

**Verena Irene Becker**

**MODELLIERUNG DER MECHANIK UND DER  
EFFEKTIVEN TRANSPORTEIGENSCHAFTEN  
VON PARTIKULÄREN KATHODEN SOWIE  
DEREN EINFLUSS AUF DIE ELEKTROCHEMISCHE  
PERFORMANCE VON LITHIUM-IONEN-BATTERIEN**

SCHRIFTENREIHE DES INSTITUTS  
FÜR ANGEWANDTE MATERIALIEN

BAND 106



Scientific  
Publishing



Verena Irene Becker

**Modellierung der Mechanik und der effektiven  
Transporteigenschaften von partikulären Kathoden  
sowie deren Einfluss auf die elektrochemische  
Performance von Lithium-Ionen-Batterien**

**Schriftenreihe  
des Instituts für Angewandte Materialien  
*Band 106***

Karlsruher Institut für Technologie (KIT)  
Institut für Angewandte Materialien (IAM)

Eine Übersicht aller bisher in dieser Schriftenreihe erschienenen Bände  
finden Sie am Ende des Buches.

# **Modellierung der Mechanik und der effektiven Transporteigenschaften von partikulären Kathoden sowie deren Einfluss auf die elektrochemische Performance von Lithium-Ionen-Batterien**

von  
Verena Irene Becker

Karlsruher Institut für Technologie  
Institut für Angewandte Materialien

Modellierung der Mechanik und der effektiven Transporteigenschaften  
von partikulären Kathoden sowie deren Einfluss auf die elektrochemische  
Performance von Lithium-Ionen-Batterien

Zur Erlangung des akademischen Grades einer Doktor-Ingenieurin  
von der KIT-Fakultät für Maschinenbau des Karlsruher Instituts für  
Technologie (KIT) genehmigte Dissertation

von Verena Irene Becker, M.Sc.

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Juli 2021

Referent: Prof. Dr.-Ing. Marc Kamlah

Korreferenten: Prof. Dr. Hans Jürgen Seifert

Prof. Dr.-Ing Hermann Nirschl

#### Impressum



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

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

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



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



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

Print on Demand 2022 – Gedruckt auf FSC-zertifiziertem Papier

ISSN 2192-9963

ISBN 978-3-7315-1174-8

DOI 10.5445/KSP/1000143718





# **Modellierung der Mechanik und der effektiven Transporteigenschaften von partikulären Kathoden sowie deren Einfluss auf die elektrochemische Performance von Lithium-Ionen-Batterien**

Zur Erlangung des akademischen Grades einer  
**Doktorin der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing)**  
von der KIT-Fakultät für Maschinenbau des  
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte  
**Dissertation**  
von

M.Sc. Verena Irene Becker

Tag der mündlichen Prüfung:	19.07.2021
Referent:	Prof. Dr.-Ing. Marc Kamlah
Korreferenten:	Prof. Dr. Hans Jürgen Seifert Prof. Dr.-Ing Hermann Nirschl



# Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Angewandte Materialien am Teilinstitut für Werkstoff- und Biomechanik (IAM-WBM) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) zwischen Mai 2017 und Dezember 2020.

Mein außerordentlicher Dank gilt meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr.-Ing. Marc Kamlah, für sein uneingeschränktes Vertrauen in mich und meine Arbeit, die hilfreichen fachlichen Diskussionen und Anregungen sowie die großzügigen wissenschaftlichen und finanziellen Möglichkeiten.

Bei Herrn Prof. Dr. Hans Jürgen Seifert sowie Herrn Prof. Dr. Hermann Nirschl möchte ich mich für die bereitwillige Übernahme der Korreferate und das damit entgegengebrachte Interesse an meiner Arbeit bedanken.

Ein weiterer herzlicher Dank gilt allen ehemaligen und aktuellen Mitarbeitern des IAM-WBM für die kollegiale und überaus angenehme Arbeitsatmosphäre sowie den inspirierenden fachlichen Austausch. Beides hat sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Abschließend möchte ich meiner Familie für die motivierenden Worte, das geduldige Gegenlesen und vor allem für die uneingeschränkte Unterstützung und Förderung meines bisherigen Lebenswegs danken.

Stuttgart, im Juli 2021

*Verena Irene Becker*



# Abstract

In the present work, lithium-ion battery cathodes and battery half-cells are numerically investigated. Of main interest is the influence of the calendaring of an electrode during its manufacture on the mechanically induced changes in the microstructure and the resulting performance characteristics of a cell. In particular, the influence of varying particle shape and plastic material properties is considered. For this purpose, a decisive step is the determination of the effective electronic and ionic transport properties, as well as their changes during compaction. This information is of importance, since the effective transport properties have a significant influence on the performance of a battery.

Particulate electrodes are modeled as periodic representative volume elements using discrete elements. Thus, the mechanical simulation of the calendaring is performed by the discrete element method. A variable particle shape is realized making use of the implicit superellipsoidal shape equation. For the modeling of elastoplastic material behavior of triaxial ellipsoids, a plastic normal contact force relationship is formulated by extending the theory of THORNTON [1] with the help of finite element simulations. The effective ionic and electronic transport properties are determined using a resistor network method. For this purpose, a formula for the single resistance of a mechanical contact between two ellipsoidal bodies, as well as an approach for the resistance through a pore throat in a (super-)ellipsoidal particle system is presented in this work. The effective transport properties of a structure together with its geometrical properties serve as input variables for the investigation of charge and mass transport processes using a continuum theoretical battery half-cell model.

Looking at the mechanical stress response to uniaxial strain loading, (super-) ellipsoidal particles behave softer than spherical structures, since they have a higher

maximum packing density. Uniaxial compression leads to the formation of a texture in ellipsoidal particle structures that has a positive effect on the development of the effective solid phase conductivity during compaction. Likewise, elastoplastic material behavior leads to larger mechanical contact areas due to irreversible plastic strains, which are accompanied by an improvement of the effective solid phase conductivity compared to purely elastic systems. Concerning the pore phase conductivity, the latter decreases for larger deviations of the ellipsoidal shape from a perfect sphere, whereby the degree of reduction depends on the type of ellipsoid, i.e. prolate or oblate spheroid.

Assessing the results of the battery half-cell simulations, it can be noted that the specific capacity generally reduces with increasing compaction. This effect is more pronounced in ellipsoidal particle systems with increasing aspect ratio. Comparing energy and power densities, it can be seen that at small  $C$ -rates, energy density increases with the degree of compaction. For larger  $C$ -rates, however, there exists a porosity optimum with respect to energy density that shifts towards higher values, while energy density generally deteriorates even with optimal choice of the compression state. The power densities are almost porosity independent for low  $C$ -rates, while for higher  $C$ -rates more dense structures turned out to be advantageously. Both quantities are influenced by the particle shape. The results of this work strongly confirm the dependence of the electrochemical performance of a half-cell on its microstructure. Especially the particle shape impacts on the microstructural properties and their evolution during calendaring. This fact also affects the effective transport properties, and thus, the expected performance characteristics of a half-cell. Finally, the results of this work improve the understanding of the interplay between microstructure and battery performance and thus contribute to an optimization of the manufacturing process of lithium-ion battery electrodes.

