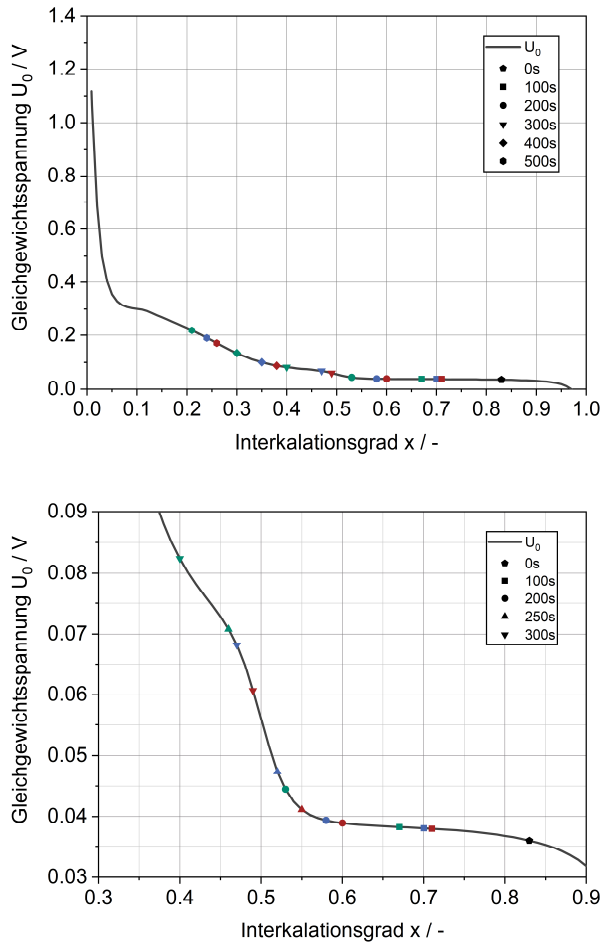


Abbildung 4.13: Lokale Gleichgewichtsspannung in Abhängigkeit des Interkalationsgrades für die drei vertikal über die Schichtdicke der Anode verteilten Einzelpartikel an ausgewählten Zeitpunkten. Oben: Gesamter Interkalationsbereich, unten: Ausschnitt des Stage-Wechsels. P1: Nähe Separator (grün), P2: Mittig (blau), P3: Nähe Ableiter (rot). Daten der Gleichgewichtsspannung nach [93].

Entsprechend kommt es zur Umkehr der vorherigen Verteilung der Stromdichten in Bereich 3, da der Einfluss des lokalen Ladezustands und der korrespondierenden Gleichgewichtsspannung die Ausbildung der lokalen Überspannung dominiert. Durch die in diesem Abschnitt verringerte Stromfreisetzung und Entladegeschwindigkeit des Partikels P1 wird dessen Vorsprung in der Entladetiefe verringert und die Partikel nähern sich etwas weiter zum Zeitpunkt 500 s an. Diese Annäherung kann auch im Verhalten der Stromdichte, genauer dem leichten Anstieg der Stromdichte P1 zum Ende der Entladung (450 bis 500 s), erkannt werden. In Abbildung 4.14 ist der zeitliche Verlauf der Änderung des Interkalationsgrades für die drei vertikal verteilten Partikel P1 bis P3 aufgetragen.

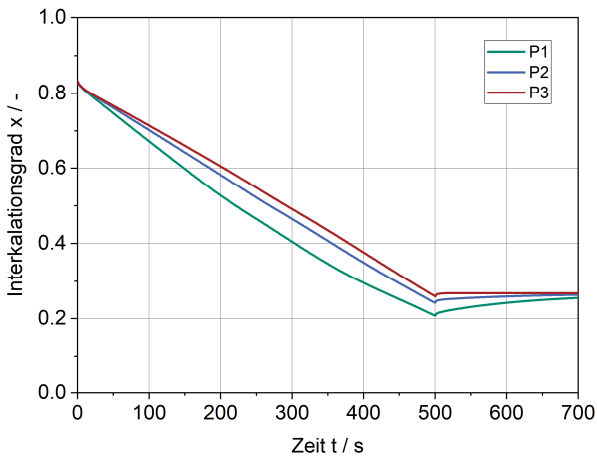


Abbildung 4.14: Lokaler Interkalationsgrad an den drei vertikal über die Schichtdicke der Anode verteilten Einzelpartikel P1 bis P3 über der Zeit. P1: Nähe Separator, P2: Mittig, P3: Nähe Ableiter.

Die zuvor beschriebenen Zusammenhänge und Bereiche können auch in dieser Auftragung identifiziert werden. Zunächst die stetig zunehmende Vergrößerung des Unterschieds des Ladezustands der Einzelpartikel mit einer tieferen Entladung von P1 bis ca. 200 s (Bereich 1). Danach eine quasi-stationäre relative Differenz der Ladezustände bis ca. 350 s (Bereich 2) und

anschließend eine leichte Annäherung der Ladezustände bis zum Ende der Entladung nach 500 s (Bereich 3). In der Relaxationsphase ist der verzögerte Ausgleichsprozess in P1 deutlich zu erkennen.

Nachfolgend sind die Prozesse innerhalb der gesamten Elektrodenstruktur bezüglich der lokalen Gleichgewichtsspannung (Abbildung 4.15) sowie des lokalen Ladezustands (Abbildung 4.16) für ausgewählte Zeitpunkte dargestellt. Für die Zeitpunkte 50 s, 100 s und 200 s ist das Durchlaufen der Plateauphase der Gleichgewichtsspannung zu erkennen, wobei die Zone in Separatornähe aufgrund der stärkeren Entladung den anderen Zonen über die Schichtdicke voraneilt. Im Fall des lokalen Ladezustands, respektive Interkalationsgrades, ist für diese Zeitpunkte eine verstärkte Entladung der Partikel in Separatornähe auszumachen. Ergänzend ist die Ausbildung eines ausgeprägten Gradienten vom Partikelzentrum an die Oberfläche, welcher sich jedoch mit fortschreitender Entladung (s. Abbildung 4.16 nach 200 s) wieder etwas ausgleicht, festzuhalten. Der starke Einfluss der Gleichgewichtsänderung im Zuge des Stage-Wechsels ist beim Zeitpunkt 300 s erkennbar. Dabei liegt ein starker Gradient bezüglich der lokalen Gleichgewichtsspannung innerhalb der Elektrodenstruktur zwischen Ableiternähe und Separatornähe vor. Zum Zeitpunkt 450 s ist der Gradient der Gleichgewichtsspannung schließlich sehr stark über die Schichtdicke ausgeprägt. Der lokale Interkalationsgrad nähert sich hingegen aufgrund der Umkehr der Verteilung der lokalen Stromdichten (s. Abbildung 4.11) wieder etwas aneinander an. Die starke Divergenz des lokalen Ladezustands und der lokalen Gleichgewichtsspannung nach Ende der Entladung werden zum Zeitpunkt 550 s deutlich. Im Fall des Interkalationsgrades ist hierbei der nahezu vollständige Ausgleich der Lithium-Verteilung innerhalb der Aktivmaterialpartikel zu erkennen. Die Ausgleichsprozesse der Relaxation werden daher nur noch vom Gradienten im Elektrolyten und der Verteilung der lokalen Gleichgewichtsspannung beeinflusst.

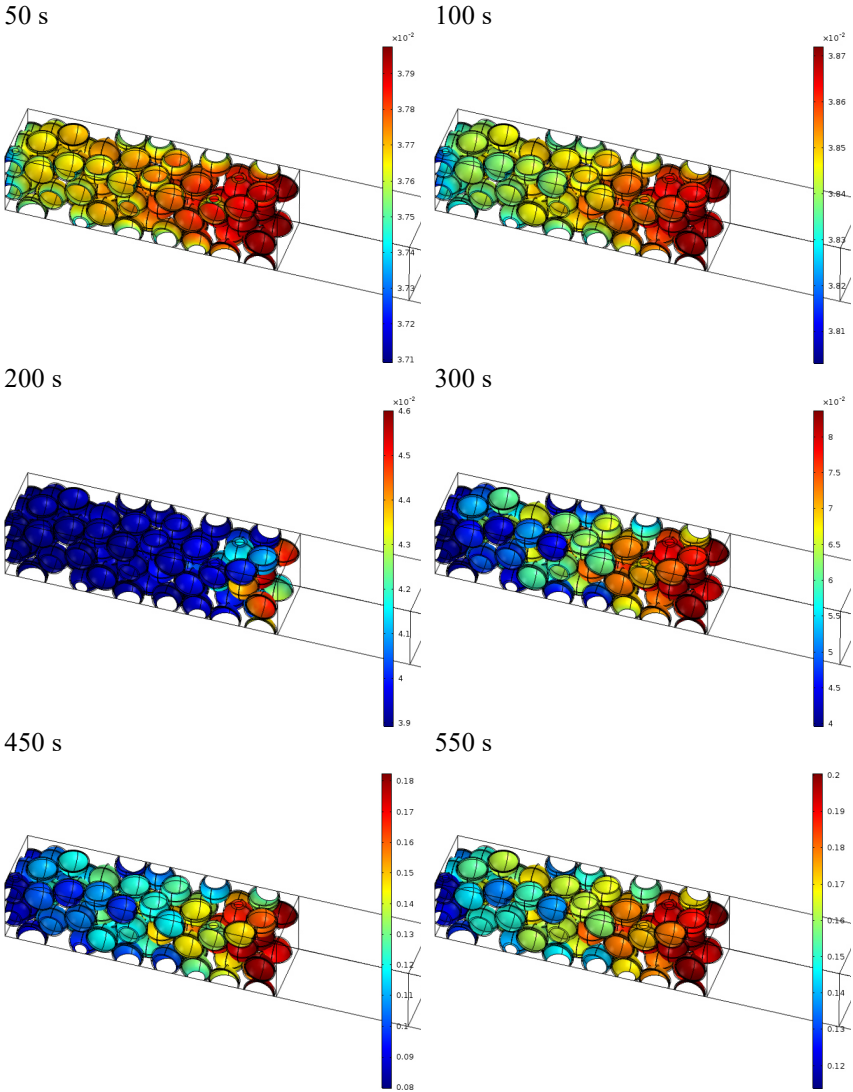


Abbildung 4.15: Lokale Gleichgewichtsspannung an der Oberfläche innerhalb der Anodenstruktur für ausgewählte charakteristische Zeitpunkte. Einheit der Farbskala in V.

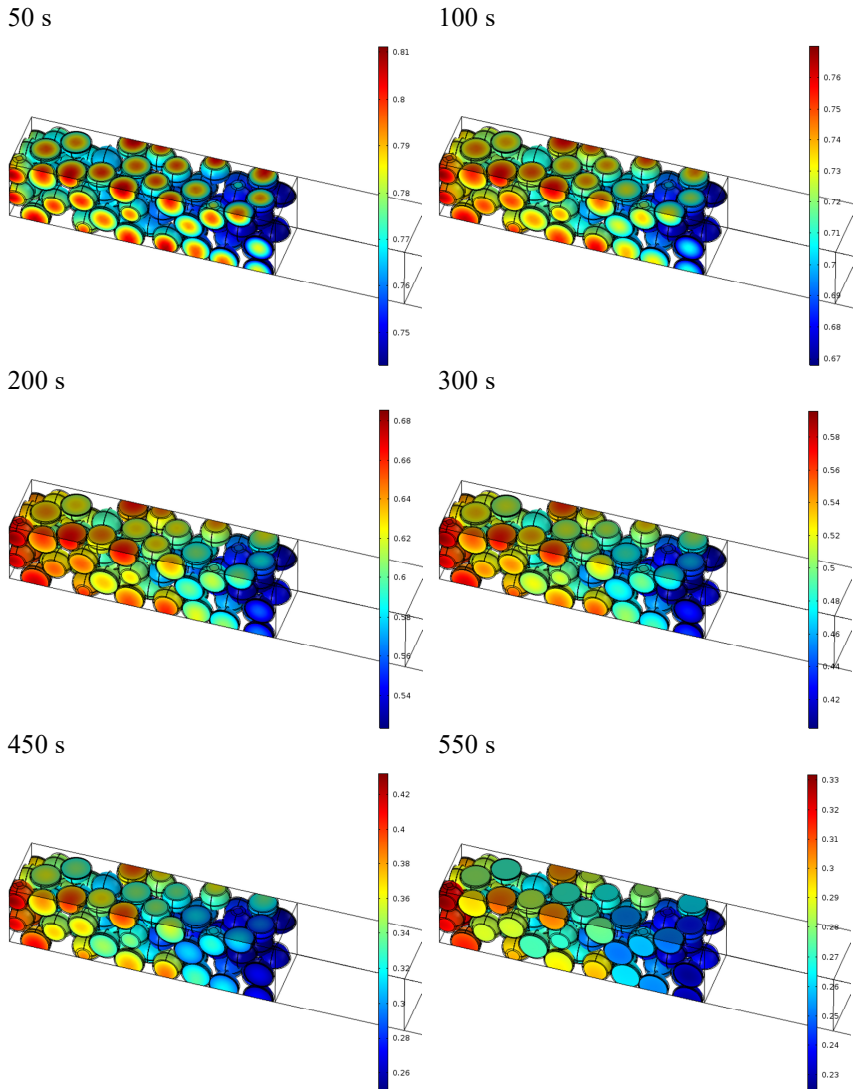


Abbildung 4.16: Lokaler Ladezustand bzw. Interkalationsgrad innerhalb der Anodenstruktur für ausgewählte charakteristische Zeitpunkte. Einheitenlose Farbskala, Wertebereich zwischen 0 und 1.

Lokale Überspannung

Die lokale Überspannung an der Partikeloberfläche wird primär von den Potentialen in Feststoffphase, Elektrolytphase und der Gleichgewichtsspannung – wiederum abhängig vom lokalen Interkalationsgrad – an der Phasengrenze definiert. Ergänzend gehen auch Potentialverluste über Widerstandsschichten, wie die SEI, in die Überspannung ein. Aufgrund der Abhängigkeit des Stoff- und Ladungstransports von der Temperatur, wirkt sich auch diese auf die Ausbildung der Überspannungsverteilung indirekt aus. Daher ist auch die thermische Rückkopplung durch die Erwärmung von Bedeutung. Insbesondere Transportprozesse innerhalb des Elektrolyten und damit die Ausformung der Konzentrations- und Potentialgradienten sind temperatursensitiv. Im Hinblick auf Inhomogenitäten und die Verteilung der Überspannung innerhalb der Elektrodenstruktur kann das Feststoffpotential von Graphit-Anoden als Einflussgröße aufgrund der vergleichsweise hohen elektrischen Leitfähigkeit in guter Näherung vernachlässigt werden. Im Simulationsmodell sind hierbei aufgrund der zeitlich invarianten Randbedingung eines Referenzpotentials von 0 V am Ableiter der Anode, nur Variationen im Bereich der numerischen Genauigkeit über die Elektroden Dicke zu erkennen. Damit verbleiben als zentrale Einflussfaktoren die Potentialverteilung im Elektrolyten abhängig von der Konzentrationsverteilung an Li^+ -Ionen sowie die lokale Gleichgewichtsspannung in Abhängigkeit des lokalen Ladezustands (Interkalationsgrad) an der Partikeloberfläche. In Abbildung 4.17 ist die lokale Überspannung an den drei ausgewählten Partikeln P1 bis P3 und für den direkten Vergleich darunter in Abbildung 4.18 die korrespondierende Gleichgewichtsspannung über der Zeit aufgetragen. Die drei zuvor bereits eingeführten Bereiche der Entladung sowie die Relaxationsphase sind in beiden Darstellungen wiederzufinden. In Bereich 1 ist die erhöhte Entladung des Partikel 1 und damit der vertikalen Position in Separatornähe bis ca. 200 s erkennbar. Wird die korrespondierende Gleichgewichtsspannung der drei Partikel in diesem Zeitabschnitt betrachtet, so wird klar, dass innerhalb der Plateau-Phase keine Divergenz durch die Gleichgewichtsspannung hervorgerufen werden kann. Als letzte zentrale Einflussgröße verbleibt die Konzentrations- und Potentialverteilung im Elektrolyten.

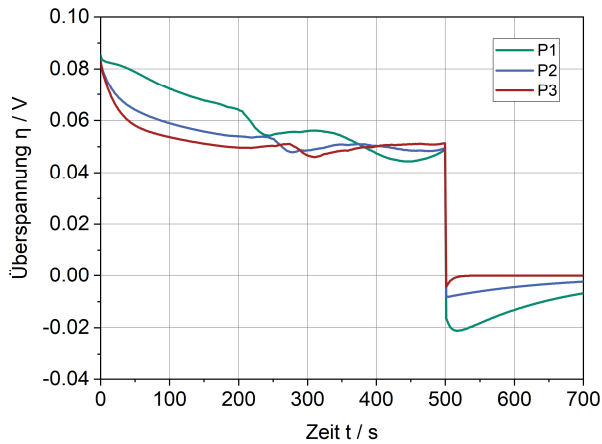


Abbildung 4.17: Lokale Überspannung an der Oberfläche an den drei vertikal über die Schichtdicke der Anode verteilten Einzelpartikel P1 bis P3 über der Zeit. P1: Nähe Separator, P2: Mittig, P3: Nähe Ableiter.

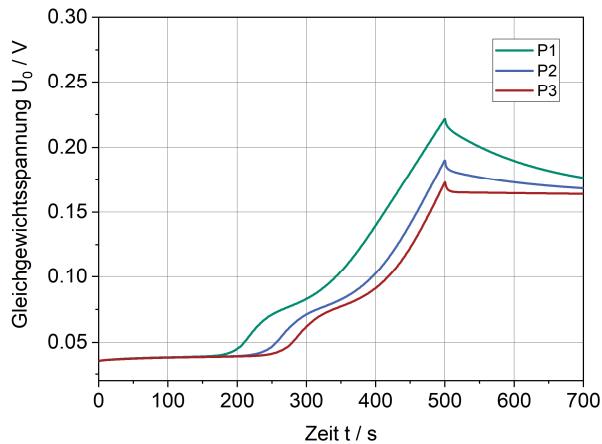


Abbildung 4.18: Lokale Gleichgewichtsspannung an der Oberfläche an den drei vertikal über die Schichtdicke der Anode verteilten Einzelpartikel P1 bis P3 über der Zeit. P1: Nähe Separator, P2: Mittig, P3: Nähe Ableiter.

Diese sind in Abbildung 4.19 und Abbildung 4.20 in Form von über die Einheitszellendicke abschnittsweise flächengemittelten Größen für ausgewählte Zeitpunkte dargestellt. Der Potentialgradient ist hierbei in seiner Ausformung direkt vom Konzentrationsgradient abhängig (s. Gleichung 3.1 bis 3.4), wird jedoch mit zunehmender Entladung in seinem Niveau, aufgrund der Potentialänderung in der Kathode, verschoben. Zu Beginn der Entladung kommt es zur Ausbildung eines charakteristischen quasi-stationären Gradienten aufgrund der Konstantstrombelastung. Dieser ist bereits nach wenigen Sekunden erreicht. Zum Zeitpunkt 100 s ist der Gradient über die Schichtdicke am höchsten und die Inhomogenität über die vertikale Position in der Elektrodenstruktur bezüglich lokaler Überspannung (s. Abbildung 4.17) und lokaler Stromdichte (s. Abbildung 4.11) am ausgeprägtesten. Mit zunehmender Entladung greift die Temperatur aufgrund der zunehmenden Erwärmung in die Transportprozesse mit ein und die Gradienten bei 300 s und 400 s über die vertikale Position verringern sich geringfügig (s. Abbildung 4.19 und Abbildung 4.20). Mit Erreichen des Bereichs 2 und des Stages-Wechsels ist der Anstieg der Gleichgewichtsspannung (s. Abbildung 4.18) an Partikel P1 und deutlich verzögert an P2 und P3 zu erkennen. Gleichzeitig bleibt die Potentialverteilung nach Erreichen des quasi-stationären Gradienten über die Elektrodendicke qualitativ gleich und ändert sich nur noch im Gesamtniveau über der Zeit. Daher überwiegt jetzt der Einfluss der Verteilung des Ladezustands respektive der Gleichgewichtsspannung im Aktivmaterial auf die Inhomogenität der Überspannung. In Bereich 3 (> 350 s) ist schließlich die Annäherung der lokalen Überspannungen an den drei Positionen zu erkennen. Dies lässt sich mit der Verringerung der Gradienten aufgrund des mittlerweile signifikant erhöhten Temperaturniveaus und damit der Verbesserung der Transportprozesse in der Elektrolytphase korrelieren. Nach der Abschaltung der äußeren Stromlast nach 500 s relaxieren die Partikel auf ein gleichmäßiges Niveau. Die durch die Entladung entstandenen Gradienten werden abgebaut und sind maßgebend für die Ausgleichsprozesse und nicht mehr der äußere integrale Stromfluss. Dabei werden die beiden zuvor stärker entladenen Partikel P1 und P2 durch Ausgleichsströme geladen und streben dem, bereits nach wenigen Sekunden relaxierten, Zustand von Partikel P3 zu. Ein Vergleich zum isothermen Verhalten bei 25 °C wird in Kapitel 4.2.3.1 dargestellt.

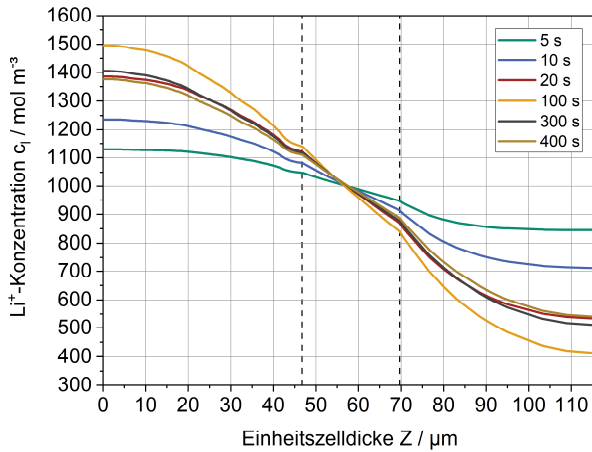


Abbildung 4.19: Abschnittsweise über die Fläche gemittelte Li^+ -Konzentration im Elektrolyten über die Einheitszelldicke für ausgewählte Zeitpunkte.

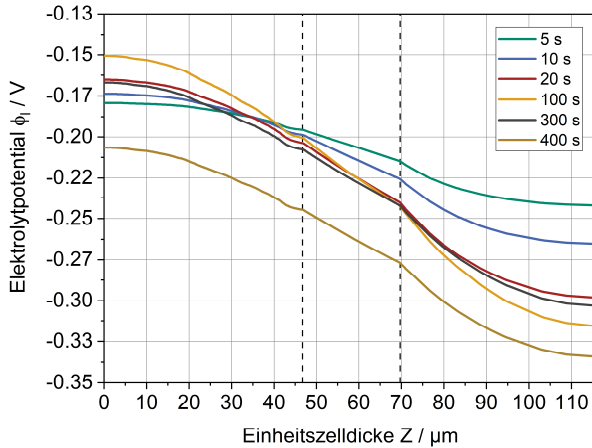


Abbildung 4.20: Abschnittsweise über die Fläche gemitteltes Elektrolytpotential über die Einheitszelldicke für ausgewählte Zeitpunkte.

In Abbildung 4.21 können die zuvor beschriebenen Beobachtungen für die lokale Überspannung anhand von 3D-Verteilungen innerhalb der gesamten Elektrodenstruktur für ausgewählte Zeitpunkte nachvollzogen werden. Zunächst die Ausbildung eines ausgeprägten Gradienten über die Schichtdicke mit höheren Werten in Separatornähe für die Zeitpunkte 50 s, 100 s, und 200 s sowie anschließend der wechselnde Bereich bei 300 s aufgrund des Stage-Wechsels. Für diese Zeitpunkte kann eine signifikante Verteilung der lokalen Überspannung über die Oberfläche einzelner Partikel hinweg identifiziert werden. Dies liegt darin begründet, dass in diesen Zeitabschnitten der Einfluss der Gleichgewichtsspannung noch nicht dominierend wirkt und der vorherrschende Gradient im Elektrolyten von Ableiter zu Separator diese lokale Verteilung entsprechend der Orientierung der Partikel innerhalb der Struktur hervorruft. Zum Zeitpunkt 450 s dominiert schließlich die lokale Gleichgewichtsspannung die Prozesse und eine Umkehr der Überspannungsverteilung kann konstatiert werden. Die Verteilung der Überspannung über die Partikeloberfläche ist aufgrund des nachgelassenen Einflusses der Elektrolytphase nahezu verschwunden. Zum Zeitpunkt der Relaxation von 550 s ist die Verteilung im Elektrolyten so gering, dass keine Inhomogenitäten auf der Oberfläche einzelner Partikel vorliegen. Aufgrund der lokalen Ladezustände und korrespondierenden Gleichgewichtsspannung kommt es zu einer Ladung der zuvor stärker entladenen Partikel in Separatornähe.

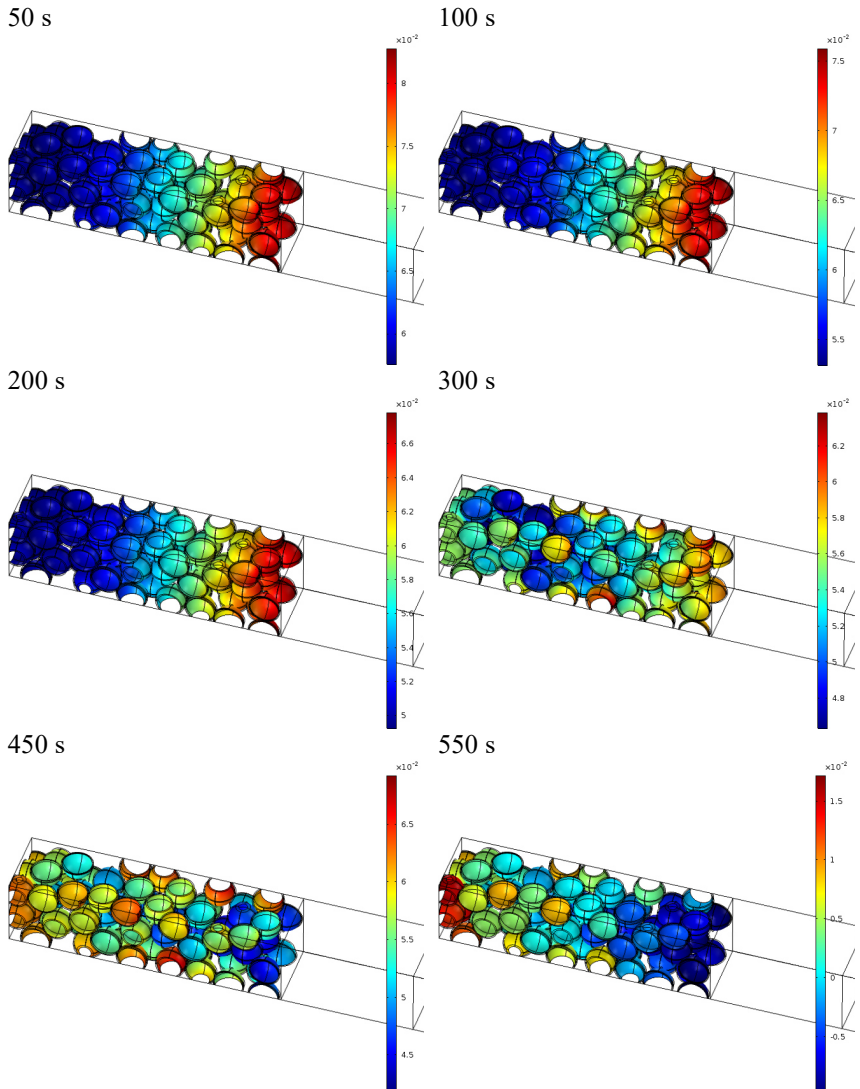


Abbildung 4.21: Lokale Überspannung an der Oberfläche innerhalb der Anodenstruktur für ausgewählte charakteristische Zeitpunkte. Einheit der Farbskala in V.

Lokale Wärmefreisetzung

Infolge der Transport- und Reaktionsprozesse kommt es unter Last zu einer Wärmefreisetzung an der Partikeloberfläche gemäß Gleichung 2.21 bis 2.23. Hierbei setzt sich die Gesamtwärmefreisetzung aus einem irreversiblen und reversiblen Anteil zusammen. In Abbildung 4.22 ist die gesamte Wärmestromdichte über der Zeit für die Entladung und anschließende Relaxation an den drei vertikalen Positionen über die Schichtdicke aufgetragen, wobei die Wärmefreisetzung während der Relaxation aufgrund der niedrigen Ausgleichsströme vernachlässigbar gering ist. Die lokale Wärmefreisetzung folgt in gewisser Ähnlichkeit entsprechend der zugrunde liegenden Gleichung der lokalen Stromdichte (s. Abbildung 4.11), die drei Bereiche der Entladung sind auch in diesem Fall zu erkennen. Zunächst ergibt sich in Bereich 1 eine erhöhte Wärmefreisetzung an Partikel P1. Anschließend ist in Bereich 2 ein Einbrechen entsprechend der Reihenfolge der fortgeschrittenen Entladetiefe der Partikel zu beobachten. Schließlich zeigt sich im letzten Abschnitt des Bereichs 3 eine Umkehr der Verteilung aus Bereich 1.

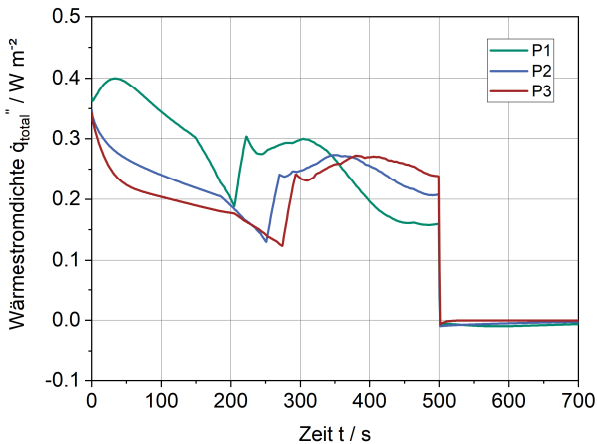


Abbildung 4.22: Lokale Gesamtwärmestromdichte an der Oberfläche an den drei vertikal über die Schichtdicke der Anode verteilten Einzelpartikel P1 bis P3 über der Zeit. P1: Nähe Separator, P2: Mittig, P3: Nähe Ableiter.

Es lassen sich jedoch auch Unterschiede zwischen den beiden Verläufen von Stromdichte und Wärmestromdichte feststellen, welche durch eine differenzierte Betrachtung der beiden Anteile der Wärmefreisetzung begründet werden können. In Abbildung 4.23 sind der irreversible Anteil und in Abbildung 4.24 der reversible Anteil der Wärmefreisetzung über der Zeit an den drei Partikeln aufgetragen.

Entsprechend der Gleichung 2.22 folgt der irreversible Anteil direkt dem Produkt aus lokaler Stromdichte und Überspannung, wie in Abbildung 4.11 und Abbildung 4.18 dargestellt. Der reversible Anteil hingegen hängt, wie in Gleichung 2.23 beschreiben, von der lokalen Stromdichte, der Temperatur und dem Entropieterm dU_0/dT – der Änderung der Gleichgewichtsspannung mit der Temperatur – ab, welcher wiederum eine Funktion des Interkalationsgrades an Li im Graphit ist. Dadurch ist auch der Entropieterm eine Funktion des lokalen Ladezustands und unterliegt einer Änderung mit der Entladungstiefe.

Der Entropieterm für den Deinterkalationsprozess der Anode ist in Abbildung Anhang A.1 über dem Li-Interkalationsgrad aufgetragen. Der Einbruch und kurzzeitige Vorzeichenwechsel der reversiblen Wärmestromdichte in der Nähe eines Interkalationsgrades von ca. 0.5 korreliert mit dem Verlauf des implementierten Entropieterms. Die Partikel durchlaufen diesen mit zeitlicher Verzögerung entsprechend ihrer vertikalen Position. Im Abschnitt der Relaxation ist der Unterschied zwischen irreversiblen und reversiblen Wärmequellterm erkennbar. Die irreversible Wärmestromdichte ist auch in diesem Fall stets positiv, wohingegen die reversible Wärmestromdichte entsprechend der lokalen Ausgleichsströme sowohl positiv als auch negativ vorliegt, wie zu Beginn von Bereich 2 erkannt werden kann.

Um die lokalen flächenspezifischen Wärmestromdichten auf der Mikrostrukturebene in den Kontext zu setzen, kann folgende Skalierungsrechnung als Gleichung 4.1 herangezogen werden.

$$\dot{q}'_{\text{total,Anode}} = \dot{q}'_{\text{total,Anode}} \cdot S_{V,\text{Anode}} \quad (4.1)$$

Für die spezifische Oberfläche der Anode $S_{V,Anode}$ bezogen auf das Gesamtvolumen des Anodenausschnitts liegt ein Wert von ca. $0.61 \cdot 10^6 \text{ m}^{-1}$ in der verwendeten Modellstruktur vor. Ausgehend von einem herausgegriffenen Wert der flächenspezifischen Wärmestromdichte $\dot{q}''_{total,Anode}$ auf Mikrostrukturebene von ca. 0.25 Wm^{-2} im Mittel (s. Abbildung 4.22) ergibt sich ein mittlerer volumetrischer Wärmequellterm $\dot{q}'''_{total,Anode}$ der Anode auf Zellebene von ca. 152.5 kWm^{-3} . Die Größenordnung dieses Werts liegt dabei in guter Übereinstimmung mit vergleichbaren Literaturwerten, wie z.B. nach Kim et al. [22].

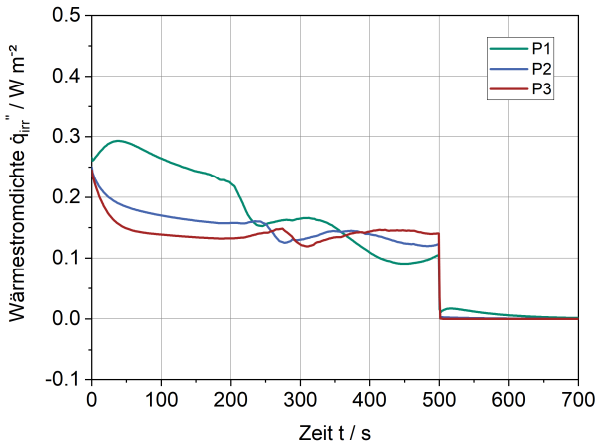


Abbildung 4.23: Lokale irreversible Wärmefreisetzung an der Oberfläche an den drei vertikal über die Schichtdicke der Anode verteilten Einzelpartikel P1 bis P3 über der Zeit. P1: Nähe Separator, P2: Mittig, P3: Nähe Ableiter.

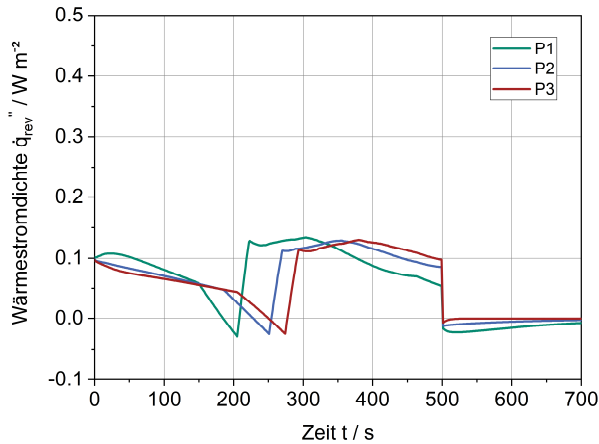
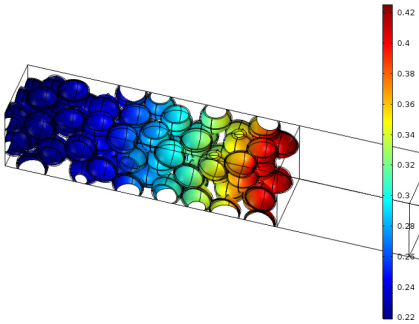


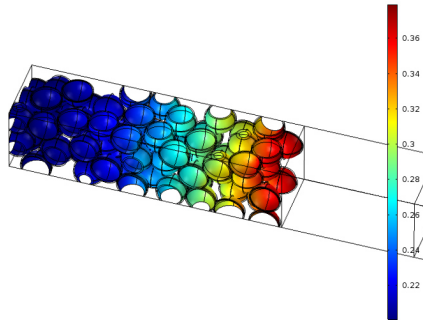
Abbildung 4.24: Lokale reversible Wärmefreisetzung an der Oberfläche an den drei vertikal über die Schichtdicke der Anode verteilten Einzelpartikel P1 bis P3 über der Zeit. P1: Nähe Separator, P2: Mittig, P3: Nähe Ableiter.

Ergänzend werden auch für die Wärmefreisetzung die Verteilungen innerhalb der gesamten Mikrostruktur in 3D-Darstellungen in Abbildung 4.25 betrachtet. Dabei folgt die Wärmefreisetzung für 50 s und 100 s der Verteilung der Stromdichteverteilung mit einem ausgeprägten Gradienten über die Schichtdicke. Zum Zeitpunkt 200 s lässt sich jedoch ein abweichendes Verhalten zwischen Stromdichte und Wärmefreisetzung detektieren, welches sich für den Zeitpunkt 300 s fortsetzt. Dies liegt an den zuvor beschriebenen Anteilen der Gesamtwärmefreisetzung und der Wechselwirkung der jeweiligen Einflussgrößen. Zum Zeitpunkt 450 s liegt wieder eine Übereinstimmung der Verteilung zwischen Strom- und Wärmestromdichte vor und die Umkehr des Gradienten über die Schichtdicke kann festgestellt werden. Aufgrund der geringen Ausgleichstromstärke während der Relaxation ist die Auswirkung auf die Wärmestromdichte zum Zeitpunkt 550 s nur sehr gering.

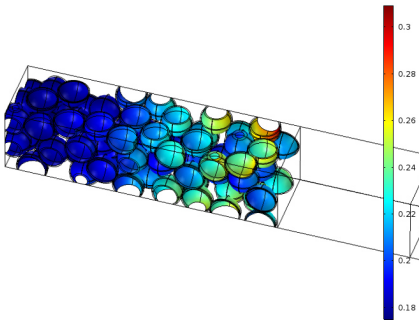
50 s



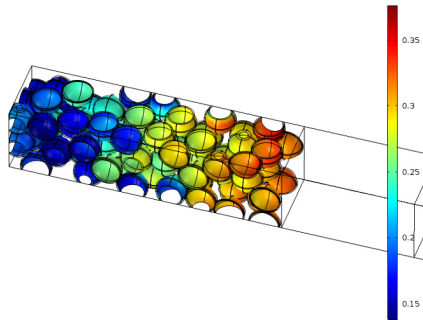
100 s



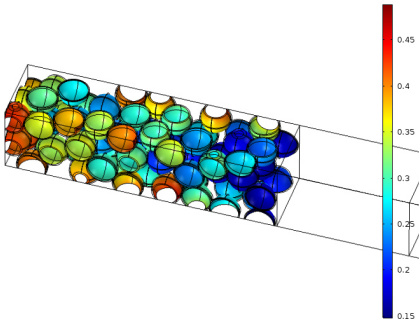
200 s



300 s



450 s



550 s

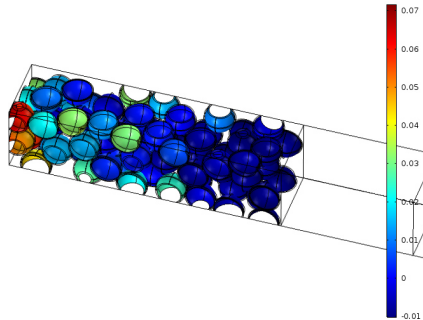


Abbildung 4.25: Lokale Gesamtwärmestromdichte an der Oberfläche innerhalb der Anodenstruktur für ausgewählte charakteristische Zeitpunkte. Einheit der Farbskala in Wm^{-2} .

Zwischenfazit – Lokale Inhomogenitäten in der Mikrostruktur

Beim Vergleich der experimentellen Ergebnisse der Mehrlagen-Elektroden nach Klink et al. [10] mit dem in dieser Arbeit simulierten Verhalten der Einzelpartikel in der Mikrostruktur einer einzelnen Elektrode muss beachtet werden, dass der Gradient innerhalb einer Elektrode geringer ist als derjenige über mehrere Elektrodenlagen hinweg. Dadurch wird das charakteristische Verhalten innerhalb einer Elektrode nur abgeschwächt widerspiegelt. Nichtsdestotrotz konnten die simulativen Untersuchungen zum Einfluss der vertikalen Position auf das lokale Verhalten durch die Verwendung eines starken Belastungsfalls von 5C (Erreichen der Entladetiefe und ausgeprägter Gradient) anhand der experimentellen Ergebnisse von Klink et al. eindeutig belegt werden. Mit Hilfe des Simulationsmodells konnten die zugrundeliegenden Ursachen und Wechselwirkungen hierbei systematisch analysiert und aufgezeigt werden. Die Untersuchungen fanden bei vergleichsweise moderaten Schichtdicken um ca. 50 μm statt. In der Betrachtung von höheren Beschichtungsdicken verschärft sich die Inhomogenität und die unterschiedliche lokale Belastung innerhalb der Elektrodenstruktur ist bereits für moderate Entladeströme signifikant. Gerade mit Hinblick auf die Forschungsarbeiten zu stark erhöhten Elektrodenbeschichtungsdicken („ultra-thick electrodes“) ist dies ein wichtiger Aspekt, welcher u.a. für deren Zyklenstabilität von Interesse sein kann.

Als eine zentrale Erkenntnis aus den dargestellten Zusammenhängen ist das Wechselspiel aus lokaler Gleichgewichtsspannung – in Abhängigkeit des lokalen Ladezustands – und der Potentialverteilung im Elektrolyten zu nennen. Liegt eine weitestgehende Homogenität bezüglich des Ladezustands und der Gleichgewichtsspannung vor, überwiegt der Einfluss des Gradienten in der Elektrolytphase. Eine charakteristische Verteilung vom Ableiter hin zum Separator ist für Anoden zu beobachten. Ändert sich dies jedoch und es kommt zu einer Zunahme der Inhomogenität der ladezustandsabhängigen Gleichgewichtsspannung, dominiert diese die Triebkraft der Reaktion (lokale Überspannung) im Fall der betrachteten Graphit-Anode und eine Veränderung der lokalen Strombelastung tritt auf. Sowohl die Prozesse in der Elektrolytphase als auch in der Feststoffphase werden durch verschiedenste Mikro-

strukturparameter (u.a. Partikelgrößenverteilung, -form, -orientierung und Tortuosität) und Transportparameter (u.a. Diffusionskoeffizient, ionische Leitfähigkeit) beeinflusst. Deren zusätzliche Einflüsse auf die lokalen Prozesse sollen daher in den folgenden Kapiteln betrachtet werden. Der zweite zentrale Rückschluss aus den Ergebnissen ist die deutliche Dominanz der Gleichgewichtsspannung im Vergleich zu den anderen Modellparametern. Sie bildet die mit Abstand sensitivste bzw. einflussreichste Größe der vorliegenden Parameter des Simulationsmodells.

Die Bedeutung der Wechselwirkung der lokalen Inhomogenitäten lässt sich durch eine Transferbetrachtung zur Zellebene hin verdeutlichen. In großformatigen Zellen für die Anwendung in der E-Mobilität können starke Gradienten innerhalb der Zelle respektive des Zellstacks oder -wickels bezüglich Temperatur, elektrischem Potential sowie lokalem Ladezustand – und korrespondierender Gleichgewichtsspannung – vorliegen. Dies ist zum einen durch die Abmessungen und damit entsprechend vergrößerten Transportwegen in diesen Zellen bedingt. Zum anderen können auch äußere Einflüsse, wie z.B. im Fall der Temperatur die Einwirkung von Thermomanagementsystemen, diese hervorrufen bzw. verstärken. In Summe wirken diese Gradienten auf Zellebene wiederum auf die lokalen Prozesse in der Mikrostrukturebene. Lokale Leistungslimitierungen, aber auch Schädigungen sind möglich, welche anhand des globalen Zellverhaltens kaum oder erst verspätet detektiert werden. Inhomogenitäten und lokale Extrema bezüglich Stromdichte, Potential sowie Entladetiefe sind dabei nicht nur für das Leistungsverhalten, sondern auch für die Analyse des Alterungsverhaltens von Bedeutung [4–9]. So sind diese z.B. für Effekte, wie Li-Plating oder SEI-Veränderungen, aber auch mechanische Degradationen (die Volumenausdehnung der Aktivmaterialpartikel ist z.B. mit von der Entladetiefe abhängig) entscheidend. Mit Hilfe von fundierten Simulationsmodellen der Mikrostruktur können lokale Schädigungsprozesse identifiziert und potentiell geeignete Gegenmaßnahmen in Form von optimierten Betriebsstrategien und Anpassungen des Zell- und Elektrodendesigns ermittelt werden. Die in dieser Arbeit aufgezeigten Zusammenhänge und Wechselwirkungen liefern einen wichtigen Beitrag für die Analyse und Bewertung solcher Untersuchungen.

Für die Fragestellungen der Performance-, Lebensdauer und Herstellungsoptimierung auf Mikrostrukturebene finden sich verschiedene Strategien in der Literatur: Stark erhöhte Elektrodenbeschichtungsdicke („ultra-thick electrodes“), Mehrlagen-Elektrodenbeschichtung („multi-layer electrodes“) und damit verbunden die Möglichkeit der Einstellung gezielter Gradierung in der Partikelgrößenverteilung des Aktivmaterials sowie die Einstellung gezielter Verteilungen des Binder-Leitrußes und der Porosität über die Schichtdicke. [25, 30–32, 117–121]

Alle Optimierungsstrategien sind dabei in einem bestimmten Maß von den lokalen Prozessen und der Inhomogenität über die Schichtdicke der Elektrode abhängig. Das in dieser Arbeit entwickelte Simulationswerkzeug zur simulativen Untersuchung generischer, individuell designter Elektrodenstrukturen bietet dabei eine Möglichkeit zur fundierten Analyse dieser Prozesse und der Bewertung unterschiedlicher Optimierungspotentiale auf Elektrodenebene. Anhand der Studien zur Gradierung der Partikelgrößenverteilung über die Schichthöhe in Kapitel 4.3.3 soll dies beispielhaft gezeigt werden.

Anhand des Vergleichs mit den experimentellen Arbeiten von Klink et al. [10] unter Verwendung einer Mehrlagen-Elektrode aus Graphit konnten die in dieser Arbeit mit Hilfe des Simulationsmodells aufgezeigten Zusammenhänge und die lokalen Prozesse über die Schichtdicke erfolgreich verifiziert werden. Weitere Arbeiten mit Untersuchungen an übereinander geschichteten Mehrlagen-Elektroden an Graphit-Halbzellen von Kindermann et al. [122] bestätigen ebenfalls die höhere Belastung und Entladetiefe der oberen Lagen bzw. der Bereiche in Nähe des Separators respektive der Gegenelektrode. Darüber hinaus können weitere interessante Parallelen zu Untersuchungen auf Zellebene aus anderen Arbeiten in der Literatur gezogen werden. In diesen Arbeiten wird der Einfluss der Temperaturverteilung auf die Stromverteilung von parallel verschalteten Zellen oder innerhalb von Einzelzellen untersucht. In der Arbeit von Veth et al. [123] wird simulativ die Verteilung von Stromdichte und Ladezustand innerhalb einer großformatigen Automotive-Zelle in Wechselwirkung mit Temperaturinhomogenitäten für hohe Strombelastungen untersucht. Die temperaturgetriebene, inhomogene Stromdichteverteilung führt zu einer großen Inhomogenität des Ladezustands

innerhalb der Zelle im Verlauf der Entladung, welche sich jedoch gegen Ende der Entladung wieder etwas ausgleicht. Hierbei sprechen die Autoren von einem selbst ausgleichenden Effekt höherer Ladezustandsgradienten gegen Ende der Entladung („...self-dumping effect of the resulting SOC inhomogeneities, ...“ [123]). Diese Beobachtung korreliert sehr gut mit den in dieser Dissertation aufgezeigten Effekten im Bereich 3, in dem es zu einer Umkehr der lokalen Stromdichten und der Bestrebung zum Ausgleich der Ladezustände zwischen den Positionen in Ableiternähe und Separatornähe aufgrund der stark unterschiedlichen lokalen Gleichgewichtszustände kommt. Weitere experimentelle Untersuchungen an sogenannten „Multi-Tab-Zellen“ (zusätzliche Ableiterkontaktierungen zur lokalen Spannungs- bzw. Strommessung innerhalb des Zellstacks /-wickels) von Zhang et al. [124], Osswald et al. [125] und Erhard et al. [126] zeigen ebenfalls die Inhomogenität der lokalen Stromdichte innerhalb einer Einzelzelle und die resultierenden lokalen Ladezustandsverteilungen auf. Auch in diesen drei Arbeiten kann schließlich der ausgleichende Effekt und eine Annäherung der lokalen Ladezustände gegen Ende der Entladung festgestellt werden. Die Arbeiten verknüpfen diese Beobachtungen zur lokalen Stromdichte und Ladezustandsverteilung auch mit dem lokalen Gleichgewichtsspannungsverhalten, insbesondere der interkalationsgradabhängig starken Änderungen in der Gleichgewichtsspannung der Graphit-Anoden. Für einen Vergleich ist die Verteilung der lokalen Ströme in einer Multi-Tab-Anordnung über den Gesamtladezustand der Zelle nach Zhang et al. [124] in Abbildung Anhang E.1 dargestellt.

In den Arbeiten von Klein et al. [127] und Paarmann et al. [17] wird die Stromverteilung zwischen mehreren parallel verschalteten Zellen und der Einfluss der Temperatur auf diese untersucht. Paarmann et al. nutzen zudem einen neuartigen Ansatz, um den Einfluss von Zellvariation und der Verschaltung auf die Untersuchungen zu entfernen und den reinen Temperatureinfluss auf die Stromverteilung anhand einer Einzelzelle zu untersuchen. Für die Stromverteilung parallel verschalteter Zellen mit unterschiedlichen Temperaturen bei Klein et al. (s. Abbildung Anhang E.2 und Abbildung Anhang E.3) ergibt sich hierbei eine ähnliche Verteilung und Dynamik wie in den Mikrostrukturuntersuchungen dieser Dissertation. Die Zellen mit höherer Temperatur leisten zunächst einen höheren Anteil am Gesamtstrom, diejeni-

gen mit niedrigerer Temperatur einen geringeren Anteil. Die Triebkraft der Reaktion ist integral in den Zellen mit höherer Temperatur gegenüber den Zellen mit niedrigerer Temperatur verbessert. Die höheren Temperaturniveaus entsprechen in ihrem Verhalten somit dem der Position P1 (Separator-nähe) und die mit niedrigerer Temperatur der Position P3 (Ableiternähe) in dieser Dissertation. Die Verteilung zu Beginn der Entladung entspricht dem Bereich 1 der Entladung in dieser Dissertation. Anschließend lässt sich eine Annäherung der Stromanteile von wärmeren und kälteren Zellen (entspricht Bereich 2) und letztlich eine Umkehr der Strombeiträge gegen Ende der Entladung (entspricht Bereich 3) feststellen. In dieser Umkehr leisten die zuvor tiefer entladenen Zellen der höheren Temperatur jetzt einen geringeren Beitrag und die weniger entladenen Zellen niedriger Temperaturniveaus kompensieren dies durch einen Anstieg. Dies wird durch die Autoren ebenfalls auf die Inhomogenität der Ladezustände und der korrespondierenden Gleichgewichtsspannungen zurückgeführt. Die Ausbildung inhomogener Gleichgewichtsspannungszustände zwischen den Zellen – verursacht durch die unterschiedliche Entladetiefe – sowie deren ausgleichende Wirkung zur Zusammenführung der Zellen gegen Ende der Entladung („... non-uniform equilibrium potentials actually aided in unifying the current distribution ...“ [127]) werden dabei klar von Klein et al. benannt. Zu vergleichbaren Rückschlüssen kommen auch die Arbeiten von Paarmann et al. [17].

Durch den Vergleich von LFP- und NMC-Zellen konnten Klein et al. [127] außerdem den Einfluss der „Form“ der Gleichgewichtsspannung auf diese korrigierende Wirkung aufzeigen. Für den flacheren Verlauf von LFP fiel auch die ausgleichende Wirkung geringer aus, als im Vergleich zum Verlauf von NMC mit stärkeren Änderungen der Gleichgewichtsspannung in Abhängigkeit des Ladezustands [127]. Die Prozesse auf Zell- bzw. Modulebene folgen somit ähnlichen Zusammenhängen und Dynamiken wie in der Mikrostruktur selbst, jedoch auf einer anderen Skala. Auch sind die Ursachen der Inhomogenitäten der Stromverteilung und der resultierenden Ladezustandsverteilungen entsprechend der gegebenen Bedingungen unterschiedlich. Die letztlich gegensteuernde und ausgleichende Wirkung der ladezustandsabhängigen Gleichgewichtsspannung lässt sich jedoch sowohl in den lokalen als

auch globalen Beobachtungen eindeutig ausmachen und sehr gut mit den in dieser Dissertation aufgezeigten Prozessen in der Mikrostruktur korrelieren.

Durch einen Vergleich mit den simulativen Untersuchungen auf Basis des homogenisierten Vergleichsmodells aus Kapitel 4.1 zur Modellverifizierung können ebenfalls die gefundenen Zusammenhänge für den etablierten Modellansatz des P2D-Modells nach Newman verifiziert werden. In Abbildung 4.26 ist die lokale Stromdichte an den drei Positionen der Schichtdicke in der Anode für das heterogene G3DEM sowie das homogene P2D-Modell über der Zeit aufgetragen. Der Verlauf der drei beschriebenen Bereiche kann ebenfalls im homogenisierten Simulationsmodell erkannt werden und es liegt eine gute qualitative Übereinstimmung zum heterogenen G3DEM vor. Abweichungen im Niveau der Stromdichte sowie ein höherer Gradient im homogenisierten P2D sind jedoch festzustellen.