# Kurzfassung

In der vorliegenden Arbeit werden Kathoden von Lithium-Ionen-Batterien numerisch untersucht. Der Einfluss des Kalandrierens einer Elektrode auf die mechanisch induzierten Änderungen in der Mikrostruktur und die resultierende Performance einer Zelle stehen im Vordergrund. Zu diesem Zweck wird der Einfluss variierender Partikelformen sowie plastischer Materialeigenschaften analysiert. Entscheidend hierbei ist die Bestimmung der effektiven Transporteigenschaften, die die Performance einer Batterie maßgeblich beeinflussen.

Die mechanische Simulation des Kalandrierens erfolgt mithilfe der Diskrete-Elemente-Methode. Verschiedene Partikelformen sind durch die Anwendung der superellipsoiden Formgleichung möglich. Für die Modellierung von elastoplastischem Materialverhalten von Ellipsoiden kann durch die Erweiterung der Theorie von THORNTON [1] eine plastische Normalkontaktkraftbeziehung formuliert werden. Die effektiven ionischen und elektronischen Transporteigenschaften werden auf Basis einer Widerstand-Netzwerk-Methode bestimmt. Dafür wird sowohl ein Ansatz zur Berechnung des geometrischen Widerstands eines mechanischen Kontakts zwischen zwei Ellipsoiden als auch des geometrischen Widerstands durch einen Porenhals in einem superellipsoiden System präsentiert. Die effektiven Transporteigenschaften und die Strukturgrößen eines repräsentativen Volumenelements dienen als Eingangsgrößen zur Untersuchung von Batteriehalbzellen mithilfe eines kontinuumtheoretischen Modells.

In Bezug auf die mechanische Spannungsantwort bei uniaxialer Dehnung zeigen Strukturen aus (Super-)Ellipsoiden eine geringere makroskopische Spannungsantwort als Kugelpackungen bei gleichem Kompressionsmaß. Eine einachsige Verdichtung führt in Partikelstrukturen aus Ellipsoiden zur Ausbildung einer Textur, die sich auf die Entwicklung der effektiven Festphasenleitfähigkeit positiv

auswirkt. Ebenso bedingt elastoplastisches Materialverhalten infolge irreversibler plastischer Dehnungen größere mechanische Kontaktflächen, mit denen eine Verbesserung der effektiven Festphasenleitfähigkeit einhergeht. Die effektive Porenraumleitfähigkeit reduziert sich mit größer werdenden Abweichungen der Ellipsoidform von der einer perfekten Kugel, wobei das Maß der Reduktion von der Art des Ellipsoids, das heißt verlängert oder abgeplattet, abhängig ist.

Anhand der Batteriehalbzellen-Simulationen lässt sich feststellen, dass sich die spezifische Kapazität einer Halbzelle bei zunehmender Kompression insbesondere für höhere  $C$ -Raten verschlechtert. Dieser Effekt ist bei ellipsoiden Partikelsystemen mit ansteigendem Aspektverhältnis ausgeprägter vorhanden. Vergleicht man Energie- und Leistungsdichte, so ist zu erkennen, dass die Energiedichte bei kleinen  $C$ -Raten mit dem Maß der Kompaktierung ansteigt. Für größer werdende  $C$ -Raten existiert ein Porositätsoptimum in Bezug auf die Energiedichte, das sich hin zu größeren Werten verschiebt, wobei sich die Energiedichte auch bei optimaler Wahl des Kompressionszustands generell verschlechtert. Die Leistungsdichte ist für Gleichgewichtsbedingungen quasi porositätsunabhängig, während bei zunehmender  $C$ -Rate dichtere Strukturen tendenziell eine Erhöhung der Leistungsdichte bewirken. Beide Größen werden durch die Partikelform beeinflusst. Die Ergebnisse dieser Arbeit verdeutlichen, dass die elektrochemischen Eigenschaften einer Halbzelle wesentlich von den strukturellen Eigenschaften der Elektrode abhängen. Vor allem die Partikelform beeinflusst die Veränderung der Mikrostruktur beim Kalandrieren. Dies wirkt sich wiederum auf die effektiven Transporteigenschaften und somit auf die zu erwartende Performance einer Halbzelle aus. Die Ergebnisse dieser Arbeit verbessern das Verständnis des Zusammenspiels zwischen Mikrostruktur und Zellperformance und leisten somit einen Beitrag zur Optimierung des Herstellungsprozesses von Lithium-Ionen-Batterieelektroden.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Vorwort</b> . . . . .	<b>i</b>
<b>Abstract</b> . . . . .	<b>iii</b>
<b>Kurzfassung</b> . . . . .	<b>v</b>
<b>1 Einleitung</b> . . . . .	<b>1</b>
1.1 Motivation und Ziele der Arbeit . . . . .	2
1.2 Gliederung der Arbeit . . . . .	4
<b>2 Grundlagen</b> . . . . .	<b>7</b>
2.1 Lithium-Ionen-Batterien . . . . .	7
2.1.1 Funktionsweise . . . . .	7
2.1.2 Komponenten . . . . .	9
2.2 Stand der Forschung . . . . .	11
2.2.1 DEM für nicht sphärische Partikelformen . . . . .	17
2.2.2 Elastoplastische Normalkontaktkraftmodelle . . . . .	21
2.2.3 Bestimmung effektiver Transporteigenschaften . . . . .	26
<b>3 Diskrete Elemente Methode für Superellipsoide</b> . . . . .	<b>31</b>
3.1 Superellipsoide . . . . .	31
3.1.1 Definition eines Superellipsoids . . . . .	31
3.1.2 Volumen eines Superellipsoids . . . . .	35
3.1.3 Trägheitsmomente eines Superellipsoids . . . . .	36
3.2 Orientierung im Raum . . . . .	37
3.2.1 Quaternionen . . . . .	37

3.2.2	Transformation der Koordinatensysteme . . . . .	39
3.3	Kontaktmechanik . . . . .	40
3.3.1	Krümmungen im Kontaktpunkt . . . . .	42
3.3.2	Kontaktpunktsuche . . . . .	46
3.3.3	Kontaktpunktdefiniton . . . . .	49
3.3.4	Elastisches Kontaktverhalten . . . . .	54
3.3.5	Tangenciales Kontaktverhalten . . . . .	59
3.4	Generierung periodischer Initialstrukturen . . . . .	62
3.5	Strukturtenoren . . . . .	73
3.6	Bewegungsgleichung . . . . .	75
3.6.1	Leap-Frog Algorithmus . . . . .	76
3.6.2	Direkter Multiplikationsalgorithmus . . . . .	77
<b>4</b>	<b>Normalkontaktverhalten elastoplastischer Ellipsoide . . . . .</b>	<b>81</b>
4.1	Theorie des elastoplastischen Kontakts . . . . .	83
4.1.1	Spannungsverteilung in einem elastoplastischen Körper . . . . .	84
4.1.2	Elastoplastischer Kontakt von Ellipsoiden . . . . .	89
4.1.3	Elastisch-plastische Materialantwort . . . . .	94
4.1.4	Perfekt plastische Materialantwort . . . . .	96
4.1.5	Entlastungsverhalten . . . . .	96
4.1.6	Berechnung der realen Kontaktfläche . . . . .	105
4.2	Finite-Elemente-Modell . . . . .	111
4.2.1	Elastischer Normalkontakt . . . . .	112
4.2.2	Elastoplastischer Normalkontakt . . . . .	115
4.2.3	Verifikation . . . . .	120
<b>5</b>	<b>Effektive Transporteigenschaften (super-) ellipsoider Partikelsysteme . . . . .</b>	<b>125</b>
5.1	Widerstand-Netzwerk Methode . . . . .	126
5.1.1	Widerstände in der Festphase . . . . .	129
5.1.2	Widerstände in der Porenphase . . . . .	137
5.2	Diskussion der analytischen Leitfähigkeitsformulierungen . . . . .	145

---

<b>6 Mikrostrukturentwicklung und Performance partikulärer Elektroden unter Kompaktierung</b> . . . . .	<b>149</b>
6.1 Modellierungsansatz zur Simulation des Kalandrierens von Elektroden . . . . .	149
6.2 Partikelsysteme mit homogener Größenverteilung . . . . .	152
6.2.1 Mechanische Spannungsantwort . . . . .	153
6.2.2 Partikelorientierung und Textur . . . . .	155
6.2.3 Porosität, Koordinationszahl und Kontaktevolution . . . . .	161
6.2.4 Effektive Transportparameter . . . . .	164
6.2.5 Einfluss der Partikeleckigkeit . . . . .	175
6.3 Partikelsysteme mit heterogener Partikelgrößenverteilung . . . . .	177
6.3.1 Mechanische Spannungsantwort . . . . .	177
6.3.2 Partikelorientierung und Textur . . . . .	178
6.3.3 Effektive Transportparameter . . . . .	179
6.4 Elastoplastisches Materialverhalten . . . . .	185
6.5 Modellierungsansatz zur Simulation der elektrochemischen Zellperformance . . . . .	188
6.5.1 Einfluss des Kalandrierens auf die Zellperformance . . . . .	197
6.5.2 Einfluss des Aspektverhältnisses eines Ellipsoids auf die Zellperformance . . . . .	204
6.5.3 Einfluss der mechanischen Materialeigenschaften auf die Zellperformance . . . . .	210
6.5.4 Einfluss der Eckigkeit auf die Zellperformance . . . . .	212
<b>7 Zusammenfassung und Ausblick</b> . . . . .	<b>217</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b> . . . . .	<b>227</b>
<b>Symbolverzeichnis</b> . . . . .	<b>229</b>
<b>Literaturverzeichnis</b> . . . . .	<b>239</b>



# 1 Einleitung

Die Lithium-Ionen-Batterie (LIB) ist aus unserer digitalen vernetzten Welt nicht mehr wegzudenken. Auf Knopfdruck stellen LIB Energie für eine Vielzahl portabler Geräte des täglichen Lebens, wie Laptops, Smartphones oder Tablets, bereit. Ein hoher Energiegehalt, eine große Zuverlässigkeit und lange Lebensdauer machen dieses breite Einsatzspektrum erst möglich [2]. Doch nicht nur in der Verbraucherelektronik finden LIB Anwendung. Zu den Einsatzbereichen für die Lithium-Ionen-Technologie gehören auch der Sektor der Elektromobilität, sowie großformatige stationäre Speichersysteme zur Zwischenspeicherung regenerativ gewonnener Energie, sodass Lastschwankungen zwischen der Umwandlung und dem Bedarf an elektrischer Energie ausgeglichen werden können [3]. Da sowohl der Straßenverkehr als auch konventionelle Kraftwerke, wie zum Beispiel Kohlekraftwerke, zu den größten Erzeugern von Treibhausgasen zählen [4], sind insbesondere die zuletzt genannten Einsatzgebiete von LIB eine notwendige Voraussetzung für eine nachhaltige Reduktion des Treibhauseffekts. In diesem Zusammenhang werden immer leistungsfähigere Batterien mit hohen Energie- und Leistungsdichten gefordert.

Eine LIB besteht aus zwei granularen Elektroden, zwischen denen Lithium-Ionen reversibel hin- und herbewegt werden. Während die Anode meist aus Graphitpartikeln besteht, stellt die Kathode einen Verbund aus elektrisch leitenden Kohlenstoffpartikeln und Aktivmaterial dar, das Lithium-Ionen aufnimmt und wieder abgibt. Beide Bestandteile werden durch ein polymeres Bindemittel zusammengehalten. Im Porenraum der partikulären Struktur befindet sich ein meist flüssiger Elektrolyt. Aufgrund der steigenden Nachfrage nach Hochleistungszellen müssen die leistungsbestimmenden Transportprozesse optimiert werden. Da die maßgebenden Transportvorgänge auf der partikulären Elektrodenoberfläche lokalisiert sind, gilt es, die Wechselwirkungen zwischen der Mikrostruktur und den

resultierenden effektiven Transporteigenschaften zu analysieren, um die elektrochemische Performance, die Lebensdauer oder die thermische Sicherheit gezielt zu optimieren [5]. Eine Möglichkeit der Quantifizierung der auf der mikroskopischen Ebene ablaufenden Transportvorgänge stellen experimentelle Untersuchungen dar, die jedoch häufig mit erheblichem Aufwand einhergehen. Alternativ können numerische Simulationen zu einem besseren Verständnis der strukturellen Eigenschaften partikulärer Elektroden und dem makroskopisch messbaren Zellverhalten beitragen.

## 1.1 Motivation und Ziele der Arbeit

Die Leistung und die Lebensdauer einer LIB hängen wesentlich von der Elektrodenmikrostruktur ab, welche bereits durch die Herstellung maßgeblich beeinflusst wird [6–8]. Vor allem während der mechanischen Kompaktierung, dem sogenannten Kalandrieren, werden erhebliche Änderungen in der Mikrostruktur induziert. Das Kalandrieren ist jedoch ein wichtiger Schritt zur Erhöhung der elektrischen beziehungsweise thermischen Leitfähigkeit einer Zelle, da die Zwischen-Partikel-Kontakte und die Partikel-Ableiter-Kontakte infolge der Kompression deutlich zunehmen [9]. Durch das Zusammenpressen der Elektrode wird das Gesamtvolumen bei gleichbleibender Aktivmaterialmenge verringert, sodass die Energiedichte ansteigt. Gleichzeitig reduziert sich die absolute reaktive innere Oberfläche sowie der Anteil der für den ionischen Transport notwendigen Porenphase.