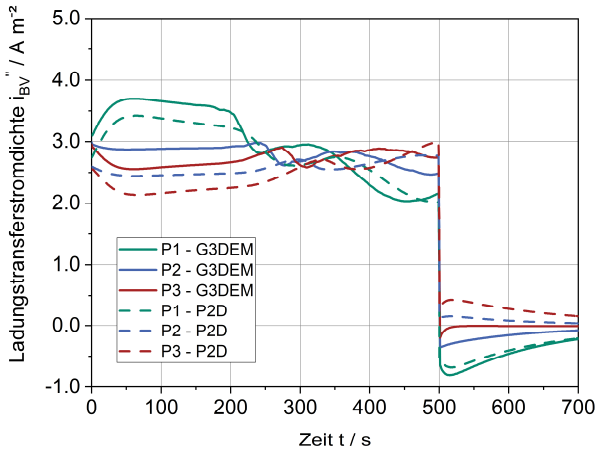


Abbildung 4.26: Lokale Stromdichte an drei vertikal über die Schichtdicke verteilten Positionen P1 bis P3 über der Zeit. P1: Nähe Separator, P2: Mittig, P3: Nähe Ableiter. Vergleich G3DEM (durchgezogen) und P2D (gestrichelt).

In Abbildung 4.27 ist ergänzend der lokale Interkalationsgrad für beide Modelle aufgetragen. Hier ist ebenfalls eine gute qualitative Übereinstimmung

mit höherer Entladetiefe in Separatornähe zwischen den Modellen zu erkennen. Im homogenisierten P2D-Modell ist das Gesamtniveau des Interkalationsgrades jedoch höher und der Gradient zwischen Ableiternähe und Separatornähe deutlich ausgeprägter. Analog Kapitel 4.1 muss jedoch festgehalten werden, dass keine exakte Übereinstimmung zu erwarten ist. Zentrale Modellvereinfachungen sowie eine nicht vollständig gleiche Parametrierungsmöglichkeit des homogenen P2D-Modells führen zu einem grundlegenden Versatz der Modelle. Die Zielsetzung einer qualitativen Verifizierung der Inhomogenität innerhalb der Anode mit höheren Belastungen in Separatornähe konnte jedoch erfolgreich gezeigt werden.

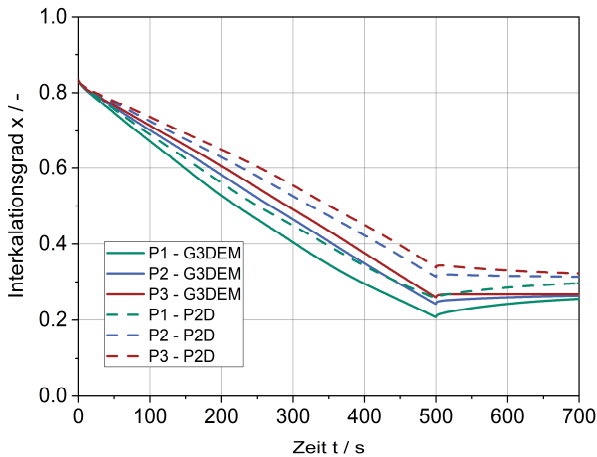


Abbildung 4.27: Lokaler Interkalationsgrad an drei vertikal über die Schichtdicke verteilten Positionen P1 bis P3 über der Zeit. P1: Nähe Separator, P2: Mittig, P3: Nähe Ableiter. Vergleich G3DEM (durchgezogen) und P2D (gestrichelt).

Aufbauend auf den Ergebnissen der monodispersen sphärischen Partikelstruktur soll anschließend das Verhalten von möglichst realitätsnahen Partikelstrukturen untersucht werden. Dieses erlaubt zum einen den Übertrag der bisherigen Erkenntnisse von einer generischen monodispersen Mikrostruktur auf eine Elektrodenstruktur unter Berücksichtigung realistischer elliptischer Partikelformen. Zum anderen kann der kombinierte Einfluss von vertikaler

Position über die Schichtdicke und jeweiliger Partikelgröße anhand der polydispersen Struktur analysiert werden. Diese simulativen Untersuchungen werden im nachfolgenden Unterkapitel dargelegt.

4.2.2 Einfluss der vertikalen Position und der Partikelgröße – polydisperse Partikelgrößenverteilung

In Abbildung 4.28 ist die verwendete Modellgeometrie mit einer polydispersen Partikelgrößenverteilung entsprechend Abbildung Anhang F.1 nach Daten von Ender [2] dargestellt.

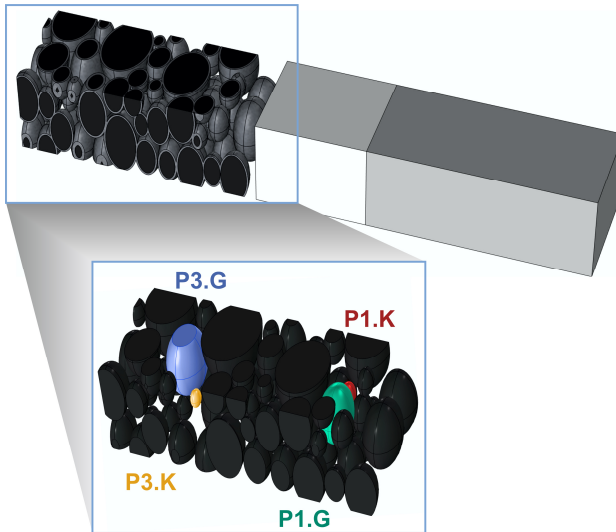


Abbildung 4.28: Modellgeometrie der heterogenen Mikrostruktur (Aktivmaterial: schwarz, Binder: grau, Elektrolyt: transparent) mit polydisperser Partikelgrößenverteilung nach Ender [2] sowie homogenisiertem Separator und Kathode – Position der ausgewählten Partikel an zwei verschiedenen vertikalen Positionen über die Schichthöhe hervorgehoben.

Die heterogen aufgelöste Anode besteht aus den elliptischen Aktivmaterialpartikeln (schwarz), den Binderhüllen inkl. Leitruß (grau) und dem Elektrolyten (transparent). Vervollständigt wird die Modellgeometrie noch durch den homogenisierten Separator und die homogenisierte Kathode. Die betrachtete Anodenstruktur weist hierbei eine Schichtdicke von ca. $49.7 \mu\text{m}$, einen Feststoffanteil des Aktivmaterials von ca. 0.538 sowie eine spezifische aktive Oberfläche von ca. $0.795 \mu\text{m}^{-1}$ auf. Ein volumetrischer Binderanteil von ca. 0.14 liegt vor. In der Hervorhebung der Abbildung sind die vier im Folgenden betrachteten Einzelpartikel an den zwei vertikal verteilten Positionen (Position 1: Separatornähe und Position 3: Ableiternähe) farblich gekennzeichnet. Hierbei wird jeweils ein großer Partikel (G) und ein kleiner Partikel (K) an jeder der beiden Positionen ausgewählt. Aufgrund der stochastischen Geometrieerzeugung und polydispersen Partikelgrößenverteilung weisen die beiden Größenkategorien große Partikel (P1.G und P3.G) und kleine Partikel (P1.K und P3.K) in sich nicht absolut exakt die gleichen Partikeldimensionen auf. Dies ist nur schwer mit einer möglichst exakten Übereinstimmung der vertikalen Position zu verbinden. Die gewählten Partikel stimmen aber in sehr guter Näherung überein und ermöglichen eine vergleichende Bewertung für die nachfolgenden Untersuchungen.

Betrachtet wird erneut das Simulationsszenario einer 5C-Entladung für 500 s und einer anschließenden Relaxation für 200 s. Eine Erwärmung über die Entladung findet analog zu der zuvor betrachteten monodispersen Simulationsstudie statt. Dieser Belastungsfall wird analog zur Erreichung der Entladungstiefe sowie gleichzeitiger Aufprägung signifikanter Gradienten innerhalb einer Einzellagen-Elektrode herangezogen. Dadurch kann die Wechselwirkung von Gradienten in der Elektrolytphase und Verteilung des lokalen Ladezustands bzw. korrespondierender Gleichgewichtsspannung sowie deren Auswirkung auf die lokale Stromfreisetzung systematisch untersucht werden. Als Partikelform wird eine elliptische Grundform für die Strukturierung gewählt, da dies einer besseren Annäherung der realen Partikelform von Anodenstrukturen aus natürlichem Graphit anstelle einer sphärischen Partikelform entspricht. Zusätzlich kann hierdurch der Einfluss der Partikelform und damit anisotroper Diffusionspfade innerhalb der Aktivmaterialpartikel mit untersucht werden.

In Abbildung 4.29 ist der Verlauf der Zellspannung sowie der Mitteltemperatur für die polydisperse, realitätsnahe Elektrodenstruktur dargestellt. Es ist zu erkennen, dass durch den höheren Spannungsverlust auch eine stärkere Erwärmung stattfindet. Ein direkter quantitativer Vergleich des globalen Zellverhaltens von monodisperser Struktur und der realitätsnahen Elektrodenstruktur ist nur bedingt möglich, da deutliche Unterschiede in der Mikrostrukturparametrierung vorliegen. Dies liegt daran, dass nicht der direkte Vergleich des Verhaltens der beiden Strukturen, sondern die Übertragung der Untersuchungen der lokalen Prozesse auf möglichst realitätsnahe Elektrodenstrukturen, im Fokus standen. Da die mittlere Partikelgröße deutlich höher als im monodispersen Fall liegt, ergibt sich eine entsprechend geringere spezifische Oberfläche im betrachteten polydispersen Fall. Neben der deutlich unterschiedlichen spezifischen Oberfläche lassen sich als wesentliche Einflussgrößen der Abweichung die deutlich veränderte Partikelgrößenverteilung und Partikelform ausmachen, welche zu einer erhöhten Tortuosität und somit erhöhten Gradienten in der Elektrolytphase führen.

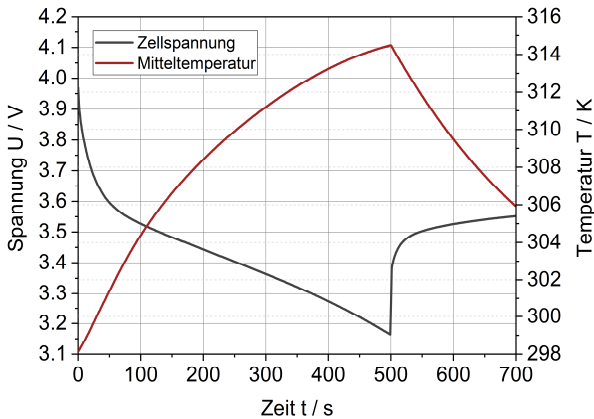


Abbildung 4.29: Verlauf der globalen Zellspannung und Mitteltemperatur über der Zeit für die 5C-Entladung – polydisperse realitätsnahe Elektrodenstruktur.

Lokale Stromdichteverteilung

Zu Beginn der Auswertung der lokalen Inhomogenitäten soll auch im Fall der polydispersen Partikelgrößenverteilung auf die Verteilung der zentralen, resultierenden Größe fokussiert werden: Die lokale Stromdichte an der Partikeloberfläche. In Abbildung 4.30 ist hierfür die Ladungstransferstromdichte für die Partikel P1.G und P1.K in Separatornähe sowie P3.G und P3.K in Ableiternähe über der Zeit aufgetragen.

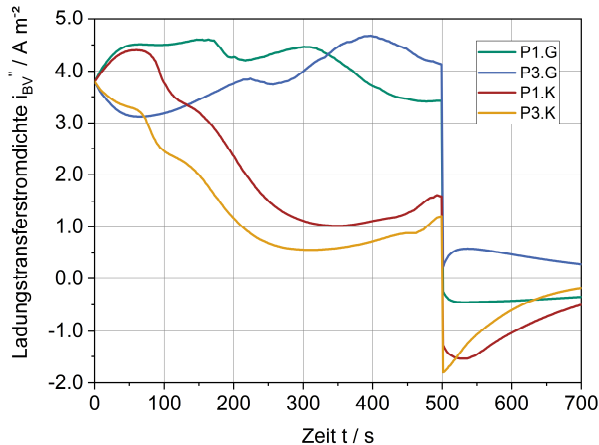


Abbildung 4.30: Lokale Stromdichte an den vier Einzelpartikel über der Zeit. Farbzunordnung entsprechend Abbildung 4.28.

Für die beiden größeren Partikel P1.G und P3.G lässt sich eine vergleichbare Dynamik und Abhängigkeit von der vertikalen Position innerhalb der Elektrodenstruktur wie zuvor in Kapitel 4.2.1 für die simulativen monodispersen Studien und experimentellen Literaturdaten feststellen. Zunächst im Bereich I eine deutlich stärkere Entladung und höhere lokale Stromdichte in Separatornähe am Partikel P1.G als in Ableiternähe am Partikel P3.G, aufgrund des Potentialgradienten im Elektrolyten und der Plateau-Phase der lokalen Gleichgewichtsspannung. Dies setzt sich bis zu einem Zeitpunkt von ca. 175 s fort und es erfolgt der Übergang in den, von wechselnder Dynamik

gekennzeichneten, Bereich 2 bis schließlich nach ca. 350 s der Bereich 3 und eine Umkehr der lokalen Stromdichte zwischen Partikel P1.G und P3.G erreicht wird. Die zeitliche Verzögerung des Erreichens des Stages-Wechsels und des Einbrechens der Stromdichte aufgrund des Anstiegs der lokalen Gleichgewichtsspannung ist deutlich für Partikel P1.G (ca. 175 s) und P3.G (ca. 225 s) im Bereich 2 zu erkennen. In diesem beginnt der Wechsel von einer im Bereich 1 dominierenden Wirkung der Potentialverteilung im umgebenden Elektrolyten hin zu einer Dominanz der lokalen Gleichgewichtsspannung – in Abhängigkeit des lokalen Ladezustands – auf die lokalen Überspannungen an den Partikeln.

Unter Betrachtung der kleinen Partikel P1.K und P3.K zeigt sich jedoch eine veränderte Dynamik: Folgen diese in einem Bereich von 0 s bis ca. 50 s zunächst noch dem Verhalten der größeren Partikel an entsprechender vertikaler Position und damit einer stärkeren Entladung in Separatornähe, kommt es anschließend zu einem veränderten Verhalten und insgesamt starker Abnahme der lokalen Stromdichten. Die deutliche Abnahme der Ladungstransferstromdichte liegt dabei in der signifikant gesteigerten Deinterkalation der kleinen Partikel und damit einem schnellen Anstieg der lokalen Gleichgewichtsspannung sowie einer dadurch induzierten Abnahme der lokalen Überspannung begründet. Dies wird von folgenden grundsätzlichen Aspekten bedingt: Der lokalen Partikelkapazität (sich ergebend aus Partikelvolumen und Konzentration), den individuellen Diffusionslängen innerhalb der Aktivmaterialpartikel sowie der lokalen spezifischen Partikeloberfläche (Verhältnis aus Oberfläche zu Volumen). Die lokale Kapazität ist über das Volumen (bestimmt durch Partikelgröße und -form) an diesen kleinen Partikeln geringer. Die Diffusionslängen von Partikelzentrum zur Oberfläche führen zu einem veränderten Transport. Zuletzt ist die Oberfläche im Vergleich zum Volumen an diesen kleinen Partikeln relativ zu den größeren Partikeln deutlich erhöht. Zusammengefasst werden die Partikel P1.K und P3.K aufgrund ihrer vertikalen Position mit der nahezu gleichen resultierenden Stromdichte wie ihre größeren Pendanten belastet, verfügen aber nur über ein kleineres Reservoir an Lithium. Entsprechend schneller werden sie entladen, verstärkt durch den Aspekt der geringen Diffusionslängen und der höheren spezifischen Oberfläche, welche diese „Entleerung“ begünstigen. Der Stage-

Wechsel und der Übergang in den Bereich 2 ist bereits im Zeitraum von 50 s bis 100 s für diese Partikel zu erkennen. Dabei ist der Partikel P1.K aufgrund seiner höheren Belastung in Separatornähe dem Partikel P3.K leicht voraus und das Abknicken der Stromdichte kann geringfügig früher beobachtet werden. Der Beitrag der beiden kleinen Partikel ist im Vergleich zu den größeren im weiteren Verlauf deutlich reduziert und steigt erst wieder gegen Ende der Entladung, aufgrund der Abnahme der Beiträge der größeren Partikel zur Bereitstellung des Gesamtstroms sowie der Erwärmung der Zelle über die Entladungszeit, leicht an. Im Gegensatz zu den großen Partikeln kann für die kleinen Partikel keine Umkehr der Beiträge festgestellt werden. Dies liegt darin begründet, dass die kleineren Partikel bezüglich ihres lokalen Ladezustands und korrespondierender Gleichgewichtsspannung zu den meisten Zeitpunkten nahe beieinanderliegen. Auf diese Partikel überwiegt letztlich der Einfluss des Gradienten im Elektrolyten bezüglich der vertikalen Verteilung über die gesamte Entladezeit.

Nach 500 s wird die Entladung beendet und für 200 s relaxiert. Hierbei ist die zuvor starke Entladung der Partikel P1.G, P.1K und P.3K deutlich zu erkennen. Diese werden im Zuge der Ausgleichsprozesse geladen. Der Partikel P3.G wird hingegen weiter entladen. Die Ausgleichsströme der beiden kleinen Partikel sind dabei aufgrund ihrer stärkeren Entladung deutlich erhöht.

In Abbildung 4.31 sind die zuvor beschriebenen Prozesse an ausgewählten Zeitpunkten innerhalb der gesamten Elektrodenstruktur in 3D-Darstellungen abgebildet. Bei 50 s liegt noch der ausgeprägte Gradient entsprechend der vertikalen Position gleichmäßig vor. Nach 100 s sind an den kleineren Partikeln bereits deutliche Absenkungen der lokalen Stromdichten zu erkennen. Zu beiden Zeitpunkten kann eine deutliche Aufprägung des vertikalen Gradienten auf den Partikeloberflächen festgestellt werden. Dieser verändert sich für Zeiten > 200 s deutlich. Die lokale Stromdichteverteilung an der Partikeloberfläche hängt nicht mehr von der Potentialverteilung des umgebenden Elektrolyten ab, sondern wird durch den lokalen Ladezustand und die korrespondierende Gleichgewichtsspannung dominiert. Dabei liegt aufgrund der veränderten Diffusionslängen innerhalb der elliptischen Partikel eine geringe-

re Stromdichte an den Oberflächen der längeren Halbachse parallel zur Schichtungsrichtung vor. Nach 300 s sind die lokalen Beiträge der kleinen Partikel zum Gesamtstrom im Vergleich zu ihren größeren Nachbarn über die gesamte Elektrodendicke signifikant eingebrochen. Zum Zeitpunkt von 450 s ist schließlich die Umkehr der Verteilung der Stromdichte über die Schichtdicke, mit einer höheren Entladung jetzt in Ableiternähe, auch an den größeren Partikeln zu erkennen. Im Zuge der Relaxation (550 s) findet die Ladung der kleineren Partikel verteilt über die gesamte Schichtdicke sowie der größeren Partikel auch in Separatornähe statt. Die größeren Partikel in Ableiternähe werden hingegen über die Ausgleichsströme weiter entladen.

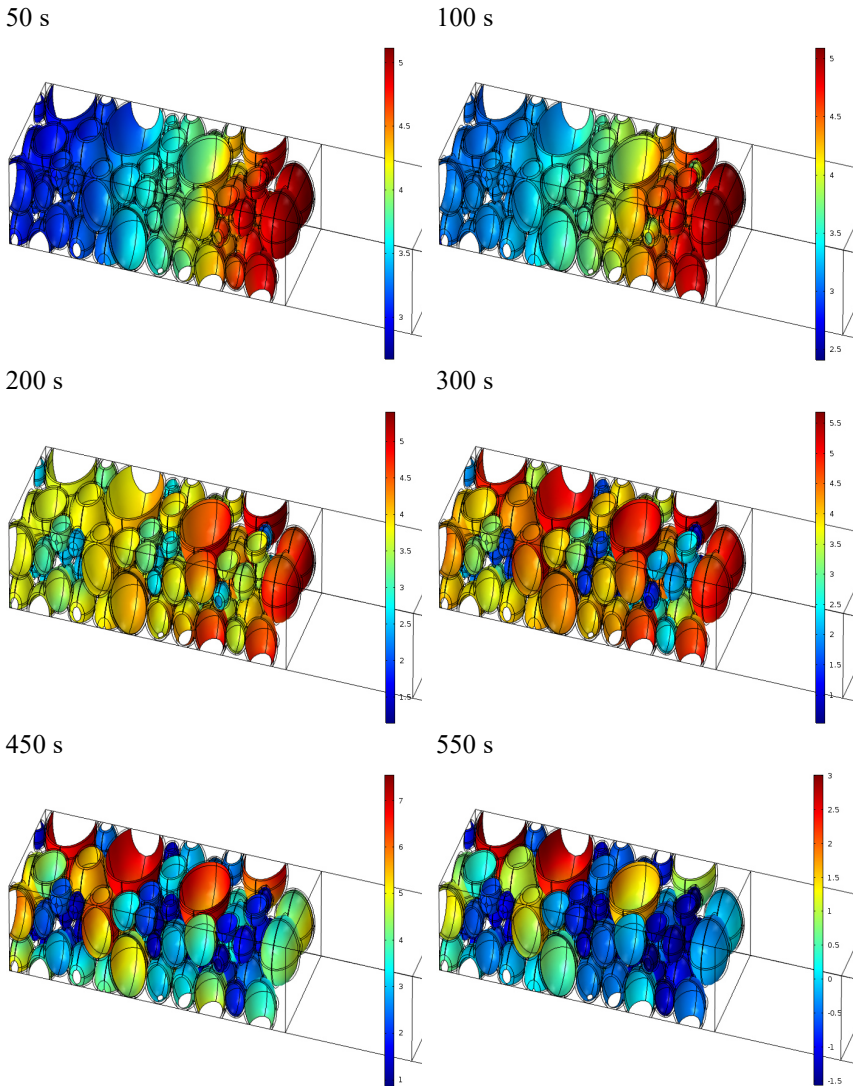


Abbildung 4.31: Lokale Stromdichten an der Oberfläche innerhalb der Anodenstruktur für ausgewählte charakteristische Zeitpunkte. Einheit der Farbskala in Am^{-2} .

Lokaler Ladezustand und korrespondierende Gleichgewichtsspannung

Wie zuvor beschrieben sind der lokale Ladezustand und die korrespondierende lokale Gleichgewichtsspannung von herausgestellter Bedeutung für die Inhomogenitäten. In Abbildung 4.32 ist die Gleichgewichtsspannung der Anode über den gesamten Interkalationsbereich dargestellt. Zusätzlich wurden für ausgewählte Zeitpunkte der jeweils an der Oberfläche der vier Partikeln (farbliche Zuordnung entsprechend Abbildung 4.28) vorliegende Gleichgewichtsspannungswert entsprechend des Interkalationsgrades markiert.

In Abbildung 4.33 ist ergänzend die Änderung der lokalen Ladezustände an den vier betrachteten Partikeln über der Zeit aufgetragen. Durch die Betrachtung der Änderung der lokalen Gleichgewichtsspannung mit der Entladetiefe kann die zeitliche Dynamik und das Einwirken der Gleichgewichtsspannung auf die Prozesse verdeutlicht werden. Die vier Partikel starten aus dem vorgegebenen homogenen Ausgangszustand eines Interkalationsgrades. Nach 100 s haben die beiden kleinen Partikel (P1.K und P3.K) bereits den Stage-Wechsel erreicht bzw. durchlaufen. Bei den beiden größeren Partikeln zeigt der Partikel P1.G in Separatornähe die erwartete höhere Entladetiefe und eilt dem Partikel P3.G in Ableiternähe deutlich voran und erreicht den Stage-Wechsel bereits nach 200 s. Die beiden kleinen Partikel sind zu diesem Zeitpunkt signifikant tiefer entladen und weisen hohe lokale Gleichgewichtsspannungen auf. Nach 300 s hat auch der Partikel P3.G den Stage-Wechsel durchlaufen, liegt jedoch deutlich hinter der Entladetiefe des großen Partikels in Separatornähe P1.G zurück. Aufgrund der Hemmung der Reaktion durch die erhöhte Gleichgewichtsspannung an den beiden kleinen Partikeln beginnt sich deren Vorsprung zu P1.G wieder zu verringern. Der Partikel P3.K hat sich zu diesem Zeitpunkt bezüglich seiner Entladetiefe vor den Partikel P1.K geschoben.

Dies liegt darin begründet, dass der Partikel P3.K aufgrund der stochastischen Strukturerzeugung ein geringfügig kleineres Partikelvolumen respektive geringere lokale Partikelkapazität aufweist als P1.K. Zum Zeitpunkt von 400 s ist der Vorsprung der beiden kleinen Partikel zum größeren Partikel P1.G in Separatornähe weiter zurückgegangen. Der Partikel P1.G weist jetzt

einen um ca. 70 mV höheren Gleichgewichtsspannungszustand als der Partikel P3.G auf, worin die Umkehr der Stromdichten im Bereich 3 zwischen diesen beiden Partikeln begründet liegt.

In Abbildung 4.34 und Abbildung 4.35 sind die Prozesse innerhalb der Elektrodenstruktur bezüglich der lokalen Gleichgewichtsspannung bzw. des lokalen Interkalationsgrades für ausgewählte Zeitpunkte in 3D-Darstellungen zusammengefasst. Zum Zeitpunkt von 50 s liegen noch alle Partikel in der Plateauphase der Gleichgewichtsspannung.

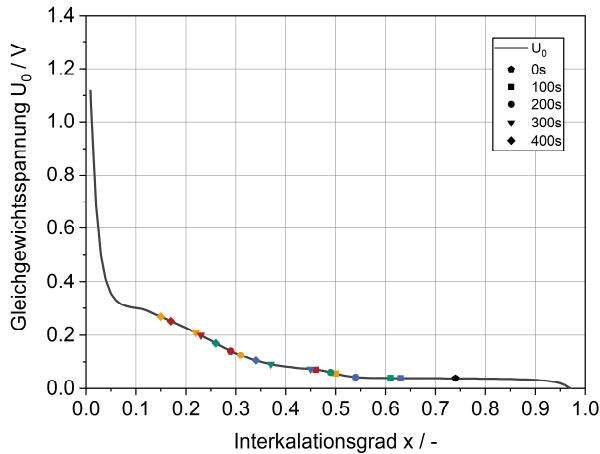


Abbildung 4.32: Lokale Gleichgewichtsspannung in Abhängigkeit des Interkalationsgrades der vier Einzelpartikel für ausgewählte Zeitpunkte. Farbzunordnung entsprechend Abbildung 4.28. Daten der Gleichgewichtsspannung nach [93].

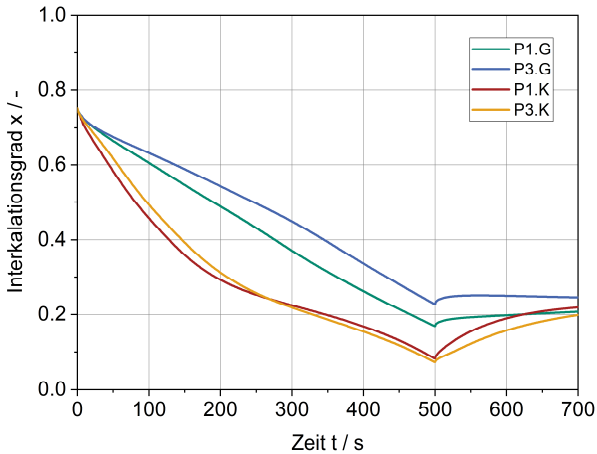


Abbildung 4.33: Lokaler Interkalationsgrad an den vier Einzelpartikeln über der Zeit. Farbzuordnung entsprechend Abbildung 4.28.

Der Unterschied in der Entladungstiefe zwischen großen und kleinen Partikeln ist bereits deutlich zu erkennen. Über die vertikale Position ergibt sich für alle Partikel eine höhere Entladung in Separatornähe, jedoch ist der Gradient zu diesem Zeitpunkt noch vergleichsweise gering bezüglich des lokalen Ladezustands. Nach 100 s ist die Zunahme der Gleichgewichtsspannung an den kleinen Partikeln sowie die weitere Zunahme der Divergenz des Ladezustands zwischen großen und kleinen Partikeln deutlich zu erkennen. Im weiteren zeitlichen Verlauf von 200 s und 300 s kommt es zu einer verstärkten Ausprägung des Gradienten über die Schichtdicke für die großen Partikel entsprechend der höheren Strombelastung in Separatornähe. Der Ladezustand nimmt bei diesen stärker ab und die Gleichgewichtsspannung steigt dort entsprechend an. Die Zone in Separatornähe eilt der Zone in Ableiternähe voran. Durch den Anstieg der Gleichgewichtsspannung wird in diesen Zonen die Triebkraft der Reaktion gehemmt und es kommt schließlich zum Zeitpunkt von 450 s zur Umkehr der Prozesse im Bereich 3 für die großen Partikel. Zu diesem Zeitpunkt ist der ausgeprägte Gradient über die Schichtdicke für die größeren Partikel mit einem niedrigeren Interkalations-

grad und einer höheren Gleichgewichtsspannung in Separatornähe deutlich zu erkennen. Ergänzend ist für den Interkalationsgrad die Ausbildung eines Gradienten vom Partikelzentrum an die Oberfläche festzuhalten. Im Fall der betrachteten ellipsoiden Partikel zeigt sich hierbei ein geringerer Interkalationsgrad an der Oberfläche der längeren Halbachse aufgrund des erhöhten Diffusionswegs innerhalb des Partikels. Eine anisotrope Verteilung des Lithiums liegt im Partikel vor. Der Gradient innerhalb der Partikel gleicht sich mit fortschreitender Entladung (s. Zeitpunkt 300 s) wieder etwas aus. Hierbei zeigt sich jedoch, dass im Fall der größeren Partikel weiterhin ein ausgeprägter Gradient, aufgrund des höheren Diffusionswegs im Partikel, verbleibt. Die starken Divergenzen nach Ende der Entladung werden zum Zeitpunkt 550 s deutlich. Die kleinen Partikel befinden sich auf einem deutlich höheren Gleichgewichtsspannungsniveau als die größeren Partikel und weisen dabei einen vergleichsweise geringeren Gradienten mit höheren Werten in Separatornähe auf. Für die größeren Partikel zeigt sich ein deutlicher Gradient mit höherem Niveau in Separatornähe. Im Fall des Interkalationsgrades ist hierbei der nahezu vollständige Ausgleich innerhalb der Partikel nur für die kleinen Partikel zu erkennen. Die größeren Partikel sind hingegen noch nicht vollständig relaxiert.

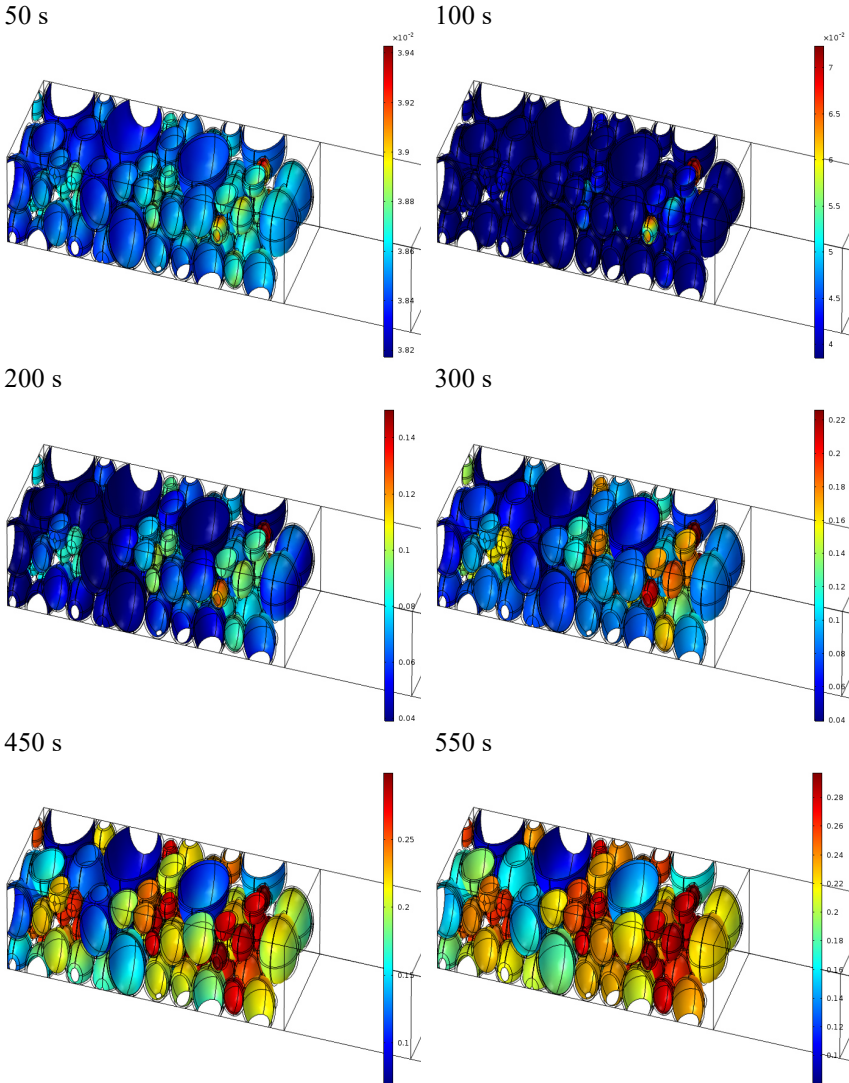


Abbildung 4.34: Lokale Gleichgewichtsspannung an der Oberfläche innerhalb der Anodenstruktur für ausgewählte charakteristische Zeitpunkte. Einheit der Farbskala in V.

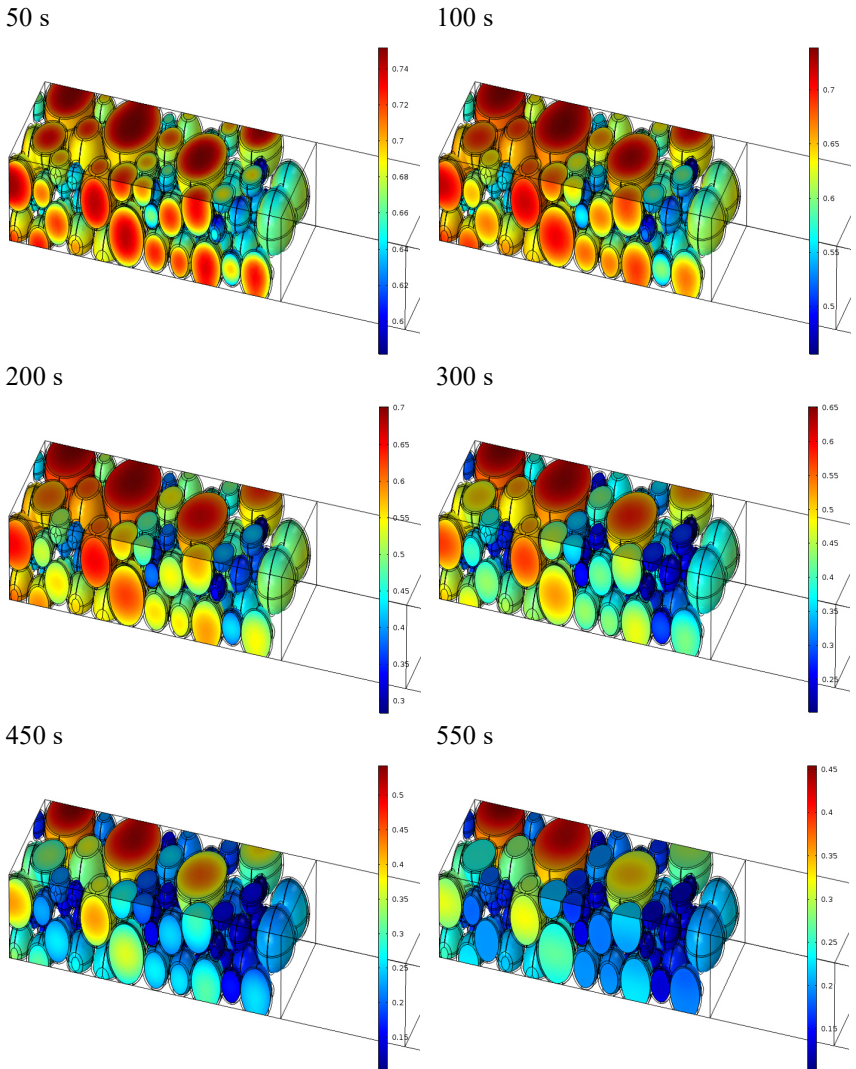


Abbildung 4.35: Lokaler Ladezustand bzw. Interkalationsgrad innerhalb der Anodenstruktur für ausgewählte charakteristische Zeitpunkte. Einheitenlose Farbskala, Wertebereich zwischen 0 und 1.

Lokale Überspannung

In Abbildung 4.36 ist die lokale Überspannung und für den direkten Vergleich in Abbildung 4.37 die Gleichgewichtsspannung an den Partikeln P1.G, P3.G, P1.K, und P3.K über der Zeit aufgetragen. Das bereits im Fall der lokalen Stromdichte (s. Abbildung 4.30) diskutierte Verhalten ist auch im Verlauf der Überspannung klar zu erkennen. Durch den Vergleich mit der Änderung der lokalen Gleichgewichtsspannung können die dominierenden Einflussgrößen sowie deren Dynamik analog der monodispersen Partikelgrößenverteilung (s. Kapitel 4.2.1) erschlossen werden. Bis zu einem Zeitpunkt von ca. 50 s befinden sich alle vier betrachteten Partikel noch in der Plateauphase der Gleichgewichtsspannung. In diesem Abschnitt dominiert der Einfluss der Verteilung des Elektrolytpotentials über die Schichtdicke und damit eine erhöhte Überspannung in Nähe des Separators. Für die größeren Partikel zeigt sich im weiteren Verlauf eine Analogie zum zuvor beschriebenen Verhalten der monodispersen Struktur. Zunächst im Bereich 1 eine höhere Überspannung und Entladung der Partikel in Nähe des Separators. Mit Erreichen des Stage-Wechsels nach ca. 200 s (Bereich 2) sowie dem anschließend weiteren Anstieg der Gleichgewichtsspannung in Abhängigkeit des Interkalationsgrades dominiert der Einfluss der Gleichgewichtsspannung respektive des lokalen Ladezustands die Prozesse. Ab einem Zeitpunkt von ca. 400 s ist der Unterschied in der lokalen Gleichgewichtsspannung zwischen Partikel P1.G und P3.G so groß, dass es zu einer Umkehr der Prozesse (Bereich 3) kommt. Im Fall der kleinen Partikel zeigt sich nur bis zu einem Zeitpunkt von ca. 50 s ein vergleichbares Verhalten wie bei den größeren Partikeln (Bereich 1). Durch die geringe lokale Partikelkapazität werden diese so schnell entladen, dass sie im weiteren Verlauf eine andere Dynamik aufweisen und, wie bereits zuvor anhand des Verlaufs der lokalen Stromdichte beschrieben, den größeren Partikeln deutlich enteilt sind. Nach 500 s relaxieren die Partikel einem ausgeglichenen Niveau entgegen. Die durch die Entladung entstandenen Inhomogenitäten können jedoch nicht innerhalb der simulierten 200 s vollständig abgebaut werden. Hierbei wird der Partikel P3.G geringfügig weiter entladen und die drei anderen Partikel geladen. Dies zeigt sich auch am weiteren Anstieg der Gleichgewichtsspannung an P3.G in diesem Zeitabschnitt.

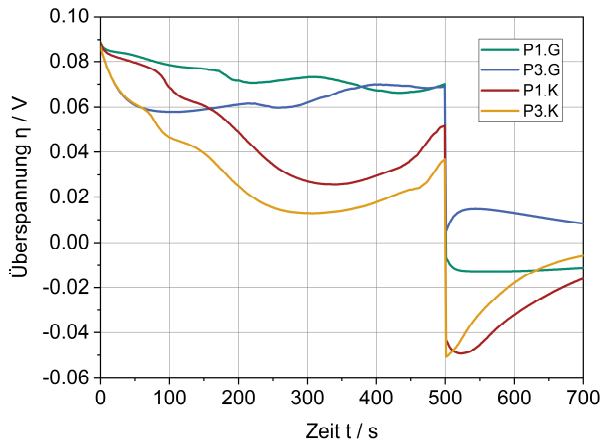


Abbildung 4.36: Lokale Überspannung an der Oberfläche an den vier Einzelpartikeln über der Zeit. Farbzuzuordnung entsprechend Abbildung 4.28.

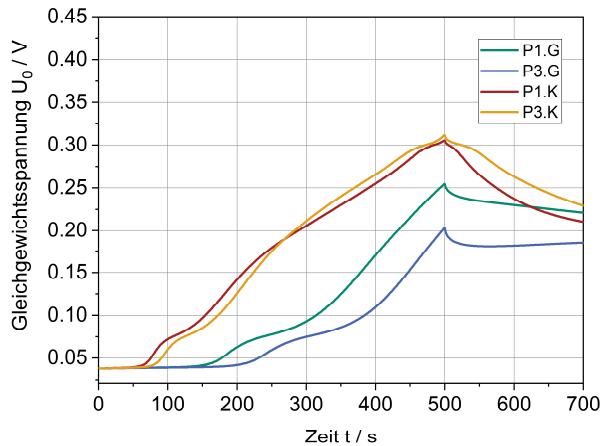


Abbildung 4.37: Lokale Gleichgewichtsspannung an der Oberfläche an den vier Einzelpartikeln über der Zeit. Farbzuzuordnung entsprechend Abbildung 4.28.

In Abbildung 4.38 können die zuvor beschriebenen Abläufe für die lokale Überspannung anhand von 3D-Verteilungen für ausgewählte Zeitpunkte in der gesamten Elektrodenstruktur nachvollzogen werden. Zunächst die Ausbildung eines ausgeprägten Gradienten über die Schichtdicke mit höheren Werten in Separatornähe für 50 s und 100 s. Für die kleinen Partikel kann bei 100 s schon eine erste Abweichung der Überspannung von den größeren Partikeln detektiert werden. Diese zeigt sich verstärkt zum Zeitpunkt 200 s und 300 s, die kleinen Partikel sind aufgrund der lokal erhöhten Gleichgewichtsspannung auf einem niedrigeren Überspannungsniveau. Aufgrund des Einflusses des Elektrolytpotentials bei gleichzeitig relativ ähnlichem Ladezustand der kleinen Partikel verbleibt ein geringer Gradient über die vertikale Position, mit lokal höheren Überspannungen in Separatornähe. Die größeren Partikel weisen noch den ausgeprägten Gradienten über die Schichtdicke auf. Nach 450 s ändert sich dies jedoch auch und die Überspannungen nähern sich an, mit einem leicht höheren Niveau in Ableiternähe. Für die Zeitpunkte 50 s, 100 s und 200 s kann eine Verteilung der Überspannung über die Oberfläche der Partikel hinweg identifiziert werden. Dies liegt darin begründet, dass in diesen Zeitabschnitten der Einfluss der Gleichgewichtsspannung nicht oder noch nicht vollständig dominierend wirkt und der vorherrschende Gradient im Elektrolyten von Ableiter zu Separator diese Verteilung entsprechend der Orientierung der Partikel hervorruft.

Für Zeiten > 300 s dominiert schließlich die lokale Gleichgewichtsspannung die Prozesse und eine Umkehr der Überspannungsverteilung kann beobachtet werden. Die Verteilung über die Partikeloberfläche ist ebenfalls aufgrund des nachlassenden Einflusses der Elektrolytphase verändert. Es liegt zu diesem Zeitpunkt kein Gradient entsprechend der Orientierung über die Schichtdicke vor, sondern die Partikeloberfläche an der längeren Halbachse (parallel zur Schichtdicke) weist geringere Überspannungen als an der kürzeren in Schichtungsrichtung auf. Dies ist im lokalen Ladezustand begründet, welcher aufgrund des längeren Diffusionswegs parallel zur Schichtung geringer ist und somit eine höhere Gleichgewichtsspannung besitzt.

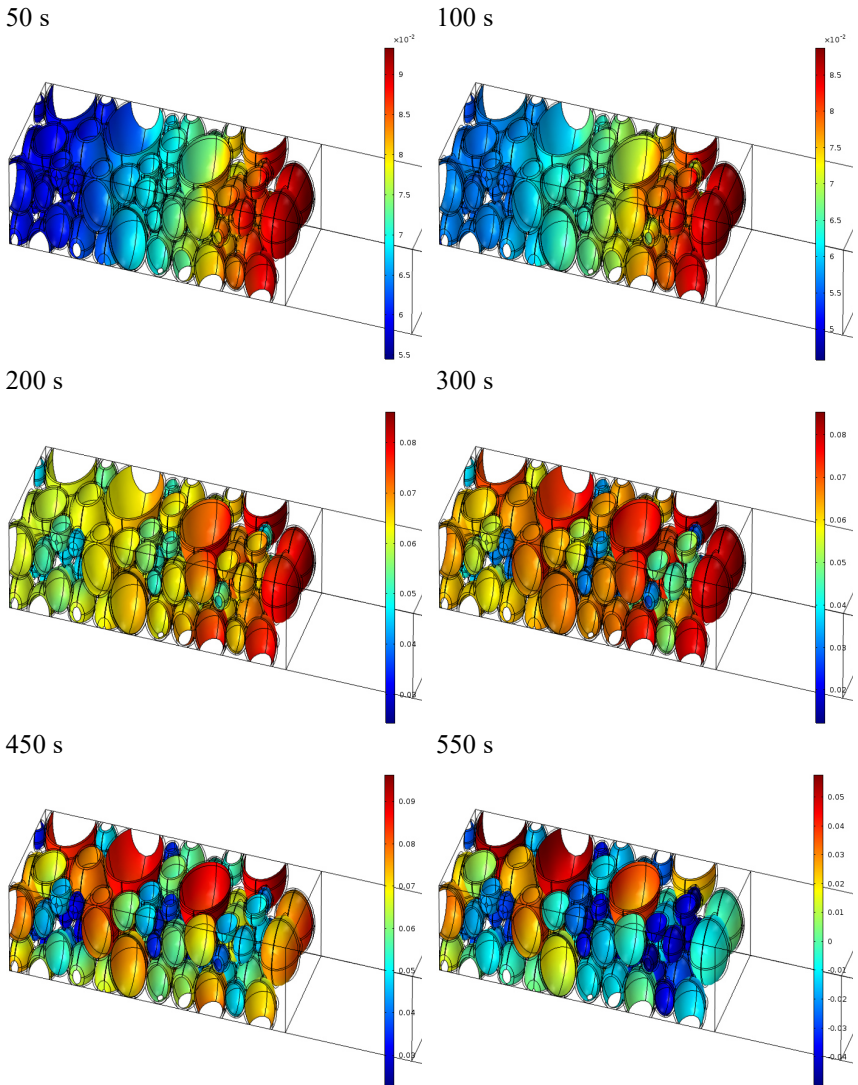


Abbildung 4.38: Lokale Überspannung an der Oberfläche innerhalb der Anodenstruktur für ausgewählte charakteristische Zeitpunkte. Einheit der Farbskala in V.

Zum Zeitpunkt der Relaxation von 550 s ist die Verteilung im Elektrolyten so gering, dass keine Inhomogenitäten auf der Oberfläche einzelner Partikel vorliegen. Aufgrund der lokalen Ladezustände und Gleichgewichtsspannungen kommt es zu einer Ladung der zuvor stärker entladenen Partikel.

Lokale Wärmefreisetzung

Abschließend soll auch für die lokale Gesamtwärmefreisetzung die Verteilung innerhalb der Mikrostruktur in 3D-Darstellungen in Abbildung 4.39 betrachtet werden. Im Anhang finden sich ergänzend die Darstellungen für den irreversiblen und reversiblen Anteil in Abbildung Anhang G.1 bzw. Abbildung Anhang G.2. Es wird nachfolgend auf den Zeitraum bis 300 s der 5C-Entladung fokussiert.

Für 50 s und 100 s folgt die Wärmefreisetzung dabei der Verteilung der lokalen Stromdichte (Abbildung 4.31) mit einem ausgeprägten Gradienten über die Schichtdicke. Hierbei zeigt sich auch die zuvor schon diskutierte Verteilung über die Partikeloberfläche entsprechend der Orientierung entlang der Schichtdicke auch für die lokale Wärmefreisetzung. Die kleineren Partikel weisen eine geringere Wärmestromdichte als ihre größeren Pendanten, analog der geringeren Stromdichte, auf. Zum Zeitpunkt 200 s lässt sich ein abweichendes Verhalten zwischen Stromdichte- und Wärmestromdichteverteilung detektieren, welches sich auch für den Zeitpunkt 300 s fortsetzt. Dies liegt an den im Kapitel 4.2.1 beschriebenen Anteilen der Gesamtwärmefreisetzung und der Wechselwirkung der jeweiligen Einflussgrößen von Stromdichte und lokalem Ladezustand bzw. Gleichgewichtsspannung auf selbige. Zum Zeitpunkt 300 s zeigt sich für die größeren Partikel ein starker Gradient über die Schichtdicke und für die kleineren Partikel nur ein geringer Gradient bei gleichzeitig deutlich geringerem Niveau. Mit nachlassendem Einfluss des umgebenden Elektrolyten kann für Zeiten > 200 s auch im Hinblick auf die Wärmefreisetzung der Einfluss der Partikelform festgestellt werden. An den Oberflächen der längeren Halbachsen zeigt sich die Auswirkung der erschwerten Feststoffdiffusion in diese Richtung. Im Zusammenspiel der Einflussfaktoren auf die Anteile der Wärmefreisetzung kommt es hierdurch für 200 s zu niedrigeren Wärmefreisetzungen an der Oberfläche der kurzen Halbachsen in Schichtungsrichtung. Für den Zeitpunkt 300 s kehrt sich dies

um und es liegen niedrigere Wärmefreisetzungen an der Oberfläche der längeren Halbachsen (parallel Schichtung) als an den kurzen Halbachsen (Schichtungsrichtung) vor.

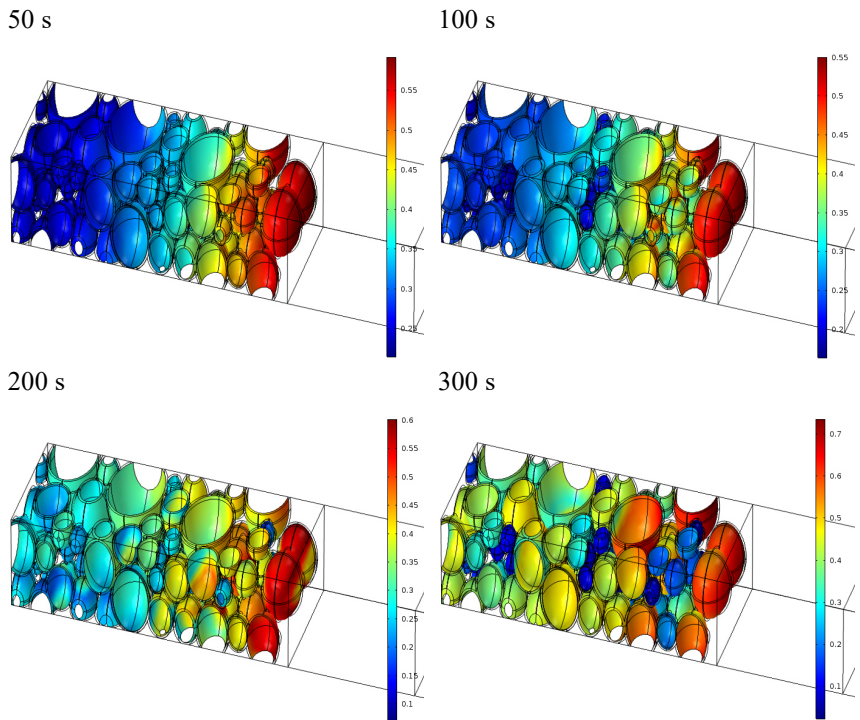


Abbildung 4.39: Lokale Wärmefreisetzung an der Oberfläche innerhalb der Anodenstruktur für ausgewählte charakteristische Zeitpunkte. Einheit der Farbskala in Wm^{-2} .

Zwischenfazit – Inhomogenität der lokalen Prozesse in polydispersen, realitätsnahen Mikrostrukturen

Mit Hilfe der dargelegten Ergebnisse konnte erfolgreich die Übertragung der Untersuchung der dynamischen lokalen Prozesse sowie die resultierenden Inhomogenitäten in der Mikrostruktur von einer generischen monodispersen Struktur auf eine polydisperse, realitätsnahe Elektrodenstruktur vollzogen werden.

Die polydisperse Struktur wurde dabei mit einer Partikelgrößenverteilung auf Basis von Mikrostrukturekonstruktionen nach Ender [2] erzeugt. Die anhand der monodispersen Struktur identifizierten Zusammenhänge und getroffenen Aussagen konnten auch für die realitätsnahe Elektrodenstruktur bestätigt werden. Die Wechselwirkungen zwischen dem Gradienten der Elektrolytphase und dem lokalen Ladezustand bzw. der korrespondierenden lokalen Gleichgewichtsspannung finden sich auch im polydispersen Fall wieder.