Für ein funktionsfähiges Reaktionsgeschehen muss sowohl ein kontinuierlicher elektronischer Transport als auch eine stete ionische Leitfähigkeit während des Betriebs gewährleistet sein. Wird ein Transportmechanismus unterbunden, dann ist keine Zellaktivität mehr möglich. Ebenso können die auftretenden Kräfte während der Kompaktierung der Elektroden zu großen mechanischen Spannungen in den Aktivmaterialpartikeln führen. Letztere können plastische irreversible Deformationen bis hin zum Bruch einzelner Partikel bewirken, was sich wiederum negativ auf die Leistung und die Lebensdauer der Zelle auswirkt [10]. Da die

effiziente Verbesserung des elektronischen und des ionischen Transports gegenläufige Prozesse darstellen, gilt es, je nach Anwendung einen optimalen Zustand für beide Vorgänge zu finden.

Das Hauptziel der vorliegenden Arbeit besteht darin, die Wechselwirkungen zwischen der Mechanik und den effektiven Transporteigenschaften, das heißt dem elektronischen und dem ionischen Transport innerhalb einer Elektrode, numerisch zu untersuchen. Die Modellierung und Simulation des Kalandrierens einer Elektrode erfolgt mithilfe der Diskrete-Elemente-Methode (DEM), die besonders geeignet ist, um die komplexe Mechanik eines granularen Materials zu erfassen. Für die Bestimmung der effektiven Transporteigenschaften werden Widerstand-Netzwerke eingesetzt. Im Fokus stehen hierbei der elektronische und der ionische Transport innerhalb des Partikelverbands in Abhängigkeit der Partikelmorphologie, der Materialeigenschaften sowie der mechanischen Beanspruchung infolge des Kalandrierens. Die effektiven Eigenschaften sollen wiederum als Eingangsgrößen für die Analyse der elektrochemischen Performance einer Batteriehalbzelle dienen, um so den Zusammenhang zwischen Kompaktierung, Mikrostruktur und Zelleigenschaften zu erfassen. Zu diesem Zweck wurden folgende Zielsetzungen definiert:

1. Zunächst sind alle Gesetzmäßigkeiten und Kontaktdefinitionen einer DEM für die mechanische Simulation von (Super-)ellipsoiden zu formulieren und in den akademischen Diskrete-Elemente-Code *kitGran*<sup>1</sup> zu implementieren. Gegenstand dieses Arbeitspakets ist zudem die Entwicklung eines geeigneten Algorithmus zur Erzeugung zufälliger und spannungsfreier initialer Partikelstrukturen.
2. Zur Abbildung möglicher plastischer Eigenschaften des Aktivmaterials ist ein geeignetes Modell zur Beschreibung des elastoplastischen Normalkontakts zweier triaxialer Ellipsoide abzuleiten und in *kitGran* zu implementieren.

---

<sup>1</sup> *kitGran* ist ein Diskrete-Elemente-Code basierend auf der Programmiersprache C++, der am Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Angewandte Materialien, Teilinstitut Werkstoff- und Biomechanik von Herrn Oleg Birkholz und Frau Verena Becker entwickelt wurde.

3. Die effektiven elektronischen und ionischen Eigenschaften des Partikelsystems sollen mithilfe der sogenannten Widerstand-Netzwerk-Methode ermittelt werden. Dafür ist im Rahmen dieser Arbeit sowohl eine analytische Gesetzmäßigkeit zur Berechnung des Einzelwiderstands an der mechanischen Kontaktfläche zweier Ellipsoide als auch entlang des Porenhalses in einem (super-)ellipsoiden Partikelsystem zu finden.
4. Auf Basis diverser Diskrete-Elemente-Simulationen ist der Einfluss der Variation verschiedener Parameter, wie zum Beispiel das Aspektverhältnis, die Aktivmaterialeigenschaften oder das Maß der Kompaktierung, auf die effektiven Transporteigenschaften zu untersuchen.
5. Schließlich soll anhand der in 4. ermittelten effektiven Transportparameter der Einfluss der Mikrostruktur auf die Performance der Batteriehalbzelle beurteilt werden, indem die effektiven Kenngrößen als Eingangsgrößen für ein Batteriehalbzellen-Modell des Newman Typs dienen.

## 1.2 Gliederung der Arbeit

- **Kapitel 2**

Zu Beginn der Arbeit wird die Funktionsweise und der Aufbau von LIB erläutert. Dies umfasst die Beschreibung der einzelnen Komponenten einer Zelle sowie die zugrunde liegenden chemischen Reaktionsgleichungen. Auf mikroskopischer Ebene formen die individuellen Komponenten granulare Elektroden, deren mechanische und physikalische Eigenschaften von besonderem Interesse sind und in dieser Arbeit simulativ untersucht werden sollen. Zu diesem Zweck wird eine Einführung in die DEM gegeben, die mit einem Blick auf den aktuellen Forschungsstand der Modellierung nicht-sphärischer Partikelformen, der Modellierung elastoplastischen Materialverhaltens und der Berechnung effektiver Eigenschaften schließt.

- **Kapitel 3**

Für die Beschreibung nicht-sphärischer Partikelformen werden in dieser

Arbeit sogenannte Superellipsoide gewählt. Das dritte Kapitel präsentiert daher eine Diskrete-Elemente-Formulierung für superellipsoide Partikelformen. Neben der Definition und den Eigenschaften eines Superellipsoids werden sämtliche kontaktmechanisch relevanten Größen, wie beispielsweise die Kontaktpunktdefinition oder die Kontaktkraftberechnung, dargestellt. Zur Generierung superellipsoider Initialsysteme wird ein Packungsalgorithmus abgeleitet, der die Erstellung hochverdichteter und überlappungsfreier Superellipsoidsysteme ermöglicht.

- **Kapitel 4**

Zur Berücksichtigung elastoplastischen Materialverhaltens innerhalb des mechanischen DEM Codes *kitGran* muss ein geeignetes Kontaktkraft-Verschiebungs-Modell verwendet werden. Während für sphärische Partikel bereits geeignete Formulierungen existieren, gibt es für elliptische Partikelformen keine kontinuierliche und in der Zeit stetige Kraftformulierung (ohne Sprünge in der Belastungsgeschichte), die alle Lastbereiche (elastische Belastung, elastisch-plastische Belastung, perfekt plastische Belastung, Entlastung und Wiederbelastung) umfasst. Daher befasst sich dieses Kapitel mit der Herleitung eines kontinuierlichen elastoplastischen Normalkontaktkraftmodells für ellipsoide Partikelformen für die Anwendung im Rahmen der DEM. Die Verifikation des neuen Modells erfolgt durch den Abgleich mit Finite-Elemente (FE)-Berechnungen.

- **Kapitel 5**

In diesem Kapitel steht die Berechnung der effektiven Transporteigenschaften eines nicht-sphärischen Partikelsystems im Fokus. Zur Modellierung der effektiven Leitfähigkeit der Festphase und der Porenphase wird die Widerstand-Netzwerk-Methode angewendet. Zunächst wird diese vorgestellt und im Anschluss daran die Anwendung auf die Festphase sowie die Porenphase erläutert. In diesem Zusammenhang wird eine analytische Formulierung zur Beschreibung zweier sich mechanisch kontaktierender Ellipsoide vorgestellt. Die Zerlegung der Porenphase erfolgt mittels eines geometrischen Ansatzes, der eine Unterteilung des Porensystems einer Struktur aus (Super-)Ellipsoiden in Poren und Porenhälse ermöglicht.

Beide Methoden werden durch den Vergleich mit der Finite-Elemente-Methode (FEM) und theoretisch definierten Grenzen in der Literatur verifiziert.

- **Kapitel 6**

In Kapitel sechs wird auf Basis diverser Diskrete-Elemente-Simulationen der Einfluss der Partikelmorphologie und der Materialeigenschaften auf die Mechanik und die effektiven Transportparameter untersucht. Um die Änderungen in der Mikrostruktur unter Kompression besser zu begreifen, werden verschiedene Parameter, wie zum Beispiel die Partikelorientierung, die Porosität oder die mittlere Anzahl an Kontaktpartnern je Partikel analysiert. Diese können wiederum mit der Evolution der effektiven Transporteigenschaften in Zusammenhang gebracht werden. In einem zweiten Schritt dienen die aus den Diskrete-Elemente-Simulationen gewonnenen effektiven Transporteigenschaften als Eingangsgrößen für ein klassisches pseudo zweidimensionales Newman-Batteriehalbzellen-Modell. Die Halbzellen-Simulationen ermöglichen, die Änderungen der Mikrostruktur während der Kompaktierung mit der elektrochemischen Performance einer Batteriehalbzelle in Zusammenhang zu setzen.

- **Kapitel 7**

Abschließend werden die zentralen Erkenntnisse der vorliegenden Arbeit zusammengefasst und es wird ein Ausblick auf zukünftige Forschungsthemen gegeben.

## 2 Grundlagen

### 2.1 Lithium-Ionen-Batterien

Eine Lithium-Ionen-Batterie ist eine galvanische Zelle, das heißt ein elektrochemischer Speicher, der durch die Umwandlung von chemischer in elektrische Energie Strom für einen Verbraucher bereitstellt. Elektrochemische Speicher werden in sogenannte Primär- und Sekundärzellen unterteilt. Bei Primärzellen handelt es sich um nicht wiederaufladbare Zellen, für die der Begriff Batterie im eigentlichen Sinne zutreffend ist. In Sekundärzellen, sogenannten Akkumulatoren, ist der Entladevorgang reversibel. Spricht man von Lithium-Ionen-Batterien, so sind in der Regel Lithium-Ionen-Akkumulatoren gemeint, bei denen die Zelle ihren geladenen Zustand durch Richtungsumkehr des äußeren Stromflusses wiedererlangen kann. [11]

#### 2.1.1 Funktionsweise

Abbildung 2.1 stellt den prinzipiellen Aufbau und die Funktionsweise eines Lithium-Ionen-Akkumulators dar. Hauptbestandteil sind die zwei Elektroden, eine negative Elektrode (Anode beim Entladevorgang) und eine positive Elektrode (Kathode beim Entladevorgang), zwischen denen Lithium-Ionen mittels eines ionenleitenden Elektrolyten reversibel hin- und herbewegt werden. Beide Elektroden sind mit leitfähigen Stromableitern verbunden, um eine gute elektronische Kontaktierung sicherzustellen. Für die Speicherung elektrischer Energie in der Zelle wandern Lithium-Ionen von der positiven zur negativen Elektrode. Für die Bereitstellung elektrischer Energie kehrt sich dieser Prozess um.

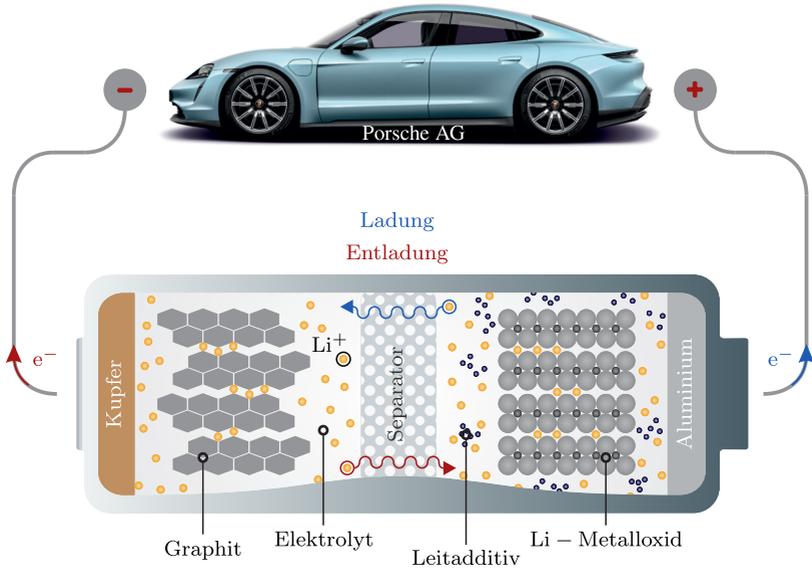
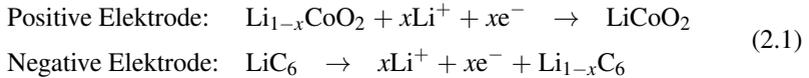


Abbildung 2.1: Prinzip eines Lithium-Ionen-Akkumulators, vgl. [12]

Die Umwandlung chemischer in elektrische Energie während des Entladevorgangs der Batterie erfolgt durch räumlich getrennte Oxidation beziehungsweise Reduktion von Lithium an der negativen beziehungsweise positiven Elektrode. Während des Entladevorgangs diffundiert ein neutrales Lithium-Atom an die Oberfläche der Anode und wird dort in ein Lithium-Ion  $\text{Li}^+$  und ein Elektron  $\text{e}^-$  aufgespalten. Das Lithium-Ion solvatisiert im Elektrolyten und diffundiert durch selbigen zur Kathode. Gleichzeitig verlässt das Elektron über den Stromableiter die Batterie und wandert über einen äußeren Stromkreis in Richtung Kathode. Der elektrische Verbraucher im äußeren Stromkreis wird so mit Energie versorgt. An der Oberfläche des Aktivmaterials verbinden sich Elektron und Lithium-Ion zu einem neutralen Lithium-Atom, das in das Wirtsgitter der Kathode eingebaut wird. Diesen Vorgang bezeichnet man als (Re-) Interkalation. [2]

Beispielhaft ergeben sich für den Entladevorgang der an den Elektroden ablaufenden Reaktionen für eine Lithium-Kobaltoxid-Kathode  $\text{LiCoO}_2$  und eine Graphitanode  $\text{LiC}_6$  die folgenden Reaktionsgleichungen:



Beim Ladevorgang laufen diese Reaktionen in umgekehrter Richtung ab.