Die drei zuvor beschriebenen Bereiche konnten für die größeren Partikel innerhalb der Struktur klar identifiziert werden. Zunächst die deutlich stärkere Belastung in Separatornähe und ein ausgeprägter Gradient über die Schichtdicke im Bereich 1. Diese Phase ist durch die Dominanz der Elektrolytphase bei gleichzeitigem gemeinsamen Durchlaufen der Plateauphase der Gleichgewichtsspannung der Partikel gekennzeichnet. Anschließend der Bereich 2 mit dem zeitlich versetzten Erreichen des Stage-Wechsels, beginnend in Separatornähe und nachfolgend in Ableiternähe und damit verbunden die zunehmende Steigerung des Einflusses der Gleichgewichtsspannung und hemmende Wirkung auf die lokale Stromfreisetzung. Die lokale Gleichgewichtsspannung dominiert schließlich vollkommen die Prozesse und überwiegt den Einfluss des Gradienten der Elektrolytphase, sodass es im Bereich 3 zu einer Umkehr der lokalen Stromfreisetzung über die vertikale Position kommt.

Für die kleineren Partikelgrößen innerhalb einer breiteren Größenverteilung können jedoch abweichende Beobachtungen festgehalten werden. Diese sind weniger stark von den Inhomogenitäten über die Schichtdicke betroffen und weisen teilweise eine veränderte Dynamik auf. Entsprechend ihrer Position

werden sie zunächst analog zu ihren großen Pendants belastet und entladen. Durch die deutlich reduzierte lokale Partikelkapazität sowie dem in diesem Fall ungünstigeren Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis kommt es zu einer deutlich beschleunigten „Entleerung“ der kleineren Partikel. Dadurch wird der Übergang in den Bereich 2 mit dem Stage-Wechsel (charakteristisches Abknicken) deutlich früher erreicht. Die bereitgestellte Stromdichte der kleinen Partikel verringert sich, aufgrund der lokal stark ansteigenden Gleichgewichtsspannung an diesen, in Relation zu den großen Partikeln, signifikant. Da die kleinen Partikel nahezu unabhängig von ihrer vertikalen Position relativ gleichmäßig entladen werden und somit in einem engen Fenster von lokalem Ladezustand bzw. korrespondierender Gleichgewichtsspannung liegen, wirkt sich der Gradient der Elektrolytphase über die gesamte Entladungszeit auf diese bezüglich der vertikalen Verteilung dominierend aus. Die kleinen Partikel in Separatornähe liegen bezüglich ihrer Stromfreisetzung stets über den kleinen Partikeln in Ableiternähe. Es ist keine Umkehr der Prozesse zu erkennen, die hemmende Wirkung der lokalen Gleichgewichtsspannung äußert sich hauptsächlich in einer Absenkung des Gesamtniveaus der Stromfreisetzung der kleineren Partikel.

Bezüglich des Einflusses der Partikelform konnten mit Hilfe der durchgeführten Studien erste Erkenntnisse auf die Auswirkung der Verteilung innerhalb der Aktivmaterialpartikel sowie der lokalen Größen über die Oberfläche der Partikel hinweg erzielt werden. Die anisotropen Diffusionspfade innerhalb der ellipsoiden Partikel führen dabei zu einer inhomogenen Verteilung u.a. des lokalen Ladezustands bzw. korrespondierender Gleichgewichtsspannung sowie der lokalen Überspannungen und Strom- bzw. Wärmefreisetzungen. Insbesondere Verteilungen des lokalen Ladezustands sind dabei für die Betrachtung von mechanischen Belastungen von besonderer Bedeutung. Für die gezielte Untersuchung des Formeinflusses auf die Verteilung im umgebenden Elektrolyten wird an dieser Stelle auf die Untersuchungen in Kapitel 4.3.2 verwiesen. Ergänzend kann aus den Ergebnissen der polydispersen Partikelgrößenverteilung abgeleitet werden, dass je gleichmäßiger bzw. enger die Partikelgrößenverteilung in einer Mikrostruktur ist, desto stärker prägt sich der Einfluss der vertikalen Position auf die lokalen Prozesse und Inhomogenitäten aus. Anhand den gewonnenen Erkenntnissen zu den

lokalen Prozessen und Inhomogenitäten entsprechend der vertikalen Position kann der Einfluss der Partikelgrößenverteilung als zielgerichtete Optimierungsmöglichkeit für eine homogenere Belastung innerhalb von Mikrostrukturen herangezogen werden. Hierzu sei auf Kapitel 4.3.3 verwiesen, in welchem eine gezielte Gradierung bzw. Verteilung der Partikelgrößen über die vertikale Position untersucht wird.

4.2.3 Einfluss der Temperatur

In den beiden zuvor vorgestellten Studien wurde auf der thermischen Modellseite eine Erwärmung infolge der Verlustprozesse bei gleichzeitig vorliegender externer Kühlung der Zelle, vergleichbar mit einem typischen Einsatzfall im Fahrzeug, realisiert. Dadurch kommt es im Verlauf der Entladung zu einer Aufheizung um mehrere Kelvin, ausgehend von einer Starttemperatur von 25 °C.

Diese Erwärmung führt wie zuvor beschrieben zu einem Ausgleich der Gradienten im Verlauf der Entladung. Insbesondere die Transportprozesse im Elektrolyten sowie die Feststoffdiffusion und Reaktionskinetik weisen eine deutliche Temperaturabhängigkeit (s. Kapitel 3.3) auf und auch die elektrochemische Reaktion selbst ist direkt temperaturabhängig (s. Gleichung 3.17). Um den Einfluss der Temperatur auf das multiphysikalische Verhalten differenzierter betrachten zu können, soll in dieser Studie zunächst der vollständig thermisch gekoppelte Simulationsfall mit Erwärmung, einem isothermen Fall bei 25 °C gegenübergestellt werden. Durch die nachfolgend gezeigten Einflüsse der Temperatur wird die wichtige Bedeutung des thermischen Verhaltens auf die weiteren multiphysikalischen Prozesse in LIB hervorgehoben. Im zweiten Teil dieses Unterkapitels wird ergänzend der Einfluss des Temperaturniveaus auf die lokalen Prozesse und Inhomogenitäten in der Mikrostruktur anhand der drei isothermen Simulationsfälle 15 °C, 25 °C und 45 °C untersucht. Mit der Wahl dieser nicht-äquidistanten Temperaturniveaus wird zudem die stark hemmende Wirkung von niedrigen Temperaturen auf die physikalischen Transportprozesse und integral auch das Leistungsverhalten von LIB verdeutlicht. Dabei werden deutliche Einbußen bereits bei der vergleichsweisen moderaten Absenkung auf 15 °C ausgehend

von 25 °C, dem häufig bezüglich der Lebensdauer betrachteten Optimum [3], deutlich. Hingegen sind die Steigerungsmöglichkeiten im Leistungsverhalten durch eine Temperaturerhöhung, ab einem gewissen Niveau, im Vergleich deutlich weniger sensitiv als die komplementären Einbußen.

Für die Simulationsstudien zum Temperatureinfluss wird die Vollzellkonfiguration der monodispersen Struktur aus Abbildung 4.7 und ein leicht abgewandeltes Simulationsszenario mit einer 5C-Entladung für 300 s und anschließender Relaxation für 100 s verwendet. Dadurch ergibt sich als einziger Unterschied eine etwas geringere Gesamtentladetiefe als in Kapitel 4.2.1 bei ansonsten identischen Parametern.

4.2.3.1 Einfluss der gekoppelten thermischen Modellierung – Gegenüberstellung mit isothermem Verhalten

Für den Vergleich des gekoppelten thermischen Simulationsfalls mit Erwärmung gegenüber dem isothermen Fall bei 25 °C ist in Abbildung 4.40 das globale Verhalten für die Zellspannung und die Temperatur über der Zeit aufgetragen.

Der gekoppelte thermische Simulationsfall mit Erwärmung wird dabei in allen Darstellungen in diesem Unterkapitel mit durchgezogenen Linien und der isotherme Simulationsfall mit gestrichelten Linien abgebildet. Im Fall der Erwärmung kommt es am Ende der Entladung zu einer Temperaturerhöhung um ca. 12 K gegenüber der Starttemperatur von 25 °C. Diese Erwärmung führt zu einem verbesserten Leistungsverhalten als im Vergleich zur isothermen Simulation bei 25 °C.

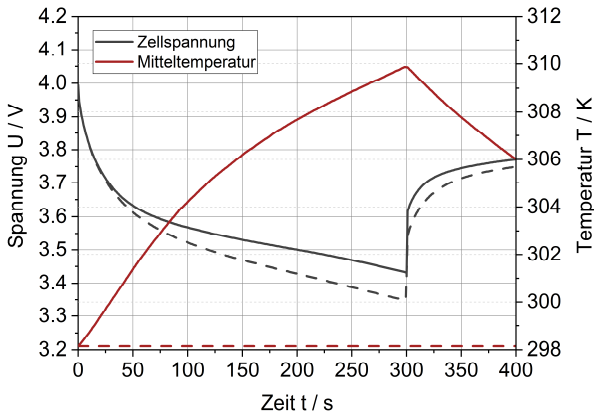


Abbildung 4.40: Verlauf der globalen Zellspannung und Mitteltemperatur über der Zeit für die 5C-Entladung: Vergleich gekoppeltes thermisches Modell mit Wärmefreisetzung (durchgezogen) und isothermer Fall bei 25 °C (gestrichelt).

In Abbildung 4.41 ist die lokale Stromdichte an den drei vertikalen Positionen über die Schichtdicke P1 (Separatornähe), P2 (mittig) und P3 (Ableiternähe) über der Zeit aufgetragen. Entsprechend der Beschreibung der Studien in Kapitel 4.2.1 bewirkt die Erwärmung einen Ausgleich der Gradienten im Elektrolyten. Daher ist der Gradient der lokalen Stromdichte über die Schichtdicke an Position P1 und P3 im isothermen Fall vergrößert. Es kommt zu einem weiteren Auseinanderdriften der beiden Randbereiche der Elektrode. Der Partikel an Position P1 in Separatornähe erfährt dabei eine geringfügig höhere Verschiebung der lokalen Stromdichte in Folge des Temperatureinflusses und des Gradienten im Elektrolyten als der Partikel an Position P3. Die mittige Position P2 ist hingegen nahezu unbeeinflusst von diesem Effekt. Der Unterschied zwischen dem Simulationsfall mit Erwärmung und isothermer Betrachtung wirkt sich dabei ab ca. 50 s verstärkt aus. Der Bereich 1 kann bis zu einem Zeitpunkt von ca. 200 s analog zu den vorherigen Untersuchungen der monodispersen Struktur festgestellt werden. Den Stage-Wechsel im Übergang zu Bereich 2 erreicht der Partikel P1 etwas früher und der Partikel P3 etwas später für den isothermen Simulationsfall, aufgrund der

erhöhten respektive verringerten Stromdichte. Im Zuge der Relaxation zeigt sich eine zeitliche Verzögerung der Ausgleichsprozesse für den isothermen Simulationsfall, aufgrund der größeren Gradienten aus der Entladung sowie der vergleichsweise reduzierten Transporteigenschaften infolge der niedrigeren Temperatur.

In Abbildung 4.42 bis Abbildung 4.44 sind der zeitliche Verlauf der lokalen Entladungstiefe (Interkalationsgrad), die lokale Überspannung sowie die lokale Gleichgewichtsspannung an den drei vertikalen Positionen P1 bis P3 dargestellt. Der Gradient des Interkalationsgrades über die Schichtdicke erhöht sich ebenfalls für den isothermen Fall und die Positionen Ableiternähe und Separatornähe laufen weiter auseinander. Entsprechend driften auch die lokalen Gleichgewichtsspannungen an diesen Positionen früher und stärker auseinander. Analog zur Stromdichte liegt auch für die Überspannung ein größerer Gradient im isothermen Fall zwischen P1 und P3 vor. Ursächlich hierfür ist der größere Gradient in der Elektrolytphase aufgrund der verringerten Transporteigenschaften bei niedrigeren Temperaturen im isothermen Fall im Vergleich zum Simulationsfall mit Erwärmung.

Trotz des größeren Gradienten der Elektrolytphase ist dieser nicht ausreichend, um der zunehmenden Dominanz von lokaler Gleichgewichtsspannung bzw. Ladezustand mit dem Übergang in Bereich 2 entgegen zu wirken. Die Positionen P1 und P3 nähern sich deutlich an, wenn auch zeitlich verzögert und etwas weniger ausgeprägt als im Simulationsfall mit Erwärmung. In diesem ist die Annäherung von P1 und P3 sowie die Dominanz der lokalen Gleichgewichtsspannungen zusätzlich durch die Verringerung des Elektrolytgradienten, aufgrund der höheren Temperaturen, verstärkt.

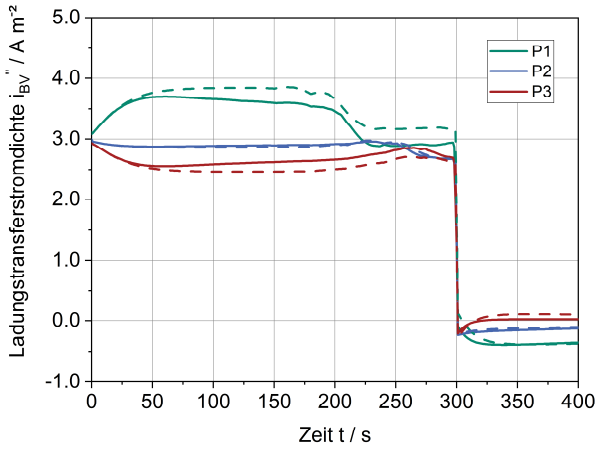


Abbildung 4.41: Lokale Stromdichte über der Zeit an P1 (Separatornähe), P2 (mittig), P3 (Ableiternähe). Vergleich gekoppeltes thermisches Modell mit Wärmefreisetzung (durchgezogen) und isothermer Fall bei 25 °C (gestrichelt).

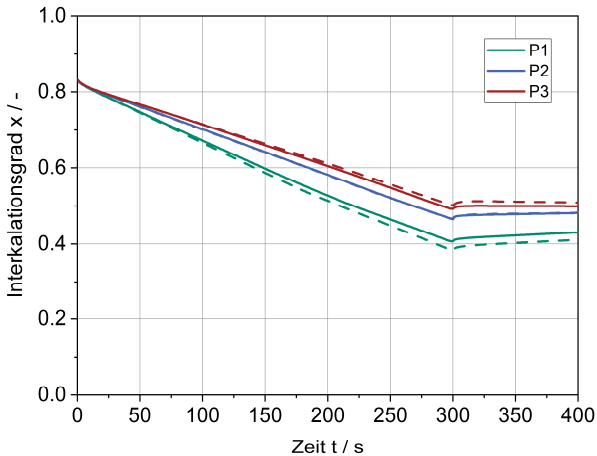


Abbildung 4.42: Lokaler Interkalationsgrad über der Zeit an P1 (Separatornähe), P2 (mittig), P3 (Ableiternähe). Vergleich gekoppeltes thermisches Modell mit Wärmefreisetzung (durchgezogen) und isothermer Fall bei 25 °C (gestrichelt).

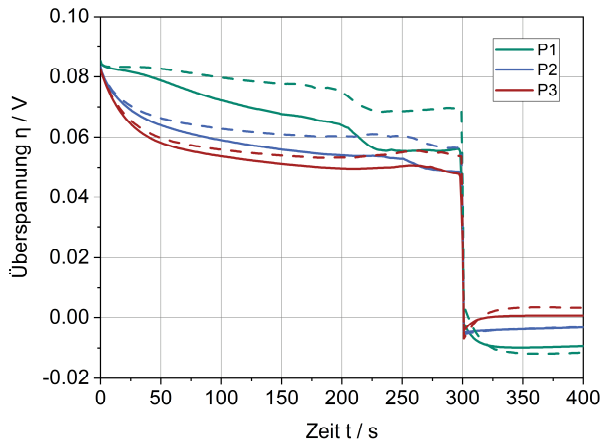


Abbildung 4.43: Lokale Überspannung über der Zeit an P1 (Separatornähe), P2 (mittig), P3 (Ableiternähe). Vergleich gekoppeltes thermisches Modell mit Wärmefreisetzung (durchgezogen) und isothermer Fall bei 25 °C (gestrichelt).

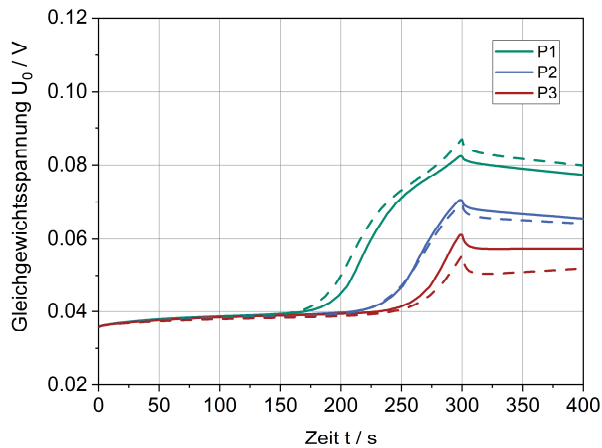


Abbildung 4.44: Lokale Gleichgewichtsspannung über der Zeit an P1 (Separatornähe), P2 (mittig), P3 (Ableiternähe). Vergleich gekoppeltes thermisches Modell mit Wärmefreisetzung (durchgezogen) und isothermer Fall bei 25 °C (gestrichelt).

In Abbildung 4.45 und Abbildung 4.46 sind die Gradienten über die Schichtdicke für die Li^+ -Konzentration bzw. das Elektrolytpotential für ausgewählte Zeitpunkte aufgetragen. Für die Zeitpunkte unterhalb von 50 s ist das Verhalten für den gekoppelten thermischen Simulationsfall mit Erwärmung und den isothermen Fall noch ähnlich. Mit der weiteren Erwärmung im Zuge der Entladung ändert sich dies jedoch und für die Zeitpunkte 100 s und 300 s kann eine deutliche Abweichung, mit signifikant größeren Gradienten über die Schichtdicke, für den isothermen Simulationsfall festgestellt werden.

Der Konzentrationsgradient weist eine vergleichsweise gleichmäßige Ausbildung über die Schichtdicke der gesamten Einheitszelle auf, mit einer Erhöhung der Li^+ -Konzentration durch die Freisetzung Li^+ -Ionen an der Anodenseite und einer Absenkung aufgrund des Verbrauchs von Li^+ -Ionen an der Kathodenseite. Die Verteilung ist dabei nicht ideal symmetrisch, da Mikrostrukturparameter wie Schichtdicke, Porosität und Tortuosität der einzelnen Komponenten diese mit beeinflussen. Die Auslenkung erfolgt aber ausgehend vom vorgegebenen Ausgangszustand von 1000 molL^{-1} an Li^+ -Ionen im Elektrolyten.

Aufgrund der Kopplung von Konzentrations- und Potentialverteilung im Elektrolyten ist der Verlauf des Potentials ähnlich dem Gradienten der Konzentration. Die Potentialverteilung wird jedoch zusätzlich von weiteren Größen wie u.a. vom Feststoffpotential über die Kopplungsbedingung des Stromflusses in Feststoff- und Elektrolytphase mitbeeinflusst. Das Feststoffpotential erfährt durch die Modellvorgaben nur eine Änderung auf Kathodenseite, dadurch kommt es zu einer stärkeren Auslenkung des Elektrolytpotentials an dieser Seite. Mit fortschreitender Entladung und damit Absenkung des Feststoffpotentials der Kathode erfolgt schließlich auch eine weitere Reduktion des Potentials im Elektrolyten. Dadurch kommt es zu einer Absenkung des gesamten Niveaus des Elektrolytpotentials über der Zeit. Die größeren Gradienten in der Elektrolytphase im isothermen Fall bedingen den stärkeren Abfall der Zellspannung. Ergänzend ist auch das Niveau des Potentials in der Elektrolytphase zusätzlich nach unten zu negativeren Werten verschoben. Unter Betrachtung der Li^+ -Konzentration liegt im isothermen Fall auch keine signifikante Änderung über die 100 s hinaus für die betrach-

tete Konstantstrom-Entladung vor und ein quasi-stationärer Gradient hat sich eingestellt. Durch die Erwärmung im gekoppelten thermischen Modell hingegen ist der Gradient in der Elektrolytphase zum Zeitpunkt 300 s wieder geringer als zuvor bei 100 s.

Im Anhang H in Abbildung Anhang H.1 bis Abbildung Anhang H.8 sind die zuvor an den drei Einzelpositionen P1, P2 und P3 beschriebenen Prozesse über der Zeit in Form von 3D-Darstellungen der gesamten Elektrodenstruktur für die lokalen Größen Stromdichte, Interkalationsgrad, Überspannung sowie Gleichgewichtsspannung zusammengefasst. Für den Bereich 1 bis ca. 200 s können anhand dieser ebenfalls der größere Gradient entlang der vertikalen Position für den isothermen Simulationsfall ausgemacht werden. Im Bereich 2 (> 200 s) zeigt sich vor allem die veränderte zeitliche Dynamik durch die fehlende Erwärmung sowie im Vergleich geringere Annäherung von P1 und P3. Im isothermen Fall wirken sich die stärkeren Gradienten in der Elektrolytphase verzögernd auf den Übergang im Bereich 2 aus. Die zunehmende Dominanz der lokalen Gleichgewichtsspannung bzw. des Ladezustands sind jedoch nur verzögert und können auch durch die stärkeren Elektrolytgradienten bei einer signifikanten Abweichung von über 10 K nicht kompensiert werden.

Für eine möglichst realitätsnahe Beschreibung des Leistungsverhaltens auf Mikrostrukturebene kann zusammengefasst werden, dass das gekoppelte thermische Verhalten betrachtet werden sollte. Die Rückkopplung auf die physikalischen Transport- und Verlustprozesse durch die Temperatur sind sehr stark ausgeprägt. Die lokalen Prozesse und deren Dynamik werden signifikant vom thermischen Verhalten beeinflusst. Dynamische Prozesse im Fahrzeug auf Zellebene sowie hohe Lastfälle (wie z.B. im Fall von Schnellladung) wirken sich hierbei noch einmal verstärkt aus, eine ausschließlich isotherme Betrachtung der Prozesse auf Mikrostrukturebene ist daher nicht zielführend.

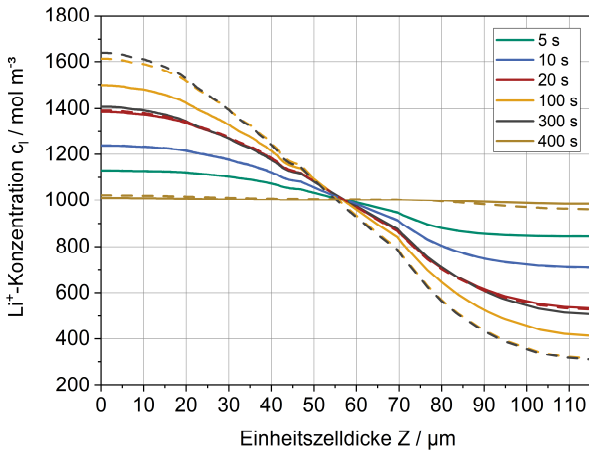


Abbildung 4.45: Gemittelte Li^+ -Konzentration im Elektrolyten über die Einheitszelldicke für ausgewählte Zeitpunkte. Vergleich gekoppeltes thermisches Modell mit Wärmefreisetzung (durchgezogen) und isothermer Fall bei $25\text{ }^\circ\text{C}$ (gestrichelt).

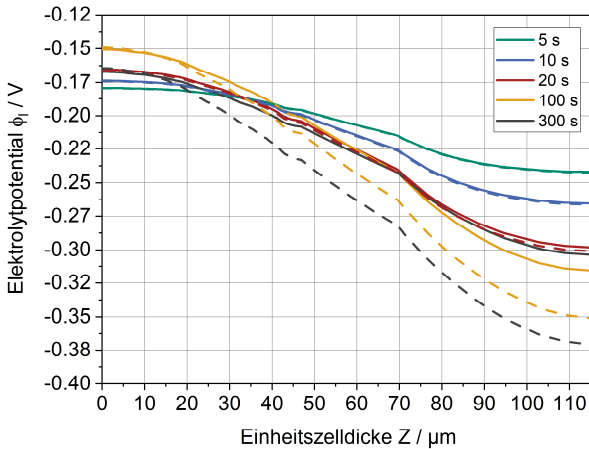


Abbildung 4.46: Gemitteltetes Elektrolytpotential über die Einheitszelldicke für ausgewählte Zeitpunkte. Vergleich gekoppeltes thermisches Modell mit Wärmefreisetzung (durchgezogen) und isothermer Fall bei $25\text{ }^\circ\text{C}$ (gestrichelt).

4.2.3.2 Einfluss des Temperaturniveaus – Vergleich von drei isothermen Simulationsfällen

Nachfolgend soll der Einfluss des Temperaturniveaus auf die lokalen Prozesse und Inhomogenitäten in der Mikrostruktur anhand der drei isothermen Simulationsfälle 15 °C, 25 °C und 45 °C untersucht werden. Anhand der gewählten nicht-äquidistanten Temperaturniveaus soll die stark hemmende Wirkung von niedrigen Temperaturen auf die physikalischen Transportprozesse und letztlich das globale Leistungsverhalten von LIB verdeutlicht werden. Das betrachtete Simulationsszenario ist analog wie zuvor in Kapitel 4.2.3.1 gewählt. In Abbildung 4.47 ist die globale Zellspannung für die drei isothermen Fälle 15 °C (gepunktet), 25 °C (durchgezogen) und 45 °C (gestrichelt) über der Zeit dargestellt. Ausgehend von einem Temperaturniveau von 25 °C, welches häufig als Optimum für LIB in Bezug auf ihr Alterungsverhalten angesehen wird, erfolgt die Betrachtung des niedrigeren isothermen Temperaturniveaus von 15 °C. Diese moderate Absenkung von 10 K führt zu einem starken Spannungsverlust von ca. 0.15 V am Ende der Entladung. Wird diese Einbuße im Leistungsverhalten den Steigerungsmöglichkeiten durch eine Temperaturerhöhung von 20 K auf ein isothermes Temperaturniveau von 45 °C gegenübergestellt, so zeigt sich eine nahezu gleiche Spannungsdifferenz für die Entladeschlussspannung. Dies zeigt, dass ab einem gewissen Niveau die Steigerungsmöglichkeit durch weitere Temperaturerhöhungen somit deutlich begrenzt ist. Dieses Verhalten liegt in der Temperaturabhängigkeit nach Arrhenius [16] begründet, welche für eine Vielzahl der multiphysikalischen Prozesse in LIB Anwendung findet. Beispielhaft für die zentralen Prozesse seien die Reaktionskinetik sowie der Transport in der Elektrolytphase genannt. In Abbildung 4.48 ist die Zellspannung in Abhängigkeit von der Temperatur für ausgewählte Zeitpunkte aufgetragen. Für den Beginn der Entladung (< 50 s) ist die Temperaturabhängigkeit noch vergleichsweise nahezu linear ausgeprägt. Dies liegt darin begründet, dass es zunächst zur Ausbildung des quasi-stationären Gradienten im Elektrolyten kommt. Für spätere Zeitpunkte kann die exponentielle Abhängigkeit nach Arrhenius in dieser Darstellung erkannt werden. Dieses abweichende Verhalten zu Beginn der Entladung kann auch im Verlauf der Zellspannung über der Zeit in Abbildung 4.47 für Zeiten < 50 s nachvollzogen werden.

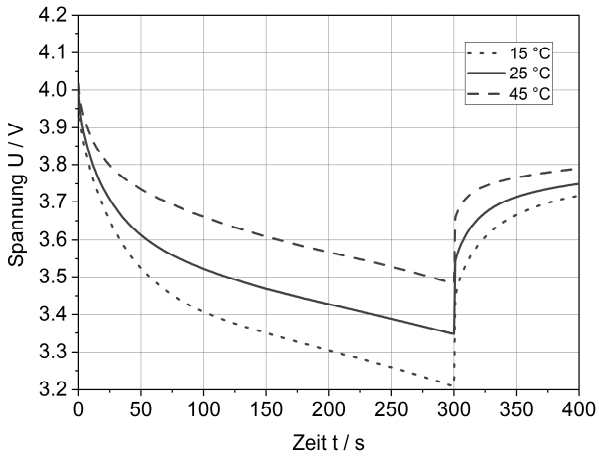


Abbildung 4.47: Verlauf der Zellspannung über der Zeit für die 5C-Entladung: Vergleich der drei isothermen Simulationsfälle: 15 °C (gepunktet), 25 °C (durchgezogen) und 45 °C (gestrichelt).

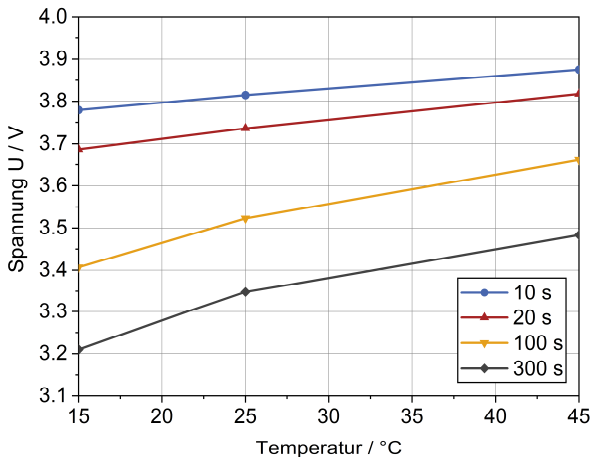
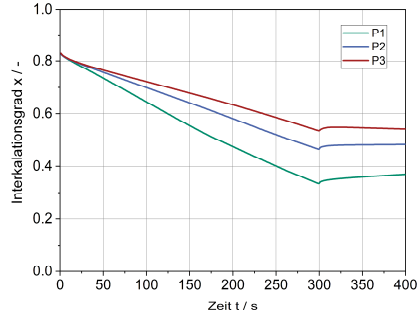
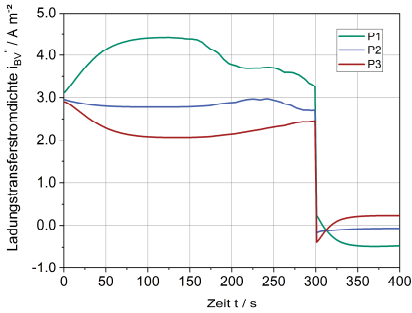


Abbildung 4.48: Zellspannung in Abhängigkeit von der Temperatur (drei isotherme Temperaturniveaus 15 °C, 25 °C und 45 °C) für ausgewählte Zeitpunkte der 5C-Entladung.

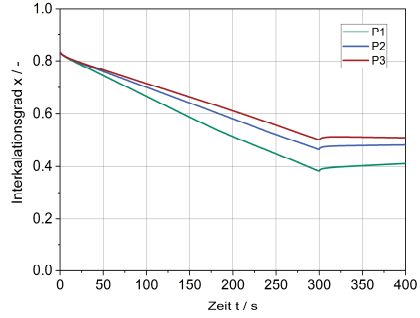
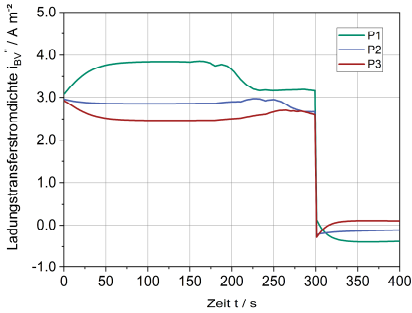
In diesem Abschnitt ist die Steigerung der Zellspannung durch die Temperaturerhöhung deutlich ausgeprägter als für spätere Zeitpunkte, bei welchen eine ungefähr gleiche Spannungsdifferenz ausgehend von 25 °C für die Absenkung um 10 K sowie Erhöhung um 20 K ergibt. Zusammenfassend lässt sich eine deutlich höhere Sensitivität in der hemmenden Wirkung niedrigerer Temperaturniveaus im Vergleich zum komplementären Leistungsgewinn durch höhere Temperaturen feststellen.

In Abbildung 4.49 sind die lokale Stromdichte und der lokale Interkalationsgrad sowie in Abbildung 4.50 die lokale Überspannung und Gleichgewichtsspannung an den drei vertikalen Positionen P1 bis P3 über der Zeit für die drei betrachteten Temperaturniveaus 15 °C, 25 °C und 45 °C zusammengefasst dargestellt. Die Verläufe der lokalen Wärmestromdichten über der Zeit finden sich im Anhang I in Abbildung Anhang I.1 und Abbildung Anhang I.2. Ergänzend sind für ausgewählte Zeitpunkte die Verteilungen der betrachteten Größen über die gesamte Elektrodenstruktur in 3D-Darstellungen in Abbildung Anhang I.3 bis Abbildung Anhang I.7 aufgeführt. Zunächst soll die lokale Stromdichte an den drei vertikalen Positionen betrachtet werden. Hierbei zeigt sich eine starke Erhöhung des vertikalen Gradienten zwischen P1 und P3 für die Temperaturabsenkung auf 15 °C. Es kommt zu einer deutlich erhöhten Belastung der Partikel in Separatornähe. Durch die niedrigere Temperatur sind die Gradienten in der Elektrolytphase deutlich erhöht. Diese dominiert für den Bereich 1 die lokale Triebkraft der Reaktion, da sich die Partikel in diesem Abschnitt alle in derselben Plateauphase der Gleichgewichtsspannung befinden. Die Gradienten der Elektrolytphase sind für die Zeitpunkte 100 s und 300 s in Abbildung 4.51 (Konzentration) und Abbildung 4.52 (Potential) für die drei isothermen Temperaturniveaus dargestellt. Die Zunahme der Gradienten mit abnehmender Temperatur ist deutlich zu erkennen. Des Weiteren lässt sich die Beobachtung der exponentiell beschränkten Temperaturabhängigkeit nach Arrhenius anhand der Zellspannung auch für die Gradienten in der Elektrolytphase bestätigen. Eine Temperaturabsenkung von 10 K ausgehend von einer Temperatur von 25 °C führt zu einer vergleichbaren Änderung des Gradienten analog zu einer Temperaturerhöhung um 20 K nur in umgekehrter Richtung.

$T_{\text{const}} = 15\text{ }^{\circ}\text{C}$



$T_{\text{const}} = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$



$T_{\text{const}} = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$

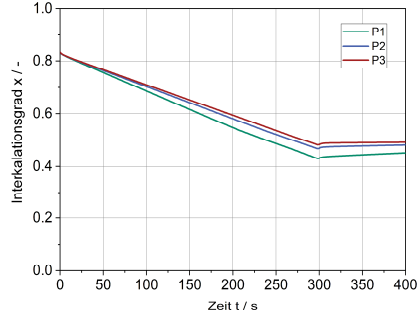
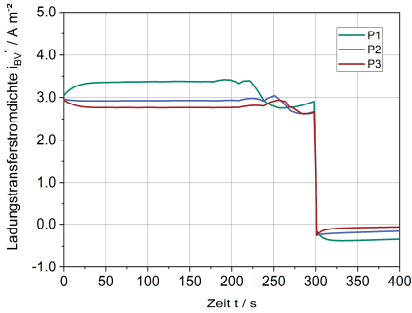
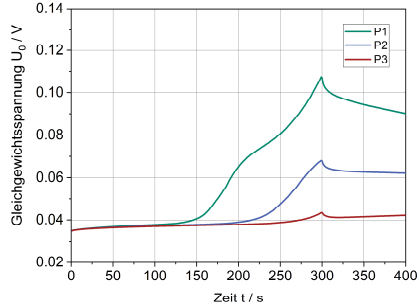
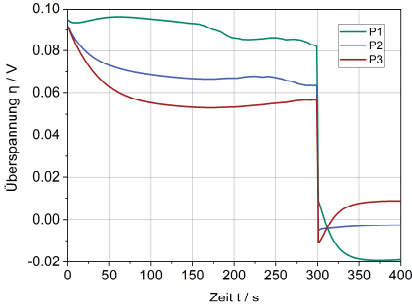


Abbildung 4.49: Lokale Stromdichte (links) und lokaler Interkalationsgrad (rechts) über der Zeit an P1 (Separatornähe), P2 (mittig), P3 (Ableiternähe). Vergleich der isothermen Temperaturniveaus 15 °C, 25 °C und 45 °C.

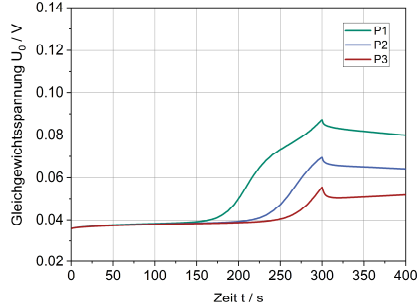
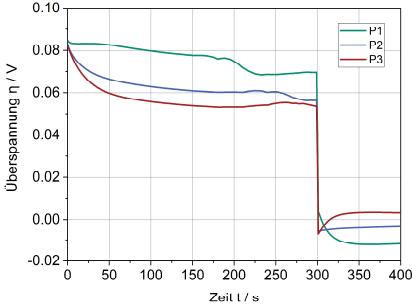
Führt die verringerte Temperatur von 15 °C zu einer Verstärkung der Inhomogenität über die vertikale Position, wird im Fall der Temperaturerhöhung auf 45 °C eine gleichmäßigere Belastung über die Schichtdicke erreicht. Im Fall der niedrigen Temperatur von 15 °C wird aufgrund der erhöhten Strombelastung der Bereich 2 von P1 am frühesten und im Fall der vergleichsweise verringerten Strombelastung bei einer Temperatur von 45 °C am spätesten erreicht. Dies liegt in der entsprechend fortgeschrittenen lokalen Entladetiefe und der somit erhöhten Gleichgewichtsspannung begründet. Durch die Aufspreizung über die Schichtdicke und die niedrigere Belastung von P3 erreicht dieser den Bereich 2 in diesem Fall deutlich später. Damit kommt es durch die Verstärkung der Inhomogenität auch zu einer Vergrößerung des zeitlichen Auseinanderdriftens von P1 und P3.

Die Vergrößerung des Gradienten über die vertikale Position in Folge der Temperaturabsenkung auf 15 °C kann auch für den lokalen Ladezustand bzw. Interkalationsgrad festgehalten werden. Analog kommt es bei der Temperaturerhöhung zu einer Homogenisierung. Durch höhere Temperaturen kann somit ein gleichmäßigerer Ladezustand erreicht werden, wobei die grundsätzliche Abhängigkeit über die Schichthöhe weiterhin bestehend bleibt. Dies lässt sich ebenfalls für die direkt vom Ladezustand abhängige Größe, der Gleichgewichtsspannung, in Abbildung 4.50 (rechts) feststellen. Mit abnehmender Temperatur vergrößert sich die Aufspreizung der lokalen Gleichgewichtsspannungen und der Übergang in den Bereich 2 ist früher zu erkennen. Auch die Überspannung folgt hierbei dieser Abhängigkeit des Temperaturniveaus und ein analoges Verhalten wie im Fall der zuvor beschriebenen lokalen Stromdichte liegt vor. Die Verstärkung der Inhomogenitäten durch ein niedrigeres Temperaturniveau kann auch für die lokale Wärmestromdichte in Abbildung Anhang I.1 festgehalten werden. Hierbei zeigt sich entsprechend der beiden Anteile der Wärmefreisetzung (s. Abbildung Anhang I.2) auch die Auswirkung des zeitlichen Auseinanderdriftens zwischen P1 und P3 infolge der erhöhten Inhomogenitäten bei geringerer Temperatur deutlich.

$T_{\text{const}} = 15\text{ }^{\circ}\text{C}$



$T_{\text{const}} = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$



$T_{\text{const}} = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$

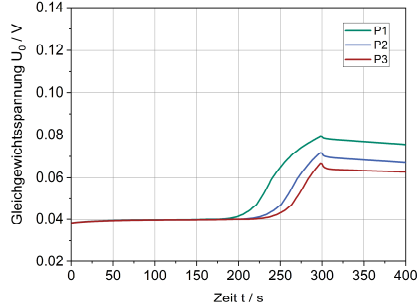
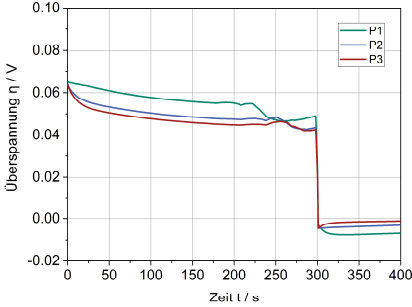


Abbildung 4.50: Lokale Überspannung (links) und Gleichgewichtsspannung (rechts) über der Zeit an P1 (Separatornähe), P2 (mittig), P3 (Ableiternähe). Vergleich der isothermen Temperaturniveaus $15\text{ }^{\circ}\text{C}$, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $45\text{ }^{\circ}\text{C}$.

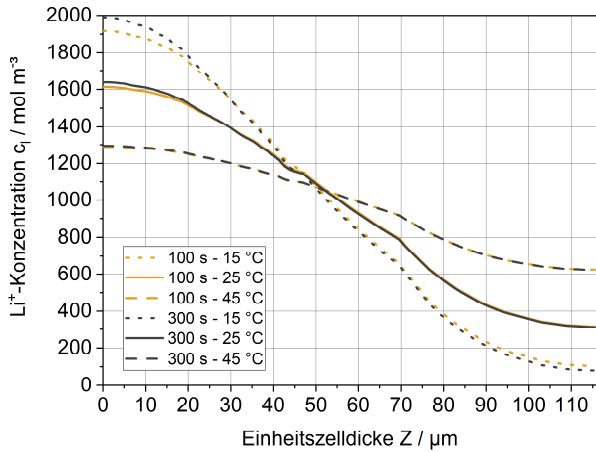


Abbildung 4.51: Gemittelte Li^+ -Konzentration im Elektrolyten über die Einheitszelldicke für ausgewählte Zeitpunkte. Vergleich gekoppeltes thermisches Modell mit Wärmefreisetzung (durchgezogen) und isothermer Fall bei 25 °C (gestrichelt).

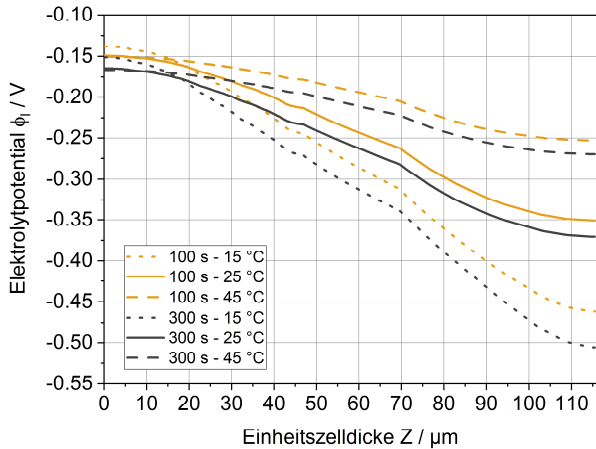


Abbildung 4.52: Gemitteltes Elektrolytpotential über die Einheitszelldicke für ausgewählte Zeitpunkte. Vergleich gekoppeltes thermisches Modell mit Wärmefreisetzung (durchgezogen) und isothermer Fall bei 25 °C (gestrichelt).

Zwischenfazit – Einfluss der Temperatur auf die lokalen Prozesse

Anhand der vorgestellten Ergebnisse konnte die entscheidende Bedeutung des thermischen Verhaltens auf die multiphysikalischen Prozesse in LIB belegt und der Einfluss der Temperatur differenziert untersucht werden. Die Temperatur wirkt hierbei nicht nur auf das globale Zellverhalten, sondern auch auf die lokalen Prozesse sowie deren (In-)homogenität innerhalb der Mikrostruktur signifikant ein. Zur Untersuchung des Einflusses des Temperaturniveaus wurden isotherme Simulationsfälle verwendet.

Hierbei kann festgehalten werden, dass mit abnehmender Temperatur eine Verschlechterung der Transportprozesse, Vergrößerung der Gradienten innerhalb der Elektrodenstruktur, Verstärkung des Auseinanderdriftens von separatornaher und ableiternaher Position sowie in Summe eine Erhöhung der integralen Spannungsverluste auftritt. Durch niedrigere Temperaturen werden die Inhomogenitäten in der Mikrostruktur deutlich erhöht und die verschiedenen vertikalen Positionen erfahren stark unterschiedliche Belastungen. Insbesondere lokal hohe Stromdichten und starke Inhomogenitäten im Ladezustand der Mikrostruktur können sich potentiell schädlich auswirken. Letztere ist zum Beispiel aufgrund ihrer Wechselwirkung mit dem mechanischen Verhalten und den mechanisch bedingten Degradationsprozessen von besonderer Bedeutung.

Ausgehend von einem Temperaturniveau von 25 °C wirkt sich die Temperaturabsenkung um 10 K auf 15 °C deutlich sensitiver auf die Prozesse aus, als die Temperaturerhöhung um 20 K auf 45 °C. Dies liegt an der sowohl global (Zellverhalten) als auch lokal (Mikrostrukturprozesse) wirkenden exponentiellen Temperaturabhängigkeit nach Arrhenius. Hierbei konnte ergänzend gezeigt werden, dass dies jedoch erst für Zeiten > 50 s im betrachteten Simulationsfall gilt und zuvor noch eine lineare Abhängigkeit der Verluste von der Temperatur beobachtet werden kann. Dies zeigt sich auch am Verhalten zur Ausbildung der quasi-stationären Gradienten in der Elektrolytphase. Niedrigere Temperaturen sind in Summe für das Leistungsverhalten besonders kritisch und dem gegenüber steht der erreichte Leistungsgewinn bei Temperaturerhöhung ab einem gewissen Niveau nicht mehr in gewinn-

bringender Relation zu potentiellen Degradationen durch zu hohe Temperaturen.

Bezüglich der Inhomogenität in der Mikrostruktur wirkt sich die Temperaturabhängigkeit insbesondere in die Ausbildung des Gradienten im Bereich 1 aus, in welchem die lokalen Prozesse vom Gradienten in der Elektrolytphase dominiert werden.

Als weitere wichtige Erkenntnis, neben dem Einfluss des isothermen Temperaturniveaus, ist die Auswirkung des dynamischen Temperaturverhaltens aufgrund der Wärmefreisetzung im vollständig thermisch gekoppelten Simulationsfall zu nennen. Dieser entspricht dabei einer deutlich zutreffenderen Annäherung des realen Belastungsfalls als isotherme Zelltemperaturen, insbesondere für großformatige Automotive-Zellen. Die Rückkopplung des thermischen Verhaltens und des Ausgleichs von Gradienten in der Elektrolytphase mit zunehmender Erwärmung sind von entscheidender Bedeutung und eine vollständige thermische Kopplung ist für die Analyse der Prozesse auf Mikrostrukturebene von Bedeutung. Hierbei ergibt sich sowohl eine Abweichung der Inhomogenitäten in ihrem Ausmaß sowie in ihrer zeitlichen Dynamik.

Um die Zusammenhänge auf Mikrostrukturebene in Kontext zu stellen, soll eine gedankliche Übertragung auf die Zellebene vorgenommen werden. Auf Zellebene liegt letztlich eine Parallelschaltung einer Vielzahl von Elektroden-/Mikrostrukturebenen innerhalb des Zellstacks bzw. -wickels vor, welche kombiniert das integrale Zellverhalten ergeben. In großformatigen Automotive-Zellen kommt es aufgrund der großen geometrischen Abmessungen bzw. Transportwege sowie zusätzlich der äußeren Temperiersysteme zu ausgeprägten Temperatur- und Potentialgradienten im Zellstack (Pouch-Zellen) bzw. Zellwickel (prismatische Hardcase-Zellen). Diese Temperaturgradienten wirken letztlich je nach Ausprägung wie unterschiedliche Temperaturniveaus in die lokalen Mikrostrukturebenen hinein. Die Inhomogenitäten der Zellebene wirken dadurch auf die lokalen Prozesse in der Elektrodenstruktur hinein. Eine verknüpfende Betrachtung und vollständig thermische Kopplung ist daher für die Optimierung des Zellverhaltens auf Mikrostrukturebene unabdingbar. Zudem kommt es im Fahrzeugeinsatz zu einer hohen Dynamik im

Betriebsverhalten sowie zu starken Belastungsfällen wie z.B. der Schnellladung. Letztere weist hohe Stromraten und potentiell hohe Wärmefreisetzungen auf, welche über äußere Temperiersysteme unter der Konsequenz ausgeprägter Temperaturgradienten kompensiert werden müssen. Im Ladungsfall besteht insbesondere die Gefahr von lokalem Plating aufgrund kritischer lokaler Potentialzustände bzw. Stromdichten. Deren Identifikation und mögliche prädiktive Vorbeugung kann durch fundierte Mikrostrukturmodellierung erreicht werden.

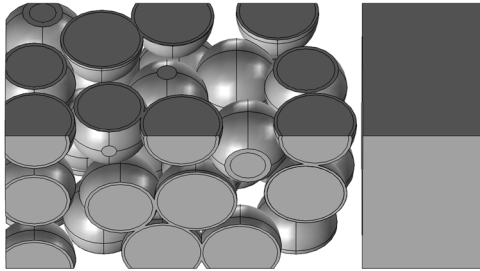
4.3 Einfluss zentraler Mikrostrukturparameter

Im folgenden Kapitel soll der Einfluss einiger ausgewählter Mikrostrukturparameter auf das multiphysikalische Verhalten und die lokalen Prozesse innerhalb der Mikrostruktur näher untersucht werden. Hierzu werden im Unterkapitel 4.3.1 der Einfluss der Partikelgröße und in 4.3.2 der Einfluss der Partikelform sowie deren Auswirkung auf die Verteilung der lokalen Größen im umgebenden Elektrolyten näher beleuchtet. Der Fokus in diesen Studien liegt auf der differenzierten Zuordnung der individuellen Einflüsse sowie der Verdeutlichung der Zusammenhänge bei der Variation von Mikrostrukturparametern. Als Beispiel sei hierfür die Formvariation durch Veränderung der Aspektverhältnisse ausgehend von einem sphärischen Partikel genannt. Diese kann in zwei unterschiedlichen Varianten erfolgen. Zum einen unter der Betrachtung eines äquivalenten Partikelvolumens, welches zwangsläufig zu einer Erhöhung der spezifischen Oberfläche mit steigendem Aspektverhältnis führt. Zum anderen kann eine Variation mit äquivalenter Partikeloberfläche vorgenommen werden, wodurch eine konstante Oberfläche in den zu vergleichenden Strukturen vorliegt. Im letzten Unterkapitel 4.3.3 wird der Einfluss von Gradierungen bzw. Verteilungen der Partikelgrößen über der Schichthöhe untersucht. Die dargestellten Ergebnisse dieses Kapitels entstanden teilweise in Zusammenarbeit mit Adrian Schmidt im Zuge seiner Masterarbeit.

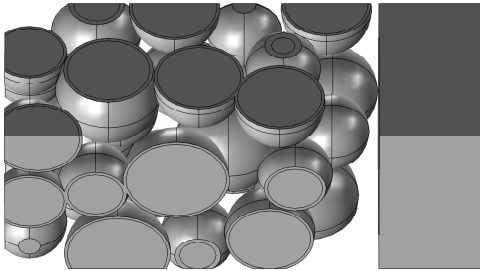
4.3.1 Einfluss der Partikelgröße

Für die ergänzende Betrachtung des Einflusses der Partikelgrößen(-verteilung) werden die drei generischen Strukturen PGV1, PGV2 und PGV3 aus sphärischen Partikeln entsprechend Abbildung 4.53 verwendet. Die Struktur PGV1 ist eine monodisperse Struktur mit einem Partikelradius von 5 μm . Bei der PGV2 handelt sich um eine polydisperse Struktur mit einer generischen Partikelgrößenverteilung aus den drei Partikelradien 4.5 μm , 5.5 μm und 6.5 μm . Die letzte Struktur PGV3 besitzt eine normalverteilte Partikelgrößenverteilung mit Partikelradien zwischen 1 μm und 8 μm .

PGV1 – Monodispers



PGV2 – Polydispers 3 Partikelgrößen



PGV3 – Polydispers normalverteilt

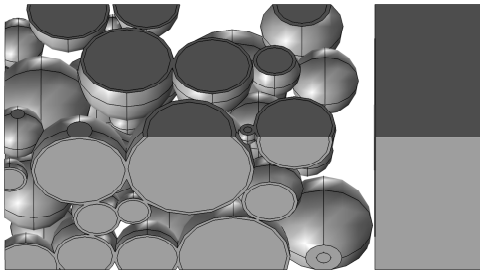


Abbildung 4.53: Strukturvariationen für verschiedene Partikelgrößenverteilungen: PGV1 (Monodispers), PGV2 (Polydispers 3 Partikelgrößen), PGV3 (Polydispers normalverteilt).

Die wesentlichen Strukturdaten der drei betrachteten Elektrodenstrukturen sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Die verwendeten Partikelgrößenverteilungen sind entsprechend der jeweiligen Partikelanzahl in den Strukturen in Abbildung 4.54 dargestellt.

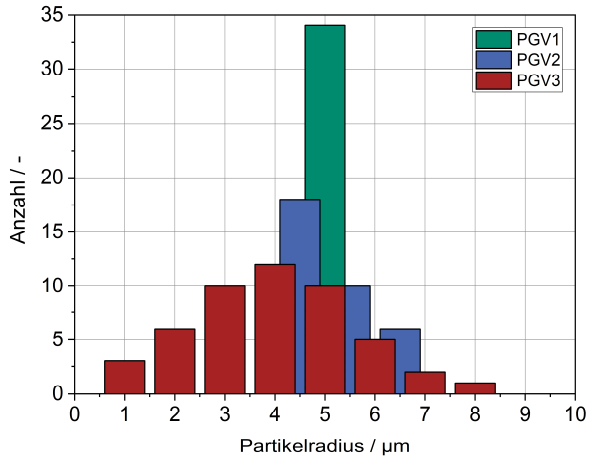


Abbildung 4.54: Partikelgrößenverteilungen der drei betrachteten Strukturvariationen PGV1, PGV2 und PGV3.