Lithium hat sich als besonders geeignetes Batteriematerial herauskristallisiert, da es mit einer molaren Masse von  $M = 6.94 \text{ g mol}^{-1}$  und einer spezifischen Dichte von  $\rho = 0.534 \text{ g cm}^{-3}$  bei  $20^\circ\text{C}$  das leichteste aller Metalle ist. Mit einem Normalpotential von  $E^0 = -3.045 \text{ V}$  gegenüber der Standardwasserstoffelektrode (SHE) weist Lithium zudem das größte negative Standardpotential auf. Die kleine Größe des Lithiumatoms ermöglicht eine Vielzahl von Einlagerungsverbindungen, deren elektrochemische Potentiale den Bereich von knapp  $-3.0 \text{ V}$  bis über  $2.0 \text{ V}$  gegenüber SHE abdecken. [2]

## 2.1.2 Komponenten

Die granularen Elektroden sind die beiden Hauptkomponenten einer LIB. Für die negative Elektrode, die **Anode**, eignen sich Einlagerungsverbindungen im unteren Spannungsbereich, wie beispielsweise Graphit. Lithiumgraphit  $\text{LiC}_6$  besteht aus zueinander versetzten Graphenlagen und kann sowohl synthetisch hergestellt als auch in natürlicher Form verwendet werden. Für den Einsatz in LIB werden Graphitanoden unlithiiert eingebaut und müssen durch Deinterkalation von Lithium-Ionen aus der Kathode beim ersten Zyklus beladen werden. Innerhalb des ersten Zyklus kommt es zu einem irreversiblen Kapazitätsverlust durch eine elektrochemische Reaktion zwischen Lithium-Ionen aus der Kathode, Elektrolytkomponenten und der Anodenoberfläche. Dieser Prozess führt zur Bildung einer Lithium-Ionen durchlässigen Schutzschicht, die sogenannte Solid-Electrolyte-Interface, die die Anodenoberfläche passiviert und weitere Zersetzung des Elektrolyten verhindert. Da Graphitanoden unlithiiert eingesetzt werden, müssen sie

mit Kathodenmaterialien kombiniert werden, die das notwendige Lithium bereitstellen. [2]

Als Aktivmaterialien für die positive Elektrode, die **Kathode**, kommen daher Lithium-Übergangsmetall-Verbindungen zum Einsatz, die entsprechend ihrer Gitterstruktur – Schicht-, Spinell- oder Olivinstruktur – unterschieden werden können. Aufgrund der unterschiedlichen Gitterstrukturen ermöglichen die Kathodenmaterialien unterschiedliche Diffusions-Beweglichkeiten für Lithium, das heißt ein-, zwei- oder dreidimensionale Diffusion innerhalb des Gitters. Ebenso weisen die verschiedenen Strukturen ein unterschiedliches Verhalten in Bezug auf die Sicherheit, die Energiedichten oder das Hochstromverhalten auf. Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt-Oxid (NMC) ist der Gruppe der Schichtoxide zuzuordnen. [2]

Neben den Elektroden sind weitere Komponenten notwendig, um eine Zelle funktionsfähig zu gestalten. Das Aktivmaterial der Elektroden ist auf einen leitfähigen Träger, den **Stromableiter**, aufgebracht, um eine gute elektronische Kontaktierung sicherzustellen. Die Ableiterfolien bestehen in der Regel aus Metall, wobei Aluminium als Ableitermaterial für die positive Elektrode und Kupfer als Ableiter an der negativen Elektrode eingesetzt wird. [2]

Die Verwendung eines **Bindemittels** mit haarähnlicher Struktur, häufig Polyvinylidendifluorid (PVDF), sorgt für eine gute Haftung des Aktivmaterials sowohl untereinander als auch am Ableiter. Neben Bindemittel werden **Leitadditive**, wie etwa Rußpartikel oder Kohlenstofffasern, für eine gute elektronische Kontaktierung aller Aktivmaterialbereiche, auch in größerer Entfernung vom Ableiter, zugegeben. [2]

Um beide Elektroden elektrisch voneinander zu isolieren, befindet sich zwischen den Elektroden eine poröse Membran, der sogenannte **Separator**, der für Lithium-Ionen passierbar ist. Er verhindert den Kontakt beider Elektroden, der unweigerlich zu einem Kurzschluss und damit zur Zerstörung der Zelle führen würde. Geläufige Materialien sind Polyethen oder Polypropylen. Je dicker der Separator gewählt wird, desto unwahrscheinlicher ist ein interner Kurzschluss der Zelle. Gleichwohl wird mit zunehmender Dicke der Transportweg länger, wodurch die Ionenleitfähigkeit des Elektrolyten durch den Separator limitiert wird. [2]

Als Leitmedium für Lithium-Ionen befindet sich im gesamten Porenraum der Zelle ein meist flüssiger ionenleitender **Elektrolyt**. Der Elektrolyt garantiert den Lithium-Ionen-Transport zwischen Anode und Kathode. Er besteht aus drei Komponenten: Leitsalze, organische Lösungsmittel und Additive. Die Zusammensetzung der drei Substanzen bestimmt die physikalisch-chemischen und elektrochemischen Eigenschaften des Elektrolyten wesentlich. Als Lösungsmittel kommt beispielsweise Ethylencarbonat, Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat und Ethylmethylcarbonat mit Lithium-Hexafluorophosphat  $\text{LiPF}_6$  als Leitsalz zum Einsatz. [2]

Eine Lithium-Ionen-Zelle ist mittels eines **Zellgehäuses** hermetisch von der Umgebung abgedichtet, da insbesondere der Elektrolyt und der lithiierte Graphit bereits durch geringe Mengen an Feuchte beschädigt werden können. [2]

## 2.2 Stand der Forschung

Wie vorab erläutert, handelt es sich bei den Elektroden um sogenannte Kompositelektroden, die nicht aus einer dichten, homogenen Aktivmaterialschicht bestehen, sondern eine granulare Struktur aufweisen, zu deren Bestandteilen neben den Aktivmaterialpartikeln Binder, Leitadditive und Elektrolyt zählen. Eine Rasterelektronenmikroskopaufnahme drei verschiedener Kathodenmaterialien zeigt Abbildung 2.2.

Zwischen größeren und kleineren Aktivmaterialpartikeln mit mehr oder weniger runder Form liegen die deutlich kleineren Leitadditive. Der Binder, der die Haftung zwischen den Partikeln gewährleistet, kann aufgrund seiner feinen Struktur und seiner Insensibilität gegenüber dem Elektronenstrahl nicht aufgelöst werden. Die Partikelgröße variiert abhängig vom betrachteten Material von mehreren Nanometern bis hin zu einigen Mikrometern. Es liegt auf der Hand, dass neben der Materialauswahl in Bezug auf die elektrochemischen Eigenschaften insbesondere die partikuläre Struktur der Elektrode und deren Herstellung die Performance einer Batterien entscheidend beeinflusst [15].

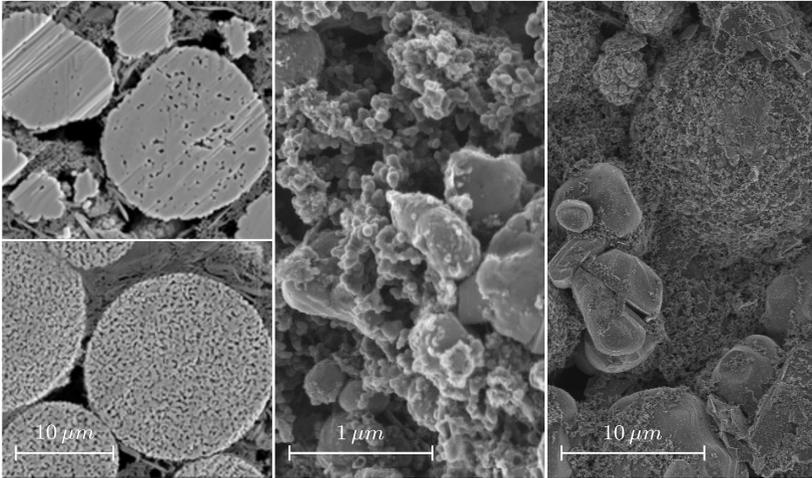


Abbildung 2.2: Kathoden aus konventionellem (l. o.) und nanostrukturiertem (l. u.) Lithium-Nickel-Mangan-Cobalt-Oxid (links) [13][CC BY-NC-ND lizenziert, <https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>], Lithium-Eisen-Phosphat (MTI Corp, mittig) [14], Lithium-Cobalt-Oxid und Lithium-Nickel-Cobalt-Aluminium-Oxid (Kokam 350mAh, rechts) [14]

Zu den wesentlichen Strukturkenngrößen einer realen Mikrostruktur zählen die Volumenanteile der verschiedenen Komponenten, deren Zusammensetzung über die Kapazität einer Zelle entscheidet. Einerseits ist ein hoher Volumenanteil an Aktivmaterial wünschenswert, damit eine hohe volumetrische Energiedichte erreicht werden kann. Gleichzeitig darf die Porosität einer Elektrode, das heißt der Anteil des Porenvolumens am Gesamtvolumen der Struktur, nicht zu stark reduziert werden, um einen schnellen Transport der Lithium-Ionen durch den Elektrolyten während Ladung und Entladung zu gewährleisten [16]. Der Leitruß sollte möglichst homogen im Porenraum verteilt sein, um eine ausreichende elektronische Kontaktierung aller Aktivmaterialbereiche zu gewährleisten. Für Zellen mit einer hohen Leistungsfähigkeit ist tendenziell ein geringerer Volumenanteil an Aktivmaterial zugunsten eines höheren Porenvolumens zu wählen, damit der

Lithium-Ionen-Transport im Elektrolyten bei hohen Lade- und Entladeströmen nicht ratenlimitierend wird [16].

Generell gilt in Bezug auf den ionischen Transport, dass je kleiner die Querschnitte der Elektrolytkanäle und je gewundener und länger diese sind, desto größer wird der Widerstand, den ein Lithium-Ion überwinden muss, um in alle Aktivmaterialbereiche vorzudringen[15]. Die Gewundenheit der Elektrolytpfade wird in der Regel mithilfe der sogenannten Tortuosität beschrieben, die als ein Maß für die effektive ionische Transportfähigkeit einer porösen Mikrostruktur herangezogen werden kann. Sie beschreibt wie sehr ein Leitpfad von der idealen, geraden Form abweicht, das heißt wie stark er gewunden ist. Die in der Literatur existierenden Definitionen der Tortuosität sind nicht einheitlich. Neben einer geometrischen Definition kann die Tortuosität beispielsweise anhand der Porosität eines Systems abgeschätzt werden [17]. Für einfache Strukturen, in denen Porenpfade unabhängig voneinander identifizierbar sind und die einen konstanten Querschnitt aufweisen, kann die Tortuosität geometrisch berechnet werden. In realistischen Strukturen mit untereinander verbundenen Poren variierenden Querschnitts, ist eine geometrische Ableitung der Tortuosität nicht so einfach möglich [15], sodass die Tortuosität einer realen Struktur häufig empirisch auf Basis der Porosität abgeschätzt wird [15, 18]. Gemeinsamer Nachteil der genannten Formulierungen ist, dass sie meist nur eine ungefähre Bewertung zulassen, wobei eine exakte Bestimmung der effektiven Eigenschaften nicht möglich ist.

Die effektive ionische Transportfähigkeit der Elektrolytphase steht in Zusammenhang mit der Tortuosität und der Porosität der Porenphase sowie der Stoffeigenschaft des Elektrolyten. Ebenso kann für die Festphase einer LIB-Kathode, die sich aus Aktivmaterial und Leitadditiven zusammensetzt, eine effektive Festphasenleitfähigkeit angegeben werden, die beschreibt wie gut die effektive elektronische Leitfähigkeit über die Partikelpfade der Struktur ist.

Aus dem Volumenanteil des Aktivmaterials, der Partikelform und der Partikelgrößenverteilung ergibt sich eine weitere wichtige Strukturkenngröße, die reaktive Oberfläche einer Elektrode. Über diese findet Lithium-Interkalation und Deinterkalation in das Aktivmaterial und aus ihm heraus statt. Somit haben sich

zum Beispiel große, gut benetzbare poröse Elektrodenoberflächen, aber auch kurze Diffusionswege der Lithium-Ionen durch den Elektrolyten und innerhalb der Partikel in experimentellen Untersuchungen für eine hohe Leistungsfähigkeit als vorteilhaft herausgestellt [11].

Die Elektrodenmikrostrukturen werden insbesondere durch den Herstellungsprozess verändert. Neben den materialspezifischen Eigenschaften, Partikelgröße, Partikelform und Partikelgrößenverteilung sowie die Zusammensetzung der verwendeten Materialien, beeinflusst vor allem das Kalandrieren, das heißt die Verdichtung der Elektrode während der Herstellung, die resultierende Mikrostruktur und dadurch die Performance einer Zelle [19]. Ein optimales Zusammenspiel der verschiedenen Transportprozesse in den Elektroden ist für eine gute Performance einer Zelle entscheidend, welche mithilfe von Zellmodellen analysiert werden kann. In Zellmodellen werden Ganz- oder Halbzellen betrachtet, mithilfe derer sich das elektrochemische Verhalten der Zelle simuliert lässt. Die Ergebnisse von Zellmodellierungen können direkt mit experimentellen Untersuchungen verglichen werden [20].