Tabelle 4.1: Mikrostrukturparameter der Strukturvariationen zu drei Partikelgrößenverteilungen.

	PGV1	PGV2	PGV3
Partikelradius / μm	5	4.5 5.5 6.5	1 bis 8
Partikelanzahl / -	34	34	49
Spezifische Oberfläche / μm^{-1}	0.553	0.533	0.558
Oberfläche / μm^2	6954	6976	6876
Aktivmaterialanteil / -	0.523	0.523	0.493
Schichtdicke / μm	45.9	47.5	48.0

Die verbleibenden Schwankungen der integralen Mikrostrukturparameter, wie Schichtdicke, Volumenanteil und aktive Oberfläche sind dabei der stochastischen Strukturzeugung geschuldet. Jedoch konnten trotz starker Variation der Partikelgrößenverteilungen vergleichbare Werte erzielt werden. Diese erlauben einen Vergleich des Simulationsverhaltens, müssen jedoch bei der Interpretation der Ergebnisse mitberücksichtigt werden. Als Simulationsfall wurde eine 5C-Entladung über 300 s mit 100 s Relaxation gewählt. In Abbildung 4.55 sind die Zellspannungen und Mitteltemperaturen für die Strukturen PGV1 (durchgezogen), PGV2 (gestrichelt) und PGV3 (gepunktet) über der Zeit aufgetragen. Im Fall der PGV3 kommt es zu einem etwas höheren Spannungsabfall und stärkeren Erwärmung als bei den beiden anderen Strukturen. Durch die höheren Anteile kleinerer Partikelgrößen ist die PGV3 deutlich dichter gepackt und besitzt eine erhöhte Tortuosität. Dies wirkt sich vor allem auf die Gradienten in der Elektrolytphase aus. Zudem werden die kleineren Partikel der PGV3, gemäß der Erkenntnisse aus Kapitel 4.2.2, schneller entladen. In Summe ergibt sich ein leicht erhöhter Spannungsabfall. Zudem wirkt sich die leicht verringerte Oberfläche von PGV3 ebenfalls hinsichtlich leicht höherer Spannungsverluste aus.

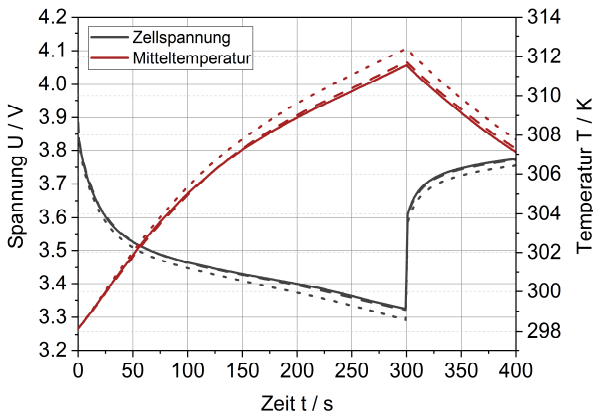


Abbildung 4.55: Zellspannungen und Mitteltemperaturen für die drei betrachteten Strukturvariationen PGV1 (durchgezogen), PGV2 (gestrichelt) und PGV3 (gepunktet) über der Zeit.

Für die Analyse der Prozesse innerhalb der Mikrostruktur und der umgebenden Elektrolytphase sollen nachfolgend die abschnittsweise gemittelten Größen über die Schichtdicke herangezogen werden. Dies ermöglicht einen direkten Vergleich der Simulationsfälle. Nachfolgend sind die Verteilung über die Schichtdicke der Stromdichte (Abbildung 4.56), der Überspannung (Abbildung 4.57), der Li^+ -Konzentration (Abbildung 4.58) und des Potentials (Abbildung 4.59) im Elektrolyten sowie des Interkalationsgrades an der Partikeloberfläche (Abbildung 4.60) für die zwei ausgewählten Zeitpunkte 100 s und 300 s der Entladung aufgetragen. Zum Zeitpunkt 100 s ist der Gradient der Stromdichte über die Schichtdicke für die drei Strukturen relativ ähnlich ausgeprägt, mit einer höheren Strombelastung in Separatornähe. Das Niveau ist entsprechend der vorliegenden aktiven Oberfläche leicht verschoben, mit der höheren Stromdichte im Fall von PGV3 (geringste Oberfläche). Zum Zeitpunkt 300 s hat sich der Gradient über die Schichtdicke für alle betrachteten Strukturen entsprechend der vorangegangenen Studien ausgeglichen und die Position in Separatornähe und Ableiternähe sind aneinander angenähert (Bereich 2). Für die normalverteilte PGV3 mit deutlich kleineren Partikeln zeigt sich eine entsprechend starke Schwankung der lokalen Stromdichten. Dies kann auf die unterschiedlich ausgeprägte Entladetiefe zwischen kleineren und größeren Partikeln in dieser Struktur zurückgeführt werden. Eine analoge Verteilung ergibt sich unter Betrachtung der Überspannungen. Die Konzentrationsverteilungen im Elektrolyten unterscheiden sich nur geringfügig voneinander. Die lokalen Einflüsse der Mikrostruktur können jedoch klar zugeordnet werden. Im Fall von PGV2 ist, wie in Abbildung 4.53 zu erkennen, die Porosität lokal stark reduziert. Hierdurch ergibt sich eine lokal höhere Konzentration als in den anderen Strukturen. Für die PGV3 zeigt sich an dieser Position ein umgekehrtes Bild mit einer erhöhten Porosität und entsprechend reduzierten lokalen Konzentration. Für 300 s ergibt sich hierbei ein vergleichbares Bild der Konzentrationsverteilungen, jedoch ist der Gesamtgradient aufgrund der Erwärmung etwas verringert. Für die Potentialverteilung im Elektrolyten kann im Fall von PGV3 bereits bei 100 s eine Abweichung zu den beiden anderen Strukturen festgestellt werden. Das Niveau ist zu negativeren Potentialen verschoben und weist einen größeren Gradienten über die Schichtdicke auf.

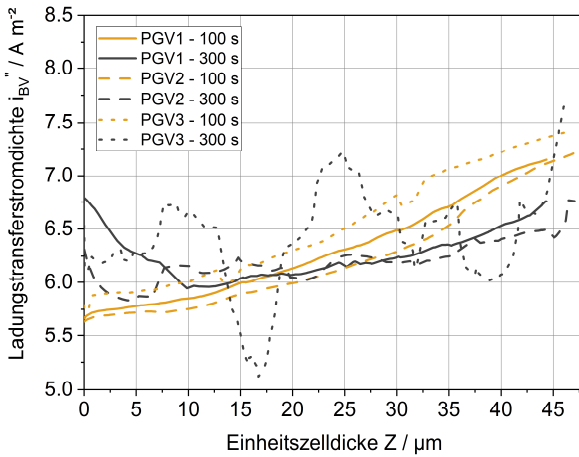


Abbildung 4.56: Vergleich der gemittelten Stromdichte über die Schichtdicke der Anode für die drei betrachteten Strukturvariationen PGV1, PGV2 und PGV3 zum Zeitpunkt 100 s und 300 s.

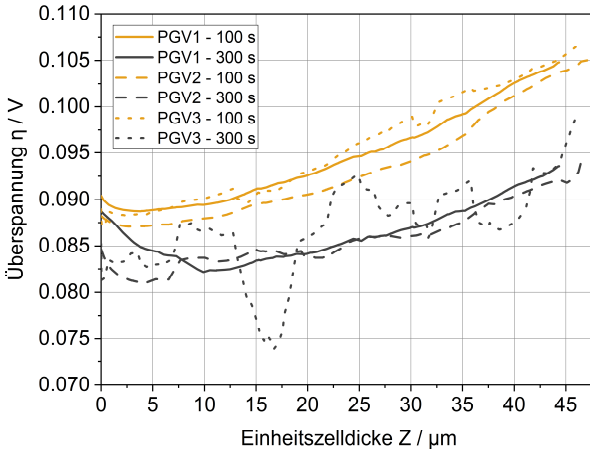


Abbildung 4.57: Vergleich der gemittelten Überspannung über die Schichtdicke der Anode für die drei betrachteten Strukturvariationen PGV1, PGV2 und PGV3 zum Zeitpunkt 100 s und 300 s.

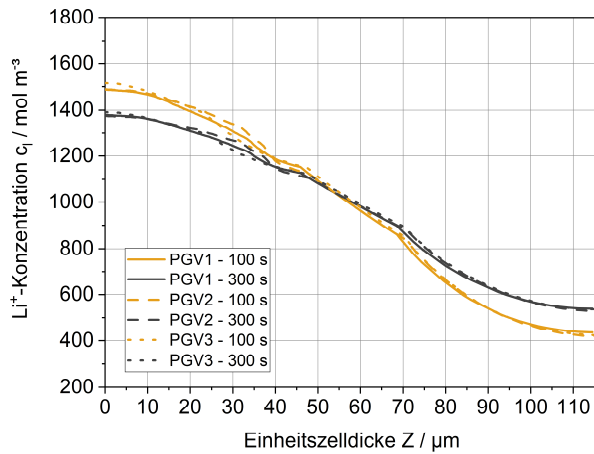


Abbildung 4.58: Vergleich der gemittelten Li^+ -Konzentration über die Schichtdicke für die drei betrachteten Strukturvariationen PGV1, PGV2 und PGV3 zum Zeitpunkt 100 s und 300 s.

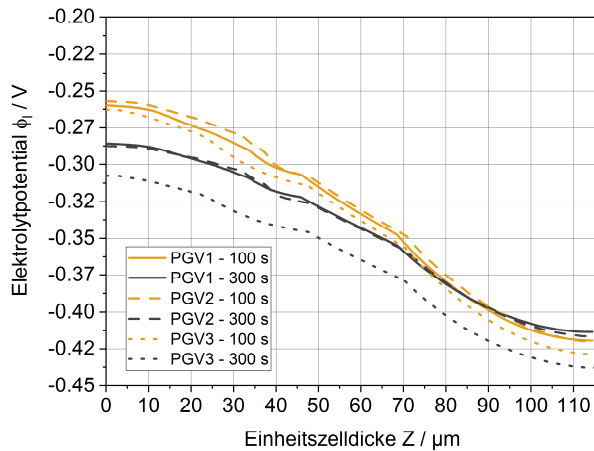


Abbildung 4.59: Vergleich des gemittelten Elektrolytpotentials über die Schichtdicke für die drei betrachteten Strukturvariationen PGV1, PGV2 und PGV3 zum Zeitpunkt 100 s und 300 s.

Diese verstärkt sich zum Zeitpunkt 300 s noch einmal deutlich und korreliert mit den globalen Spannungsverlusten. Anhand der Verläufe des gemittelten Interkalationsgrades an der Partikeloberfläche über die Schichtdicke zeigt sich für alle betrachteten Strukturen ein ausgeprägter Gradient über die vertikale Position. Die Zonen in Separatornähe werden dabei stärker entladen und liegen auf einem niedrigeren lokalen Ladezustand. Für 100 s liegen die Strukturen noch relativ nahe zusammen, wobei die PGV1 gegenüber den beiden anderen im Niveau erhöht ist. PGV3 weist zu diesem Zeitpunkt bereits starke lokale Schwankungen aufgrund der kleinen Partikelgrößen auf. Diese verstärken sich zum Zeitpunkt 300 s noch einmal deutlich. Zu diesem Zeitpunkt lässt sich eine klare Reihung, von PGV1, PGV2 zu PGV3, hin zu einem niedrigeren Ladezustandsniveau ausmachen. Die PGV3 weist den im Mittel geringsten Ladezustand auf. Dadurch ergeben sich für die PGV3 auch die höchsten korrespondierenden Gleichgewichtsspannungen.

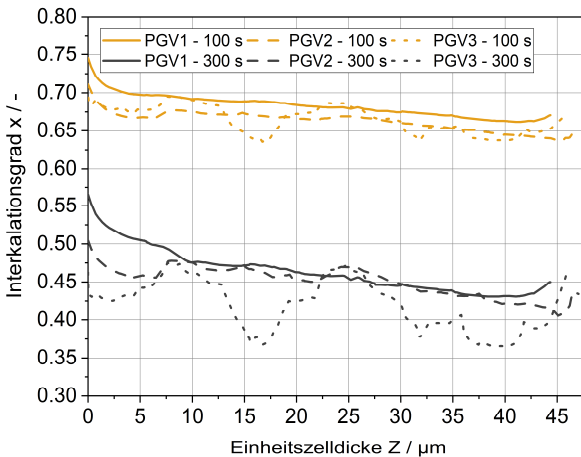


Abbildung 4.60: Vergleich des gemittelten Interkalationsgrades an der Partikeloberfläche über die Schichtdicke der Anode für die drei betrachteten Strukturvariationen PGV1, PGV2 und PGV3 zum Zeitpunkt 100 s und 300 s.

4.3.2 Einfluss der Partikelform

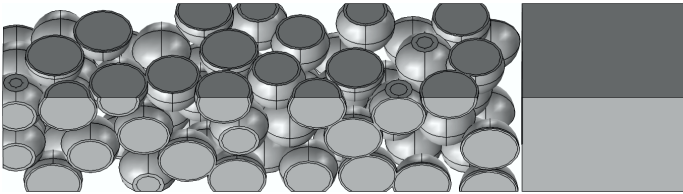
In diesem Unterkapitel soll der Einfluss der Partikelform anhand der Variation des Aspektverhältnisses ausgehend von einer sphärischen Grundform untersucht werden. Mit der Änderung der Partikelform bzw. des Aspektverhältnisses sind Veränderungen weiterer integraler Mikrostrukturparameter verbunden, analog der Änderung der Partikelgrößen(-verteilung). So werden u.a. die Porosität, die Tortuosität und die aktive Oberfläche in der Elektrodenstruktur in unterschiedlicher Art und Weise durch die Variation der Partikelform beeinflusst. Zur differenzierten Betrachtung der einzelnen Effekte wurde daher folgende Vorgehensweise gewählt. In der ersten Teilstudie 4.3.2.1 wurde bei der Variation des Aspektverhältnisses auf ein äquivalentes lokales Partikelvolumen geachtet, die verwendeten Einzelpartikel weisen somit das gleiche Volumen wie ihr sphärisches Ausgangsäquivalent auf. Hierdurch kommt es zu einer signifikanten Erhöhung der Oberfläche mit zunehmendem Aspektverhältnis. In der zweiten Teilstudie 4.3.2.2 wird durch Anpassung der lokalen Partikelvolumina eine möglichst äquivalente Oberfläche und in Summe relativ gleiche reaktive Gesamtoberfläche realisiert. Dadurch soll eine differenziertere Betrachtung des Einflusses von Tortuosität- sowie Oberflächenerhöhung durch zunehmende Aspektverhältnisse ermöglicht werden. Wirkt sich die Tortuosität auf die Transportprozesse in der Elektrolytphase aus, wechselwirkt die Oberfläche direkt mit der Kinetik der Stromfreisetzung. Es wird ein Simulationsszenario einer 2C-Entladung für 300 s mit anschließender Relaxation von 100 s in beiden Teilstudien betrachtet.

4.3.2.1 Variation der spezifischen Oberfläche – Äquivalentes lokales Partikelvolumen

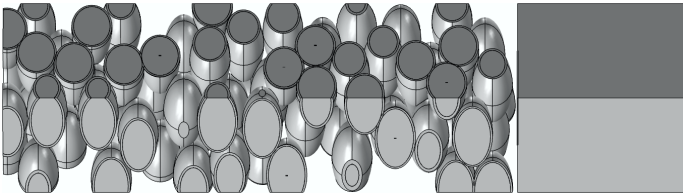
Die drei untersuchten Strukturen zur Variation des Aspektverhältnisses bei äquivalentem lokalem Partikelvolumen und damit Variation der Oberfläche sind in Abbildung 4.61 dargestellt. Die Struktur F1 ist hierbei der monodisperse Simulationsfall aus Kapitel 4.2.1 mit einem Aspektverhältnis von 1, und somit sphärischen Partikeln, und einem Partikelradius von 2.5 μm . Die Strukturen F2.V und F3.V weisen ein Aspektverhältnis von 1.5 und 2.0 in Schichtungsrichtung auf. Die weiteren Halbachsen sind entsprechend der geforderten Volumenäquivalenz dimensioniert. In Tabelle 4.2 sind die

wichtigsten Mikrostrukturparameter der drei Strukturen aufgeführt. Es kann eine deutliche Zunahme der spezifischen und absoluten Oberfläche durch die Erhöhung des Aspektverhältnisses von F1 zu F2.V und F3.V erkannt werden.

F1 – Aspektverhältnis 1



F2.V – Aspektverhältnis 1.5



F3.V – Aspektverhältnis 2

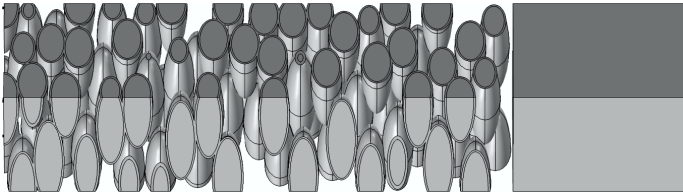


Abbildung 4.61: Strukturvariationen für verschiedene Aspektverhältnisse – Variation der spezifischen Oberfläche bei äquivalentem Partikelvolumen: F1 (Aspektverhältnis von 1), F2.V (Aspektverhältnis von 1.5), F3.V (Aspektverhältnis von 2).

Tabelle 4.2: Mikrostrukturparameter zur Variation des Aspektverhältnisses – Äquivalentes lokales Partikelvolumen.

	F1	F2.V	F3.V
Partikelradius (y-Halbachse) / μm	2.5	2.5	2.5
Spezifische Oberfläche / μm^{-1}	1.12	1.23	1.44
Oberfläche / μm^2	3592	3916	4613
Aktivmaterialanteil / -	0.546	0.515	0.493
Schichtdicke / μm	46.8	46.5	46.0

In Abbildung 4.62 sind die globale Zellspannungen und Mitteltemperaturen der drei Strukturen dargestellt. Der Verlauf von F1 (durchgezogen), F2.V (gestrichelt) und F3.V (gepunktet) liegt hierbei sehr nahe beieinander, mit einem geringfügig verringerten Spannungsverlust im Fall von F2.V und F3.V gegenüber F1.

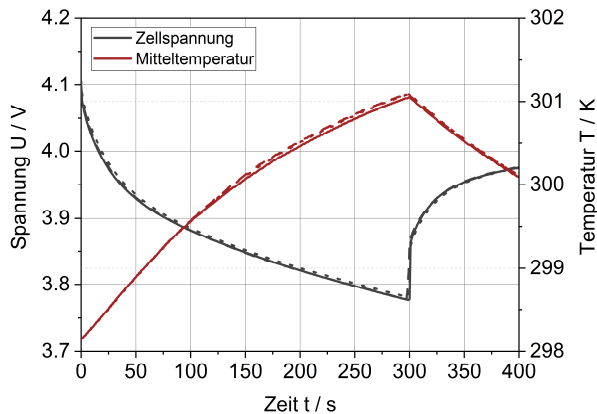


Abbildung 4.62: Zellspannungen und Mitteltemperaturen für die drei betrachteten Strukturvariationen F1 (durchgezogen), F2.V (gestrichelt) und F3.V (gepunktet) über der Zeit.

Diese Übereinstimmung des Spannungsverhaltens trotz der starken Variation der Partikelform liegt in den zwei gegensätzlich wirkenden und sich letztlich nivellierenden Effekten der Tortuositäts- und Oberflächenerhöhung begründet. Führt die Erhöhung der Tortuosität zu einer Zunahme der Spannungsverluste, reduziert die Flächenerhöhung hingegen die Spannungsverluste. Dies soll an den lokalen Größen der Mikrostruktur nachfolgend näher und abschließend durch den Vergleich mit den Strukturen bei Flächenäquivalenz im nachfolgenden Unterkapitel 4.3.2.2 dargelegt werden.

Im Folgenden sind die abschnittsweise gemittelten Verteilungen über die Schichtdicke der Stromdichte (Abbildung 4.63), der Überspannung (Abbildung 4.64), der Li^+ -Konzentration (Abbildung 4.65) und des Potentials (Abbildung 4.66) im Elektrolyten sowie des Interkalationsgrades an der Partikeloberfläche (Abbildung 4.67) für die zwei ausgewählten Zeitpunkte 100 s und 300 s der Entladung aufgetragen. Im Fall der Stromdichteverteilung ist für die betrachteten Strukturen bei einer 2C-Entladung nahezu keine Änderung zwischen dem Zeitpunkt 100 s und 300 s mehr zu erkennen. Für die Verteilung des Gradienten der Stromdichte ergibt sich ein quasi-stationäres Verhalten. Dies liegt in der geringeren Gesamtentladetiefe und damit veränderten Ladezuständen bzw. korrespondierenden Gleichgewichtsspannungen zu den betrachteten Zeitpunkten begründet. Ergänzend ist auch die Erwärmung im 2C-Fall deutlich geringer. Dafür ist jedoch der Unterschied zwischen den drei Strukturvariationen umso deutlicher ausgeprägt. Durch die Zunahme der Oberfläche von F1 hin zu F3.V mit zunehmendem Aspektverhältnis bei lokaler Volumenäquivalenz kommt es zu einer Absenkung des Niveaus der Stromdichte. Durch die gleichzeitige Erhöhung der Tortuosität mit zunehmendem Aspektverhältnis vergrößert sich auch der Gradient zwischen Ableiter und Separator. Die höhere Strombelastung der Zonen in Separatornähe ist auch hier deutlich ausgeprägt. Eine analoge Auswirkung von Tortuositäts- und Oberflächenzunahme mit steigendem Aspektverhältnis auf die Ausprägung und das Niveau des Gradienten über die Schichtdicke lässt sich auch am Verlauf der Überspannung feststellen. Hierbei zeigt sich jedoch die Änderung über den zeitlichen Verlauf zwischen 100 s und 300 s deutlicher.

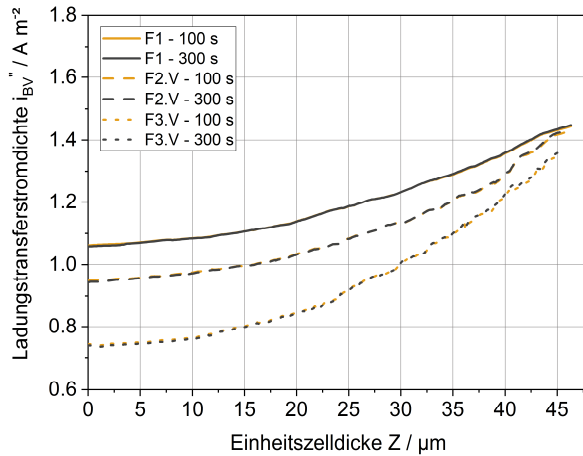


Abbildung 4.63: Vergleich der gemittelten Stromdichte über die Schichtdicke der Anode für die drei betrachteten Strukturvariationen F1 (durchgezogen), F2.V (gestrichelt) und F3.V (gepunktet) zum Zeitpunkt 100 s und 300 s.

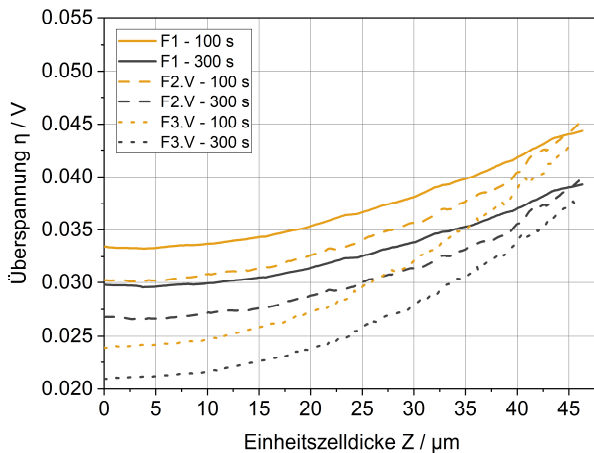


Abbildung 4.64: Vergleich der gemittelten Überspannung über die Schichtdicke der Anode für die drei betrachteten Strukturvariationen F1 (durchgezogen), F2.V (gestrichelt) und F3.V (gepunktet) zum Zeitpunkt 100 s und 300 s.

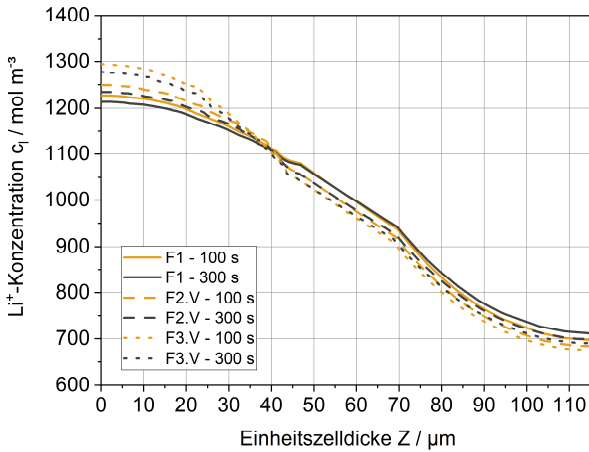


Abbildung 4.65: Vergleich der gemittelten Li^+ -Konzentration über die Schichtdicke für die drei betrachteten Strukturvariationen F1 (durchgezogen), F2.V (gestrichelt) und F3.V (gepunktet) zum Zeitpunkt 100 s und 300 s.

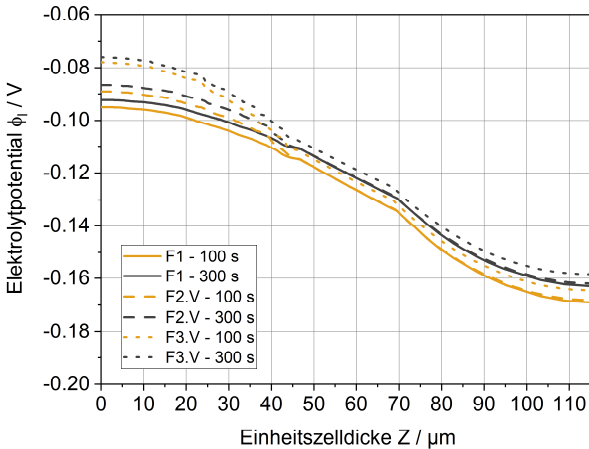


Abbildung 4.66: Vergleich des gemittelten Elektrolytpotentials über die Schichtdicke für die drei betrachteten Strukturvariationen F1 (durchgezogen), F2.V (gestrichelt) und F3.V (gepunktet) zum Zeitpunkt 100 s und 300 s.

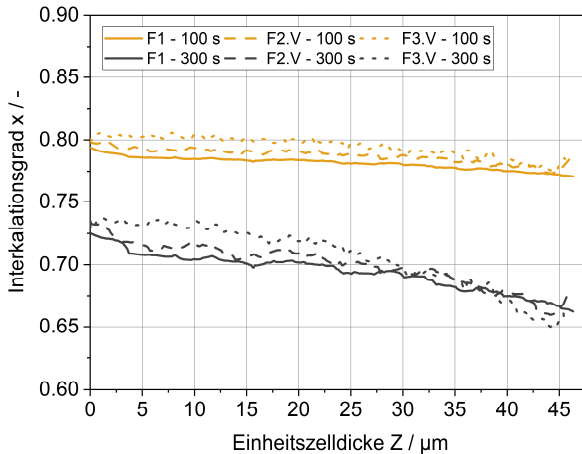


Abbildung 4.67: Vergleich des gemittelten Interkalationsgrades an der Partikeloberfläche über die Schichtdicke der Anode für die drei betrachteten Strukturvariationen F1 (durchgezogen), F2.V (gestrichelt) und F3.V (gepunktet) zum Zeitpunkt 100 s und 300 s.

Die gegenläufig wirkenden Einflüsse von Tortuosität und Oberfläche lassen sich auch prägnant am Verlauf der Konzentration und des Potentials in der Elektrolytphase veranschaulichen. Durch die Zunahme der Tortuosität werden die Gradienten über die Schichtdicke, insbesondere im Bereich der Anode, signifikant vergrößert. Gleichzeitig ist jedoch das Niveau gegenläufig durch die Oberflächenvergrößerung im Fall des Potentials nach oben verschoben für die Modelle F2.V und F3.V mit erhöhten Aspektverhältnissen. Folgt die zeitliche Änderung von 100 s zu 300 s im Fall der Konzentration dem zuvor gewohnten Bild einer Abnahme des Gradienten in Folge der Erwärmung, zeigt sich für das Potential im Elektrolyten ein anderes Verhalten. Die Auswirkung der 2C-Entladung mit einer geringeren Gesamtladetiefe und damit veränderten Ladezuständen bzw. korrespondierenden Gleichgewichtsspannungen im Gegensatz zur 5C-Entladung zeigt sich hierbei. So liegen die Potentiale bei 300 s leicht über denen von 100 s und somit vertauscht im Vergleich zu einer 5C-Entladung mit deutlich veränderten korrespondierenden lokalen Ladezuständen.

Die Auswirkung von Tortuosität und Oberfläche lassen sich abschließend auch am Verlauf der lokalen Ladezustände bzw. Interkalationsgrade beschreiben. Durch eine höhere aktive Oberfläche fällt die lokale Strombelastung geringer aus. Dadurch ergibt sich nach der gleichen Zeit eine geringere Entladetiefe respektive ein höherer verbleibender Interkalationsgrad. Dies spiegelt sich in den höheren Niveaus von F2.V und F3.V wider. Durch die höhere Tortuosität über die Schichtdicke ist der Gradient der Strombelastung erhöht und die Ausprägung des Gradienten des Interkalationsgrades zwischen Ableiternähe und Separatornähe fällt stärker für die Modelle F2.V und F3.V aus.

4.3.2.2 Konstante spezifische Oberfläche – Komplementäres lokales Partikelvolumen

Um die beschriebenen gegenläufigen Einflüsse von Tortuositäts- und Oberflächenerhöhung im Zuge der Veränderung der Partikelform bzw. des Aspektverhältnisses zu trennen und die Prozesse in der Mikrostruktur differenzierter betrachten zu können, wird eine zweite Studie zur Variation der Partikelform herangezogen. In dieser werden die Aspektverhältnisse in Schichtungsrichtung analog wie zuvor von 1.0, zu 1.5 und 2.0 variiert, jedoch wird auf eine äquivalente Oberfläche durch Anpassung der weiteren Halbachse an den Partikeln geachtet. Hierdurch wird letztlich eine nahezu konstante aktive Oberfläche in den Strukturen bei deutlicher Variation der Tortuosität erreicht. Die drei untersuchten Strukturen zur Variation des Aspektverhältnisses bei äquivalenter lokaler Partikeloberfläche und damit Variation des lokalen Partikelvolumens sind in Abbildung 4.68 dargestellt. Die Struktur F1 ist hierbei erneut der monodisperse Simulationsfall aus Kapitel 4.2.1 mit einem Aspektverhältnis von 1. Die Strukturen F2.A und F3.A weisen ein Aspektverhältnis von 1.5 und 2.0 in Schichtungsrichtung auf. Die weiteren Halbachsen sind entsprechend der geforderten Flächenäquivalenz dimensioniert. In Tabelle 4.3 sind die wichtigsten Parameter der drei Strukturen aufgeführt. Die Oberfläche konnte im Rahmen der stochastischen Strukturzeugung nahezu konstant gehalten werden. Das lokale Partikelvolumen variiert in einem geringen Bereich, mit einer Variation der y-Halbachse von 2.5 μm zu 3.16 μm .

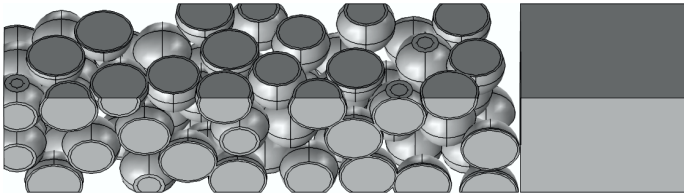
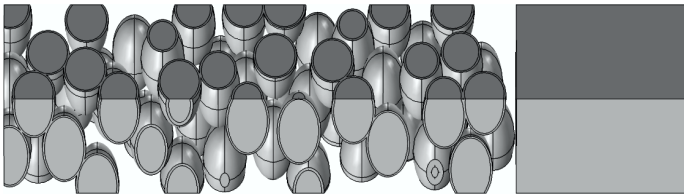
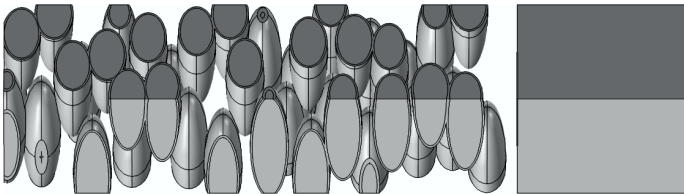
F1 – Aspektverhältnis 1**F2.A – Aspektverhältnis 1.5****F3.A – Aspektverhältnis 2**

Abbildung 4.68: Strukturvariationen für verschiedene Aspektverhältnisse – Konstante spezifische Oberfläche bei komplementärem Partikelvolumen: F1 (Aspektverhältnis von 1), F2.A (Aspektverhältnis von 1.5), F3.A (Aspektverhältnis von 2).

In Abbildung 4.69 sind die globale Zellspannungen und Mitteltemperaturen der drei Strukturen dargestellt. Der Verlauf von F1 (durchgezogen), F2.A (gestrichelt) und F3.A (gepunktet) unterscheidet sich im Vergleich zur vorherigen Studie mit F2.V und F3.V durch die Entfernung der aktiven Oberfläche als überlagernder Effekt deutlich voneinander. Durch die Zunahme der Tortuosität der Elektrolytphase mit zunehmendem Aspektverhältnis erhöhen sich die Spannungsverluste im Fall von F2.A und F3.A gegenüber

F1. Entsprechend der zunehmenden Spannungsverluste kann analog eine geringfügige Zunahme der Temperatur festgestellt werden.

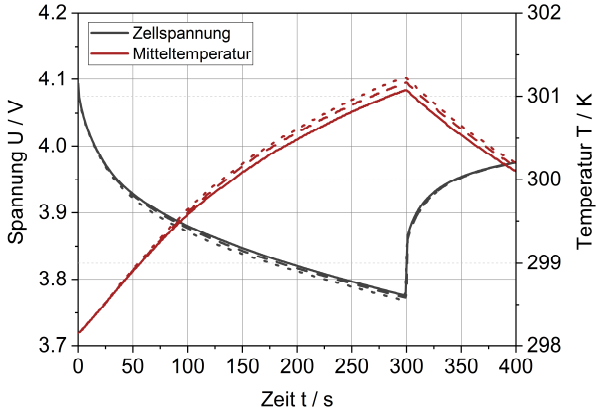


Abbildung 4.69: Zellspannungen und Mitteltemperaturen für die drei betrachteten Strukturvariationen F1 (durchgezogen), F2.A (gestrichelt) und F3.A (gepunktet) über der Zeit.

Tabelle 4.3: Mikrostrukturparameter zur Variation des Aspektverhältnisses – Äquivalente Partikeloberfläche.

	F1	F2.A	F3.A
Partikelradius (y-Halbachse) / μm	2.5	2.72	3.16
Spezifische Oberfläche / μm^{-1}	1.117	1.125	1.121
Oberfläche / μm^2	3592	3612	3569
Aktivmaterialanteil / -	0.546	0.513	0.476
Schichtdicke / μm	46.8	46.3	46.4

Im Folgenden sind die gemittelten Verteilungen über die Schichtdicke der Stromdichte (Abbildung 4.70), der Überspannung (Abbildung 4.71), der Li^+ -Konzentration (Abbildung 4.72) und des Potentials (Abbildung 4.73) im Elektrolyten sowie des Interkalationsgrades an der Partikeloberfläche (Abbildung 4.74) für die zwei ausgewählten Zeitpunkte 100 s und 300 s der Entladung aufgetragen.

Durch die gezielt eingestellte, nahezu konstante aktive Oberfläche kann der Effekt der Tortuositätszunahme individuell untersucht werden. Im Fall der Stromdichteverteilung über die Schichtdicke liegen die Verteilungen der drei Strukturen nahezu auf dem gleichen Niveau. Durch die Erhöhung der Tortuosität mit zunehmendem Aspektverhältnis in den Modellen F2.A und F3.A vergrößert sich der Gradient zwischen Ableiter und Separator. Die Partikel in Separatornähe werden dabei stärker belastet. Eine analoge Auswirkung der Tortuositätszunahme lässt sich auch am Verlauf der Überspannung feststellen. Durch die Zunahme der Tortuosität werden die Gradienten in der Elektrolytphase über die Schichtdicke signifikant vergrößert. Durch die nahezu konstante aktive Oberfläche findet keine Verschiebung des Niveaus des Elektrolytpotentials statt. Der gesteigerte Gradient ist mit einem niedrigeren Potential auch auf Kathodenseite für die Modelle F2.A und F3.A verbunden, welches mit den globalen Spannungsverlusten korreliert. Die individuelle Auswirkung der Tortuosität lässt sich abschließend auch am Verlauf der lokalen Ladezustände bzw. des lokalen Interkalationsgrades beschreiben. Durch die höhere Tortuosität für die Modelle F2.A und F3.A ist der Gradient der Strombelastung erhöht und die Ausprägung des Gradienten des Interkalationsgrades zwischen Ableiternähe und Separatornähe fällt stärker aus. Durch die nahezu konstante Oberfläche liegen die Verteilungen der Interkalationsgrade dabei auf vergleichbaren Niveaus.

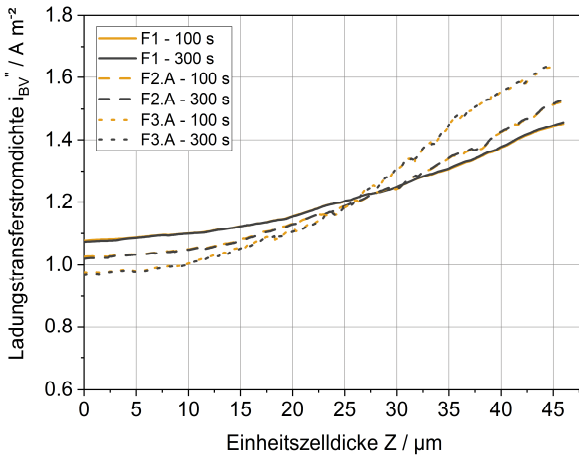


Abbildung 4.70: Vergleich der gemittelten Stromdichte über die Schichtdicke der Anode für die drei betrachteten Strukturvariationen F1 (durchgezogen), F2.A (gestrichelt) und F3.A (gepunktet) zum Zeitpunkt 100 s und 300 s.

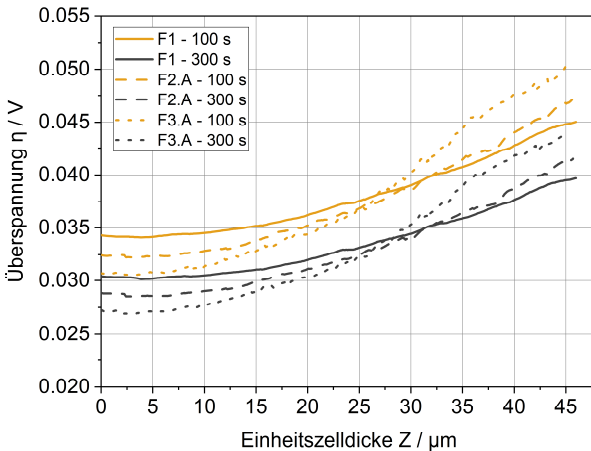


Abbildung 4.71: Vergleich der gemittelten Überspannung über die Schichtdicke der Anode für die drei betrachteten Strukturvariationen F1 (durchgezogen), F2.A (gestrichelt) und F3.A (gepunktet) zum Zeitpunkt 100 s und 300 s.

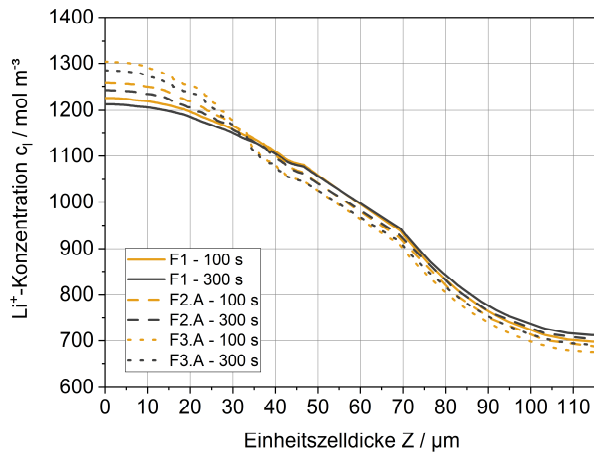


Abbildung 4.72: Vergleich der gemittelten Li^+ -Konzentration über die Schichtdicke für die drei betrachteten Strukturvariationen F1 (durchgezogen), F2.A (gestrichelt) und F3.A (gepunktet) zum Zeitpunkt 100 s und 300 s.

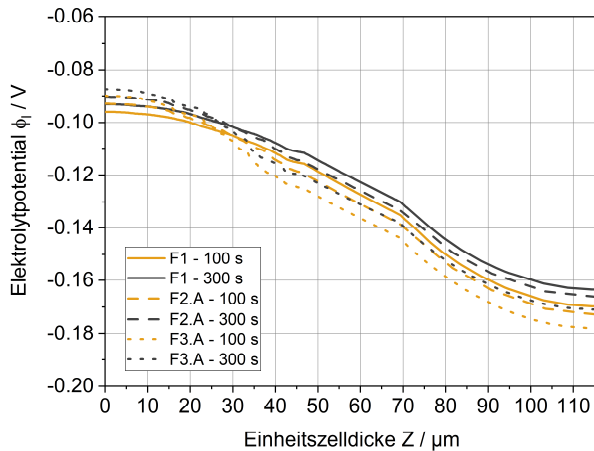


Abbildung 4.73: Vergleich des gemittelten Elektrolytpotentials über die Schichtdicke für die drei betrachteten Strukturvariationen F1 (durchgezogen), F2.A (gestrichelt) und F3.A (gepunktet) zum Zeitpunkt 100 s und 300 s.

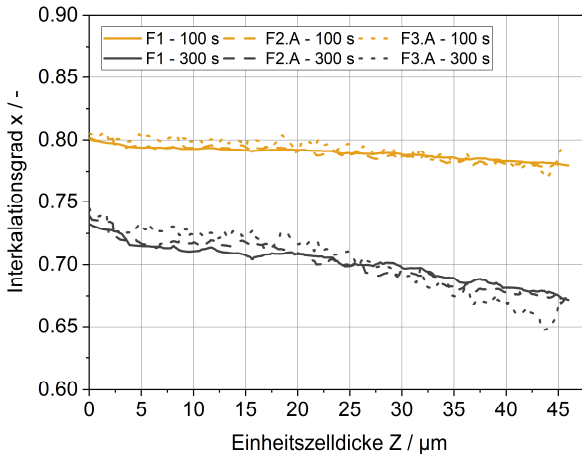


Abbildung 4.74: Vergleich des gemittelten Interkalationsgrades an der Partikeloberfläche über die Schichtdicke der Anode für die drei betrachteten Strukturvariationen F1 (durchgezogen), F2.A (gestrichelt) und F3.A (gepunktet) zum Zeitpunkt 100 s und 300 s.

Zusammenfassend lassen sich folgende Erkenntnisse aus den durchgeführten Studien ziehen. Die Variation bestimmter Parameter kann unterschiedliche und gegebenenfalls unerwünschte Auswirkungen auf weitere Mikrostrukturparameter haben. Zur differenzierten Zuordnung von Ursache und Wirkung im Zuge der Untersuchungen von Optimierungsmöglichkeiten auf Mikrostrukturebene ist eine systematische Untersuchung daher unabdingbar. Das im Zuge dieser Arbeit entwickelte generische multiphysikalische Simulationswerkzeug bietet die hierfür benötigten Variations- und Einstellungsmöglichkeiten um gezielt, individuelle Änderungen der Parameter vornehmen zu können und gegebenenfalls nicht erwünschte gekoppelte Variationen weiterer Mikrostrukturparameter zu vermeiden.

Es konnte gezeigt werden, dass die Änderung der Partikelform respektive des Aspektverhältnisses unterschiedliche Auswirkungen auf weitere Mikrostrukturparameter haben kann. So kommt es bei einer Änderung des Aspektverhältnisses unter der Vorgabe einer lokalen Volumenäquivalenz der verwendete-

ten Partikel sowohl zu einer Erhöhung der Tortuosität in der Elektrolytphase als auch einer Erhöhung der aktiven Oberfläche. Durch die Vorgabe Flächenäquivalenz der verwendeten Partikel, verbunden mit einer lokalen Volumenerhöhung, kann die aktive Oberfläche nahezu konstant gehalten werden und allein der Effekt der Tortuositätserhöhung untersucht werden. Tortuositäts- und Oberflächenerhöhung wirken hierbei, wie zuvor beschrieben, gegenläufig auf die multiphysikalischen Prozesse ein. Die Tortuositätszunahme führt zu einer Transporthemmung im Elektrolyten und damit zu gesteigerten Verlusten. Auch der Gradient über die Schichtdicke wird verstärkt und die Inhomogenität in der Elektrodenstruktur, insbesondere auch für schadigungsrelevante Größen wie den lokalen Ladezustand, intensiviert. Die Erhöhung der Oberfläche führt hingegen zu einem gegensätzlichen Effekt und einer Verringerung von Spannungsverlusten. Durch die höhere Oberfläche wird das Niveau der lokalen Belastung maßgeblich reduziert, während der Gradient über die Schichtdicke davon unbeeinträchtigt bleibt. Durch eine verringerte Strombelastung ergibt sich auch eine geringere Entladetiefe und höhere Interkalationsgrade für den gleichen Belastungsfall. Durch die vergleichende Betrachtung der Ergebnisse bei Variation der aktiven Oberfläche und bei konstanter aktiver Oberfläche konnten die beschriebenen Zusammenhänge klar herausgearbeitet werden.

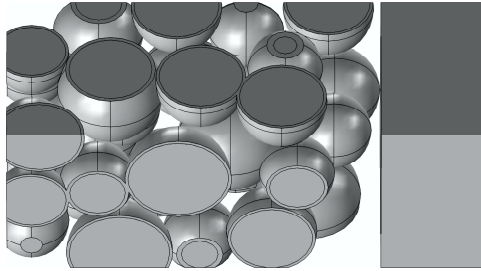
4.3.3 Gradierung entlang der Schichtdicke

Im folgenden Unterkapitel sollen, aufbauend auf den Erkenntnissen der lokalen Prozesse und Inhomogenitäten in Abhängigkeit der vertikalen Position, mit Hilfe von zielgerichteten Gradierungen bzw. Verteilungen der Partikelgrößen über die Schichthöhe die Möglichkeiten zur Einflussnahme auf die lokalen Verteilungen aufgezeigt werden. Durch die Vorgabe bestimmter Partikelgrößen in Separatornähe bzw. Ableiternähe können die entsprechend über die Schichtdicke entstehenden Gradienten reduziert werden und eine insgesamt homogenere Belastung der Elektrode erzielt werden. Die Fertigungstechnik von Mehrlagen-Elektrodenbeschichtung bietet hierbei das Potential gezielt Partikelgrößen in bestimmten Schichtungen aufzugeben [25, 117, 118, 121].

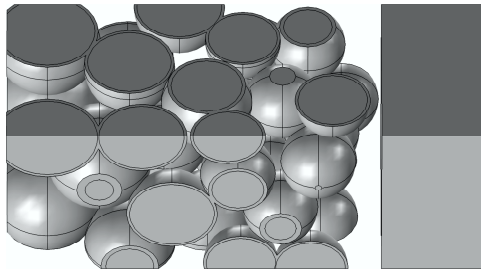
Zur grundlegenden Untersuchung des Einflusses der Gradierung der Partikelgrößen werden die drei generischen Strukturen G1, G2 und G3 aus sphärischen Partikeln entsprechend Abbildung 4.75 verwendet. Die Strukturen besitzen dabei die polydisperse generische Partikelgrößenverteilung entsprechend PGV2 (s. Abbildung 4.54) mit den drei Partikelradien $4.5\ \mu\text{m}$, $5.5\ \mu\text{m}$ und $6.5\ \mu\text{m}$. Die Struktur G1 besitzt eine zufällige Verteilung der Partikelgrößen über die Schichthöhe. Im Fall von G2 werden gezielt große Partikel in Ableiternähe und kleine Partikel in Separatornähe eingestellt. Für G3 liegt eine umgekehrte Verteilung von kleinen Partikeln in Ableiternähe und größeren Partikeln in Separatornähe vor. Die wichtigsten Mikrostrukturdaten der drei Strukturen sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst. Für diese Untersuchung wurde die 5C-Entladung für 300 s mit anschließender Relaxation für 100 s als Simulationsszenario gewählt. In Abbildung 4.76 sind der Verlauf der globalen Zellspannung und Mitteltemperatur über der Zeit für die drei Simulationsmodelle G1 (durchgezogen), G2 (gestrichelt) und G3 (gepunktet) dargestellt. Bei der Strukturzeugung wurde auf eine möglichst hohe Vergleichbarkeit im Rahmen der Genauigkeit der stochastischen Erzeugung geachtet. Die integrale aktive Oberfläche ist in guter Näherung gleich zwischen den drei betrachteten Strukturen und Schwankungen in Porosität und Tortuosität sind möglichst gering. Jedoch ergeben sich lokale Unterschiede

entsprechend der Gradierung, die sich in der Betrachtung der lokalen Größen zeigen.

G1 – Zufällige Verteilung



G2 – Große Partikel in Ableiternähe



G3 – Kleine Partikel in Ableiternähe

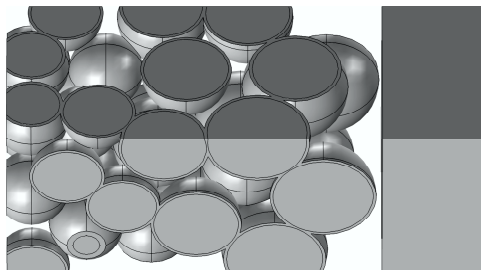


Abbildung 4.75: Strukturvariationen zur Gradierung der Aktivmaterialpartikel über die vertikale Position: G1 (zufällige Verteilung), G2 (große Partikel in Ableiternähe), G3 (kleine Partikel in Ableiternähe). Der Ableiter ist nicht dargestellt (links), Ausschnitt des Separators in der Vollzellkonfiguration ist rechts zu sehen.

Im Verhalten der globalen Zellspannung und somit insgesamt für das Leistungsverhalten kann zunächst eine gute Übereinstimmung der drei Strukturen festgehalten werden. Der übereinstimmenden Performance liegen dabei jedoch stark unterschiedliche lokale Prozesse und Inhomogenitäten zugrunde.

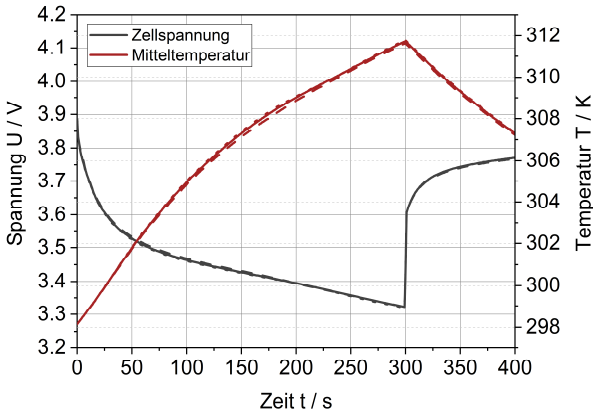


Abbildung 4.76: Zellspannung und Mitteltemperatur über der Zeit für die drei Strukturvariationen G1 (durchgezogen), G2 (gestrichelt) und G3 (gepunktet).

Tabelle 4.4: Mikrostrukturparameter zur Variation der gezielten Verteilung der Partikelgrößen – Gradierung.

	G1	G2	G3
Partikelradius / μm	4.5 5.5 6.5	4.5 5.5 6.5	4.5 5.5 6.5
Spezifische Oberfläche / μm^{-1}	0.533	0.534	0.530
Oberfläche / μm^2	6976	7011	6969
Aktivmaterialanteil / -	0.523	0.510	0.521
Schichtdicke / μm	47.5	48.1	48.1

Für die Bewertung der lokalen Prozesse sowie deren Dynamik werden erneut die Größen der Partikel an der Position P1 (Separatornähe) und P3 (Ableiternähe) über der Zeit betrachtet. Dazu sind nachfolgend die lokale Stromdichte (Abbildung 4.77), der lokale Ladezustand (Abbildung 4.78), die lokale Überspannung (Abbildung 4.79), die lokale Gleichgewichtsspannung (Abbildung 4.80) sowie die lokale Wärmefreisetzung (Abbildung 4.81) an den zwei vertikalen Positionen P1 und P3 für die drei Strukturen G1 (durchgezogen), G2 (gestrichelt) und G3 (gepunktet) über der Zeit dargestellt. Für die zufällig verteilte Struktur in G1 ergibt sich im Fall der lokalen Stromdichte das, aus der monodispersen Untersuchung, bekannte Bild einer höheren Belastung von P1 im Bereich 1 und eine Annäherung der beiden vertikalen Positionen im Übergang von Bereich 2 im Zuge des Stage-Wechsels. Hierbei kommt es zu einer Absenkung der Position P1 auf das Niveau der Position P3. Die Partikel an Position P1 werden stärker entladen als an Position P3. Dies spiegelt sich auch im Verlauf des Interkalationsgrades sowie der korrespondierenden Gleichgewichtsspannung wider. An der Position P1 in Separatornähe kommt es im zeitlichen Verlauf früher und zudem zu einem stärker ausgeprägten Anstieg der lokalen Gleichgewichtsspannung als an P3 in Ableiternähe. Im Verhalten von G2 zeigt sich für die kleineren Partikeln in Separatornähe eine Übereinstimmung im Verhalten der Position P1 aus dem Fall G1. Für die Position P3 in Ableiternähe ergibt sich durch die dort vorgegebenen größeren Partikel jedoch ein verändertes Verhalten. Diese erreichen zeitlich vergleichsweise verzögert den Bereich 2 und erfahren hierbei auch einen geringeren Gleichgewichtsspannungsanstieg bis zum Ende der Entladung. Im Verlauf der lokalen Stromdichte ist der Anstieg von P3 in diesem zeitlichen Abschnitt und die Annäherung auf das Niveau von P1 zu beobachten. Ursächlich hierfür ist die höhere lokale Partikelkapazität in Ableiternähe im Fall G2, dadurch verbleiben die Partikel dort deutlich länger auf einem niedrigeren Gleichgewichtsspannungsniveau. Für den Ladezustand kann eine signifikante Vergrößerung des Gradienten über die Schichtdicke festgestellt werden, da der Ladezustand an P3 deutlich geringer ausfällt. Die Struktur G2 führt in Summe somit zu einer deutlich inhomogeneren Belastung innerhalb der Elektrodenstruktur.

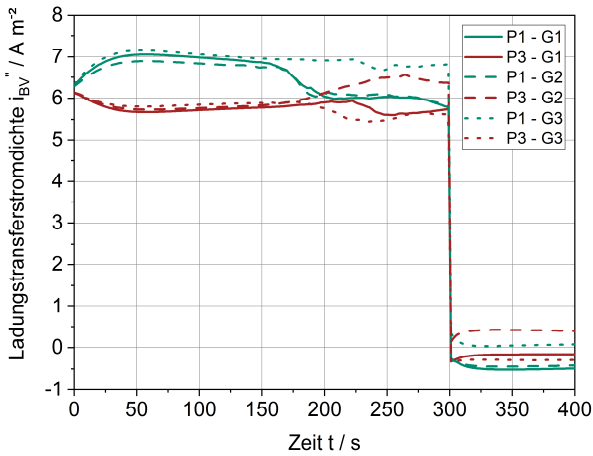


Abbildung 4.77: Lokale Stromdichte an zwei vertikalen Positionen P1 (Nähe Separator) und P3 (Nähe Ableiter) über der Zeit für die drei Strukturvariationen G1 (durchgezogen), G2 (gestrichelt) und G3 (gepunktet).

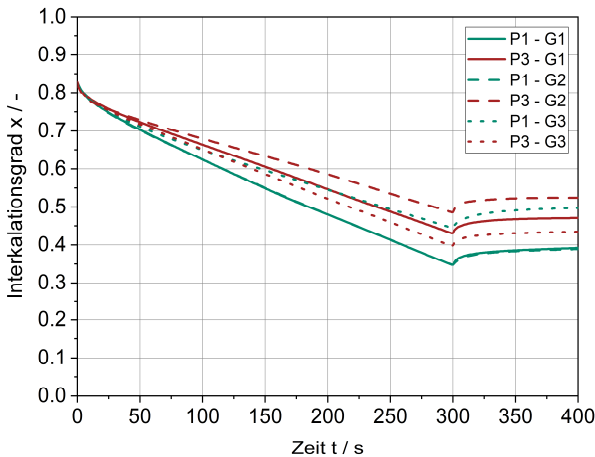


Abbildung 4.78: Lokaler Interkalationsgrad an zwei vertikalen Positionen P1 (Nähe Separator) und P3 (Nähe Ableiter) über der Zeit für die drei Strukturvariationen G1 (durchgezogen), G2 (gestrichelt) und G3 (gepunktet).

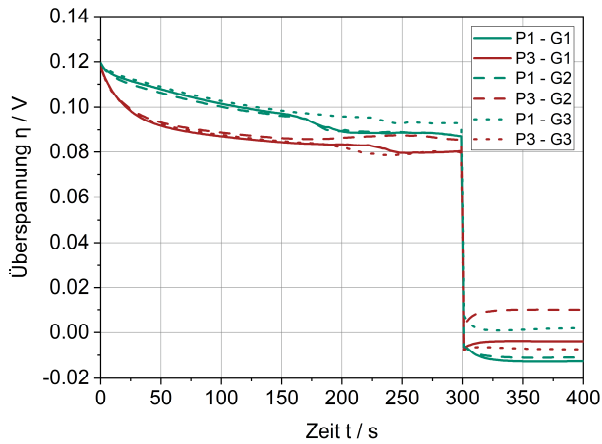


Abbildung 4.79: Lokale Überspannung an zwei vertikalen Positionen P1 (Nähe Separator) und P3 (Nähe Ableiter) über der Zeit für die drei Strukturvariationen G1 (durchgezogen), G2 (gestrichelt) und G3 (gepunktet).

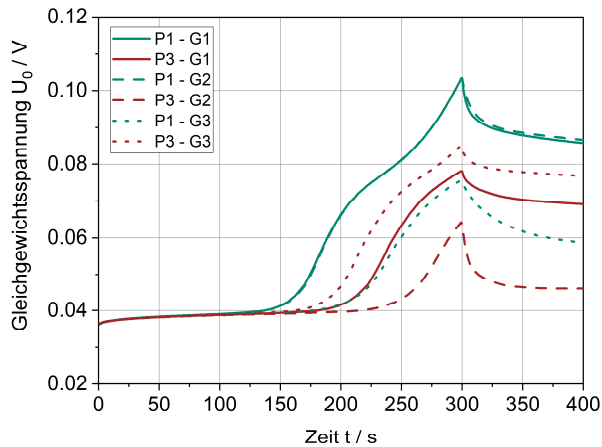


Abbildung 4.80: Lokale Gleichgewichtsspannung an zwei vertikalen Positionen P1 (Nähe Separator) und P3 (Nähe Ableiter) über der Zeit für die drei Strukturvariationen G1 (durchgezogen), G2 (gestrichelt) und G3 (gepunktet).

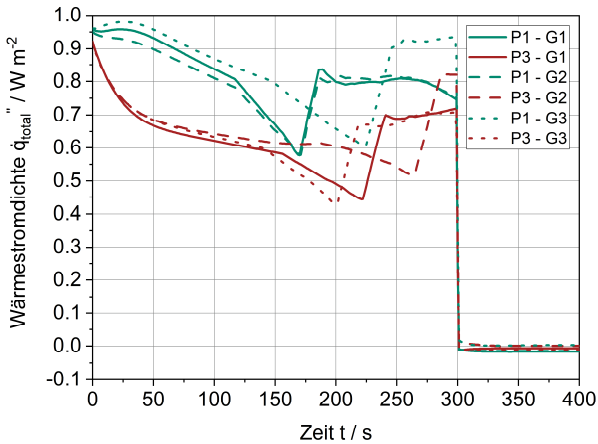


Abbildung 4.81: Lokale Wärmestromdichte an zwei vertikalen Positionen P1 (Nähe Separator) und P3 (Nähe Ableiter) über der Zeit für die drei Strukturvariationen G1 (durchgezogen), G2 (gestrichelt) und G3 (gepunktet).

Die Struktur G3 mit größeren Partikeln in Separatornähe und kleineren in Ableiternähe bildet auf Basis der Erkenntnisse der vorangegangenen Kapitel das Potential einer homogeneren Belastung. Die Zonen in Separatornähe mit höheren lokalen Stromdichten, aufgrund des Gradienten in der Elektrolytphase, werden mit größeren Partikeln und somit höheren lokalen Partikelkapazitäten ausgestattet. Zusätzlich liegt ein günstigeres Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis für diese größeren Partikel vor, welches ebenfalls eine langsamere Entladung dieser Partikel bewirkt. Somit liegen in den Zonen der zuvor höchsten Belastungen kompensierende Partikeleigenschaften vor. Anhand der lokalen Stromdichte zeigt sich im Fall G3 ein stabiler Gradient über die Schichtdicke für die gesamte betrachtete Entladezeit von 300 s, trotz des erkennbaren Erreichens des Stage-Wechsels (Knickpunkte). Die Ursache hierfür erschließt sich durch die Betrachtung des lokalen Interkalationsgrades (s. Abbildung 4.78) und der korrespondierenden Gleichgewichtsspannung (s. Abbildung 4.80). In der Struktur G3 kehrt sich die Entladetiefe von P1 und P3 erstmals um und es kommt zu einer stärkeren Entladung der kleinen Partikel an Position P3 in Ableiternähe. Der lokale Ladezustand an diesen

Positionen liegt jedoch nahe zusammen und es ergibt sich eine vergleichsweise homogenere Entladung über die Schichtdicke mit etwas höheren Ladezuständen in Separatornähe. Die höheren lokalen Partikelvolumina und lokal geringeren Oberflächen der größeren Partikel an Position P1 führen zu einer geringeren Entladetiefe an der Partikeloberfläche trotz der lokal höheren Stromdichten in diesem Bereich. Ein analoges Bild ergibt sich für die Gleichgewichtsspannung. Die Partikel an Position P3 in Ableiternähe steigen dabei etwas früher und höher, aufgrund der lokal stärker fortgeschrittenen Entladung, an. Jedoch liegen beide Positionen vergleichsweise nahe beieinander. Der Gradient in der Elektrolytphase sorgt für die vertikale Verteilung der lokalen Stromdichte mit höheren Werten in Separatornähe und wird durch die stärker ansteigende Gleichgewichtsspannung in Ableiternähe verstärkt und nicht, wie in den anderen Simulationsfällen, verringert. Das Verhalten der lokalen Überspannung ist in allen drei Fällen ähnlich der Verteilung der lokalen Stromdichte. Auch für die Verteilung der lokalen Wärmestromdichten lässt sich eine Analogie zum Verlauf der Stromdichte feststellen. Diese wird jedoch durch den reversiblen Anteil noch zusätzlich stärker von der lokalen Entladetiefe beeinflusst.

Die Betrachtung der lokalen zeitlichen Verläufe soll durch die Untersuchung der abschnittsweise über die Schichtdicke gemittelten Größen für die zwei ausgewählten Zeitpunkte 100 s und 300 s nachfolgend ergänzt werden. Im Folgenden sind die Verteilung der Stromdichte (Abbildung 4.82), der Überspannung (Abbildung 4.83), der Li^+ -Konzentration (Abbildung 4.84) und des Potentials (Abbildung 4.85) im Elektrolyten sowie des Interkalationsgrades an der Partikeloberfläche (Abbildung 4.86) über die Schichtdicke für die drei untersuchten Strukturen G1, G2 und G3 aufgetragen. Die zeitliche Invarianz des Gradienten der lokalen Stromdichte von Struktur G3 zeigt sich dabei auch anhand des gemittelten Verlaufs der Stromdichte über die Schichtdicke. Der vertikale Gradient ist im Fall G3 auch für 300 s noch sehr stark ausgeprägt, mit höheren Werten in Separatornähe. Für G1 und G2 kann die Veränderung der Stromdichteverteilung und ein Ausgleich (G1) bzw. eine Umkehr (G2) des Gradienten für den Zeitpunkt 300 s erkannt werden. Ein analoges Bild ergibt sich anhand des Verlaufs der lokalen Überspannungen.

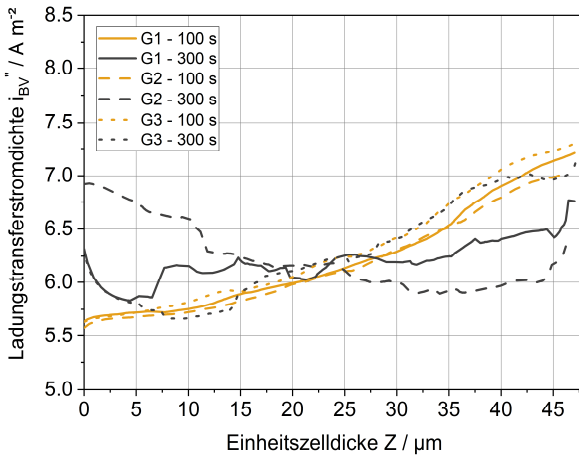


Abbildung 4.82: Gemittelte Stromdichte über die Schichtdicke für die drei Strukturvariationen G1 (durchgezogen), G2 (gestrichelt) und G3 (gepunktet) zum Zeitpunkt 100 s und 300 s.

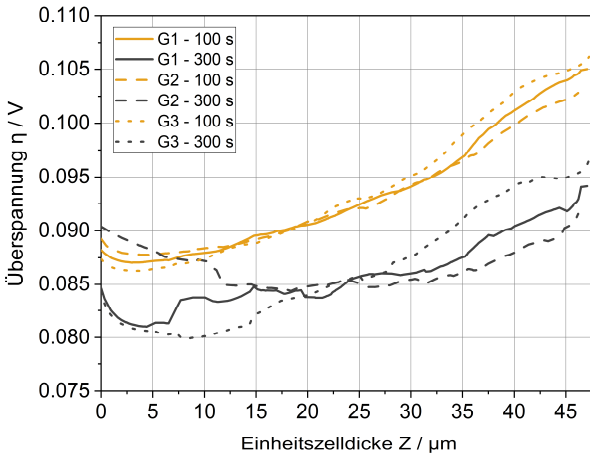


Abbildung 4.83: Gemittelte Überspannung über die Schichtdicke für die drei Strukturvariationen G1 (durchgezogen), G2 (gestrichelt) und G3 (gepunktet) zum Zeitpunkt 100 s und 300 s.

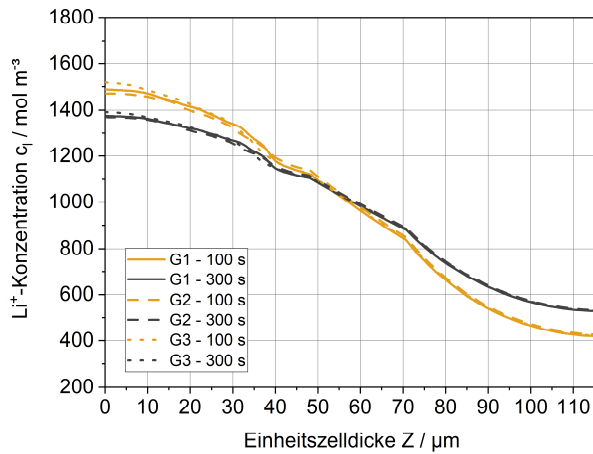


Abbildung 4.84: Gemittelte Li^+ -Konzentration über die Schichtdicke für die drei Strukturvariationen G1 (durchgezogen), G2 (gestrichelt) und G3 (gepunktet) zum Zeitpunkt 100 s und 300 s.

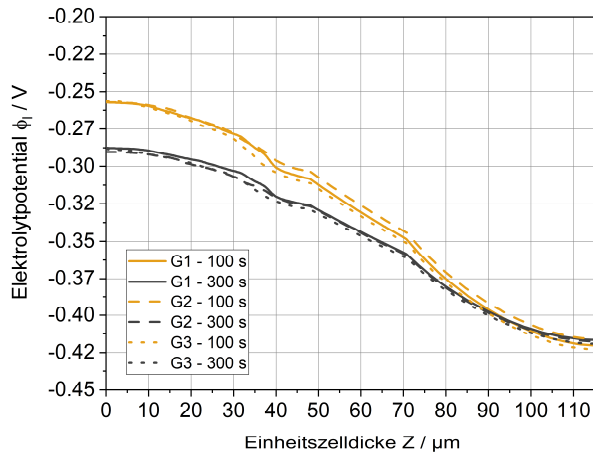


Abbildung 4.85: Gemittelttes Elektrolytpotential über die Schichtdicke für die drei Strukturvariationen G1 (durchgezogen), G2 (gestrichelt) und G3 (gepunktet) zum Zeitpunkt 100 s und 300 s.

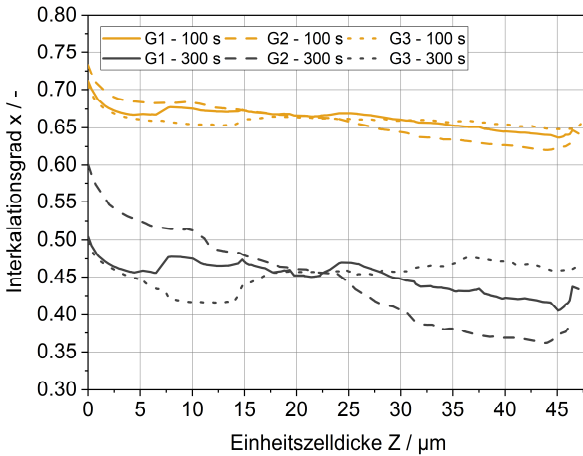


Abbildung 4.86: Gemittelter Interkalationsgrad an der Partikeloberfläche für die drei Strukturvariationen G1 (durchgezogen), G2 (gestrichelt) und G3 (gepunktet) zum Zeitpunkt 100 s und 300 s.

Die Verläufe der Gradienten der Elektrolytphase sind sehr ähnlich aufgrund der auf sie wirkenden und möglichst übereinstimmend eingestellten integralen Mikrostrukturparameter der drei Strukturen. Es kommt durch die Erwärmung bei 300 s zu einer Verringerung der Gradienten im Vergleich zu 100 s zusätzlich wird durch die fortschreitende Entladung das Niveau des Potentials bei 300 s weiterabgesenkt und überlagert sich mit der Veränderung des Gradienten. Lokale Schwankungen entsprechend der Mikrostrukturen können im Verlauf der Größen im Elektrolyten zugeordnet werden. Die Struktur G3 weist z.B. eine lokal niedrigere Porosität und Tortuosität aufgrund der größeren Partikel in Separatornähe auf. In diesem Bereich sind die Konzentration und das Potential lokal verringert. In Ableiternähe hingegen aufgrund der kleineren Partikelgrößen lokal erhöht. Die Unterschiede bezüglich der Verteilung des Ladezustands der drei Strukturen können auch am gemittelten Verlauf des Interkalationsgrades nachvollzogen werden. Die Struktur G1 mit einer zufälligen Partikelverteilung weist einen mittleren Gradienten über die Schichtdicke auf. Im Fall der Struktur G2 mit größeren Partikeln in Ableiternähe und kleineren Partikeln in Separatornähe ergibt sich der größte Gradient

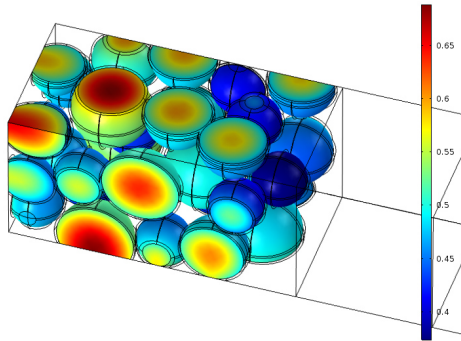
im lokalen Ladezustand über die vertikale Position. Für die Struktur G3 mit kleineren Partikeln in Ableiternähe und größeren Partikeln in Separatornähe ergibt sich schließlich die homogenste Verteilung des Ladezustands über die Schichtdicke.

Dies soll abschließend auch in der 3D-Verteilung des Interkalationsgrades der drei Strukturen für den Entladezeitpunkt von 275 s in Abbildung 4.87 verdeutlicht werden. Die zuvor beschriebenen unterschiedlichen Verteilungen des Interkalationsgrades mit der höchsten Homogenität im Fall von G3 und der höchsten Inhomogenität im Fall von G2 sind klar zu erkennen.

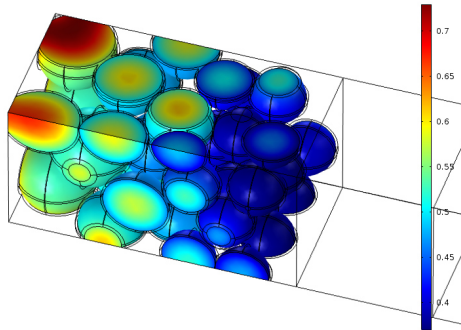
In den Untersuchungen von Kindermann et al. [122] – welche ebenso die höhere lokale Belastung und ausgeprägtere Entladetiefe über die Schichtdicke in Separatornähe experimentell und simulativ für den Deinterkalationsprozess in Graphit-Halbzellen aufzeigten – wurde ebenfalls eine Partikelgrößenverteilung mit kleineren Partikeln in Ableiternähe und größeren Partikeln in Separatornähe als vorteilhaft ermittelt.

Zusammenfassend konnte mit Hilfe des generischen heterogenen Simulationsmodelles und der durchgeführten Studien das grundsätzliche Potential der Einflussnahme auf die lokalen Prozesse und Inhomogenitäten innerhalb der Elektrodenstruktur durch gezielte Veränderungen des Elektrodendesigns aufgezeigt werden. Die durchgeführten Studien dienen hierbei lediglich der Verdeutlichung der grundsätzlichen Abhängigkeiten der lokalen Prozesse und Inhomogenitäten von der Verteilung der Partikelgrößen über die Schichthöhe. Mögliche Anpassungen z.B. hinsichtlich homogenerer Belastungen der Elektrodenstruktur durch eine Gradierung der Partikelgrößen durch Mehrlagen-Elektrodenbeschichtungen müssen jedoch weiterführend und umfassender untersucht werden.

G1 – Zufällige Verteilung: 275 s



G2 – Große Partikel in Ableiternähe: 275 s



G3 – Kleine Partikel in Ableiternähe: 275 s

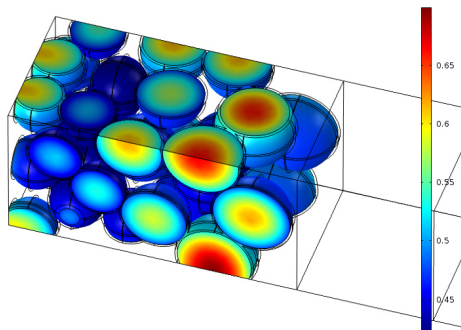


Abbildung 4.87: Vergleich des lokalen Interkalationsgrades zum Zeitpunkt 275 s. Einheitenlose Farbskala, Wertebereich des Interkalationsgrades zwischen 0 und 1.

4.4 Experimenteller Validierungsvergleich

Abschließend soll durch einen Vergleich mit dem experimentellen Verhalten einer kommerziellen Vollzelle das Verhalten des Mikrostrukturmodells validiert werden. Die zentrale Herausforderung für eine gute Nachbildung des experimentellen Zellverhaltens stellt hierbei eine fundierte Parametrierung des Simulationsmodells dar. Für das verwendete heterogene Elektrodenstrukturmodell wird eine Vielzahl an Parametern benötigt. Eine vollständige Parametrierung des experimentellen Vergleichssystems ist aufgrund des enormen Aufwandes sowie der benötigten experimentellen Charakterisierungsinfrastruktur im Rahmen dieser Dissertation nicht möglich. Um einen ersten grundlegenden Vergleich zu experimentellen Messdaten ziehen zu können, wird eine kombinierte Strategie aus experimenteller sowie ergänzender literaturbasierter Parametrierung gewählt. Zielsetzung ist eine in sich konsistente, physikalisch plausible Modellparametrierung, welche sowohl das Gleichgewichtsspannungsverhalten als auch die Kapazität auf Basis der Mikrostruktur und der Materialparameter möglichst gut nachbildet. Die Ergebnisse zum experimentellen Validierungsvergleich entstanden in Kooperation mit Frau Sabine Paarmann am TVT im Zuge der gemeinsam betreuten Abschlussarbeit von Herrn Simon Rihm [104]. Die experimentellen Spannungsdaten sowie am TVT verfügbaren Zellparameter der betrachteten Zelle wurden im Zuge dieser Abschlussarbeit von Frau Paarmann bereitgestellt.

4.4.1 Experimentelles Vergleichssystem

Für den experimentellen Vergleich wurde eine Pouch-Zelle des Herstellers Kokam mit einer Kapazität von 3 Ah (SLPB 8043140H5) gewählt. Diese besteht aus einer Graphit-Anode sowie Blend-Kathode aus LiCoO_2 und NCA [128]. Für den Separator wird von einem Kunststoffseparator aus PE und PP ausgegangen. Am TVT standen Daten für die Schichtdicken sowie Porosität der Anode ($35.3 \mu\text{m}$, ca. 41 %), des Separators ($19 \mu\text{m}$, ca. 38 %) sowie Kathode ($25.6 \mu\text{m}$, ca. 31 %) aus den Arbeiten von Frau Paarmann zur Verfügung [104]. Für die Partikelgrößenverteilung in der heterogen aufgelösten Anode werden, in Ermangelung eigener Messdaten, die Literaturwerte

nach Ender [2] für eine Graphit-Anode aus einer vergleichbaren Zelle herangezogen (s. Abbildung Anhang F.1). Es wird eine nicht-sphärische Partikelform mit einem auf die y-Richtung normierten Aspektverhältnis von $H_x=1.25$, $H_y=1$, $H_z=0.75$ auf Basis der optischen Auswertung von Mikrostrukturdaten verwendet. Der Binderanteil wurde im Zuge der Modellparametrierung als Variationsgröße für eine Übereinstimmung der Kapazität auf ca. 9 % des generischen Anodenvolumens iteriert. In Abbildung 4.88 ist die erstellte Elektrodenstruktur der Anode aufgeführt. Die Parametrierung des mittleren äquivalenten Partikelradius der Kathode erfolgte mit einem Literaturwert nach Almar et al. [101] für eine Kathode aus einer vergleichbaren Zelle von $2.17 \mu\text{m}$. Für die tortuositätsbedingte Transporthemmung werden aus der gleichen Quelle die Werte 3.88 (Feststoffphase) und 3.19 (Elektrolytphase) herangezogen. Für den Binderanteil wurde ein Wert von ca. 12.9 % des Kathodenvolumens auf Basis der Literatur einer vergleichbaren Zelle angenähert [101].

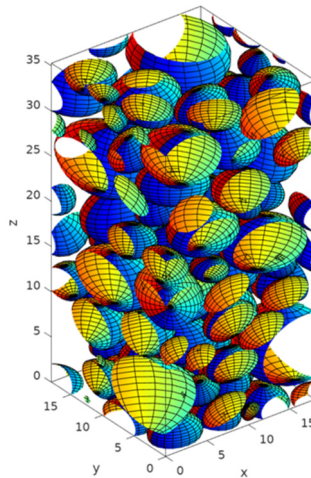


Abbildung 4.88: Verwendete Elektrodenstruktur der Anode für den Vergleich mit dem experimentellen Zellverhalten

Um das Gleichgewichtsspannungsverhalten der Vollzelle im Modell möglichst exakt wiederzugeben, ist eine fundierte Parametrierung der Gleichgewichtsspannungen beider Halbzellen sowie deren Betriebsbereiche notwendig. Für das Kennlinien-Matching [2, 34, 105] der beiden Halbzellen zur Nachbildung der Vollzell-Gleichgewichtsspannung wurde eine Matching-Routine in MATLAB aufgebaut. Mit dieser können die Gleichgewichtsspannung der beiden Halbzellen aufeinander abgestimmt und der Betriebsbereich (Vollzell-Ladezustand SoC 100% bis 0%) in den beiden Halbzellen-Kennlinien zugeordnet werden. Hierzu erfolgt sowohl ein Matching bezüglich Gleichgewichtsspannung als auch der Änderung der Gleichgewichtsspannung über die Ladung (differentielle Spannungsanalyse DVA). In dieser Arbeit wird dabei nur ein vereinfachtes Verfahren zur Verschiebung der Kennlinien der Halbzellen gegeneinander über der Kapazität verwendet.

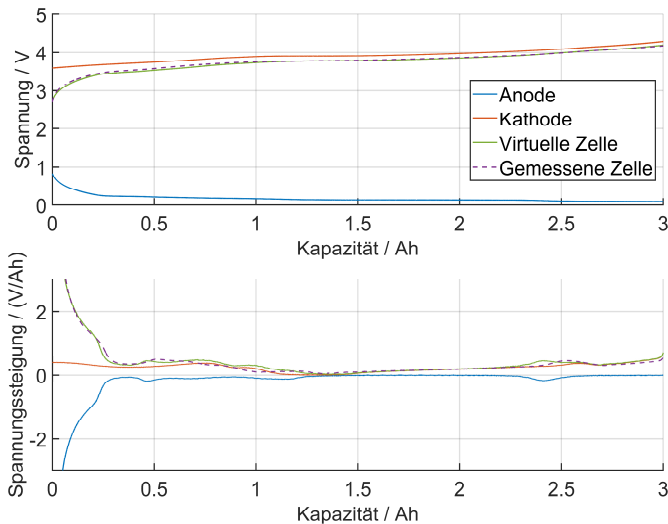


Abbildung 4.89: Vergleich der virtuellen Zelle aus dem Matching mit der vermessenen Zelle für das Gleichgewichtsspannungsverhalten (oben) sowie das DVA-Verhalten (unten). Angepasst nach [104].

Durch den Vergleich von resultierender virtueller Vollzell-Gleichgewichtsspannung mit den experimentellen Vollzelldaten wird die Güte des Matchings überprüft. Hierbei wird eine kombinierte Gewichtung von Gleichgewichtsspannungsverhalten und DVA-Verhalten verwendet. Das Ergebnis des Kennlinien-Matchings ist in Abbildung 4.89 für das Gleichgewichtsspannungs-Verhalten (oben) sowie das DVA-Verhalten (unten) dargestellt. Mit Hilfe der durch das Matching identifizierten Kapazitätsbereiche von Anoden- und Kathoden-Halbzelle kann der Betriebsbereich zur Nachbildung des Vollzell-Verhaltens identifiziert werden. In Abbildung 4.90 (oben) sind die jeweiligen Betriebsbereiche (Vollzell-SoC 100% und 0%) farblich innerhalb der Halbzell-Kennlinien für Anode (rot) und Kathode (blau) gekennzeichnet.

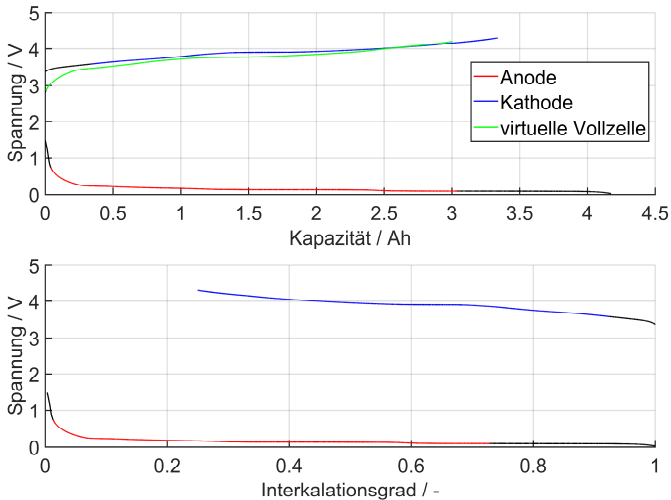


Abbildung 4.90: Matching der Gleichgewichtsspannung von Anode und Kathode zur virtuellen Vollzelle über der Kapazität (oben) und Zuordnung des Betriebsbereichs der beiden Halbzellen über dem Interkalationsgrad (unten). Angepasst nach [104].

Auf Basis der bereitgestellten, experimentellen Daten von Anoden- und Kathoden-Halbzelle sowie Vollzelle ergibt sich eine flächenspezifische Kapazität von 10.733 Ahm^{-2} . Mit Hilfe der entwickelten Matching-Routine und einer Berechnungsroutine für eine konsistente Modellparametrierung [104] wurden auf Basis der Faraday-Beziehung von Ladungs- und Stoffmenge für den Interkalationsgrad des Betriebsbereichs zwischen SoC 100% und SoC 0% die in Tabelle 4.5 aufgeführten Werte ermittelt. Diese erfüllen unter Berücksichtigung der verwendeten Mikrostruktur die Schließbedingung einer gleichen Kapazität von virtueller und realer Zelle. Für die maximale Lithium-Konzentration im Aktivmaterial $c_{s,\max}$ ergeben sich in der Anode ein Wert von 27905 molm^{-3} und in der Kathode ein Wert von 41419 molm^{-3} für die Modellparametrierung. Die Übertragung von Kapazität zu Interkalationsgrad in den beiden Halbzellen ist in Abbildung 4.90 (unten) für den Verlauf der Halbzell-Gleichgewichtsspannungen dargestellt. Der im Vollzellbetrieb verwendete Bereich der Gleichgewichtsspannungen der Halbzellen ist, wie zuvor bei der Auftragung über der Kapazität, farblich gekennzeichnet.

Tabelle 4.5: Für die Nachbildung des experimentellen Verhaltens abgeleitete Interkalationsgrade des Betriebsbereichs der virtuellen Zelle

	Anode	Kathode
$x_{\text{SoC}0\%}$	1.3 %	92.4 %
$x_{\text{SoC}100\%}$	73.0 %	25.0 %

4.4.2 Vergleich des Spannungsverhaltens

Nach konsistenter Modellparametrierung zur Nachbildung der Kokam-Zelle kann der Vergleich von simuliertem und gemessenem Spannungsverhalten erfolgen. Als Messdaten standen verschiedene Konstantstrom-Zyklen aus den Arbeiten von Frau Paarmann am TVT bereit. Nachfolgend soll der Vergleich für eine 1C-Entladung dargelegt werden.

Im Simulationsmodell wurde hierbei eine 1C-Entladung beginnend ab einem SoC von 95 % bis 5 % simuliert und die Ergebnisse gegen die Messdaten aus einer vollständigen 1C-Entladung der kommerziellen Pouch-Zelle verglichen. Dies liegt in verbleibenden Ungenauigkeiten der Modellparametrierung an den Rändern des Betriebsbereichs begründet, welche dem Vergleich für diese SoC-Bereiche im Wege stehen. Für die Zielsetzung einer ersten Modellvalidierung gegen experimentelle Zelldaten kann dies jedoch als ausreichend betrachtet werden.

In Abbildung 4.91 ist der Verlauf der Zellspannung über die entnommene Ladungsmenge bzw. Kapazität für die experimentellen Daten (durchgezogen) und die simulierte Spannung (gestrichelt) aufgetragen. Das Simulationsmodell weist hierbei einen höheren Spannungsverlust als die experimentellen Daten auf. Der Verlauf der Zellspannung wird für den vergleichsweise höheren Entladestrom der 1C-Entladung relativ gut durch das Simulationsmodell wiedergegeben. Der charakteristische Verlauf der Stages beider Halbzellen spiegelt sich im Vollzellverhalten wider und wird ebenfalls gut durch das Simulationsmodell nachgebildet. Vorliegende Verschiebungen des virtuellen Gleichgewichtsspannungsverhaltens im Vergleich zum realen Gleichgewichtsspannungsverhalten setzen sich jedoch auch im Betriebsfall fort und induzieren einen grundlegenden Versatz. In Anbetracht der Vielzahl an unbekanntem Parametern der betrachteten Kokam-Zelle und deren Annäherung über plausible, aber dennoch unter Umständen ungenaue Literaturdaten, kann diese erste Validierung jedoch als erfolgreich angesehen werden. Es konnte gezeigt werden, dass mit Hilfe des entwickelten Simulationsmodells das reale Zellverhalten gut wiedergegeben werden kann und vermutlich nur die Güte der Inputparameter eine exaktere Übereinstimmung verhindert.

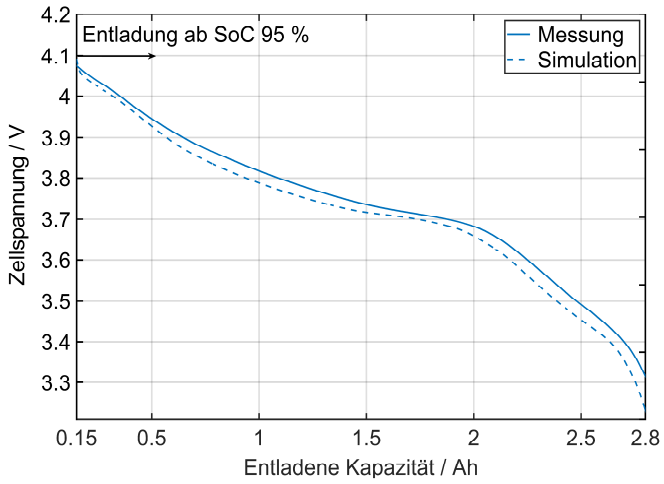


Abbildung 4.91: Vergleich der Zellspannung von Simulation und Experiment über entladener Kapazität für eine IC-Entladung für einen SoC von 95% bis 5%

5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zur Untersuchung der lokalen Prozesse und Inhomogenitäten in der Mikrostruktur von Graphit-Anoden ein multiphysikalisches Simulationsmodell entwickelt. Die Ausgangsbasis des Simulationsmodells bildet die virtuelle Nachbildung der Elektrodenstruktur in einer heterogen aufgelösten 3D-Modellgeometrie. Hierzu wurde ein Strukturgenerator in MATLAB Mathworks zur stochastischen Erzeugung generischer Elektrodenstrukturen auf Basis von einzelnen Aktivmaterialpartikeln entwickelt. Mit der Strukturgenerierung können sowohl realitätsnahe Nachbildungen, als auch individuell designte Elektrodenstrukturen von LIB mit gezielten Mikrostruktureigenschaften erzeugt werden. Der generische Ansatz ermöglicht Variationen verschiedenster Mikrostrukturparameter sowie die gezielte Untersuchung des individuellen Einflusses einzelner Parameter. Variationsparameter sind u.a. der Feststoffanteil an Aktivmaterial, die aktive Oberfläche, die Partikelgrößenverteilung, die Partikelform und -orientierung sowie verschiedene Arten der interpartikulären Verbindungen.

Ausgehend von der Modellgeometrie wurde in der Simulationsumgebung COMSOL Multiphysics ein Mikrostrukturmodell in Vollzell-Konfiguration aus heterogener Anode sowie homogenisierten Abschnitten von Separator und Kathode aufgebaut. Dieses generische 3D-Elektrodenstrukturmodell (G3DEM) bietet den Vorteil, dass die Prozesse in der Anodenstruktur unter dem realitätsnahen Belastungsfall der Vollzelle, bei gleichzeitiger Ausnutzung der Recheneffizienz durch die Homogenisierung von Separator und Kathode, untersucht werden können. Die Grundlage der Modellierung bildet der, in der Literatur etablierte, Modellierungsansatz nach Newman [14]. Dieser homogenisierte Modellierungsansatz wird für die Beschreibung der heterogenen Anodenstruktur aus Aktivmaterialphase, Binderphase und Elektrolytphase erweitert und angepasst. Das Vorgehen ist hierbei vergleichbar und entsprechend der etablierten Literatur für dreidimensionale Mikrostrukturmodellierung [24, 25, 28, 29, 99]. Durch die ergänzende Implementierung eines thermischen Modells können die Transport- und

Reaktionsprozesse auch unter realistischeren Bedingungen einer thermischen Rückkopplung durch dynamische Erwärmungsprozesse und nicht nur unter einer rein isothermen Betrachtung untersucht werden. Im entwickelten Simulationsmodell nimmt die Modellierung der Binderphase eine besondere Stellung ein. Diese wurde als vollständige Binderhülle um die Aktivmaterialpartikel umgesetzt und gleichzeitig auf eine Ausbildung eines durchgängigen elektrisch leitenden Netzwerkes innerhalb der Elektrode geachtet. Die Binderphase setzt sich aus einem Polymerbinder, Leitruß-Additiven sowie, aufgrund der Quellbarkeit des Polymers, Elektrolyt zusammen. Die Modellierung dieser Phase wird aufgrund ihrer geringen geometrischen Abmessungen zur Steigerung der Recheneffizienz homogenisiert umgesetzt. Hierbei können der elektrische Transport im Feststoffanteil sowie der ionische Transport im Elektrolytanteil der Binderphase effizient im Simulationsmodell berücksichtigt werden.

Das entwickelte Simulationsmodell wurde mit Hilfe von Literaturdaten systematisch parametrisiert und umfangreichen Diskretisierungsstudien unterzogen. Anschließend erfolgte durch einen Vergleich mit einem ebenfalls in COMSOL Multiphysics aufgebauten homogenisierten pseudo-2D (P2D) Modell nach Newman eine Modellverifizierung. Durch diesen Vergleich konnte das grundlegende Modellverhalten physikalisch plausibilisiert und die Funktionsfähigkeit überprüft werden.

Simulative Untersuchungen des multiphysikalischen Verhaltens

Die experimentellen Untersuchungen von Klink et al. [10] an Mehrlagen-Graphitelektroden in Halbzell-Konfiguration zeigen eine deutliche Abhängigkeit der lokalen Stromdichte von der Position entlang der Schichthöhe (vertikale Position) sowie eine charakteristische Dynamik über die zeitliche Entwicklung des Deinterkalationsprozesses.

Mit Hilfe des entwickelten Simulationsmodells konnten diese experimentellen Beobachtungen der lokalen Prozesse tiefergehend untersucht und die zugrundeliegenden Zusammenhänge identifiziert werden. Hierzu erfolgten zunächst simulative Untersuchungen an monodispersen Elektrodenstrukturen um den individuellen Einfluss der vertikalen Position entlang der Schichtdi-

cke erfassen zu können. Anschließend wurden die Untersuchungen durch die Betrachtung von polydispersen realitätsnahen Elektrodenstrukturen erweitert und der Einfluss der Partikelgröße mitberücksichtigt.

Der Einfluss der vertikalen Position auf das lokale Verhalten anhand der experimentellen Ergebnisse von Klink et al. konnte eindeutig belegt werden. Mit Hilfe des Simulationsmodells wurden die zugrundeliegenden Ursachen und Wechselwirkungen hierbei systematisch analysiert und aufgezeigt. Als eine zentrale Erkenntnis aus den dargestellten Zusammenhängen ist das Wechselspiel aus lokaler Gleichgewichtsspannung – in Abhängigkeit des lokalen Ladezustands – und der Gradienten im Elektrolyten zu nennen. Liegt eine weitestgehende Homogenität bezüglich des Ladezustands und der Gleichgewichtsspannung vor, überwiegt der Einfluss des Gradienten in der Elektrolytphase. Mit zunehmender Inhomogenität des Ladezustands und damit auch der ladezustandsabhängigen Gleichgewichtsspannung, dominiert diese im Fall der betrachteten Graphit-Anode und eine Veränderung der lokalen Strombelastung tritt auf. Der zweite zentrale Rückschluss aus den Ergebnissen ist die deutliche Dominanz der Gleichgewichtsspannung im Vergleich zu den anderen Modellparametern. Sie bildet somit eine der sensitivsten bzw. einflussreichsten Größen der vorliegenden Parameter des Simulationsmodells.

Gegen Ende der Entladung kann, getrieben durch die Gleichgewichtsspannung, eine Bestrebung zum Ausgleich der entstandenen inhomogenen Ladezustände festgestellt werden. Diese Beobachtung korreliert auch mit Untersuchungen aus der Literatur für inhomogene Stromverteilungen auf Zellebene [17, 123, 124, 127]. Sowohl für Einzelzellen als auch an parallel verschalteten Zellen konnte die ausgleichende bzw. gegensteuernde Wirkung der Gleichgewichtsspannung sowie die Bestrebung zur Zusammenführung inhomogener Ladezustände gegen Ende einer Entladung beobachtet werden.

Durch die nachfolgende Untersuchung polydisperser Partikelstrukturen wurde ergänzend zum Einfluss der vertikalen Position auch derjenige der Partikelgrößenverteilung auf die lokalen Prozesse analysiert. Dies ermöglichte eine Übertragung der Untersuchung auf eine realitätsnahe Nachbildung einer Elektrodenstruktur auf Basis von Mikrostrukturekonstruktionen nach

Ender [2]. Die anhand der monodispersen Struktur identifizierten Zusammenhänge und getroffenen Aussagen konnten auch für die realitätsnahe Elektrodenstruktur bestätigt werden. Die Wechselwirkungen zwischen dem Gradienten der Elektrolytphase sowie dem lokalen Ladezustand bzw. der korrespondierenden lokalen Gleichgewichtsspannung finden sich auch im polydispersen Fall wieder. Zusätzlich zeigt sich jedoch eine Abhängigkeit von der lokalen Partikelkapazität. Die zuvor beschriebenen lokalen Belastungen und charakteristischen Bereiche konnten für die größeren Partikel innerhalb der Struktur ebenfalls klar identifiziert werden.

Für die kleineren Partikelgrößen innerhalb einer breiteren Größenverteilung können jedoch abweichende Beobachtungen festgehalten werden. Entsprechend ihrer Position werden sie zunächst analog zu ihren großen Pendanten belastet und entladen. Durch die deutlich reduzierte lokale Partikelkapazität sowie dem in diesem Fall ungünstigeren Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis kommt es zu einer deutlich beschleunigten Entladung der kleineren Partikel. Dadurch wird der Übergang in den Bereich 2 mit dem Stage-Wechsel deutlich früher erreicht. Die hemmende Wirkung der lokalen Gleichgewichtsspannung äußert sich hauptsächlich in einer Absenkung des Gesamtniveaus der Stromfreisetzung der kleineren Partikel. Da die kleinen Partikel in Ableiternähe und Separatornähe relativ gleichmäßig entladen werden, und somit in einem engen Fenster von lokalem Ladezustand bzw. korrespondierender Gleichgewichtsspannung liegen, wirkt sich der Gradient der Elektrolytphase über die gesamte Entladungszeit auf diese bezüglich der vertikalen Verteilung dominierend aus.

Aus den Ergebnissen der polydispersen Partikelgrößenverteilung kann abgeleitet werden, dass sich der Einfluss der vertikalen Position auf die lokalen Prozesse und Inhomogenitäten umso stärker auswirkt, je gleichmäßiger bzw. enger die Partikelgrößenverteilung in einer Mikrostruktur ist. Anhand der gewonnenen Erkenntnisse zu den lokalen Inhomogenitäten entsprechend der vertikalen Position kann der Einfluss der Partikelgrößenverteilung als zielgerichtete Optimierungsmöglichkeit in Mikrostrukturen genannt werden.

Simulative Untersuchung – Einfluss der Temperatur

Ergänzend wurden Untersuchungen zum Einfluss der Temperatur auf die lokalen Prozesse und Inhomogenitäten in der Mikrostruktur vorgenommen. Hierzu wurde zunächst der Einfluss dynamischer Temperaturänderungen während der Entladung im Vergleich zur häufig betrachteten Modellvereinfachung eines rein isothermen Falls untersucht. Dadurch konnte die Rückkopplung des thermischen Verhaltens auf den Stoff- und Ladungstransport sowie die Reaktionskinetik gezielt untersucht werden. Die Erwärmung der Zelle durch die innere Wärmefreisetzung sowie realistische thermische Randbedingungen sollten auch in der Bewertung der anderen physikalischen Prozesse stets mitberücksichtigt werden. Für den in dieser Untersuchung beobachteten Temperaturanstieg von ca. 10 K während der Entladung zeigt sich eine signifikante Rückkopplung vor allem auf die Transportprozesse im Elektrolyten und durch diese auf die Verteilung der lokalen Belastungen. Über die zeitliche Entwicklung wirkt das thermische Verhalten durch die moderate Temperaturerhöhung als zusätzlich ausgleichender Faktor auf das Leistungsverhalten mit ein. Für eine umfassende Bewertung des Verhaltens von LIB sollte daher immer eine fundierte Betrachtung des thermischen Verhaltens erfolgen. Eine rein isotherme Betrachtung der Prozesse in LIB, auch in der Mikrostrukturebene, ist nicht zielführend.

Anschließend wurde ergänzend der Einfluss des Temperaturniveaus durch die Betrachtung der drei nicht-äquidistanten Temperaturniveaus 15 °C, 25 °C und 45 °C auf die physikalischen Prozesse sowie die lokalen Inhomogenitäten untersucht. Hierbei zeigte sich eine deutlich stärkere Leistungsminderung durch niedrigere Temperaturen als im Fall der korrespondierenden Leistungssteigerung durch höhere Temperaturen. Die Temperaturabhängigkeit nach Arrhenius spiegelt sich hier auch im Leistungsverhalten wider. Durch die Transporthemmungen bei niedrigeren Temperaturen werden die Inhomogenitäten in der Elektrodenstruktur vergrößert und entsprechend durch höhere Temperaturen verringert. Die Auswirkung der, bezüglich verschiedener Alterungsmechanismen (wie z.B. Li-Plating), ohnehin schon kritischeren niedrigen Temperaturen werden durch diese Intensivierung der Inhomogenität zusätzlich verschärft. Neben der unterschiedlichen Ausprägung der inho-

mogenen Belastungen in der Mikrostruktur durch die Temperaturniveaus kann auch eine zeitliche Veränderung der ablaufenden Dynamik durch die Veränderung der lokalen Stromdichten festgestellt werden.

Simulative Untersuchung – Einfluss von Mikrostrukturparametern

Da sowohl die Prozesse in der Elektrolyt- und Feststoffphase als auch die Reaktionskinetik durch verschiedenste Mikrostrukturparameter, wie Partikelgrößenverteilung und Partikelform sowie den resultierenden integralen Größen von Tortuosität und aktiver Oberfläche beeinflusst werden, wurden systematische Simulationsstudien zum Einfluss zentraler Mikrostrukturparameter durchgeführt. Ein besonderes Augenmerk lag hierbei auf der differenzierten Bewertung und Zuordnung des individuellen Einflusses der Variationsparameter auf die Prozesse in der Mikrostruktur. Am Parameter der Partikelform konnte dies durch die Variation des Aspektverhältnisses unter den zwei unterschiedlichen Schließbedingungen von Volumen- und Flächenäquivalenz aufgezeigt werden. Durch eine Formveränderung hin zu ellipsoiden Partikeln kommt es beim Kriterium der Volumenäquivalenz zu einer Erhöhung der Tortuosität sowie der aktiven Oberfläche. Die Tortuositätserhöhung bewirkt dabei eine stärkere Transporthemmung im Elektrolyten. Durch die höhere aktive Oberfläche wird hingegen die Kinetik begünstigt und das lokale Überspannungsverhalten verändert. Zur differenzierten Bewertung der jeweiligen Einflüsse wurde daher ergänzend das Kriterium der Flächenäquivalenz für die Strukturänderung mit ellipsoiden Partikeln untersucht. Hierdurch konnte der Effekt der Tortuositätserhöhung sowie dessen Auswirkung auf die Transportprozesse individuell analysiert werden.

Mit Hilfe der simulativ gewonnen Einblicke und Erkenntnisse können kritische lokale Belastungskonfigurationen und sensitive Einflussparameter identifiziert sowie aufbauend darauf Optimierungsstrategien der Mikrostruktur entwickelt werden. Die in dieser Arbeit aufgezeigten Zusammenhänge und Wechselwirkungen liefern einen wichtigen Beitrag für die Analyse und Bewertung solcher Untersuchungen. Beispielhaft wurde eine Untersuchung zum grundlegenden Einfluss von gezielten Gradierungen der Partikelgrößenverteilung über die Schichtdicke durchgeführt. Diese Gradierungen finden sich in der aktuell untersuchten Optimierungsstrategie von Mehrlagen-

Elektrodenbeschichtungen wieder. Hierbei konnte mit Hilfe des Simulationsmodells eine homogenere Ladezustandsverteilung innerhalb der Anode bei gleichem Leistungsverhalten für den Betriebsfall der Entladung durch eine gezielte Verteilung der lokalen Partikelkapazitäten über die Schichtdicke aufgezeigt werden. Hierzu wurde eine Gradierung mit kleinen Partikeln in Ableiternähe und größeren Partikeln in Separatornähe vorgegeben. Die durchgeführten Simulationen können jedoch nur zur Verdeutlichung des grundlegenden Einflusspotentials von Gradierungen dienen und sollten durch umfangreichere Studien erweitert werden.

Experimenteller Validierungsvergleich

Abschließend wurde ein experimenteller Validierungsvergleich durchgeführt, um die Nachbildungsgüte des entwickelten Simulationsmodells für das reale Zellverhalten einer kommerziellen Zelle, zu überprüfen. Für die Parametrierung musste im Rahmen dieser Arbeit aufgrund des großen Aufwandes und der verfügbaren Charakterisierungsinfrastruktur am TVT auf eine kombinierte Strategie aus experimentellen Daten und Literaturdaten zurückgegriffen werden. Insbesondere auf eine fundierte Parametrierung des Gleichgewichtsspannungsverhaltens wurde fokussiert und eine Routine zum Kennlinien-Matching zur Annäherung des Gleichgewichtsspannungsverhaltens der realen Zelle durch die virtuelle Zelle aufgebaut. Für den Vergleichsfall einer 1C-Entladung konnte eine gute Übereinstimmung von Simulationsmodell und realem Zellverhalten in diesem ersten Vergleich erzielt werden.

Ausblick

Mit Hilfe des entwickelten Strukturgenerators und des generischen 3D-Elektrodenstrukturmodells können zukünftig aufbauend auf den gewonnenen Erkenntnissen umfangreichere Simulationsstudien zu verschiedensten Optimierungsstrategien im Mikrostrukturbereich durchgeführt werden. Für die Fragestellungen der Performance-, Lebensdauer und Herstellungsoptimierung auf Mikrostrukturebene finden sich verschiedene Strategien in der Literatur [25, 30–32, 117–121]: Stark erhöhte Elektrodenbeschichtungsdicke („ultra-thick electrodes“), Mehrlagen-Elektrodenbeschichtung („multi-layer electrodes“) und damit verbunden die Möglichkeit der Einstellung gezielter Gradie-

rung in der Partikelgrößenverteilung des Aktivmaterials sowie die Einstellung gezielter Verteilungen des Binder-Leitruß-Gemisches und der Porosität. Insbesondere weiterführende Studien zum Einfluss von Binderverteilungen sowie verschiedenen Modellierungsannahmen in der Binderphase sollten untersucht werden. Alle Optimierungsstrategien sind dabei in einem bestimmten Maß von den lokalen Prozessen und der Inhomogenität über die Schichtdicke der Elektrode abhängig. Das in dieser Arbeit entwickelte Simulationswerkzeug zur simulativen Untersuchung generischer, individuell designter Elektrodenstrukturen bietet eine Möglichkeit zur fundierten Analyse dieser Prozesse und der Bewertung unterschiedlicher Optimierungspotentiale auf Elektrodenoberfläche.

Ein weiterer interessanter Aspekt ist die Untersuchung des Einflusses der Partikelkontaktarten und der damit verbundenen Modellierungsannahmen. Durch die direkte Überlappung von Aktivmaterialpartikeln könnte auch ein direkter Transport von Lithium zwischen diesen modelliert werden. In den durchgeführten Untersuchungen wurde dieser direkte Feststoffaustausch durch die trennende Binderphase bisher bewusst entfernt. Die simulative Untersuchung von größeren verbundenen Aktivmaterial-Clustern und die Auswirkung des Feststoffaustausches auf die lokalen Prozesse wäre für weiterführende Untersuchungen von Interesse. Mit dem vorgestellten Strukturgenerator können, unter Verwendung von teilweiser Partikelüberlappung und der Segmentierung, gezielt Aktivmaterial-Cluster erzeugt werden, welche stoffschlüssig miteinander verbunden sind. Die einzelnen Cluster sind über eine Binderschicht nur elektrisch miteinander verbunden. Perspektivisch ist eine solche Untersuchung beispielhaft in Abbildung 5.1 dargestellt.

In Abbildung 5.1 A) ist die verwendete Partikelstruktur bestehend aus mehreren Aktivmaterial-Clustern und in B) die Verteilung des Interkalationsgrades innerhalb der Elektrodenstruktur in einer Multi-Slice-Darstellung (mehrere Schnittebenen hintereinander) abgebildet. Anhand der Verteilung des Interkalationsgrades ist der Einfluss der durchgängigen Feststoffdiffusion innerhalb der einzelnen Aktivmaterial-Clustern deutlich zu erkennen.

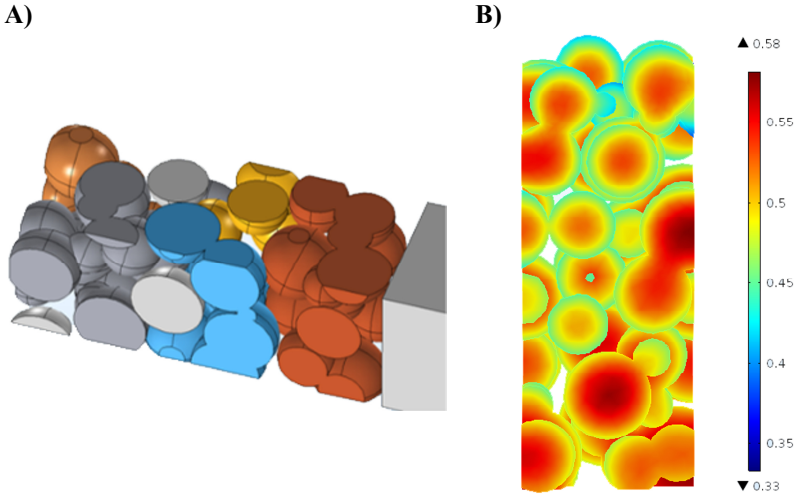


Abbildung 5.1: Beispielhafte Darstellung zur perspektivischen Untersuchung von Aktivmaterial-Clustern: A) verwendete Elektrodenstruktur mit segmentweisen Partikelüberlappungen und B) Interkalationsgradverteilung in Multi-Slice-Darstellung.

Durch die entwickelte Strukturierung und das multiphysikalische Simulationsmodell steht ein vielseitiges Simulationswerkzeug zur Verfügung. Auf Basis der gewonnenen Erkenntnisse zur Ausprägung der lokalen Prozesse und Inhomogenitäten können weitere umfangreiche Studien zur Optimierung des Leistungs- und Alterungsverhaltens in der Mikrostrukturebene durchgeführt werden.

Literaturverzeichnis

- [1] G. E. Blomgren, The Development and Future of Lithium Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164* (1), A5019-A5025.
- [2] M. J. Ender, *Mikrostrukturelle Charakterisierung, Modellentwicklung und Simulation poröser Elektroden für Lithiumionenzellen*, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie **2014**.
- [3] R. Korthauer, *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg **2013**.
- [4] J. Vetter, P. Novák, M. R. Wagner, C. Veit, K.-C. Möller, J. O. Besenhard, M. Winter, M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler, A. Ham-mouche, Ageing mechanisms in lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources* **2005**, *147* (1-2), 269 – 281.
- [5] J. Li, A. K. Dozier, Y. Li, F. Yang, Y.-T. Cheng, Crack Pattern Formation in Thin Film Lithium-Ion Battery Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *158* (6), A689.
- [6] A. Barré, B. Deguilhem, S. Grolleau, M. Gérard, F. Suard, D. Riu, A review on lithium-ion battery ageing mechanisms and estimations for automotive applications, *Journal of Power Sources* **2013**, *241* (9), 680 – 689.
- [7] Z. Li, J. Huang, B. Yann Liaw, V. Metzler, J. Zhang, A review of lithium deposition in lithium-ion and lithium metal secondary batteries, *Journal of Power Sources* **2014**, *254*, 168 – 182.
- [8] M. Tang, P. Albertus, J. Newman, Two-Dimensional Modeling of Lithium Deposition during Cell Charging, *Solid State Ionics* **2009**, *156* (5), A390.
- [9] S. Tippmann, D. Walper, L. Balboa, B. Spier, W. G. Bessler, Low-temperature charging of lithium-ion cells part I: Electrochemical modeling and experimental investigation of degradation behavior, *Journal of Power Sources* **2014**, *252* (4), 305 – 316.

- [10] S. Klink, W. Schuhmann, F. La Mantia, Vertical distribution of overpotentials and irreversible charge losses in lithium ion battery electrodes, *ChemSusChem* **2014**, 7 (8), 2159 – 2166.
- [11] M. Doyle, J. Newman, A. S. Gozdz, C. N. Schmutz, J.-M. Tarascon, Comparison of Modeling Predictions with Experimental Data from Plastic Lithium Ion Cells, *J. Electrochem. Soc.* **1996**, 143 (6), 1890 – 1903.
- [12] M. Doyle, T. F. Fuller, J. Newman, Modeling of Galvanostatic Charge and Discharge of the Lithium/Polymer/Insertion Cell, *J. Electrochem. Soc.* **1993**, 140 (6), 1526 – 1533.
- [13] J. Newman, W. Tiedemann, Porous-electrode theory with battery applications, *AIChE J.* **1975**, 21 (1), 25 – 41.
- [14] J. Newman, K. E. Thomas-Alyea, *Electrochemical Systems*, 3rd ed., Wiley-Interscience, s.l. **2012**.
- [15] D. Dees, E. Gunen, D. Abraham, A. Jansen, J. Prakash, Electrochemical Modeling of Lithium-Ion Positive Electrodes during Hybrid Pulse Power Characterization Tests, *Journal of Power Sources* **2008**, 155 (8), A603.
- [16] S. Arrhenius, Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Säuren, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1889**, 4U (1).
- [17] S. Paarmann, L. Cloos, J. Technau, T. Wetzel, Measurement of the Temperature Influence on the Current Distribution in Lithium-Ion Batteries, *Energy Technol.* **2021**, 158, 2000862.
- [18] D. Werner, S. Paarmann, A. Wiebelt, T. Wetzel, Inhomogeneous Temperature Distribution Affecting the Cyclic Aging of Li-Ion Cells. Part II: Analysis and Correlation, *Batteries* **2020**, 6 (1), 12.
- [19] D. Bernardi, E. Pawlikowski, J. Newman, A General Energy Balance for Battery Systems, *J. Electrochem. Soc.* **1985**, 132 (1), 5 – 12.
- [20] M. Guo, R. E. White, A distributed thermal model for a Li-ion electrode plate pair, *Journal of Power Sources* **2013**, 221 (1), 334 – 344.
- [21] K. Kumaresan, G. Sikha, R. E. White, Thermal Model for a Li-Ion Cell, *J. Electrochem. Soc.* **2008**, 155 (2), A164.

- [22] G.-H. Kim, K. Smith, K.-J. Lee, S. Santhanagopalan, A. Pesaran, Multi-Domain Modeling of Lithium-Ion Batteries Encompassing Multi-Physics in Varied Length Scales, *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *158* (8), A955.
- [23] S. Bargmann, B. Klusemann, J. Markmann, J. E. Schnabel, K. Schneider, C. Soyarslan, J. Wilmers, Generation of 3D representative volume elements for heterogeneous materials: A review, *Progress in Materials Science* **2018**, *96*, 322 – 384.
- [24] G. M. Goldin, A. M. Colclasure, A. H. Wiedemann, R. J. Kee, Three-dimensional particle-resolved models of Li-ion batteries to assist the evaluation of empirical parameters in one-dimensional models, *Electrochimica Acta* **2012**, *64*, 118 – 129.
- [25] M. A. Kespe, *Simulation von Transportvorgängen in Lithium-Ionen Batterien auf der partikulären Ebene*, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie **2019**.
- [26] D. Oehler, P. Seegert, T. Wetzel, Modeling the Thermal Conductivity of Porous Electrodes of Li-Ion Batteries as a Function of Microstructure Parameters, *Energy Technol.* **2020**, *58*, 2000574.
- [27] D. Oehler, J. Bender, P. Seegert, T. Wetzel, Investigation of the Effective Thermal Conductivity of Cell Stacks of Li-Ion Batteries, *Energy Technol.* **2020**, *336*, 2000722.
- [28] A. Latz, J. Zausch, Thermal-Electrochemical Lithium-Ion Battery Simulations on Microstructure and Porous Electrode Scale, *ECS Transactions* **2015**, *69* (1), 75 – 81.
- [29] A. Latz, J. Zausch, Multiscale modeling of lithium ion batteries: thermal aspects, *Beilstein journal of nanotechnology* **2015**, *6*, 987 – 1007.
- [30] S. Hein, A. Latz, Influence of local lithium metal deposition in 3D microstructures on local and global behavior of Lithium-ion batteries, *Electrochimica Acta* **2016**, *201*, 354 – 365.
- [31] S. Hein, T. Danner, D. Westhoff, B. Prifling, R. Scurtu, L. Kremer, A. Hoffmann, A. Hilger, M. Osenberg, I. Manke, M. Wohlfahrt-Mehrens, V. Schmidt, A. Latz, Influence of Conductive Additives and Binder on the Impedance of Lithium-Ion Battery Electrodes: Effect of Morphology, *J. Electrochem. Soc.* **2020**, *167* (1), 13546.

- [32] T. Danner, M. Singh, S. Hein, J. Kaiser, H. Hahn, A. Latz, Thick electrodes for Li-ion batteries: A model based analysis, *Journal of Power Sources* **2016**, 334, 191 – 201.
- [33] B. Ketterer, U. Karl, D. Möst, S. Ulrich, *Lithium-Ionen Batterien: Stand der Technik und Anwendungspotential in Hybrid-, Plug-In Hybrid- und Elektrofahrzeugen. Lithium-ion batteries: state of the art and application potential in hybrid-, plug-in hybrid- and electric vehicles*, Forschungsbericht, Karlsruher Institut für Technologie **2010**.
- [34] J. P. Schmidt, *Verfahren zur Charakterisierung und Modellierung von Lithium-Ionen Zellen*, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie **2013**.
- [35] J. B. Goodenough, K.-S. Park, The Li-ion rechargeable battery: a perspective, *Journal of the American Chemical Society* **2013**, 135 (4), 1167 – 1176.
- [36] A. Jossen, W. Weydanz, *Moderne Akkumulatoren richtig einsetzen*, 2nd ed., Cuvillier Verlag, Göttingen **2019**.
- [37] J. Costard, *Einfluss von Mikrostruktur und Materialparametern auf die Leistungsfähigkeit poröser Elektroden für Lithium-Ionen Batterien*, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie **2018**.
- [38] P. Verma, P. Maire, P. Novák, A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries, *Electrochimica Acta* **2010**, 55 (22), 6332 – 6341.
- [39] M. Winter, The Solid Electrolyte Interphase – The Most Important and the Least Understood Solid Electrolyte in Rechargeable Li Batteries, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **2009**, 223 (10-11), 1395 – 1406.
- [40] K. G. Gallagher, D. W. Dees, A. N. Jansen, D. P. Abraham, S.-H. Kang, A Volume Averaged Approach to the Numerical Modeling of Phase-Transition Intercalation Electrodes Presented for Li_xC_6 , *J. Electrochem. Soc.* **2012**, 159 (12), A2029-A2037.
- [41] M. Winter, J. O. Besenhard, M. E. Spahr, P. Novák, Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries, *Adv. Mater.* **1998**, 10 (10), 725 – 763.

- [42] B. Rieger, *Methodik zur Simulation des mechanischen Verhaltens von Lithium-Ionen-Zellen*, Dissertation, Technische Universität München **2017**.
- [43] K. Zaghib, X. Song, A. Guerfi, R. Rioux, K. Kinoshita, Purification process of natural graphite as anode for Li-ion batteries: chemical versus thermal, *Journal of Power Sources* **2003**, 119-121, 8 – 15.
- [44] J. Chong, S. Xun, H. Zheng, X. Song, G. Liu, P. Ridgway, J. Q. Wang, V. S. Battaglia, A comparative study of polyacrylic acid and poly(vinylidene difluoride) binders for spherical natural graphite/LiFePO₄ electrodes and cells, *Journal of Power Sources* **2011**, 196 (18), 7707 – 7714.
- [45] S. Lim, S. Kim, K. H. Ahn, S. J. Lee, The effect of binders on the rheological properties and the microstructure formation of lithium-ion battery anode slurries, *Journal of Power Sources* **2015**, 299, 221 – 230.
- [46] M. Ender, An extended homogenized porous electrode model for lithium-ion cell electrodes, *Journal of Power Sources* **2015**, 282, 572 – 580.
- [47] M. Ender, J. Joos, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, Anode microstructures from high-energy and high-power lithium-ion cylindrical cells obtained by X-ray nano-tomography, *Journal of Power Sources* **2014**, 269, 912 – 919.
- [48] L. Pfaffmann, C. Birkenmaier, M. Müller, W. Bauer, T. Mitsch, J. Feinauer, Y. Krämer, F. Scheiba, A. Hintennach, T. Schleid, V. Schmidt, H. Ehrenberg, Investigation of the electrochemically active surface area and lithium diffusion in graphite anodes by a novel OsO₄ staining method, *Journal of Power Sources* **2016**, 307, 762 – 771.
- [49] C. Meyer, H. Bockholt, W. Haselrieder, A. Kwade, Characterization of the calendaring process for compaction of electrodes for lithium-ion batteries, *Journal of Materials Processing Technology* **2017**, 249, 172 – 178.
- [50] S. Jaiser, M. Müller, M. Baunach, W. Bauer, P. Scharfer, W. Schabel, Investigation of film solidification and binder migration during drying of Li-Ion battery anodes, *Journal of Power Sources* **2016**, 318 (5), 210 – 219.

- [51] J. Landesfeind, A. Eldiven, H. A. Gasteiger, Influence of the Binder on Lithium Ion Battery Electrode Tortuosity and Performance, *J. Electrochem. Soc.* **2018**, *165* (5), A1122-A1128.
- [52] M. Müller, L. Pfaffmann, S. Jaiser, M. Baunach, V. Trouillet, F. Scheiba, P. Scharfer, W. Schabel, W. Bauer, Investigation of binder distribution in graphite anodes for lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources* **2017**, *340*, 1 – 5.
- [53] Z. Zhang, T. Zeng, Y. Lai, M. Jia, J. Li, A comparative study of different binders and their effects on electrochemical properties of LiMn₂O₄ cathode in lithium ion batteries, *Journal of Power Sources* **2014**, *247*, 1 – 8.
- [54] M. Yoo, C. W. Frank, S. Mori, S. Yamaguchi, Effect of poly(vinylidene fluoride) binder crystallinity and graphite structure on the mechanical strength of the composite anode in a lithium ion battery, *Polymer* **2003**, *44* (15), 4197 – 4204.
- [55] J.-K. Park, *Principles and Applications of Lithium Secondary Batteries*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany **2012**.
- [56] G. Liu, H. Zheng, A. S. Simens, A. M. Minor, X. Song, V. S. Battaglia, Optimization of Acetylene Black Conductive Additive and PVDF Composition for High-Power Rechargeable Lithium-Ion Cells, *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154* (12), A1129.
- [57] Y. Wang, L. Zhang, Q. Qu, J. Zhang, H. Zheng, Tailoring the Interplay between Ternary Composite Binder and Graphite Anodes toward High-Rate and Long-Life Li-Ion Batteries, *Electrochimica Acta* **2016**, *191*, 70 – 80.
- [58] G. Liu, H. Zheng, S. Kim, Y. Deng, A. M. Minor, X. Song, V. S. Battaglia, Effects of Various Conductive Additive and Polymeric Binder Contents on the Performance of a Lithium-Ion Composite Cathode, *J. Electrochem. Soc.* **2008**, *155* (12), A887.
- [59] W. Bauer, D. Nötzel, V. Wenzel, H. Nirschl, Influence of dry mixing and distribution of conductive additives in cathodes for lithium ion batteries, *Journal of Power Sources* **2015**, *288*, 359 – 367.
- [60] H. Bockholt, W. Haselrieder, A. Kwade, Intensive Dry and Wet Mixing Influencing the Structural and Electrochemical Properties of

- Secondary Lithium-Ion Battery Cathodes, *ECS Transactions* **2013**, 50 (26), 25 – 35.
- [61] H. Bockholt, W. Haselrieder, A. Kwade, Intensive powder mixing for dry dispersing of carbon black and its relevance for lithium-ion battery cathodes, *Powder Technology* **2016**, 297, 266 – 274.
- [62] V. Wenzel, R. S. Moeller, H. Nirschl, Influence of Mixing Technology and the Potential to Modify the Morphological Properties of Materials used in the Manufacture of Lithium-Ion Batteries, *Energy Technology* **2014**, 2 (2), 176 – 182.
- [63] H. Wang, T. Umeno, K. Mizuma, M. Yoshio, Highly conductive bridges between graphite spheres to improve the cycle performance of a graphite anode in lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources* **2008**, 175 (2), 886 – 890.
- [64] E. K. Rahani, 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 (8), A1153-A1162.
- [65] Y.-H. Chen, C.-W. Wang, X. Zhang, A. M. Sastry, Porous cathode optimization for lithium cells: Ionic and electronic conductivity, capacity, and selection of materials, *Journal of Power Sources* **2010**, 195 (9), 2851 – 2862.
- [66] R. Dominko, M. Gaberscek, J. Drogenik, M. Bele, S. Pejovnik, J. Jamnik, The role of carbon black distribution in cathodes for Li ion batteries, *Journal of Power Sources* **2003**, 119-121, 770 – 773.
- [67] N. D. Phillip, C. Daniel, G. M. Veith, Influence of Binder Coverage on Interfacial Chemistry of Thin Film LiNi 0.6 Mn 0.2 Co 0.2 O 2 Cathodes, *J. Electrochem. Soc.* **2020**, 167 (4), 40521.
- [68] M. Yoo, C. W. Frank, S. Mori, S. Yamaguchi, Interaction of Poly(vinylidene fluoride) with Graphite Particles. 2. Effect of Solvent Evaporation Kinetics and Chemical Properties of PVDF on the Surface Morphology of a Composite Film and Its Relation to Electrochemical Performance, *Chem. Mater.* **2004**, 16 (10), 1945 – 1953.
- [69] M. Yoo, C. W. Frank, S. Mori, Interaction of Poly(vinylidene fluoride) with Graphite Particles. 1. Surface Morphology of a Composite

- Film and Its Relation to Processing Parameters, *Chem. Mater.* **2003**, *15* (4), 850 – 861.
- [70] K. A. Hirasawa, K. Nishioka, T. Sato, S. Yamaguchi, S. Mori, Investigation of graphite composite anode surfaces by atomic force microscopy and related techniques, *Journal of Power Sources* **1997**, *69* (1-2), 97 – 102.
- [71] G. Liu, H. Zheng, X. Song, V. S. Battaglia, Particles and Polymer Binder Interaction: A Controlling Factor in Lithium-Ion Electrode Performance, *J. Electrochem. Soc.* **2012**, *159* (3), A214-A221.
- [72] R. Dominko, M. Gabersčček, J. Drogenik, M. Bele, S. Pejovnik, A Novel Coating Technology for Preparation of Cathodes in Li-Ion Batteries, *Journal of Power Sources* **2001**, *4* (11), A187.
- [73] S. Pejovnik, R. Dominko, M. Bele, M. Gabersček, J. Jamnik, Electrochemical binding and wiring in battery materials, *Journal of Power Sources* **2008**, *184* (2), 593 – 597.
- [74] H. Bülter, F. Peters, J. Schwenzel, G. Wittstock, In Situ Quantification of the Swelling of Graphite Composite Electrodes by Scanning Electrochemical Microscopy, *J. Electrochem. Soc.* **2016**, *163* (2), A27-A34.
- [75] J. Saunier, F. Alloin, J. Y. Sanchez, B. Barrière, Plasticized microporous poly(vinylidene fluoride) separators for lithium-ion batteries. I. Swelling behavior of dense membranes with respect to a liquid electrolyte-Characterization of the swelling equilibrium, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **2004**, *42* (3), 532 – 543.
- [76] Z. Fu, H. L. Feng, X. D. Xiang, M. M. Rao, W. Wu, J. C. Luo, T. T. Chen, Q. P. Hu, A. B. Feng, W. S. Li, A novel polymer composite as cathode binder of lithium ion batteries with improved rate capability and cyclic stability, *Journal of Power Sources* **2014**, *261*, 170 – 174.
- [77] C. R. Jarvis, W. J. Macklin, A. J. Macklin, N. J. Mattingley, E. Kronfli, Use of grafted PVDF-based polymers in lithium batteries, *Journal of Power Sources* **2001**, *97-98*, 664 – 666.
- [78] C. Toigo, M. Singh, B. Gmeiner, M. Biso, K.-H. Pettinger, A Method to Measure the Swelling of Water-Soluble PVDF Binder System and Its Electrochemical Performance for Lithium Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.* **2020**, *167* (2), 20514.

- [79] F. Jeschull, M. J. Lacey, D. Brandell, Functional binders as graphite exfoliation suppressants in aggressive electrolytes for lithium-ion batteries, *Electrochimica Acta* **2015**, *175*, 141 – 150.
- [80] A. Manuel Stephan, Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries, *European Polymer Journal* **2006**, *42 (1)*, 21 – 42.
- [81] J. Y. Song, Y. Y. Wang, C. C. Wan, Review of gel-type polymer electrolytes for lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources* **1999**, *77 (2)*, 183 – 197.
- [82] S. Komaba, N. Yabuuchi, T. Ozeki, K. Okushi, H. Yui, K. Konno, Y. Katayama, T. Miura, Functional binders for reversible lithium intercalation into graphite in propylene carbonate and ionic liquid media, *Journal of Power Sources* **2010**, *195 (18)*, 6069 – 6074.
- [83] S. Komaba, T. Ozeki, K. Okushi, Functional interface of polymer modified graphite anode, *Journal of Power Sources* **2009**, *189 (1)*, 197 – 203.
- [84] Y. Saito, H. Kataoka, E. Quartarone, P. Mustarelli, Carrier Migration Mechanism of Physically Cross-Linked Polymer Gel Electrolytes Based on PVDF Membranes, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106 (29)*, 7200 – 7204.
- [85] T. R. Jow, K. Xu, O. Borodin, M. Ue, *Electrolytes for Lithium and Lithium-Ion Batteries*, Modern Aspects of Electrochemistry, Vol. 58, Springer New York, New York, NY, s.l. **2014**.
- [86] D. Djian, F. Alloin, S. Martinet, H. Lignier, J. Y. Sanchez, Lithium-ion batteries with high charge rate capacity: Influence of the porous separator, *Journal of Power Sources* **2007**, *172 (1)*, 416 – 421.
- [87] K. M. Abraham, Directions in secondary lithium battery research and development, *Electrochimica Acta* **1993**, *38 (9)*, 1233 – 1248.
- [88] D. R. Rajagopalan Kannan, P. K. Terala, P. L. Moss, M. H. Weatherpoon, Analysis of the Separator Thickness and Porosity on the Performance of Lithium-Ion Batteries, *International Journal of Electrochemistry* **2018**, *2018*, 1 – 7.
- [89] K. K. Patel, J. M. Paulsen, J. Desilvestro, Numerical simulation of porous networks in relation to battery electrodes and separators, *Journal of Power Sources* **2003**, *122 (2)*, 144 – 152.
- [90] A. Fick, Ueber Diffusion, *Ann. Phys.* **1855**, *170 (1)*, 59 – 86.

- [91] T. F. Fuller, M. Doyle, J. Newman, Simulation and Optimization of the Dual Lithium Ion Insertion Cell, *J. Electrochem. Soc.* **1994**, *141* (1), 1 – 10.
- [92] A. H. Wiedemann, G. M. Goldin, S. A. Barnett, H. Zhu, R. J. Kee, Effects of three-dimensional cathode microstructure on the performance of lithium-ion battery cathodes, *Electrochimica Acta* **2013**, *88*, 580 – 588.
- [93] V. Srinivasan, J. Newman, Design and Optimization of a Natural Graphite/Iron Phosphate Lithium-Ion Cell, *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151* (10), A1530.
- [94] P. von Böckh, T. Wetzel, *Wärmeübertragung*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg **2011**.
- [95] T. M. Bandhauer, S. Garimella, T. F. Fuller, A Critical Review of Thermal Issues in Lithium-Ion Batteries, *Journal of Power Sources* **2011**, *158* (3), R1.
- [96] A. Eddahech, O. Briat, J.-M. Vinassa, Thermal characterization of a high-power lithium-ion battery: Potentiometric and calorimetric measurement of entropy changes, *Energy* **2013**, *61* (9–11), 432 – 439.
- [97] K. Takano, Y. Saito, K. Kanari, K. Nozaki, K. Kato, A. Negishi, T. Kato, Entropy change in lithium ion cells on charge and discharge, *Journal of Applied Electrochemistry* **2002**, *32* (3), 251 – 258.
- [98] R. Kantharaj, A. M. Marconnet, Heat Generation and Thermal Transport in Lithium-Ion Batteries: A Scale-Bridging Perspective, *Nanoscale and Microscale Thermophysical Engineering* **2019**, *23* (2), 128 – 156.
- [99] S. Hein, J. Feinauer, D. Westhoff, I. Manke, V. Schmidt, A. Latz, Stochastic microstructure modeling and electrochemical simulation of lithium-ion cell anodes in 3D, *Journal of Power Sources* **2016**, *336*, 161 – 171.
- [100] COMSOL AB, *COMSOL Multiphysics Reference Manual v. 5.6*, Stockholm, Sweden. 2021. www.comsol.com (Accessed on June 04, 2021).
- [101] L. Almar, J. Joos, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, Microstructural feature analysis of commercial Li-ion battery cathodes by focused ion beam tomography, *Journal of Power Sources* **2019**, *427*, 1 – 14.

- [102] E. G. Gilbert, D. W. Johnson, S. S. Keerthi, A fast procedure for computing the distance between complex objects in three-dimensional space, *IEEE J. Robot. Automat.* **1988**, 4 (2), 193 – 203.
- [103] Y. Shi, Y. Zhang, Simulation of random packing of spherical particles with different size distributions, *Appl. Phys. A* **2008**, 92 (3), 621 – 626.
- [104] Simon Rihm, *Simulative Variationsstudie zur Beschreibung des Batteriezellverhaltens und Vergleich mit experimentellen Daten*, Masterarbeit (Unveröffentlicht), Institut für Thermische Verfahrenstechnik (TVT), Karlsruher Institut für Technologie (KIT) **2019**.
- [105] J. Schmalstieg, C. Rahe, M. Ecker, D. U. Sauer, Full Cell Parameterization of a High-Power Lithium-Ion Battery for a Physico-Chemical Model: Part I. Physical and Electrochemical Parameters, *J. Electrochem. Soc.* **2018**, 165 (16), A3799-A3810.
- [106] S. G. Stewart, V. Srinivasan, J. Newman, Modeling the Performance of Lithium-Ion Batteries and Capacitors during Hybrid-Electric-Vehicle Operation, *J. Electrochem. Soc.* **2008**, 155 (9), A664.
- [107] C. Lim, B. Yan, L. Yin, L. Zhu, Simulation of diffusion-induced stress using reconstructed electrodes particle structures generated by micro/nano-CT, *Electrochimica Acta* **2012**, 75, 279 – 287.
- [108] P. Ramadass, B. Haran, P. M. Gomadam, R. White, B. N. Popov, Development of First Principles Capacity Fade Model for Li-Ion Cells, *J. Electrochem. Soc.* **2004**, 151 (2), A196.
- [109] Z. Mao, M. Farkhondeh, M. Pritzker, M. Fowler, Z. Chen, Multi-Particle Model for a Commercial Blended Lithium-Ion Electrode, *J. Electrochem. Soc.* **2016**, 163 (3), A458-A469.
- [110] V. V. Viswanathan, D. Choi, D. Wang, W. Xu, S. Towne, R. E. Williford, J.-G. Zhang, J. Liu, Z. Yang, Effect of entropy change of lithium intercalation in cathodes and anodes on Li-ion battery thermal management, *Journal of Power Sources* **2010**, 195 (11), 3720 – 3729.
- [111] Y. Reynier, R. Yazami, B. Fultz, The entropy and enthalpy of lithium intercalation into graphite, *Journal of Power Sources* **2003**, 119-121, 850 – 855.
- [112] D. A. G. Bruggeman, Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten

- und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen, *Ann. Phys.* **1935**, 416 (7), 636 – 664.
- [113] D.-W. Chung, M. Ebner, D. R. Ely, V. Wood, R. Edwin García, Validity of the Bruggeman relation for porous electrodes, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* **2013**, 21 (7), 74009.
- [114] A. Nyman, M. Behm, G. Lindbergh, Electrochemical characterisation and modelling of the mass transport phenomena in LiPF₆–EC–EMC electrolyte, *Electrochimica Acta* **2008**, 53 (22), 6356 – 6365.
- [115] M. Guo, G. Sikha, R. E. White, Single-Particle Model for a Lithium-Ion Cell: Thermal Behavior, *J. Electrochem. Soc.* **2011**, 158 (2), A122.
- [116] O. Y. Egorkina, A. M. Skundin, The effect of temperature on lithium intercalation into carbon materials, *J Solid State Electrochem* **1998**, 2 (4), 216 – 220.
- [117] R. Chowdhury, A. Banerjee, Y. Zhao, X. Liu, N. Brandon, Simulation of bi-layer cathode materials with experimentally validated parameters to improve ion diffusion and discharge capacity, *Sustainable Energy Fuels* **2021**, 5 (4), 1103 – 1119.
- [118] Y. Dai, V. Srinivasan, On Graded Electrode Porosity as a Design Tool for Improving the Energy Density of Batteries, *J. Electrochem. Soc.* **2016**, 163 (3), A406-A416.
- [119] V. Ramadesigan, R. N. Methekar, F. Latinwo, R. D. Braatz, V. R. Subramanian, Optimal Porosity Distribution for Minimized Ohmic Drop across a Porous Electrode, *J. Electrochem. Soc.* **2010**, 157 (12), A1328.
- [120] L. S. Kremer, A. Hoffmann, T. Danner, S. Hein, B. Prifling, D. Westhoff, C. Dreer, A. Latz, V. Schmidt, M. Wohlfahrt-Mehrens, Manufacturing Process for Improved Ultra-Thick Cathodes in High-Energy Lithium-Ion Batteries, *Energy Technol.* **2020**, 8 (2), 1900167.
- [121] L.-C. Chen, D. Liu, T.-J. Liu, C. Tiu, C.-R. Yang, W.-B. Chu, C.-C. Wan, Improvement of lithium-ion battery performance using a two-layered cathode by simultaneous slot-die coating, *Journal of Energy Storage* **2016**, 5, 156 – 162.
- [122] F. M. Kindermann, P. J. Osswald, G. Ehlert, J. Schuster, A. Rheinfeld, A. Jossen, Reducing Inhomogeneous Current Density Distribution in

- Graphite Electrodes by Design Variation, *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164* (11), E3105-E3113.
- [123] C. Veth, D. Dragicevic, R. Pfister, S. Arakkan, C. Merten, 3D Electro-Thermal Model Approach for the Prediction of Internal State Values in Large-Format Lithium Ion Cells and Its Validation, *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *161* (14), A1943-A1952.
- [124] G. Zhang, C. E. Shaffer, C.-Y. Wang, C. D. Rahn, In-Situ Measurement of Current Distribution in a Li-Ion Cell, *J. Electrochem. Soc.* **2013**, *160* (4), A610-A615.
- [125] P. J. Osswald, S. V. Erhard, J. Wilhelm, H. E. Hoster, A. Jossen, Simulation and Measurement of Local Potentials of Modified Commercial Cylindrical Cells, *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162* (10), A2099-A2105.
- [126] S. V. Erhard, P. J. Osswald, P. Keil, E. Höffer, M. Haug, A. Noel, J. Wilhelm, B. Rieger, K. Schmidt, S. Kosch, F. M. Kindermann, F. Spingler, H. Kloust, T. Thoennessen, A. Rheinfeld, A. Jossen, Simulation and Measurement of the Current Density Distribution in Lithium-Ion Batteries by a Multi-Tab Cell Approach, *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164* (1), A6324-A6333.
- [127] M. P. Klein, J. W. Park, Current Distribution Measurements in Parallel-Connected Lithium-Ion Cylindrical Cells under Non-Uniform Temperature Conditions, *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164* (9), A1893-A1906.
- [128] D. Werner, S. Paarmann, A. Wiebelt, T. Wetzel, Inhomogeneous Temperature Distribution Affecting the Cyclic Aging of Li-Ion Cells. Part I: Experimental Investigation, *Batteries* **2020**, *6* (1), 13.

Anhang

Anhang A

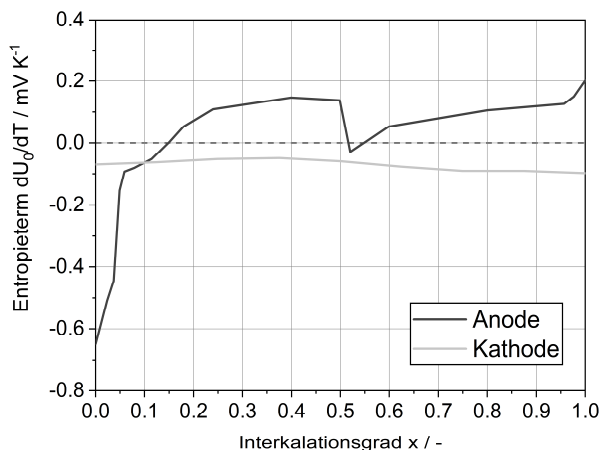
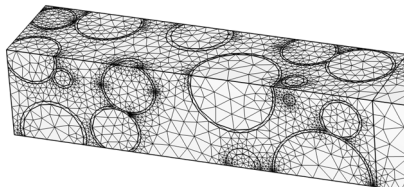
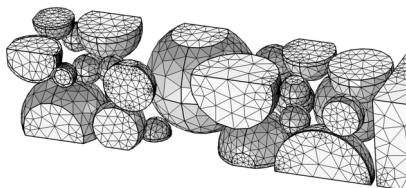


Abbildung Anhang A.1: Änderung der Gleichgewichtsspannung mit der Temperatur (sog. Entropieterm dU_0/dT) in Abhängigkeit des Interkalationsgrades für eine Graphit-Anode nach Daten aus [111] unter Berücksichtigung der Umkehr des Interkalationsprozesses in der Vollzellkonfiguration gemäß [110] sowie einer NMC-Kathode nach Daten aus [110].

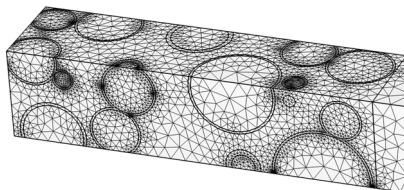
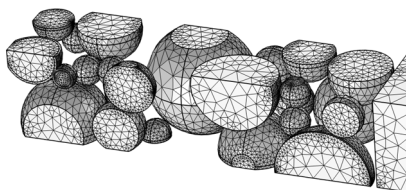
In der Arbeit von Reynier et al. wurde die Entropieänderung für einen Interkalationsprozess von Li in die Graphit-Elektrode hinein, mit Hilfe einer Gegenelektrode aus metallischem Lithium erfasst. Die Graphit-Elektrode fungierte somit als Kathode in dieser Halbzellkonfiguration. In der in dieser Arbeit untersuchten Vollzellkonfiguration fungiert das Graphit jedoch als Anode und für die Entladung der Zelle findet ein Deinterkalationsprozess statt. Um dem Rechnung zu tragen, wird die Entropieänderung aus Reynier et al., der Vorgehensweise von Viswanathan et al. [110] und Schmidt [34] folgend, einem Vorzeichenwechsel unterzogen und dadurch der Deinterkalationsprozess beschrieben.

Anhang B

Elementanzahl: 80000



Elementanzahl: 120000



Elementanzahl: 150000

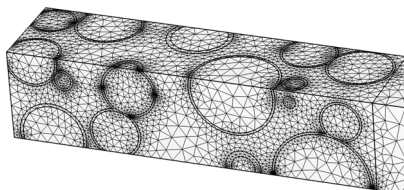
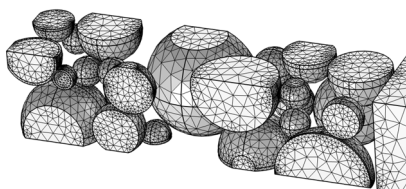
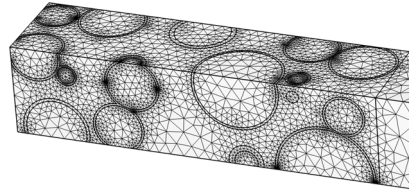
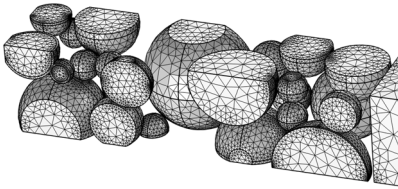
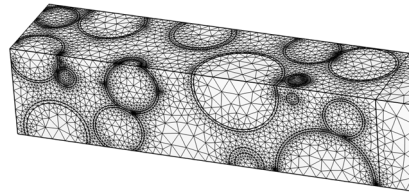
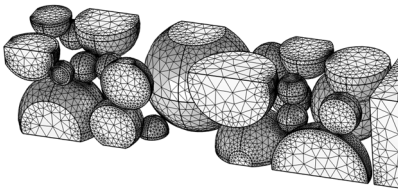


Abbildung Anhang B.1: Vernetzung der Gitterstudien-Untersuchung: Aktivmaterialpartikel (links) und gesamte Anode aus Aktivmaterial, Binderhüllen und Elektrolyt (rechts).

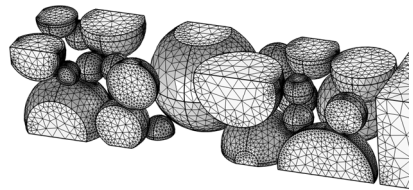
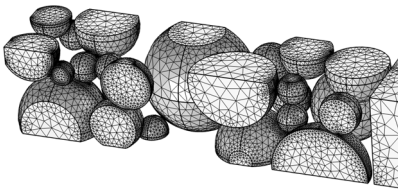
Elementanzahl: 231000



Elementanzahl: 339000



Elementanzahl: 518000



Elementanzahl: 700000

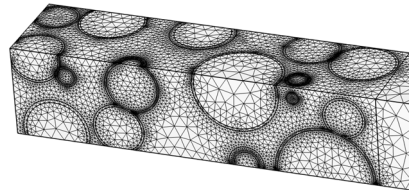
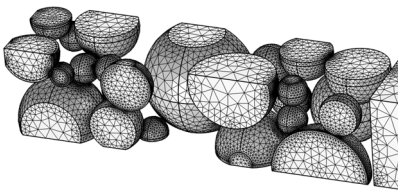


Abbildung Anhang B.2: Vernetzung der Gitterstudien-Untersuchung: Aktivmaterialpartikel (links) und gesamte Anode aus Aktivmaterial, Binderhüllen und Elektrolyt (rechts).

Anhang C

Tabelle Anhang C.1: Vergleichsstudie – Zeitliche Diskretisierung für Entladung/Ladung. Abweichungen im Vergleich zum Referenzfall bei 10^{-4}

Relative Toleranz	$\Delta\eta_{\max} / \%$	$\Delta c_{l,\max} / \%$	$\Delta\phi_{l,\max} / \%$
10^{-2}	0.38	0.60	0.56
10^{-3}	0.03	0.08	0.10
10^{-4}	-	-	-
10^{-6}	0.01	0.06	0.07

Tabelle Anhang C.2: Vergleichsstudie – Zeitliche Diskretisierung für Relaxation. Abweichungen im Vergleich zum Referenzfall bei 10^{-4}

Relative Toleranz	$\Delta\eta_{\max} / \%$	$\Delta c_{l,\max} / \%$	$\Delta\phi_{l,\max} / \%$
10^{-2}	5.67	0.36	0.5
10^{-3}	2.47	0.15	0.3
10^{-4}	-	-	-
10^{-6}	0.47	0.12	0.07

Anhang D

Um die Sensitivität auf das Modellverhalten durch eine Variation der Quellbarkeit bzw. des Feststoffanteils des Binders zu untersuchen, wurden zusätzliche generische Binderfeststoffanteile von 0.35 und 0.9 in Vorstudien betrachtet. Die Ergebnisse des Vergleichs der Modellvarianten B1 (0.63 Feststoffanteil in Binderphase), B2 (0.35 Feststoffanteil in Binderphase) und B3 (0.9 Feststoffanteil in Binderphase) sind nachfolgend dargestellt.

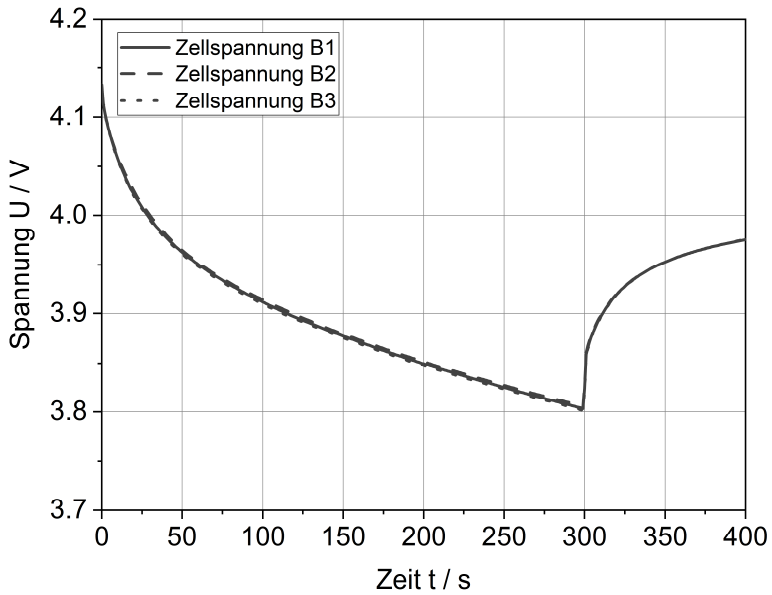


Abbildung Anhang D.1: Verlauf der Zellspannung über der Zeit für die drei Modellvarianten B1, B2 und B3.

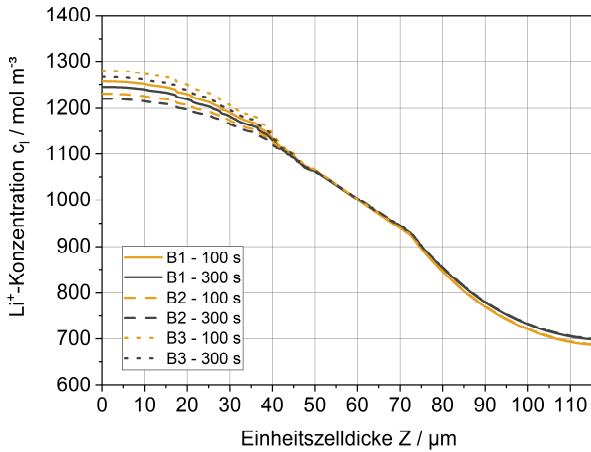


Abbildung Anhang D.2: Vergleich der gemittelten Li^+ -Konzentration über die Schichtdicke für die drei Varianten B1, B2 und B3, zum Zeitpunkt 100 s und 300 s.

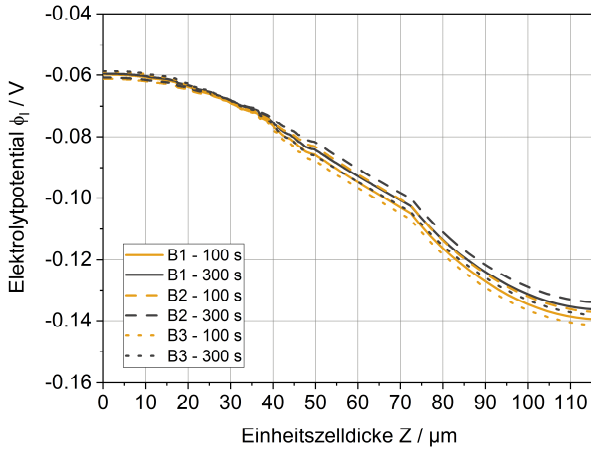


Abbildung Anhang D.3: Vergleich des gemittelten Elektrolytpotentials über die Schichtdicke für die drei Varianten B1, B2 und B3, zum Zeitpunkt 100 s und 300 s.

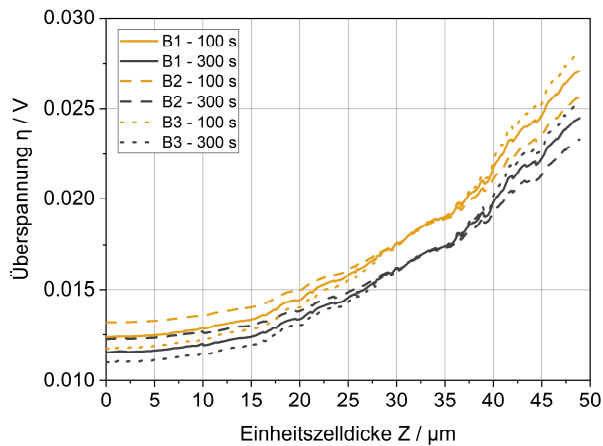


Abbildung Anhang D.4: Vergleich der gemittelten Überspannung über die Schichtdicke für die drei Varianten B1, B2 und B3, zum Zeitpunkt 100 s und 300 s.

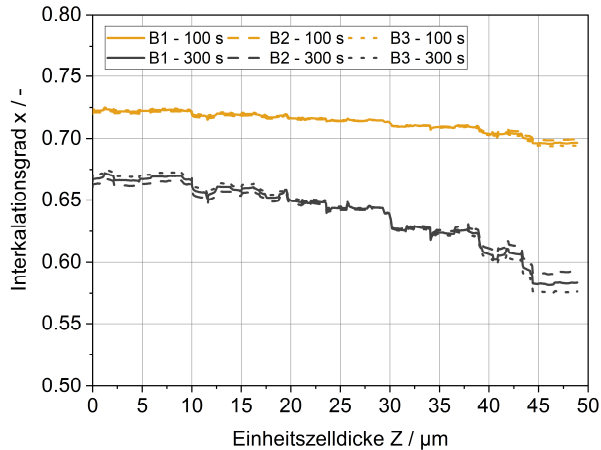


Abbildung Anhang D.5: Vergleich des gemittelten Interkalationsgrades über die Schichtdicke für die drei Varianten B1, B2 und B3, zum Zeitpunkt 100 s und 300 s.

Anhang E

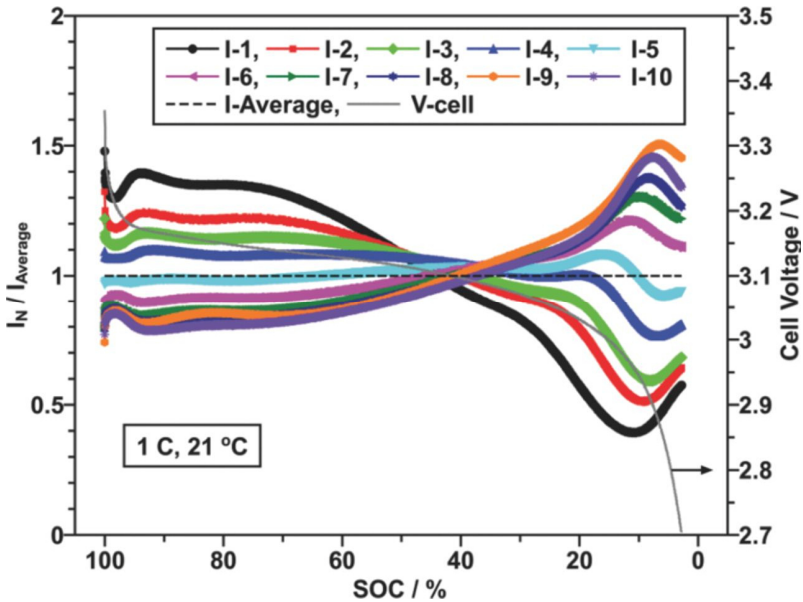


Abbildung Anhang E.1: Verteilung der lokalen Stromdichte in einer Multi-Tab-Zelle aus Zhang et al. [124] (Figure 4 mit Zustimmung von IOP Publishing). Verteilung der lokalen Stromdichte über den Ladezustand (SoC) der Gesamtzelle an den Positionen entlang der Ableiterlänge der betrachteten Multi-Tab-Anordnung.

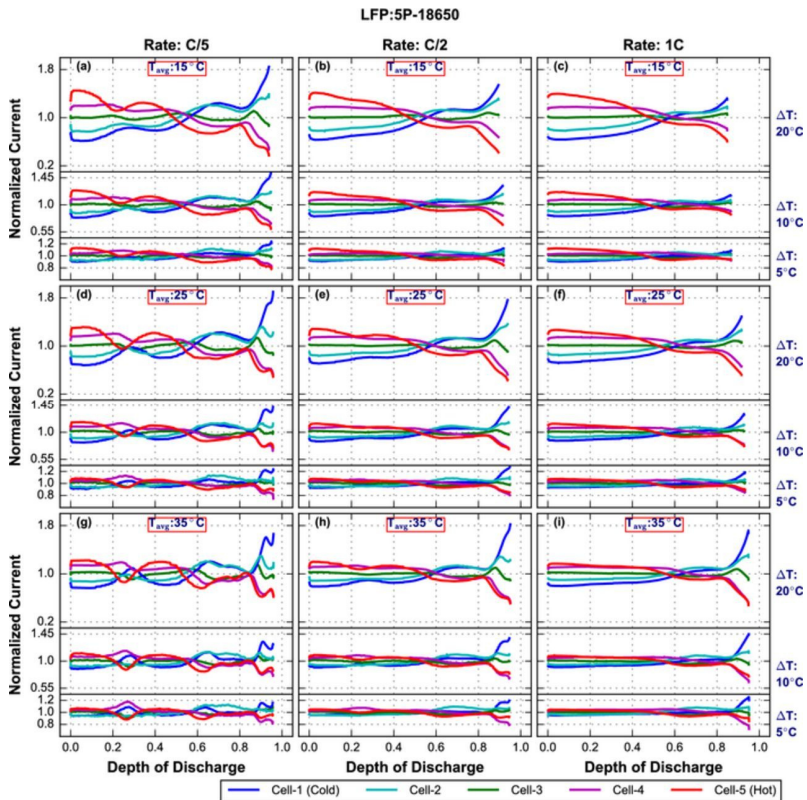


Abbildung Anhang E.2: Stromverteilung zwischen parallelverschalteten Zellen für verschiedene Temperaturniveaus aus Klein et al. [127] (Figure 7 mit Zustimmung von IOP Publishing). LFP-Zellen.

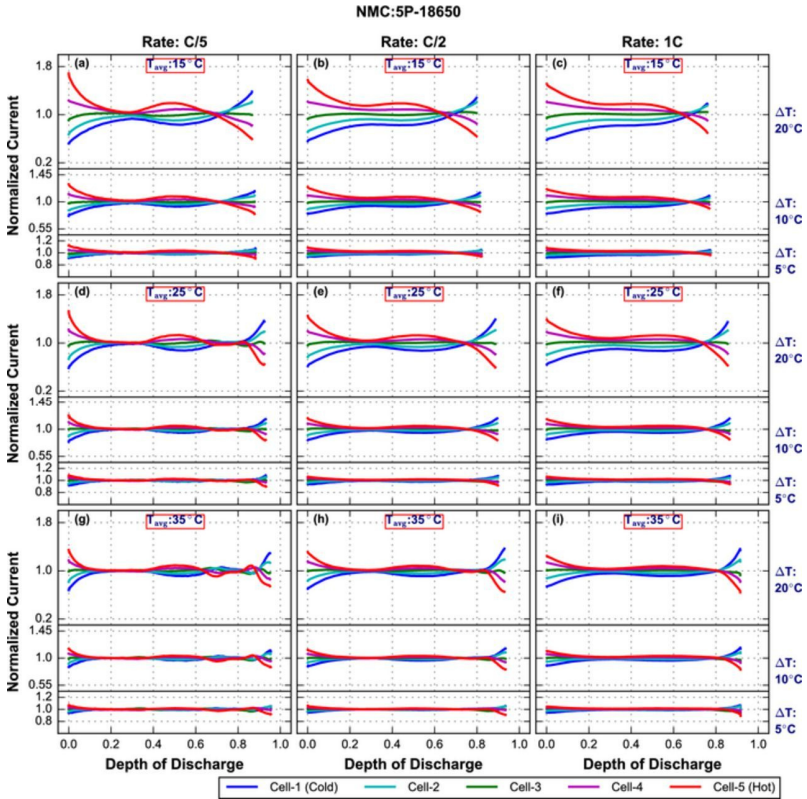


Abbildung Anhang E.3: Stromverteilung zwischen parallelverschalteten Zellen für verschiedene Temperaturniveaus aus Klein et al. [127] (Figure 8 mit Zustimmung von IOP Publishing). NMC-Zellen.

Anhang F

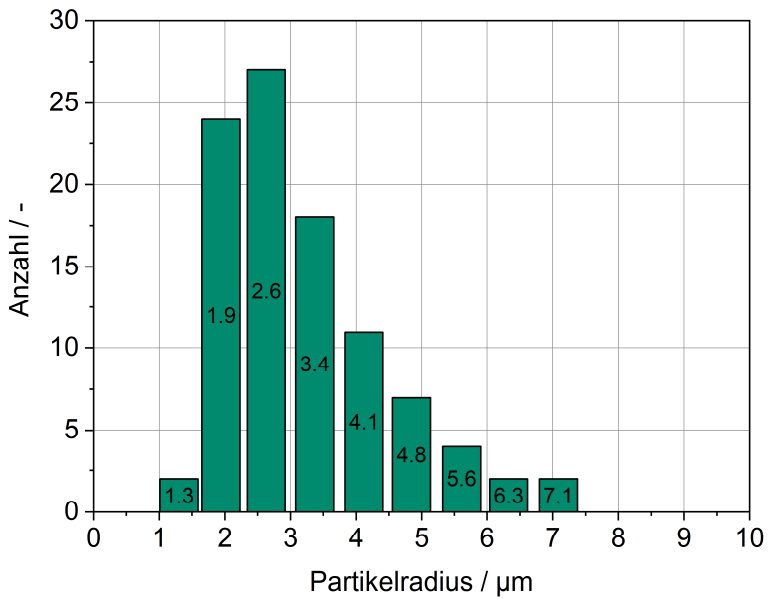
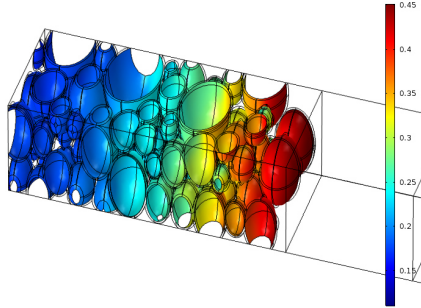
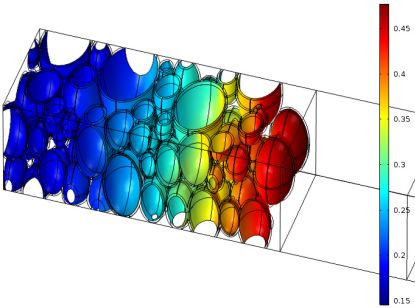


Abbildung Anhang F.1: Partikelgrößenverteilung der polydispersen Elektrodenstruktur nach Daten von Ender [2].

Anhang G

50 s

100 s



200 s

300 s

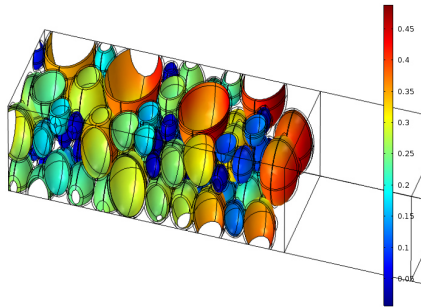
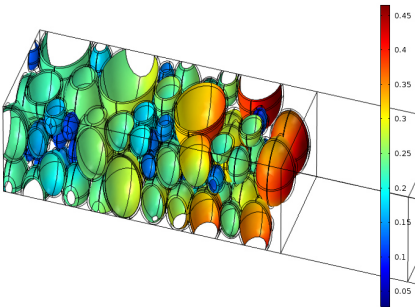
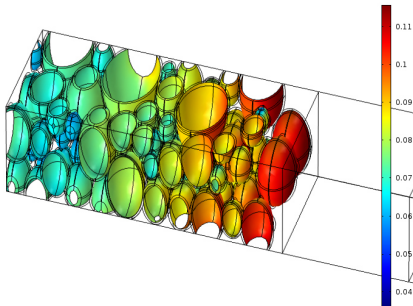
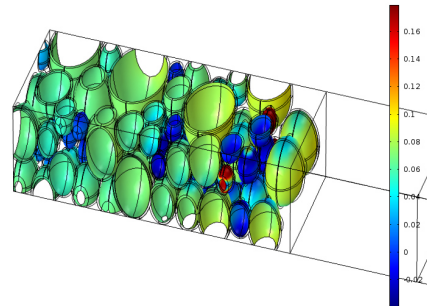


Abbildung Anhang G.1: Lokale irreversible Wärmestromdichte an der Oberfläche innerhalb der Anodenstruktur für ausgewählte charakteristische Zeitpunkte. Einheit der Farbskala in Wm^{-2} .

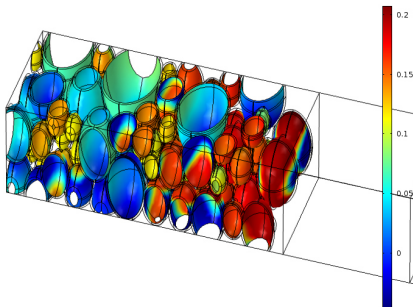
50 s



100 s



200 s



300 s

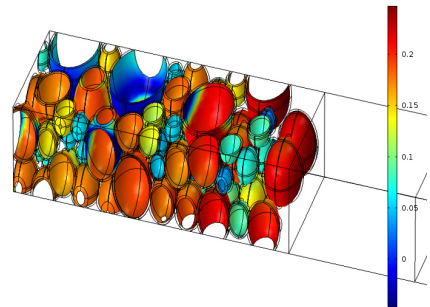


Abbildung Anhang G.2: Lokale reversible Wärmestromdichte an der Oberfläche innerhalb der Anodenstruktur für ausgewählte charakteristische Zeitpunkte. Einheit der Farbskala in Wm^{-2} .

Anhang H

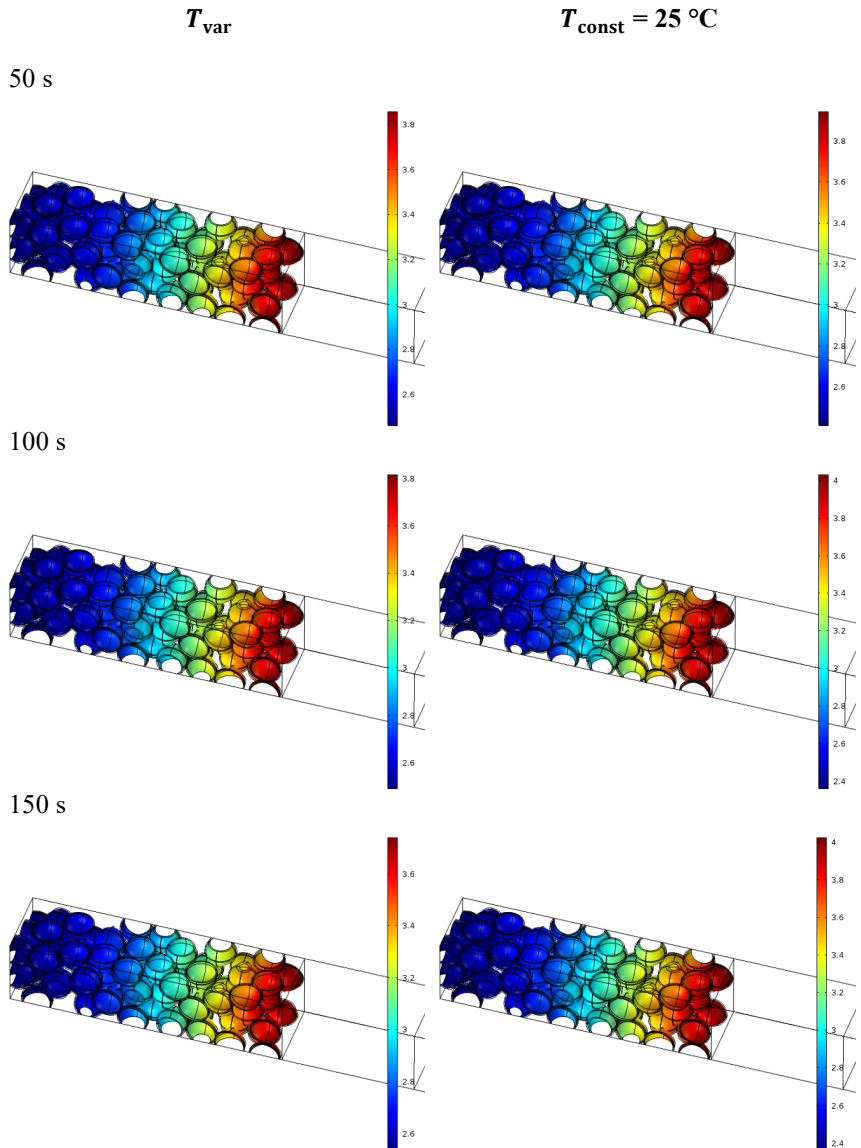


Abbildung Anhang H.1: Lokale Stromdichte zu ausgewählten Zeitpunkten. Vergleich variabler und isothermer Fall bei $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Einheit der Farbskala in Am^2 .

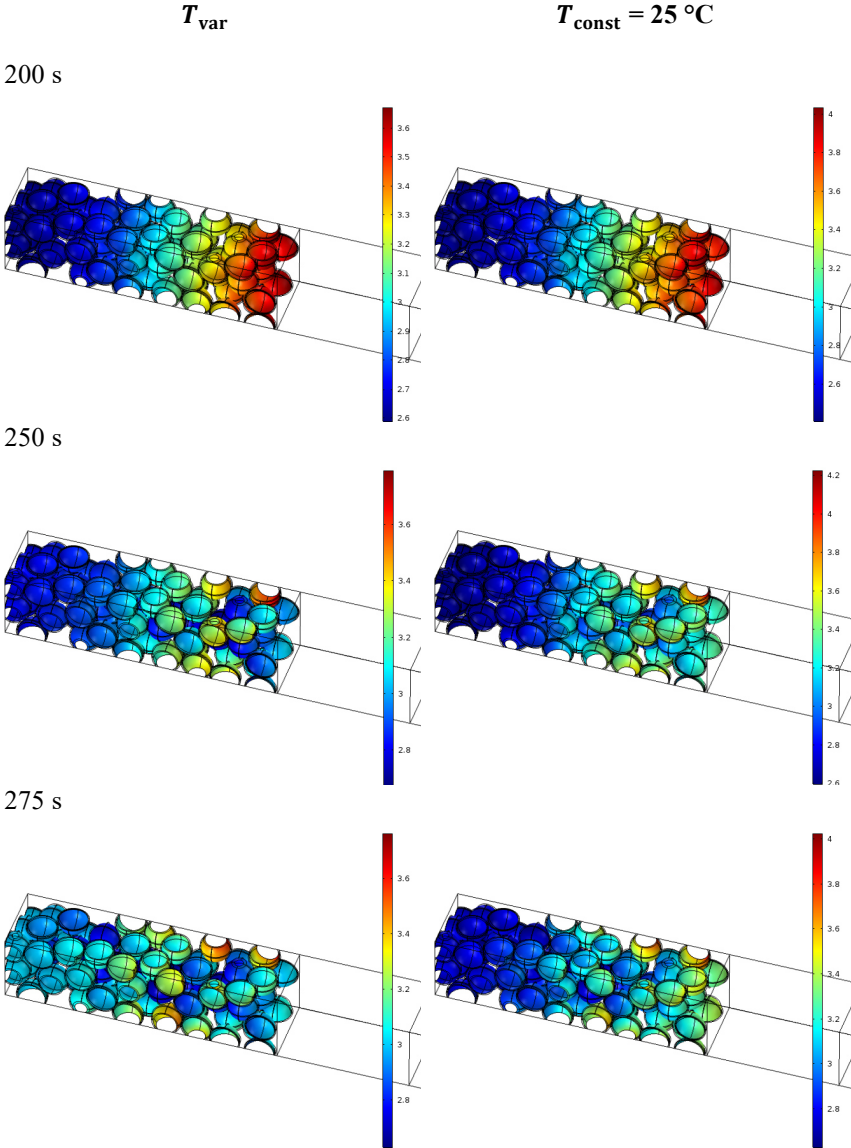


Abbildung Anhang H.2:Lokale Stromdichte zu ausgewählten Zeitpunkten. Vergleich variabler und isothermer Fall bei 25 °C. Einheit der Farbskala in Am².

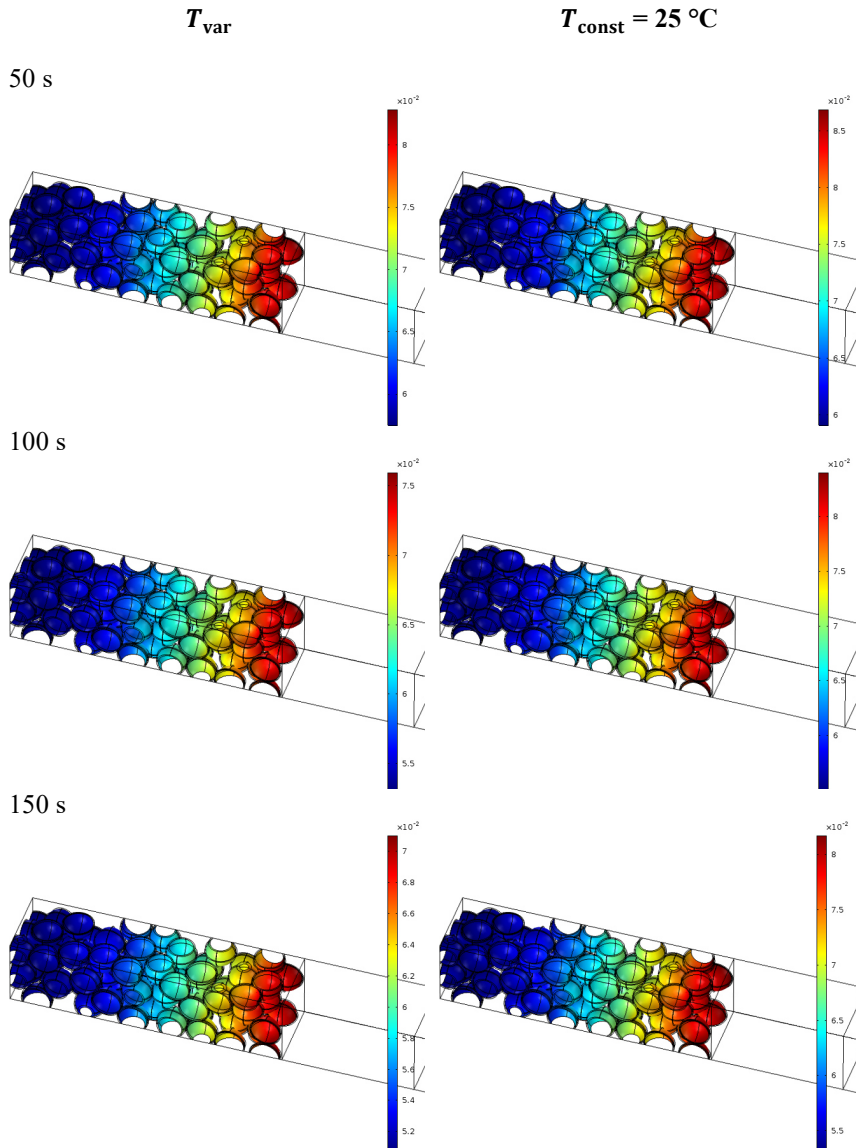


Abbildung Anhang H.3: Lokale Überspannung zu ausgewählten Zeitpunkten. Vergleich variabler und isothermer Fall bei $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Einheit der Farbskala in V.

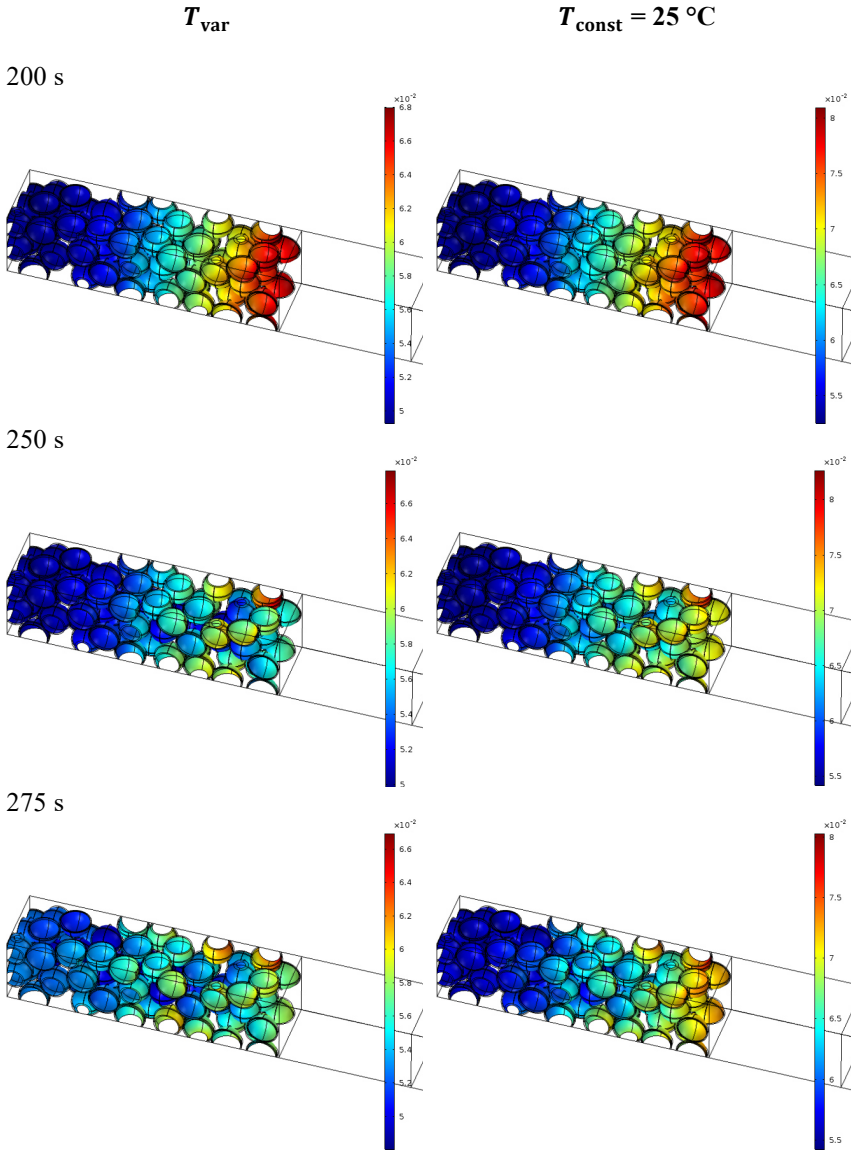


Abbildung Anhang H.4: Lokale Überspannung zu ausgewählten Zeitpunkten. Vergleich variabler und isothermer Fall bei 25 °C. Einheit der Farbskala in V.

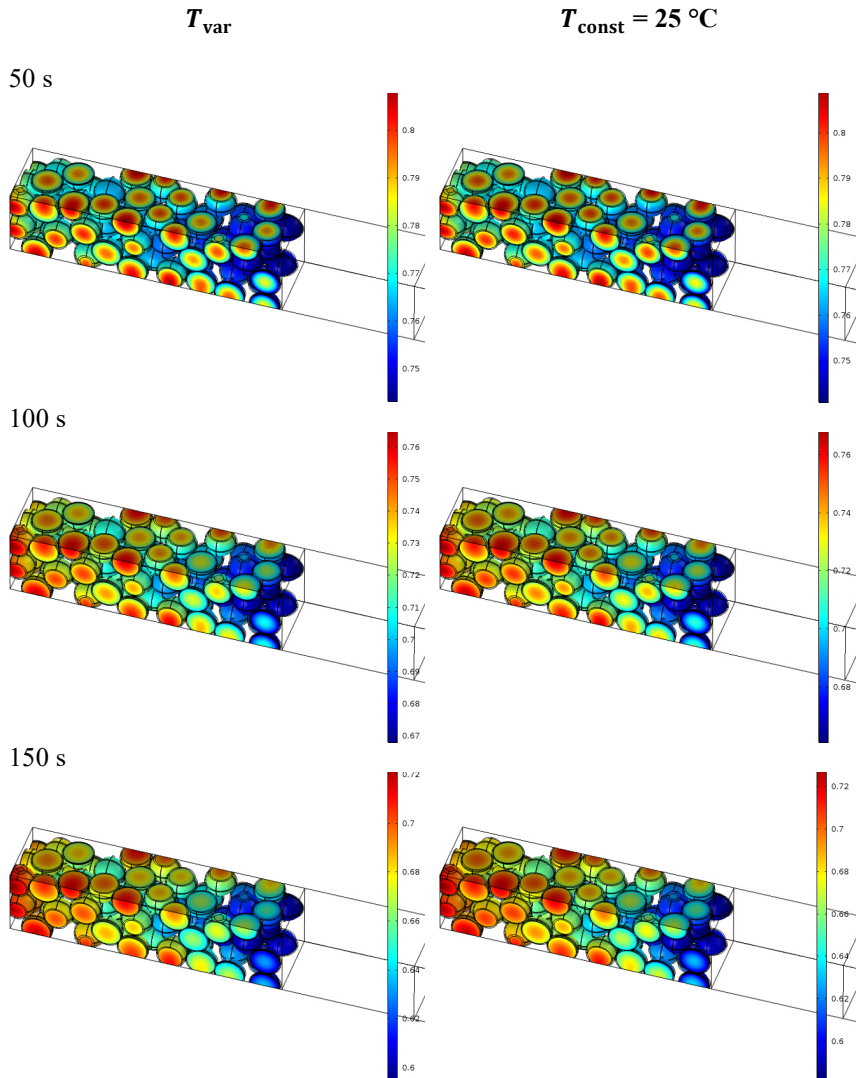


Abbildung Anhang H.5: Lokaler Interkalationsgrad zu ausgewählten Zeitpunkten. Vergleich variabler und isothermer Fall bei 25 °C. Einheitslose Farbskala von 0 bis 1.

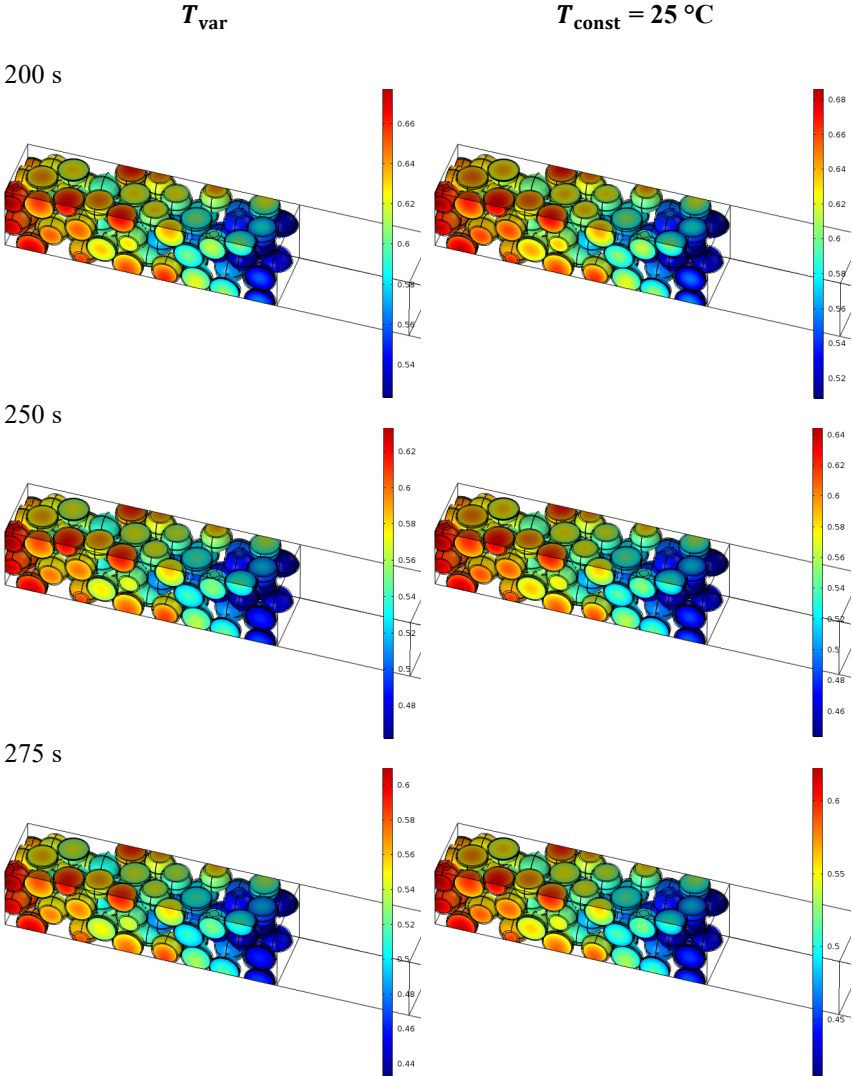


Abbildung Anhang H.6: Lokaler Interkalationsgrad zu ausgewählten Zeitpunkten. Vergleich variabler und isothermer Fall bei 25 °C. Einheitslose Farbskala von 0 bis 1.

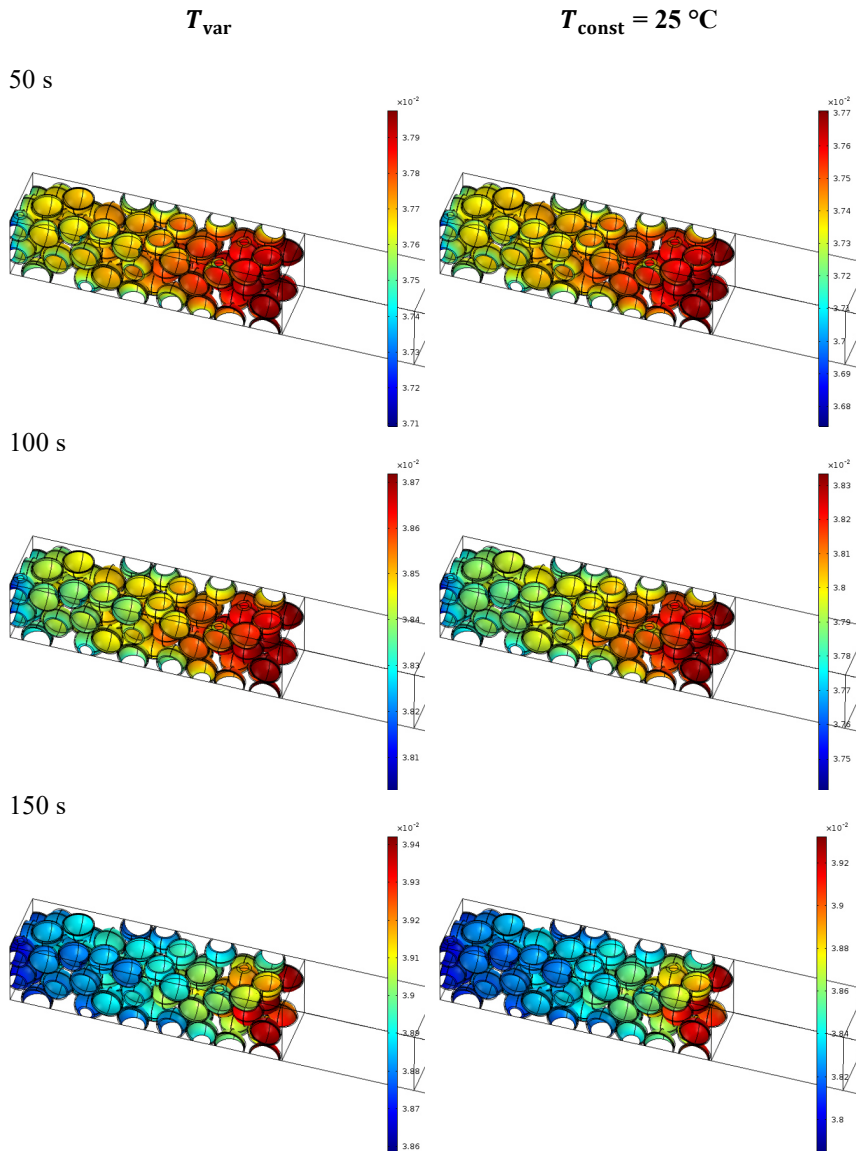


Abbildung Anhang H.7: Lokale Gleichgewichtsspannung zu ausgewählten Zeitpunkten. Vergleich variabler und isothermer Fall bei $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Einheit der Farbskala in V.

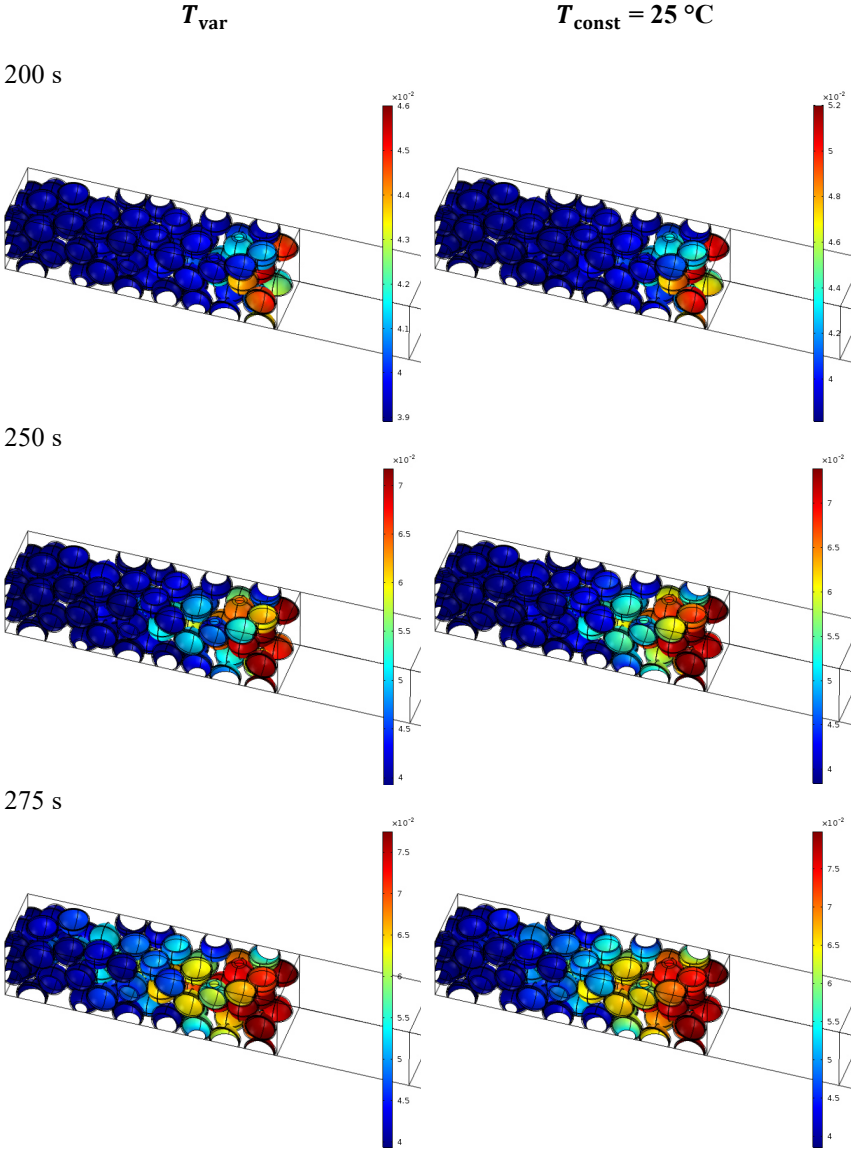
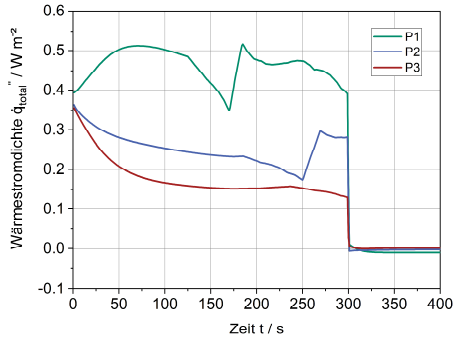


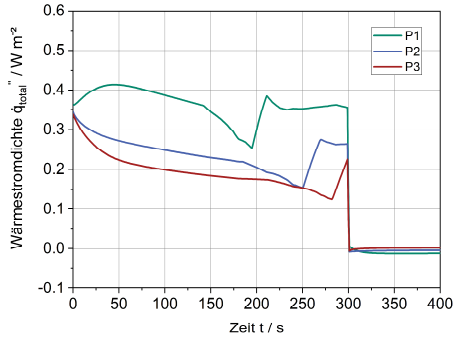
Abbildung Anhang H.8: Lokale Gleichgewichtsspannung zu ausgewählten Zeitpunkten. Vergleich variabler und isothermer Fall bei 25 °C. Einheit der Farbskala in V.

Anhang I

$T_{\text{const}} = 15\text{ °C}$



$T_{\text{const}} = 25\text{ °C}$



$T_{\text{const}} = 45\text{ °C}$

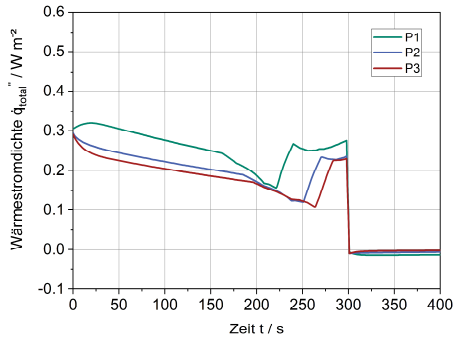
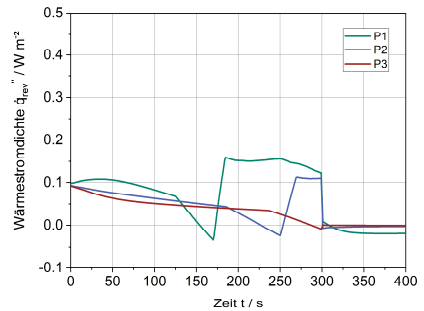
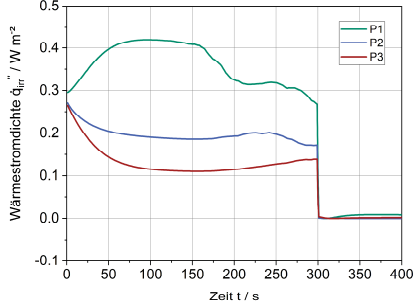
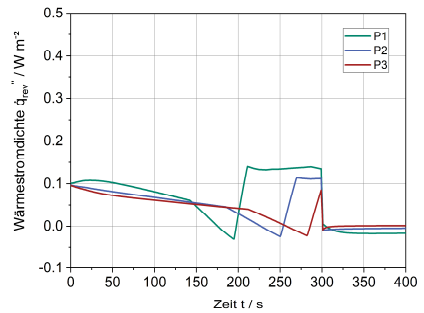
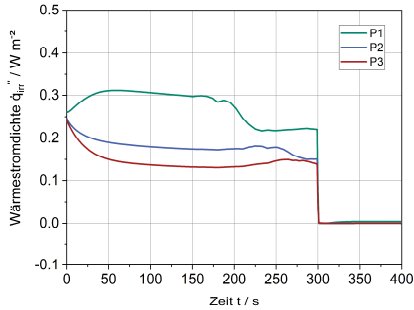


Abbildung Anhang I.1: Lokale Wärmefreisetzung über der Zeit an P1 (Separatornähe), P2 (mittig), P3 (Ableiternähe). Vergleich der isothermen Temperaturniveaus 15 °C, 25 °C und 45 °C

$T_{\text{const}} = 15\text{ °C}$



$T_{\text{const}} = 25\text{ °C}$



$T_{\text{const}} = 45\text{ °C}$

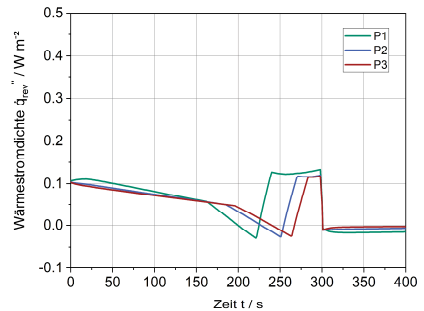
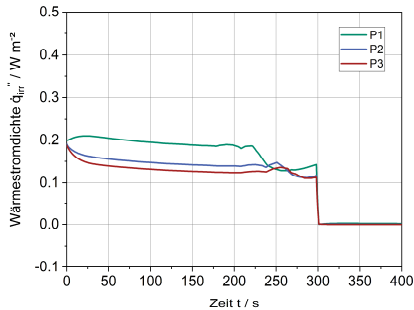


Abbildung Anhang I.2: Lokale irreversible Wärmefreisetzung (links) und reversible Wärmefreisetzung (rechts) über der Zeit an P1 (Separatornähe), P2 (mittig), P3 (Ableiternähe). Vergleich der isothermen Temperaturniveaus 15 °C, 25 °C und 45 °C

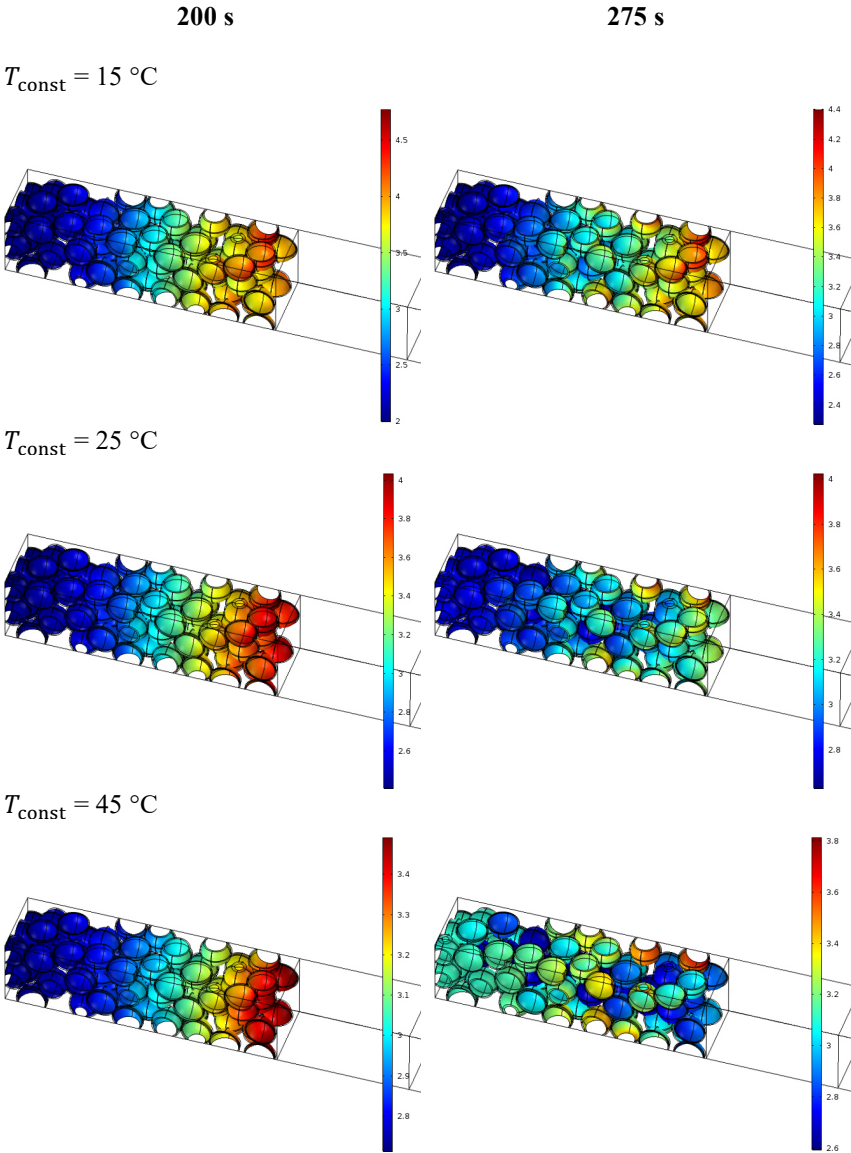


Abbildung Anhang I.3: Lokale Stromdichte für ausgewählte Zeitpunkte. Vergleich der Temperaturniveaus 15 °C, 25 °C und 45 °C. Einheit der Farbskala in Am^2 .

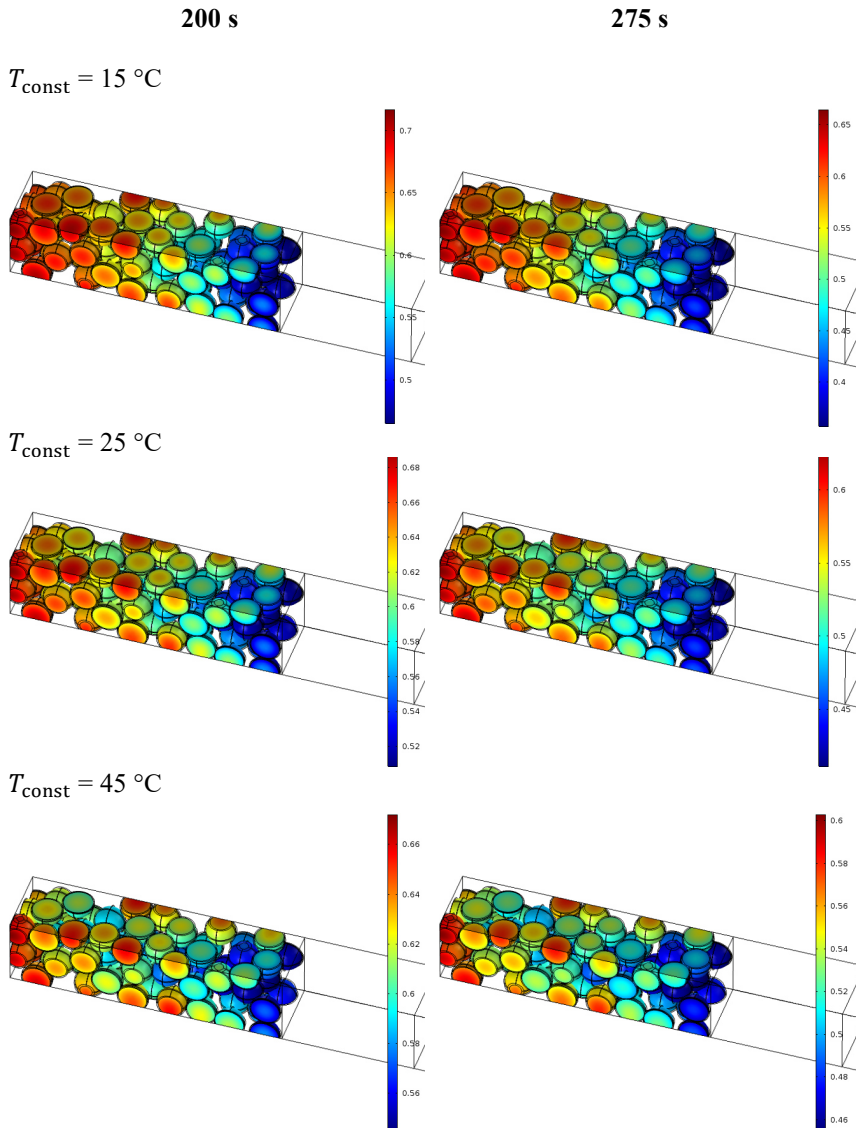


Abbildung Anhang I.4: Lokaler Interkalationsgrad für ausgewählte Zeitpunkte. Vergleich der Temperaturniveaus $15\text{ }^{\circ}\text{C}$, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $45\text{ }^{\circ}\text{C}$. Einheitslose Farbskala von 0 bis 1.

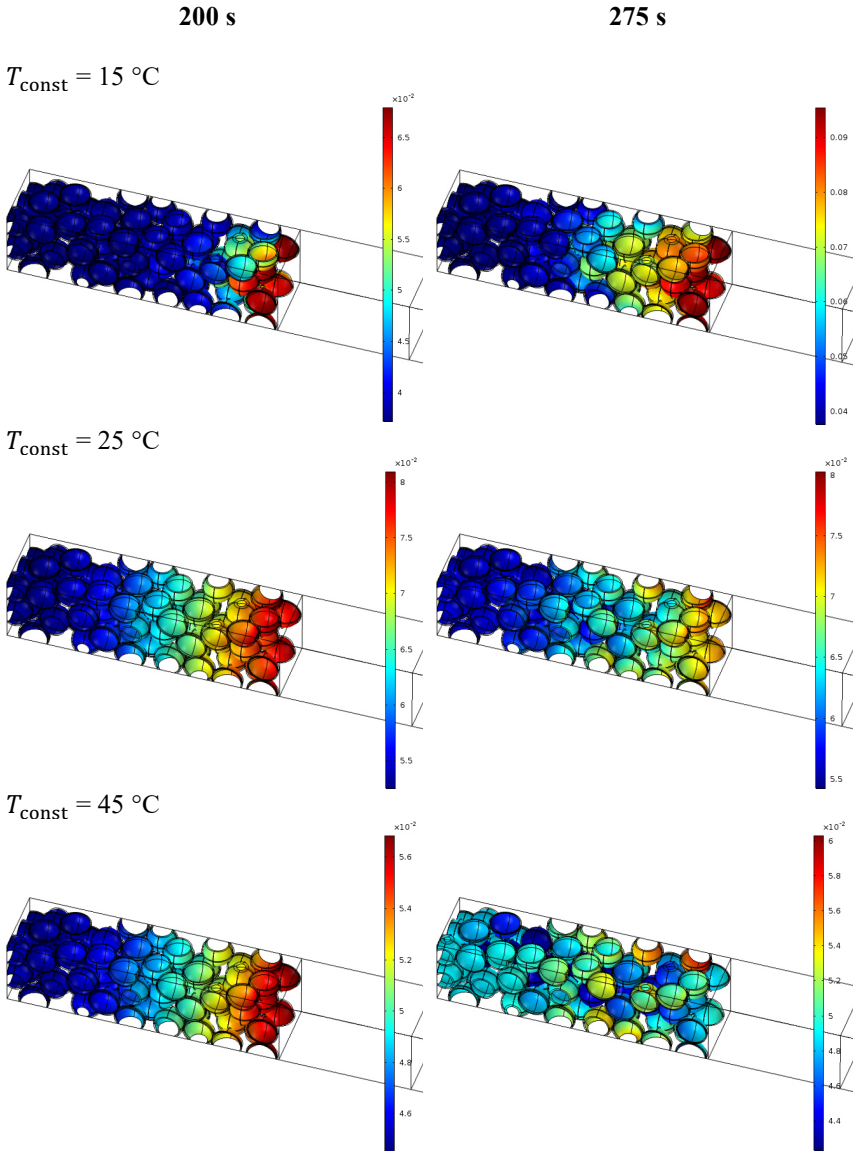


Abbildung Anhang I.5: Lokale Überspannung für ausgewählte Zeitpunkte. Vergleich der Temperaturniveaus 15 °C, 25 °C und 45 °C. Einheit der Farbskala in V.

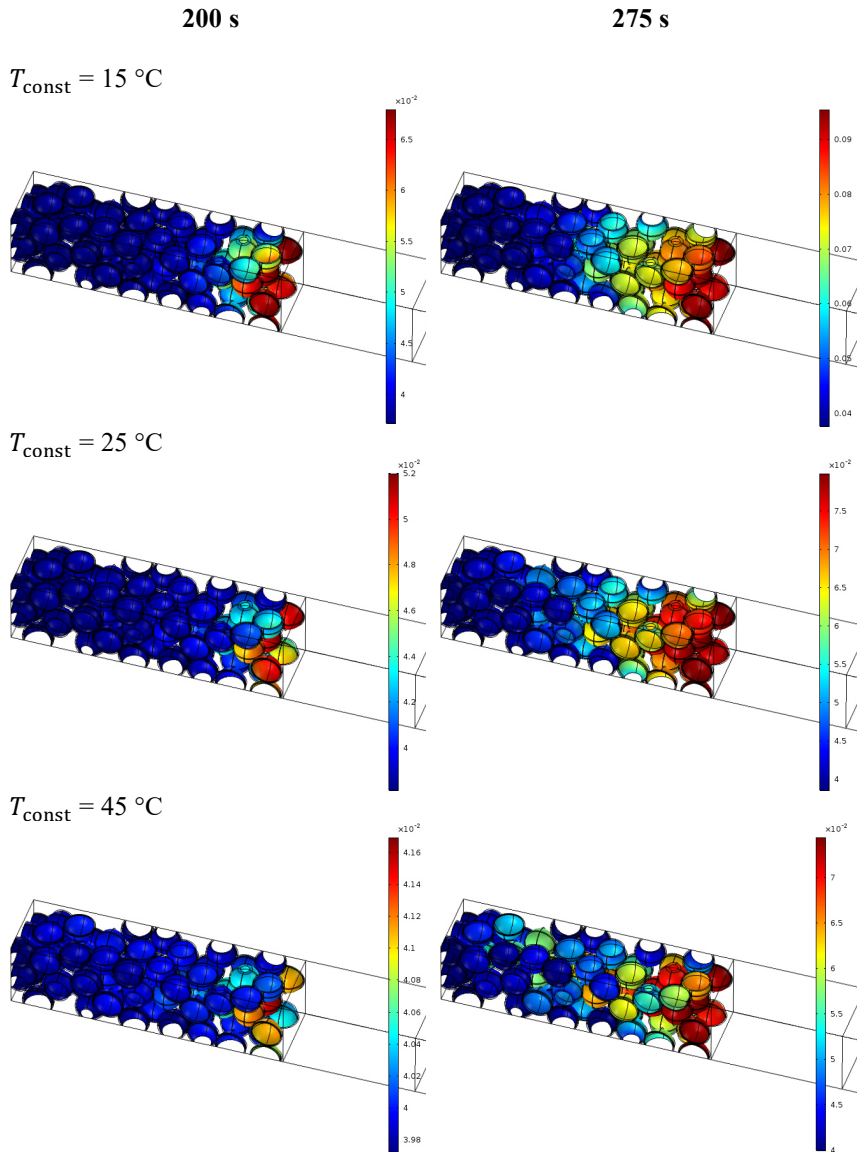


Abbildung Anhang I.6: Lokale Gleichgewichtsspannung für ausgewählte Zeitpunkte. Vergleich der Temperaturniveaus $15\text{ }^{\circ}\text{C}$, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $45\text{ }^{\circ}\text{C}$. Einheit der Farbskala in V.

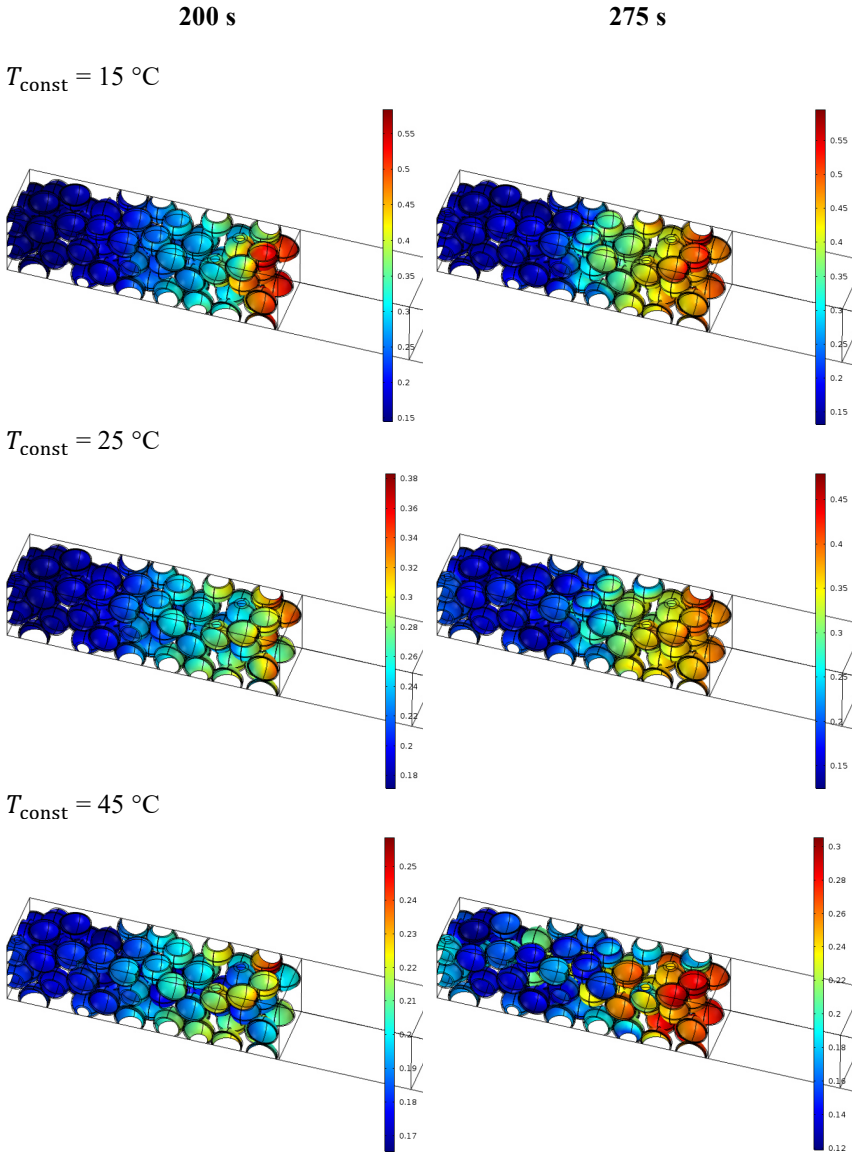


Abbildung Anhang I.7: Lokale Wärmefreisetzung für ausgewählte Zeitpunkte. Vergleich der Temperaturniveaus 15 °C, 25 °C und 45 °C. Einheit der Farbskala in Wm^{-2} .

Acknowledgments

Abbildung 2.1 reprinted (adapted) Figure 1 from: J. B. Goodenough, K.-S. Park, The Li-ion rechargeable battery: a perspective, *Journal of the American Chemical Society* 2013, 135 (4), 1167 – 1176. Copyright (2013). With permission from American Chemical Society.

Abbildung 2.2 reprinted Figure 2.3 from: M. J. Ender, Mikrostrukturelle Charakterisierung, Modellentwicklung und Simulation poröser Elektroden für Lithiumionenzellen, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, KIT Scientific Publishing, 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/>.

Abbildung 2.3 reprinted Figure 2.2 from: M. J. Ender, Mikrostrukturelle Charakterisierung, Modellentwicklung und Simulation poröser Elektroden für Lithiumionenzellen, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, KIT Scientific Publishing, 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/>.

Abbildung 2.4 reprinted (adapted) Figure 2 from: K. G. Gallagher, D. W. Dees, A. N. Jansen, D. P. Abraham, S.-H. Kang, A Volume Averaged Approach to the Numerical Modeling of Phase-Transition Intercalation Electrodes Presented for Li_xC_6 , *J. Electrochem. Soc.* 2012, 159 (12), A2029-A2037. Copyright (2012). With permission from IOP Publishing.

Abbildung 4.8 reprinted Figure 4a) from: S. Klink, W. Schuhmann, F. La Mantia, Vertical distribution of overpotentials and irreversible charge losses in lithium ion battery electrodes, *ChemSusChem* 2014, 7 (8), 2159 – 2166. Copyright (2014). With permission from Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

Abbildung 4.9 reprinted (adapted) Figure 5b) from: S. Klink, W. Schuhmann, F. La Mantia, Vertical distribution of overpotentials and irreversible charge

losses in lithium ion battery electrodes, *ChemSusChem* 2014, 7 (8), 2159 – 2166. Copyright (2014). With permission from Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

Abbildung Anhang E.1 reprinted Figure 4 from: G. Zhang, C. E. Shaffer, C.-Y. Wang, C. D. Rahn, In-Situ Measurement of Current Distribution in a Li-Ion Cell, *J. Electrochem. Soc.* 2013, 160 (4), A610-A615. Copyright (2013). With permission from IOP Publishing.

Abbildung Anhang E.2 reprinted Figure 7 from: M. P. Klein, J. W. Park, Current Distribution Measurements in Parallel-Connected Lithium-Ion Cylindrical Cells under Non-Uniform Temperature Conditions, *J. Electrochem. Soc.* 2017, 164 (9), A1893-A1906. Copyright (2017). With permission from IOP Publishing.

Abbildung Anhang E.3 reprinted Figure 8 from: M. P. Klein, J. W. Park, Current Distribution Measurements in Parallel-Connected Lithium-Ion Cylindrical Cells under Non-Uniform Temperature Conditions, *J. Electrochem. Soc.* 2017, 164 (9), A1893-A1906. Copyright (2017). With permission from IOP Publishing.

Publikationsliste

Veröffentlichungen

1. R. Balbierer, **P. Seegert**, S. Herberger, Th. Wetzel, H. Nirschl, G. Guthausen. Investigation of Transverse Relaxation Rate Distribution via Magnetic Resonance Imaging: Impact of Electrode Formation. *Energy Technology*, 2020. doi.org/10.1002/ente.202000579
2. D. Oehler, **P. Seegert**, Th. Wetzel. Modeling the Thermal Conductivity of Porous Electrodes of Li-Ion Batteries as a Function of Microstructure Parameters. *Energy Technology*, 2020. doi.org/10.1002/ente.202000574
3. D. Oehler, J. Bender, **P. Seegert**, Th. Wetzel. Investigation of the Effective Thermal Conductivity of Cell Stacks of Li-Ion Batteries. *Energy Technology*, 2020. doi.org/10.1002/ente.202000722
4. **P. Seegert**, S. Herberger, A. Loges, A. Wiebelt. Thermische Ersatzzellen zur Validierung von Lithium-Ionen-Batteriesystemen. *ATZ Elektronik* (15), 2020, 54–58.
5. **P. Seegert**, S. Herberger, A. Loges, A. Wiebelt. Thermal Substitute Cells for Validation of Lithium-ion Battery Systems. *ATZ Electronic Worldwide* (15), 2020, 48–52.
6. A. Loges, S. Herberger, **P. Seegert**, Th. Wetzel. A study on specific heat capacities of Li-ion cell components and their influence on thermal management. *Journal of Power Sources* (336), 2016, 341-350. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.10.049>

Konferenzbeiträge

1. **P. Seegert**, S. Herberger, U. Siegel, Th. Wetzel. Replication of the thermal behavior of lithium-ion cells – substitute cells as a development tool. E-Motive - 13th Expert Forum Electric Vehicle Drives, Online, 21.-23. September 2021 (Vortrag)
2. **P. Seegert**, S. Herberger, U. Siegel, S. Knaus, V. Pakhalovych, Th. Wetzel. Replication of the thermal behaviour of lithium-ion cells with substitute cells. Kraftwerk Batterie, Online, 28.-29. April 2021 (Poster)
3. D. Oehler, **P. Seegert**, J. Bender, Th. Wetzel. Impact of microstructure variations on the effective thermal conductivity of porous electrodes and cell stacks. Kraftwerk Batterie, Online, 28.-29. April 2021 (Vortrag)
4. D. Oehler, **P. Seegert**, J. Bender, Th. Wetzel. Investigation of the influence of varying structure and material parameters on the effective thermal conductivity of porous electrodes. ProcessNet-Fachgruppe Wärme- und Stoffübertragung, Online, 24.-26. Februar 2021 (Poster)
5. D. Oehler, J. Hermann, C. Schmidt, **P. Seegert**, D.J. Becker, Th. Wetzel. Modellbasierte Untersuchung des Einflusses variierender Mikrostrukturparameter auf die Wärmeleitfähigkeit poröser Elektroden. ProcessNet-Fachgruppe Wärme- und Stoffübertragung, Erfurt, 12.-13. März 2020 (Vortrag)
6. 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. Kraftwerk Batterie, Aachen, 03.-04. April 2019 (Poster)
7. **P. Seegert**, M. Luge, A. Schmidt, O. Queisser, Th. Wetzel. Influence of microstructure parameters on the multi-physical transport processes and the performance of Li-ion cells. Kraftwerk Batterie, Aachen, 03.-04. April 2019 (Poster)
8. **P. Seegert**, M. Luge, A. Schmidt, O. Queisser, Th. Wetzel. Simulative investigation of the multi-physical transport processes in the electrode structures of Li-ion cells. ModVal 2019 - 16th Symposium on Modeling

- and Experimental Validation of Electrochemical Energy Technologies, Braunschweig, 12.-13. März 2019 (Poster)
9. **P. Seegert**, A. Schmidt, O. Queisser, A. Weber, Th. Wetzel. Simulative investigation on the microstructure influences on the electrochemical-thermal behaviour in Li-ion cells. Materials Science and Engineering Congress 2018, Darmstadt, 26. - 28. September 2018 (Poster)
 10. 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. E-Motive - 10th Expert Forum Electric Vehicle Drives, Stuttgart, 12.-13. September 2018 (Vortrag)
 11. **P. Seegert**, A. Schmidt, O. Queisser, D. J. Becker, Th. Wetzel. Simulation of microstructure influences on the multi-physical transport processes in Li-ion cells. 15th Symposium on Fuel Cell and Battery Modelling and Experimental Validation - ModVal 15, Aarau, 05.-06. April 2018 (Poster)
 12. **P. Seegert**, A. Schmidt, O. Queisser, D. J. Becker, Th. Wetzel. Investigation of microstructure influences on the multi-physical transport processes in Li-ion cells. Kraftwerk Batterie, Münster, 03.-04. April 2018 (Poster)
 13. **P. Seegert**, A. Schmidt, O. Queisser, D. J. Becker, Th. Wetzel. Simulative Untersuchung des Einflusses der Mikrostruktur auf die multiphysikalischen Transportvorgänge in Li-Ionen Zellen. ProcessNet-Fachgruppe Wärme- und Stoffübertragung, Bremen, 06.-07. März 2018 (Poster)
 14. D.J. Becker, A. Düll, C. Lusch, C. Graf, S. Herberger, **P. Seegert**, Th. Wetzel. Untersuchung aktueller Temperieranbindungen auf die äußere und innere Temperaturverteilung von Li-Ionen Batterien. ProcessNet-Fachgruppe Wärme- und Stoffübertragung, Bremen, 06.-07. März 2018 (Poster)
 15. **P. Seegert**, V. Deuschel, O. Queisser, Th. Wetzel. Simulation of the multi-physical transport processes in characteristic anode structures of Li-ion cells. Kraftwerk Batterie, Aachen, 29.-30. März 2017 (Poster)

16. D.J. Becker, C. Gill, S. Herberger, **P. Seegert**, Th. Wetzel. Simulation-assisted design of thermal management of Automotive Li-ion cells based on highly detailed geometry variations. Kraftwerk Batterie, Aachen, 29.-30. März 2017 (Poster)
17. **P. Seegert**, V. Deuschel, O. Queisser, Th. Wetzel. Simulation of the coupled electro-thermal transport processes in generic anode structures of Li-ion cells. 14th Symposium on Fuel Cell and Battery Modelling and Experimental Validation - ModVal 14, Karlsruhe, 02.-03. März 2017 (Poster)
18. D.J. Becker, C. Gill, S. Herberger, **P. Seegert**, Th. Wetzel. Thermal management of Automotive Li-ion cells based on simulation-assisted geometry optimisation. 14th Symposium on Fuel Cell and Battery Modelling and Experimental Validation - ModVal 14, Karlsruhe, 02.-03. März 2017 (Poster)
19. **P. Seegert**, V. Deuschel, O. Queisser, A. Loges, Th. Wetzel. Modellierung der multiphysikalisch gekoppelten Transportvorgänge in charakteristischen Anodenstrukturen von Li-Ionen Zellen. ProcessNet-Fachgruppe Wärme- und Stoffübertragung, Bruchsal, 16.-17. Februar 2017 (Vortrag)
20. D.J. Becker, C. Gill, S. Herberger, **P. Seegert**, Th. Wetzel. Thermische Simulationen zur Auslegung des Thermomanagements aktueller Automotive Li-Ionen Zellen auf Basis eines automatisierten Entwicklungswerkzeugs zur Abbildung hochdetaillierter Geometrievariationen. ProcessNet-Fachgruppe Wärme- und Stoffübertragung, Bruchsal, 16.-17. Februar 2017 (Poster)
21. **P. Seegert**, A. Loges, V. Deuschel, Th. Wetzel. Influence of particle shape on the electro-thermal performance of anodes of Li-ion cells. Kraftwerk Batterie, Münster, 26.-27. April 2016 (Poster)
22. **P. Seegert**, A. Loges, V. Deuschel, Th. Wetzel. Influence of particle shape on the electro-thermal behaviour of anode structures in Li-ion cells. ProcessNet-Fachgruppe Wärme- und Stoffübertragung, Kassel, 1.-2. März 2016 (Poster)

23. D. Werner, **P. Seegert**, Th. Wetzel. Multi-dimensional thermal modelling of prismatic Li-ion batteries. Energy Science Technology, Karlsruhe, 20.-22. Mai 2015 (Poster)
24. **P. Seegert**, A. Loges, Th. Wetzel. Influence of particle shape on MSMD modelling of Li-ion batteries. Energy Science Technology, Karlsruhe, 20.-22. Mai 2015 (Poster)
25. A. Loges, D. Werner, **P. Seegert**, J.P. Schmidt, E. Ivers-Tiffée, Th. Wetzel. Comparison of cooling concepts for Li-ion cells based on 3D electrothermal FEM-modeling. Kraftwerk Batterie, Aachen, 28.-29. April 2015 (Poster)
26. A. Loges, **P. Seegert**, Th. Wetzel. Multi-skalige, multi-dimensionale (MSMD) Modellierung von Lithium-Ionen Zellen. ProcessNet-Fachgruppe Wärme- und Stoffübertragung, Leipzig, 4.-6. März 2015 (Poster)
27. D. Werner, **P. Seegert**, A. Loges, Th. Wetzel. Thermische Kompaktmodelle für Li-Ionen Batteriezellen. ProcessNet-Fachgruppe Wärme- und Stoffübertragung, Leipzig, 4.-6. März 2015 (Poster)

Betreute Abschlussarbeiten

Meinen ehemaligen Studenten danke ich für ihre Unterstützung in meinem Dissertationsthema sowie den weiteren Forschungsprojekten im Zuge ihrer Abschlussarbeiten. Die von mir betreuten Abschlussarbeiten sind entsprechend chronologisch absteigend nachfolgend aufgeführt. Ebenfalls möchte ich mich für die tatkräftige Unterstützung bei meinen studentischen Hilfskräften Sabine Schneider, Kathrin Kadel, Valentin Deuschel, Oliver Queisser, Tim Laube, Sabine Oßwald, Adrian Schmidt, Daniel Schanbacher, Michael Luge, Lena Spies, David Herrmann, Valentin Honold, Petra Lintzen, Simone Knaus, Vladyslav Pakhalovych und Raphael Mühlport bedanken.

Abschlussarbeiten:

Ute Koller. Masterarbeit: Numerische Untersuchung des Einflusses von Mikrostrukturparametern auf die effektiven Transportparameter von porösen Separatoren von Lithium-Ionen Batterien. 2021

Raphael Mühlport. Masterarbeit: Simulative Analyse von Impedanzspektren einer Lithium-Ionen Zelle zur Inversparametrierung. 2021.

Niklas Hensle. Masterarbeit: Analyse und Simulation der Prozesse von metallischen Magnesium-Anoden in Batteriezellen. 2021.

Vladyslav Pakhalovych. Bachelorarbeit: Simulative Untersuchung des thermischen Verhaltens von Lithium-Ionen Batteriezellen. 2021.

Petra Lintzen. Masterarbeit: Methodikentwicklung zur experimentellen Bestimmung der thermischen Transporteigenschaften von hoch- und niederwärmeleitenden Werkstoffen sowie porösen Mehrschichtsystemen. 2021.

Simone Knaus. Masterarbeit: Untersuchung des thermischen Zellverhaltens einer automotive Li-Ionen Batteriezelle. 2021.

Julian Hermann. Masterarbeit: Numerische Untersuchung des Einflusses von Mikrostrukturparametern auf die effektiven Transporteigenschaften von Elektroden in Lithium-Ionen Zellen. 2019.

Carsten Schmidt. Masterarbeit: Experimentelle Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit von porösen Elektroden unter dem Einfluss verschiedener Umgebungsfluide. 2019.

Simon Rihm. Masterarbeit: Simulative Variationsstudie zur Beschreibung des Batteriezellverhaltens und Vergleich mit experimentellen Daten. 2019.

Lisa Giang. Masterarbeit: Parametrierung eines physikalischen Transportmodells zur Abbildung von Degradationseffekten in Lithium-Ionen Zellen. 2019.

Karsten Geuder. Masterarbeit: Elektrochemische Modellierung einer Magnesium-Schwefel Batterie. 2019.

Daniel Schanbacher. Masterarbeit: Simulative Untersuchung der Transportprozesse in Lithium-Ionen Zellen mit Hilfe eines multiphysikalischen Mikrostrukturmodells. 2019.

Christian Of. Bachelorarbeit: Parametrierung eines physikalischen Transportmodells von Lithium-Ionen Halbzellen und Vergleich mit experimentellen Daten. 2018.

Michael Luge. Masterarbeit: Multiphysikalische Simulation des elektrochemisch-thermischen Verhaltens partikulärer Elektrodenstrukturen von Lithium-Ionen Zellen. 2018.

Simon Knoll. Masterarbeit: Entwicklung eines elektrochemisch-thermischen Batteriemodells in OpenFOAM. 2018.

Maximilian Preißner. Masterarbeit: Aufbau eines Teststands mit Entwicklung einer automatisierten Steuerungssoftware zur Charakterisierung von Li-Ionen Zellen. 2018.

Lena Spies. Bachelorarbeit: Physikalisch basierte Modellierung der elektrochemischen Impedanz von Li-Ionen Zellen. 2018.

Daniel Böhm. Bachelorarbeit: Entwicklung eines Batteriemanagementsystems zur elektrisch-thermischen Überwachung von Zellverbänden. 2017.

Adrian Schmidt. Masterarbeit: Weiterentwicklung eines multidimensionalen partikulären Elektrodenmodells zur Beschreibung des elektrochemisch-thermischen Verhaltens von Li-Ionen Zellen. 2017.

Tim Laube. Masterarbeit: Untersuchung des thermischen Verhaltens großformatiger Li-Ionen Pouch-Zellen und Ableitung eines variablen experimentellen Modellsystems. 2017.

Daniel Knapp. Masterarbeit: Entwicklung eines multiskaligen multidimensionalen elektrisch-thermischen Batteriemodells in OpenFOAM. 2017.

Helen Binz. Masterarbeit: Evaluierung innovativer Thermomanagement-Konzepte für schnellladefähige Li-Ionen Batteriemodule. 2017.

Oliver Queisser. Masterarbeit: Modellierung des elektrochemisch-thermischen Verhaltens partikulärer Elektrodenstrukturen in Li-Ionen Zellen. 2016.

Johannes Fath. Masterarbeit: Entwicklung eines Modellreduktionsverfahrens für ein 1D elektrochemisches Lithium-Ionen Simulationsmodell und Kopplung an ein 3D thermisches Zellmodell. 2016.

Stephan Kohl. Diplomarbeit: Entwicklung und Aufbau eines Modells zur Beschreibung des thermischen Batterieverhaltens von Li-Ionen Zellen in OpenFOAM. 2016.

Valentin Deuschel. Masterarbeit: Entwicklung eines elektrochemisch-thermisch gekoppelten Transportmodells partikulärer Anodenstrukturen in Li-Ionen Zellen. 2016.

Paul Schreiber. Masterarbeit: Weiterentwicklung eines physikalisch basierten, multi-skaligen Transportmodells für Li-Ionen Batteriezellen. 2016.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1:	Schematische Darstellung des Aufbaus der Grundeinheit einer Lithium-Ionen Zelle (Elektrodenebene) und vereinfachte Darstellung der ablaufenden Prozesse im Entladefall angepasst nach Goodenough et al. [35] (Figure 1 mit Zustimmung von American Chemical Society). [Einzeichnung der ablaufenden Prozesse und deutsche Benennung für diese Dissertation]	8
Abbildung 2.2:	Beispielhafte Darstellung von Gleichgewichtsspannungsverläufen aus Halbzellmessungen gegen Li-Referenz über der gewichtsspezifischen Ladungsmenge für Anoden- (links) und Kathodenmaterialien (rechts) nach Ender [2] (Abbildung 2.3, Lizenz CC BY-SA 3.0 DE).....	9
Abbildung 2.3:	Beispielhafte Darstellung des Zellbalancing und der Ausrichtung der Halbzell-Kennlinien zueinander (Matching) sowie die resultierende Vollzellspannung und -kapazität nach Ender [2] (Abbildung 2.2, Lizenz CC BY-SA 3.0 DE).....	10
Abbildung 2.4:	Schematische Darstellung der Stages und Plateau-Phasen entlang der Gleichgewichtsspannung über dem Interkalationsgrad für Graphit-Anoden angepasst nach Gallagher et al. [40] (Figure 2 mit Zustimmung von IOP Publishing). [Einzeichnung der Stage-Nummerierung zur Hervorhebung für diese Dissertation]	13
Abbildung 2.5:	Beispielhafte Darstellung eines Querschnitts einer Elektrodenbeschichtung der Graphit-Anode einer	

	Sanyo-Zelle. REM-Aufnahme aus Institutsdaten TVT bereitgestellt durch Herrn André Loges.	15
Abbildung 2.6:	Schematische Darstellung des homogenisierten P2D-Modells.	20
Abbildung 3.1:	Schematische Darstellung der Modellstruktur des generischen 3D-Elektroden-strukturmodells sowie Beschreibung der äußeren Randbedingungen des Modells.....	29
Abbildung 3.2:	A) Schematische Verdeutlichung der Strukturerzeugung (angepasst nach [26]). B) Beispielhafte 3D-Darstellung einer resultierenden Struktur.....	41
Abbildung 3.3:	Beispielhafte Darstellung der Strukturgenerierung für A) keine Partikelüberlappung, B) Partikelüberlappung anteilig zu 50% und C) Partikelüberlappung zu 100 %.	42
Abbildung 3.4:	Finalisierung der Modellgeometrie im Simulationsmodell.....	43
Abbildung 3.5:	Beispielhafte Darstellung der Segmentierung sowie integrierte Auswertung. Abbildung angepasst nach [104].	45
Abbildung 3.6:	Gleichgewichtsspannungskennlinien der Anode [22, 93] und Kathode [106] sowie der gewählte Betriebsbereich von SoC 100 % (grün) und SoC 0 % (rot) der Vollzell-Gleichgewichtsspannung in den Halbzell-Elektroden.....	48
Abbildung 3.7:	Beispielhafte Darstellung der Vernetzungsroutine: Beginn der Vernetzung an der Aktivmaterialoberfläche (s. blaue Hervorhebung) und Fortsetzung ins Partikelinnere (oberstes Bild). Anschließende Vernetzung der Binderphase (mittleres Bild) und Finalisierung mit der Elektrolytphase (unterstes Bild).	57

Abbildung 4.1:	Modellgeometrie der heterogenen Anodenstruktur (Aktivmaterial: schwarz, Binder: grau, Elektrolyt: transparent) mit monodisperser Partikelgrößenverteilung sowie homogenisiertem Separator und Kathode	61
Abbildung 4.2:	Verlauf der Zellspannungen über der Zeit für den Vergleich von heterogener (G3DEM) und homogener Modellierung (P2D)	62
Abbildung 4.3:	Gemittelte Li^+ -Konzentration im Elektrolyten über die Schichtdicke für den Vergleich von heterogener (G3DEM) und homogener Modellierung (P2D) zum Zeitpunkt 100 s und 300 s.	63
Abbildung 4.4:	Gemitteltes Potential im Elektrolyten über die Schichtdicke für den Vergleich von heterogener (G3DEM) und homogener Modellierung (P2D) zum Zeitpunkt 100 s und 300 s.	63
Abbildung 4.5:	Gemittelte Überspannung über die Schichtdicke für den Vergleich von heterogener (G3DEM) und homogener Modellierung (P2D) zum Zeitpunkt 100 s und 300 s.	65
Abbildung 4.6:	Gemittelter Interkalationsgrad an der Partikeloberfläche über die Schichtdicke für den Vergleich von heterogener (G3DEM) und homogener Modellierung (P2D) zum Zeitpunkt 100 s und 300 s.	65
Abbildung 4.7:	Modellgeometrie der Anodenstruktur (nur Aktivmaterial ohne Elektrolyt und Binder dargestellt) – mit monodisperser Partikelgrößenverteilung und markierter Position der ausgewählten Partikel (P1 bis P3) an drei verschiedenen vertikalen Positionen über die Schichthöhe – sowie die homogenisierten	

	Bereiche von Separator und Kathode in Ausschnitten.	68
Abbildung 4.8:	Lokale Stromverteilung entsprechend der vertikalen Position (L1 bis L6) sowie Gesamtspannung gegen die Li-Gegenelektrode für den Formierungsprozess im Zuge der ersten Interkalation der Graphit-Mehrlagen-Elektrode von Klink et al. [10] (Figure 4a mit Zustimmung von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA).	70
Abbildung 4.9:	Lokale Stromverteilung entsprechend der vertikalen Position (L1 bis L6) sowie Gesamtspannung gegen die Li-Gegenelektrode für eine vollständige Deinterkalation der Graphit-Mehrlagen-Elektrode nach erfolgreicher Formierung angepasst nach Klink et al. [10] (Figure 5b mit Zustimmung von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA). [Nummerierung und Trennlinien zur Veranschaulichung für diese Dissertation hinzugefügt]	71
Abbildung 4.10:	Verlauf der globalen Zellspannung und Mitteltemperatur über der Zeit für die 5C-Entladung	73
Abbildung 4.11:	Lokale Stromdichte an den drei vertikal über die Schichtdicke der Anode verteilten Einzelpartikel P1 bis P3 über der Zeit. P1: Nähe Separator, P2: Mittig, P3: Nähe Ableiter.	74
Abbildung 4.12:	Lokale Stromdichte an der Oberfläche innerhalb der Anodenstruktur für ausgewählte charakteristische Zeitpunkte. Einheit der Farbskala in Am^{-2}	77
Abbildung 4.13:	Lokale Gleichgewichtsspannung in Abhängigkeit des Interkalationsgrades für die drei vertikal über die Schichtdicke der Anode verteilten	

	Einzelpartikel an ausgewählten Zeitpunkten. Oben: Gesamter Interkalationsbereich, unten: Ausschnitt des Stage-Wechsels. P1: Nähe Separator (grün), P2: Mittig (blau), P3: Nähe Ableiter (rot). Daten der Gleichgewichtsspannung nach [93]. 79	79
Abbildung 4.14:	Lokaler Interkalationsgrad an den drei vertikal über die Schichtdicke der Anode verteilten Einzelpartikel P1 bis P3 über der Zeit. P1: Nähe Separator, P2: Mittig, P3: Nähe Ableiter. 80	80
Abbildung 4.15:	Lokale Gleichgewichtsspannung an der Oberfläche innerhalb der Anodenstruktur für ausgewählte charakteristische Zeitpunkte. Einheit der Farbskala in V. 82	82
Abbildung 4.16:	Lokaler Ladezustand bzw. Interkalationsgrad innerhalb der Anodenstruktur für ausgewählte charakteristische Zeitpunkte. Einheitenlose Farbskala, Wertebereich zwischen 0 und 1. 83	83
Abbildung 4.17:	Lokale Überspannung an der Oberfläche an den drei vertikal über die Schichtdicke der Anode verteilten Einzelpartikel P1 bis P3 über der Zeit. P1: Nähe Separator, P2: Mittig, P3: Nähe Ableiter. 85	85
Abbildung 4.18:	Lokale Gleichgewichtsspannung an der Oberfläche an den drei vertikal über die Schichtdicke der Anode verteilten Einzelpartikel P1 bis P3 über der Zeit. P1: Nähe Separator, P2: Mittig, P3: Nähe Ableiter. 85	85
Abbildung 4.19:	Abschnittsweise über die Fläche gemittelte Li^+ - Konzentration im Elektrolyten über die Einheitszelldicke für ausgewählte Zeitpunkte. 87	87
Abbildung 4.20:	Abschnittsweise über die Fläche gemitteltes Elektrolytpotential über die Einheitszelldicke für ausgewählte Zeitpunkte. 87	87

Abbildung 4.21: Lokale Überspannung an der Oberfläche innerhalb der Anodenstruktur für ausgewählte charakteristische Zeitpunkte. Einheit der Farbskala in V.....	89
Abbildung 4.22: Lokale Gesamtwärmestromdichte an der Oberfläche an den drei vertikal über die Schichtdicke der Anode verteilten Einzelpartikel P1 bis P3 über der Zeit. P1: Nähe Separator, P2: Mittig, P3: Nähe Ableiter.....	90
Abbildung 4.23: Lokale irreversible Wärmefreisetzung an der Oberfläche an den drei vertikal über die Schichtdicke der Anode verteilten Einzelpartikel P1 bis P3 über der Zeit. P1: Nähe Separator, P2: Mittig, P3: Nähe Ableiter.....	92
Abbildung 4.24: Lokale reversible Wärmefreisetzung an der Oberfläche an den drei vertikal über die Schichtdicke der Anode verteilten Einzelpartikel P1 bis P3 über der Zeit. P1: Nähe Separator, P2: Mittig, P3: Nähe Ableiter.....	93
Abbildung 4.25: Lokale Gesamtwärmestromdichte an der Oberfläche innerhalb der Anodenstruktur für ausgewählte charakteristische Zeitpunkte. Einheit der Farbskala in Wm^{-2}	94
Abbildung 4.26: Lokale Stromdichte an drei vertikal über die Schichtdicke verteilten Positionen P1 bis P3 über der Zeit. P1: Nähe Separator, P2: Mittig, P3: Nähe Ableiter. Vergleich G3DEM (durchgezogen) und P2D (gestrichelt).	100
Abbildung 4.27: Lokaler Interkalationsgrad an drei vertikal über die Schichtdicke verteilten Positionen P1 bis P3 über der Zeit. P1: Nähe Separator, P2: Mittig, P3: Nähe Ableiter. Vergleich G3DEM (durchgezogen) und P2D (gestrichelt).	101

Abbildung 4.28: Modellgeometrie der heterogenen Mikrostruktur (Aktivmaterial: schwarz, Binder: grau, Elektrolyt: transparent) mit polydisperser Partikelgrößenverteilung nach Ender [2] sowie homogenisiertem Separator und Kathode – Position der ausgewählten Partikel an zwei verschiedenen vertikalen Positionen über die Schichthöhe hervorgehoben. 102

Abbildung 4.29: Verlauf der globalen Zellspannung und Mitteltemperatur über der Zeit für die 5C-Entladung – polydisperse realitätsnahe Elektrodenstruktur. 104

Abbildung 4.30: Lokale Stromdichte an den vier Einzelpartikel über der Zeit. Farbzurordnung entsprechend Abbildung 4.28. 105

Abbildung 4.31: Lokale Stromdichte an der Oberfläche innerhalb der Anodenstruktur für ausgewählte charakteristische Zeitpunkte. Einheit der Farbskala in Am^{-2} 109

Abbildung 4.32: Lokale Gleichgewichtsspannung in Abhängigkeit des Interkalationsgrades der vier Einzelpartikel für ausgewählte Zeitpunkte. Farbzurordnung entsprechend Abbildung 4.28. Daten der Gleichgewichtsspannung nach [93]. 111

Abbildung 4.33: Lokaler Interkalationsgrad an den vier Einzelpartikeln über der Zeit. Farbzurordnung entsprechend Abbildung 4.28. 112

Abbildung 4.34: Lokale Gleichgewichtsspannung an der Oberfläche innerhalb der Anodenstruktur für ausgewählte charakteristische Zeitpunkte. Einheit der Farbskala in V. 114

Abbildung 4.35: Lokaler Ladezustand bzw. Interkalationsgrad innerhalb der Anodenstruktur für ausgewählte

	charakteristische Zeitpunkte. Einheitenlose Farbskala, Wertebereich zwischen 0 und 1.	115
Abbildung 4.36:	Lokale Überspannung an der Oberfläche an den vier Einzelpartikeln über der Zeit. Farbzuordnung entsprechend Abbildung 4.28.	117
Abbildung 4.37:	Lokale Gleichgewichtsspannung an der Oberfläche an den vier Einzelpartikeln über der Zeit. Farbzuordnung entsprechend Abbildung 4.28.	117
Abbildung 4.38:	Lokale Überspannung an der Oberfläche innerhalb der Anodenstruktur für ausgewählte charakteristische Zeitpunkte. Einheit der Farbskala in V.	119
Abbildung 4.39:	Lokale Wärmefreisetzung an der Oberfläche innerhalb der Anodenstruktur für ausgewählte charakteristische Zeitpunkte. Einheit der Farbskala in Wm^{-2}	121
Abbildung 4.40:	Verlauf der globalen Zellspannung und Mitteltemperatur über der Zeit für die 5C-Entladung: Vergleich gekoppeltes thermisches Modell mit Wärmefreisetzung (durchgezogen) und isothermer Fall bei 25 °C (gestrichelt).	126
Abbildung 4.41:	Lokale Stromdichte über der Zeit an P1 (Separatornähe), P2 (mittig), P3 (Ableiternähe). Vergleich gekoppeltes thermisches Modell mit Wärmefreisetzung (durchgezogen) und isothermer Fall bei 25 °C (gestrichelt).	128
Abbildung 4.42:	Lokaler Interkalationsgrad über der Zeit an P1 (Separatornähe), P2 (mittig), P3 (Ableiternähe). Vergleich gekoppeltes thermisches Modell mit Wärmefreisetzung (durchgezogen) und isothermer Fall bei 25 °C (gestrichelt).	128

Abbildung 4.43: Lokale Überspannung über der Zeit an P1 (Separatornähe), P2 (mittig), P3 (Ableiternähe). Vergleich gekoppeltes thermisches Modell mit Wärmefreisetzung (durchgezogen) und isothermer Fall bei 25 °C (gestrichelt). 129

Abbildung 4.44: Lokale Gleichgewichtsspannung über der Zeit an P1 (Separatornähe), P2 (mittig), P3 (Ableiternähe). Vergleich gekoppeltes thermisches Modell mit Wärmefreisetzung (durchgezogen) und isothermer Fall bei 25 °C (gestrichelt). 129

Abbildung 4.45: Gemittelte Li⁺-Konzentration im Elektrolyten über die Einheitszelldicke für ausgewählte Zeitpunkte. Vergleich gekoppeltes thermisches Modell mit Wärmefreisetzung (durchgezogen) und isothermer Fall bei 25 °C (gestrichelt). 132

Abbildung 4.46: Gemitteltetes Elektrolytpotential über die Einheitszelldicke für ausgewählte Zeitpunkte. Vergleich gekoppeltes thermisches Modell mit Wärmefreisetzung (durchgezogen) und isothermer Fall bei 25 °C (gestrichelt). 132

Abbildung 4.47: Verlauf der Zellspannung über der Zeit für die 5C-Entladung: Vergleich der drei isothermen Simulationsfälle: 15 °C (gepunktet), 25 °C (durchgezogen) und 45 °C (gestrichelt). 134

Abbildung 4.48: Zellspannung in Abhängigkeit von der Temperatur (drei isotherme Temperaturniveaus 15 °C, 25 °C und 45 °C) für ausgewählte Zeitpunkte der 5C-Entladung. 134

Abbildung 4.49: Lokale Stromdichte (links) und lokaler Interkalationsgrad (rechts) über der Zeit an P1 (Separatornähe), P2 (mittig), P3 (Ableiternähe). Vergleich der isothermen Temperaturniveaus 15 °C, 25 °C und 45 °C. 136

Abbildung 4.50: Lokale Überspannung (links) und Gleichgewichtsspannung (rechts) über der Zeit an P1 (Separatornähe), P2 (mittig), P3 (Ableiternähe). Vergleich der isothermen Temperaturniveaus 15 °C, 25 °C und 45 °C.	138
Abbildung 4.51: Gemittelte Li ⁺ -Konzentration im Elektrolyten über die Einheitszelldicke für ausgewählte Zeitpunkte. Vergleich gekoppeltes thermisches Modell mit Wärmefreisetzung (durchgezogen) und isothermer Fall bei 25 °C (gestrichelt).	139
Abbildung 4.52: Gemitteltes Elektrolytpotential über die Einheitszelldicke für ausgewählte Zeitpunkte. Vergleich gekoppeltes thermisches Modell mit Wärmefreisetzung (durchgezogen) und isothermer Fall bei 25 °C (gestrichelt).	139
Abbildung 4.53: Strukturvariationen für verschiedene Partikelgrößenverteilungen: PGV1 (Monodispers), PGV2 (Polydispers 3 Partikelgrößen), PGV3 (Polydispers normalverteilt).	144
Abbildung 4.54: Partikelgrößenverteilungen der drei betrachteten Strukturvariationen PGV1, PGV2 und PGV3.	145
Abbildung 4.55: Zellspannungen und Mitteltemperaturen für die drei betrachteten Strukturvariationen PGV1 (durchgezogen), PGV2 (gestrichelt) und PGV3 (gepunktet) über der Zeit.	146
Abbildung 4.56: Vergleich der gemittelten Stromdichte über die Schichtdicke der Anode für die drei betrachteten Strukturvariationen PGV1, PGV2 und PGV3 zum Zeitpunkt 100 s und 300 s.	148
Abbildung 4.57: Vergleich der gemittelten Überspannung über die Schichtdicke der Anode für die drei betrachteten Strukturvariationen PGV1, PGV2 und PGV3 zum Zeitpunkt 100 s und 300 s.	148

Abbildung 4.58: Vergleich der gemittelten Li^+ -Konzentration über die Schichtdicke für die drei betrachteten Strukturvariationen PGV1, PGV2 und PGV3 zum Zeitpunkt 100 s und 300 s. 149

Abbildung 4.59: Vergleich des gemittelten Elektrolytpotentials über die Schichtdicke für die drei betrachteten Strukturvariationen PGV1, PGV2 und PGV3 zum Zeitpunkt 100 s und 300 s. 149

Abbildung 4.60: Vergleich des gemittelten Interkalationsgrades an der Partikeloberfläche über die Schichtdicke der Anode für die drei betrachteten Strukturvariationen PGV1, PGV2 und PGV3 zum Zeitpunkt 100 s und 300 s. 150

Abbildung 4.61: Strukturvariationen für verschiedene Aspektverhältnisse – Variation der spezifischen Oberfläche bei äquivalentem Partikelvolumen: F1 (Aspektverhältnis von 1), F2.V (Aspektverhältnis von 1.5), F3.V (Aspektverhältnis von 2)..... 152

Abbildung 4.62: Zellspannungen und Mitteltemperaturen für die drei betrachteten Strukturvariationen F1 (durchgezogen), F2.V (gestrichelt) und F3.V (gepunktet) über der Zeit..... 153

Abbildung 4.63: Vergleich der gemittelten Stromdichte über die Schichtdicke der Anode für die drei betrachteten Strukturvariationen F1 (durchgezogen), F2.V (gestrichelt) und F3.V (gepunktet) zum Zeitpunkt 100 s und 300 s..... 155

Abbildung 4.64: Vergleich der gemittelten Überspannung über die Schichtdicke der Anode für die drei betrachteten Strukturvariationen F1 (durchgezogen), F2.V (gestrichelt) und F3.V (gepunktet) zum Zeitpunkt 100 s und 300 s..... 155

- Abbildung 4.65: Vergleich der gemittelten Li^+ -Konzentration über die Schichtdicke für die drei betrachteten Strukturvariationen F1 (durchgezogen), F2.V (gestrichelt) und F3.V (gepunktet) zum Zeitpunkt 100 s und 300 s..... 156
- Abbildung 4.66: Vergleich des gemittelten Elektrolytpotentials über die Schichtdicke für die drei betrachteten Strukturvariationen F1 (durchgezogen), F2.V (gestrichelt) und F3.V (gepunktet) zum Zeitpunkt 100 s und 300 s..... 156
- Abbildung 4.67: Vergleich des gemittelten Interkalationsgrades an der Partikeloberfläche über die Schichtdicke der Anode für die drei betrachteten Strukturvariationen F1 (durchgezogen), F2.V (gestrichelt) und F3.V (gepunktet) zum Zeitpunkt 100 s und 300 s..... 157
- Abbildung 4.68: Strukturvariationen für verschiedene Aspektverhältnisse – Konstante spezifische Oberfläche bei komplementärem Partikelvolumen: F1 (Aspektverhältnis von 1), F2.A (Aspektverhältnis von 1.5), F3.A (Aspektverhältnis von 2). 159
- Abbildung 4.69: Zellspannungen und Mitteltemperaturen für die drei betrachteten Strukturvariationen F1 (durchgezogen), F2.A (gestrichelt) und F3.A (gepunktet) über der Zeit..... 160
- Abbildung 4.70: Vergleich der gemittelten Stromdichte über die Schichtdicke der Anode für die drei betrachteten Strukturvariationen F1 (durchgezogen), F2.A (gestrichelt) und F3.A (gepunktet) zum Zeitpunkt 100 s und 300 s..... 162
- Abbildung 4.71: Vergleich der gemittelten Überspannung über die Schichtdicke der Anode für die drei betrachteten

	Strukturvariationen F1 (durchgezogen), F2.A (gestrichelt) und F3.A (gepunktet) zum Zeitpunkt 100 s und 300 s.....	162
Abbildung 4.72:	Vergleich der gemittelten Li^+ -Konzentration über die Schichtdicke für die drei betrachteten Strukturvariationen F1 (durchgezogen), F2.A (gestrichelt) und F3.A (gepunktet) zum Zeitpunkt 100 s und 300 s.....	163
Abbildung 4.73:	Vergleich des gemittelten Elektrolytpotentials über die Schichtdicke für die drei betrachteten Strukturvariationen F1 (durchgezogen), F2.A (gestrichelt) und F3.A (gepunktet) zum Zeitpunkt 100 s und 300 s.....	163
Abbildung 4.74:	Vergleich des gemittelten Interkalationsgrades an der Partikeloberfläche über die Schichtdicke der Anode für die drei betrachteten Strukturvariationen F1 (durchgezogen), F2.A (gestrichelt) und F3.A (gepunktet) zum Zeitpunkt 100 s und 300 s.....	164
Abbildung 4.75:	Strukturvariationen zur Gradierung der Aktivmaterialpartikel über die vertikale Position: G1 (zufällige Verteilung), G2 (große Partikel in Ableiternähe), G3 (kleine Partikel in Ableiternähe). Der Ableiter ist nicht dargestellt (links), Ausschnitt des Separators in der Vollzellkonfiguration ist rechts zu sehen.	167
Abbildung 4.76:	Zellspannung und Mitteltemperatur über der Zeit für die drei Strukturvariationen G1 (durchgezogen), G2 (gestrichelt) und G3 (gepunktet).	168
Abbildung 4.77:	Lokale Stromdichte an zwei vertikalen Positionen P1 (Nähe Separator) und P3 (Nähe Ableiter) über der Zeit für die drei Strukturvariationen G1	

	(durchgezogen), G2 (gestrichelt) und G3 (gepunktet).	170
Abbildung 4.78:	Lokaler Interkalationsgrad an zwei vertikalen Positionen P1 (Nähe Separator) und P3 (Nähe Ableiter) über der Zeit für die drei Strukturvariationen G1 (durchgezogen), G2 (gestrichelt) und G3 (gepunktet).	170
Abbildung 4.79:	Lokale Überspannung an zwei vertikalen Positionen P1 (Nähe Separator) und P3 (Nähe Ableiter) über der Zeit für die drei Strukturvariationen G1 (durchgezogen), G2 (gestrichelt) und G3 (gepunktet).	171
Abbildung 4.80:	Lokale Gleichgewichtsspannung an zwei vertikalen Positionen P1 (Nähe Separator) und P3 (Nähe Ableiter) über der Zeit für die drei Strukturvariationen G1 (durchgezogen), G2 (gestrichelt) und G3 (gepunktet).	171
Abbildung 4.81:	Lokale Wärmestromdichte an zwei vertikalen Positionen P1 (Nähe Separator) und P3 (Nähe Ableiter) über der Zeit für die drei Strukturvariationen G1 (durchgezogen), G2 (gestrichelt) und G3 (gepunktet).	172
Abbildung 4.82:	Gemittelte Stromdichte über die Schichtdicke für die drei Strukturvariationen G1 (durchgezogen), G2 (gestrichelt) und G3 (gepunktet) zum Zeitpunkt 100 s und 300 s.	174
Abbildung 4.83:	Gemittelte Überspannung über die Schichtdicke für die drei Strukturvariationen G1 (durchgezogen), G2 (gestrichelt) und G3 (gepunktet) zum Zeitpunkt 100 s und 300 s.	174
Abbildung 4.84:	Gemittelte Li^+ -Konzentration über die Schichtdicke für die drei Strukturvariationen G1	

	(durchgezogen), G2 (gestrichelt) und G3 (gepunktet) zum Zeitpunkt 100 s und 300 s.....	175
Abbildung 4.85:	Gemittelttes Elektrolytpotential über die Schichtdicke für die drei Strukturvariationen G1 (durchgezogen), G2 (gestrichelt) und G3 (gepunktet) zum Zeitpunkt 100 s und 300 s.....	175
Abbildung 4.86:	Gemittelter Interkalationsgrad an der Partikeloberfläche für die drei Strukturvariationen G1 (durchgezogen), G2 (gestrichelt) und G3 (gepunktet) zum Zeitpunkt 100 s und 300 s.....	176
Abbildung 4.87:	Vergleich des lokalen Interkalationsgrades zum Zeitpunkt 275 s. Einheitenlose Farbskala, Wertebereich des Interkalationsgrades zwischen 0 und 1.....	178
Abbildung 4.88:	Verwendete Elektrodenstruktur der Anode für den Vergleich mit dem experimentellen Zellverhalten.....	180
Abbildung 4.89:	Vergleich der virtuellen Zelle aus dem Matching mit der vermessenen Zelle für das Gleichgewichtsspannungsverhalten (oben) sowie das DVA-Verhalten (unten). Angepasst nach [104].....	181
Abbildung 4.90:	Matching der Gleichgewichtsspannung von Anode und Kathode zur virtuellen Vollzelle über der Kapazität (oben) und Zuordnung des Betriebsbereichs der beiden Halbzellen über dem Interkalationsgrad (unten). Angepasst nach [104].....	182
Abbildung 4.91:	Vergleich der Zellspannung von Simulation und Experiment über entladener Kapazität für eine 1C- Entladung für einen SoC von 95% bis 5%.....	185
Abbildung 5.1:	Beispielhafte Darstellung zur perspektivischen Untersuchung von Aktivmaterial-Clustern: A) verwendete Elektrodenstruktur mit segmentweisen Partikelüberlappungen und B)	

Interkalationsgradverteilung in Multi-Slice-Darstellung.....	194
Abbildung Anhang A.1: Änderung der Gleichgewichtsspannung mit der Temperatur (sog. Entropieterm dU_0/dT) in Abhängigkeit des Interkalationsgrades für eine Graphit-Anode nach Daten aus [111] unter Berücksichtigung der Umkehr des Interkalationsprozesses in der Vollzellkonfiguration gemäß [110] sowie einer NMC-Kathode nach Daten aus [110].....	209
Abbildung Anhang B.1: Vernetzung der Gitterstudien-Untersuchung: Aktivmaterialpartikel (links) und gesamte Anode aus Aktivmaterial, Binderhüllen und Elektrolyt (rechts).....	210
Abbildung Anhang B.2: Vernetzung der Gitterstudien-Untersuchung: Aktivmaterialpartikel (links) und gesamte Anode aus Aktivmaterial, Binderhüllen und Elektrolyt (rechts).....	211
Abbildung Anhang D.1: Verlauf der Zellspannung über der Zeit für die drei Modellvarianten B1, B2 und B3.	213
Abbildung Anhang D.2: Vergleich der gemittelten Li^+ -Konzentration über die Schichtdicke für die drei Varianten B1, B2 und B3, zum Zeitpunkt 100 s und 300 s.	214
Abbildung Anhang D.3: Vergleich des gemittelten Elektrolytpotentials über die Schichtdicke für die drei Varianten B1, B2 und B3, zum Zeitpunkt 100 s und 300 s.....	214
Abbildung Anhang D.4: Vergleich der gemittelten Überspannung über die Schichtdicke für die drei Varianten B1, B2 und B3, zum Zeitpunkt 100 s und 300 s.	215
Abbildung Anhang D.5: Vergleich des gemittelten Interkalationsgrades über die Schichtdicke für die	

drei Varianten B1, B2 und B3, zum Zeitpunkt 100 s und 300 s.....	215
Abbildung Anhang E.1: Verteilung der lokalen Stromdichte in einer Multi-Tab-Zelle aus Zhang et al. [124] (Figure 4 mit Zustimmung von IOP Publishing). Verteilung der lokalen Stromdichte über den Ladezustand (SoC) der Gesamtzelle an den Positionen entlang der Ableiterlänge der betrachteten Multi-Tab- Anordnung.	216
Abbildung Anhang E.2: Stromverteilung zwischen parallelverschalteten Zellen für verschiedene Temperaturniveaus aus Klein et al. [127] (Figure 7 mit Zustimmung von IOP Publishing). LFP- Zellen.	217
Abbildung Anhang E.3: Stromverteilung zwischen parallelverschalteten Zellen für verschiedene Temperaturniveaus aus Klein et al. [127] (Figure 8 mit Zustimmung von IOP Publishing). NMC- Zellen.	218
Abbildung Anhang F.1: Partikelgrößenverteilung der polydispersen Elektrodenstruktur nach Daten von Ender [2].....	219
Abbildung Anhang G.1: Lokale irreversible Wärmestromdichte an der Oberfläche innerhalb der Anodenstruktur für ausgewählte charakteristische Zeitpunkte. Einheit der Farbskala in Wm^{-2}	220
Abbildung Anhang G.2: Lokale reversible Wärmestromdichte an der Oberfläche innerhalb der Anodenstruktur für ausgewählte charakteristische Zeitpunkte. Einheit der Farbskala in Wm^{-2}	221
Abbildung Anhang H.1: Lokale Stromdichte zu ausgewählten Zeitpunkten. Vergleich variabler und isothermer Fall bei 25 °C. Einheit der Farbskala in Am^{-2}	223

Abbildung Anhang H.2: Lokale Stromdichte zu ausgewählten Zeitpunkten. Vergleich variabler und isothermer Fall bei 25 °C. Einheit der Farbskala in Am^2	224
Abbildung Anhang H.3: Lokale Überspannung zu ausgewählten Zeitpunkten. Vergleich variabler und isothermer Fall bei 25 °C. Einheit der Farbskala in V.	225
Abbildung Anhang H.4: Lokale Überspannung zu ausgewählten Zeitpunkten. Vergleich variabler und isothermer Fall bei 25 °C. Einheit der Farbskala in V.	226
Abbildung Anhang H.5: Lokaler Interkalationsgrad zu ausgewählten Zeitpunkten. Vergleich variabler und isothermer Fall bei 25 °C. Einheitslose Farbskala von 0 bis 1.	227
Abbildung Anhang H.6: Lokaler Interkalationsgrad zu ausgewählten Zeitpunkten. Vergleich variabler und isothermer Fall bei 25 °C. Einheitslose Farbskala von 0 bis 1.	228
Abbildung Anhang H.7: Lokale Gleichgewichtsspannung zu ausgewählten Zeitpunkten. Vergleich variabler und isothermer Fall bei 25 °C. Einheit der Farbskala in V.	229
Abbildung Anhang H.8: Lokale Gleichgewichtsspannung zu ausgewählten Zeitpunkten. Vergleich variabler und isothermer Fall bei 25 °C. Einheit der Farbskala in V.	230
Abbildung Anhang I.1: Lokale Wärmefreisetzung über der Zeit an P1 (Separatornähe), P2 (mittig), P3 (Ableiternähe). Vergleich der isothermen Temperaturniveaus 15 °C, 25 °C und 45 °C	232
Abbildung Anhang I.2: Lokale irreversible Wärmefreisetzung (links) und reversible Wärmefreisetzung (rechts) über der Zeit an P1 (Separatornähe), P2 (mittig), P3 (Ableiternähe). Vergleich der isothermen Temperaturniveaus 15 °C, 25 °C und 45 °C	233

Abbildung Anhang I.3: Lokale Stromdichte für ausgewählte
Zeitpunkte. Vergleich der Temperaturniveaus
15 °C, 25 °C und 45 °C. Einheit der Farbskala in
Am². 234

Abbildung Anhang I.4: Lokaler Interkalationsgrad für ausgewählte
Zeitpunkte. Vergleich der Temperaturniveaus
15 °C, 25 °C und 45 °C. Einheitslose Farbskala
von 0 bis 1. 235

Abbildung Anhang I.5: Lokale Überspannung für ausgewählte
Zeitpunkte. Vergleich der Temperaturniveaus
15 °C, 25 °C und 45 °C. Einheit der Farbskala in
V..... 236

Abbildung Anhang I.6: Lokale Gleichgewichtsspannung für
ausgewählte Zeitpunkte. Vergleich der
Temperaturniveaus 15 °C, 25 °C und 45 °C.
Einheit der Farbskala in V..... 237

Abbildung Anhang I.7: Lokale Wärmefreisetzung für ausgewählte
Zeitpunkte. Vergleich der Temperaturniveaus
15 °C, 25 °C und 45 °C. Einheit der Farbskala in
Wm²..... 238

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1: Zusammengefasste Randbedingungen der Elektrodenebene im P2D-Modell.....	27
Tabelle 3.1: Zusammengefasste äußere Randbedingungen des G3DEM.....	38
Tabelle 3.2: Interkalationsgrade des Betriebsbereichs für die generischen Simulationsstudien	48
Tabelle 3.3: Parametrierung für Mikrostruktur für die generischen Simulationsstudien. A) Messwerte aus Institutsdatenbank des TVT. B) Festgelegter Parameter entsprechend betrachteter Simulationsstudie.	50
Tabelle 3.4: Parametrierung für Transportprozesse und Kinetik für die generischen Simulationsstudien. B) Festgelegter Parameter entsprechend betrachteter Simulationsstudie. C) Über Vorstudien bestimmter Wert.....	52
Tabelle 3.5: Parametrierung des thermischen Modells für die generischen Simulationsstudien. A) Messwerte aus Institutsdatenbank des TVT. B) Festgelegter Parameter entsprechend betrachteter Simulationsstudie. *) Wert temperaturabhängiger Größen dargestellt für Referenztemperatur 25 °C.....	54
Tabelle 3.6: Vergleichswerte der Gitterstudie – Prozentuale Abweichung vom Referenzfall.....	58
Tabelle 4.1: Mikrostrukturparameter der Strukturvariationen zu drei Partikelgrößenverteilungen.	145
Tabelle 4.2: Mikrostrukturparameter zur Variation des Aspektverhältnisses – Äquivalentes lokales Partikelvolumen.	153

Tabelle 4.3: Mikrostrukturparameter zur Variation des
Aspektverhältnisses – Äquivalente
Partikeloberfläche. 160

Tabelle 4.4: Mikrostrukturparameter zur Variation der gezielten
Verteilung der Partikelgrößen – Gradierung. 168

Tabelle 4.5: Für die Nachbildung des experimentellen Verhaltens
abgeleitete Interkalationsgrade des
Betriebsbereichs der virtuellen Zelle..... 183