Prinzipiell könnten Zellen mit orts aufgelösten Methoden simuliert werden. In orts aufgelösten Elektrodenmodellen, für die die Modellgeometrie zum Beispiel auf Basis einer Voxel-Rekonstruktion eines realen Elektrodenausschnitts erstellt wird, lassen sich die ablaufenden elektrochemischen Prozesse direkt simulieren. Aufgrund der erforderlichen, enorm hohen Rechenkapazität können allerdings nur kleine Ausschnitte mit wenigen Elektrodenpartikeln analysiert werden [20], sodass der betrachtbare Ausschnitt klein bleibt [20] und derartige Modelle im Allgemeinen nicht repräsentativ sind.

Alternativ kann auf verschmierte kontinuumstheoretische Modelle zurückgegriffen werden. Als Eingangsgrößen für die Zellmodellierung mit kontinuumstheoretischen Ansätzen werden die effektiven Eigenschaften der Elektrodenmikrostruktur benötigt [21].

Eine Möglichkeit zur Bestimmung der effektiven Eigenschaften der Elektrodenmikrostruktur stellen messtechnische Ansätze dar, die jedoch mit erheblichen Aufwand verbunden sind [16, 22–24]. Den experimentellen Analysen stehen Modellierungsansätze gegenüber.

Insbesondere die DEM eignet sich hervorragend zur Modellierung von Elektroden, da sie die mechanischen Wechselwirkungen innerhalb eines granularen Systems erfassen kann. Die DEM modelliert individuelle Partikel als diskrete Elemente, die miteinander in Kontakt treten und wechselwirken können. Werden Elektroden mithilfe diskreter Elemente modelliert, dann lassen sich für diese Strukturen effektive Transporteigenschaften in Abhängigkeit der mechanischen Belastung bestimmen, die wiederum als Eingangsgrößen für ein kontinuumstheoretisches Modell herangezogen werden können.

Für den im Rahmen dieser Arbeit zu untersuchenden Einfluss der Partikelform auf die mikrostrukturellen Änderungen während des Kalandrierens und die resultierenden effektiven Transporteigenschaften der verdichteten Struktur, stellt somit die DEM einen passenden Modellierungsansatz dar. Daher wird im Folgenden zunächst ein kurzer Überblick über die DEM gegeben. Im Anschluss daran folgt ein Einblick in den Stand der Forschung der betrachteten Themengebiete.

### **Diskrete Elemente Methode**

Der Begriff DEM umfasst eine ganze Reihe numerischer Methoden zur Analyse der Mechanik diskontinuierlicher partikulärer Problemstellungen. Erstmals wurde die DEM von CUNDALL UND STRACK [25] in den Siebzigern eingeführt und stellt somit eine noch relativ neue numerische Methode dar. Sie eignet sich insbesondere zur Modellierung und Untersuchung granularer Materialien, indem jedes individuelle granulare Teilchen als diskretes Partikel modelliert wird, das durch seine Position, Orientierung, Form und Größe eindeutig definiert ist. Demgegenüber stehen kontinuumsmechanische Ansätze, beispielsweise die FEM [26]. Einzelne Partikel oder ganze Strukturen werden hier als kontinuierliches System, orts aufgelöst modelliert.

Innerhalb der FEM können aufgrund der Vielzahl auftretender Freiheitsgrade und der limitierten Rechenleistung derzeitiger Computer lediglich kleine granulare Systeme orts aufgelöst betrachtet werden. Sind miteinander interagierende Partikel als ein zusammenhängender kontinuierlicher Körper modelliert, so können zwar größere Systeme simuliert werden, jedoch sind relative Bewegungen innerhalb des granularen Partikelsystems nicht abbildbar.

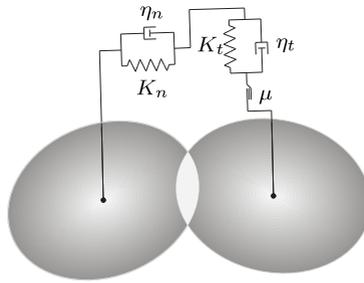


Abbildung 2.3: Pseudo-viskoelastisches Kontaktmodell mit normaler und tangentialer Kontaktsteifigkeit  $K_n$ ,  $K_t$ , pseudo-viskoser Dämpfung in normaler und tangentialer Richtung  $\eta_n$ ,  $\eta_t$  und Reibkoeffizient  $\mu$

Der Vorteil der DEM liegt darin, dass bereits durch die Definition eines einfachen Kontaktmodells und die Einführung einfacher Partikelgeometrien, zum Beispiel Scheiben im Zweidimensionalen oder Kugeln im dreidimensionalen Raum, etliche mechanische Eigenschaften von Partikelpackungen erfasst werden können. Gleichzeitig bleibt der rechnerische Aufwand überschaubar, wodurch eine relativ hohe Anzahl an Partikeln betrachtet werden kann.

Die von CUNDALL UND STRACK präsentierte Methode wird als *soft-sphere* Methode bezeichnet. Das Konzept beruht auf der Annahme, dass einzelne Partikel winzige Deformationen erfahren, die durch virtuelle Überlappungen repräsentiert werden [27]. Der Kontakt zwischen den Partikeln, ausgehend von der undeformierten Gestalt, ist durch Federn modelliert, siehe Abbildung 2.3. Partikel sind lediglich durch ihre Form, ihre Position, die Orientierung im Raum sowie die translatorische und rotatorische Geschwindigkeit beschrieben. Basierend auf dem Maß der Überlappung zweier Partikel können elastische oder plastische Druckkräfte sowie Reibkräfte ermittelt werden [28]. Eine Bedingung für die Anwendung der meisten Kontaktgesetze ist, dass Überlappungen beziehungsweise Abstände zwischen zwei Partikeln klein bleiben [26]. Die bekannte *Newton'sche Bewegungsgleichung* dient der Beschreibung der Partikelbewegungen.

Wenn sich Partikel voneinander entfernen, können Kontakte verloren gehen, so dass einige Federn aus dem System verschwinden. Zur gleichen Zeit können neue

Federn auftreten, wenn sich neue Kontakte bilden. Der Verlust und die Neubildung von Kontakten spiegelt sich in der Änderung der Gesamtsteifigkeit des Systems wieder. Dieses nichtlineare Verhalten kann als geometrische Nichtlinearität der Struktur aufgefasst werden. [26].

Alternativ zum *soft-sphere* Ansatz, beschreibt die *hard-sphere* Methode eine Abfolge von Kollisionen [29]. Häufig werden Kräfte zwischen Partikeln nicht explizit formuliert, da Kollisionen selbst als momentan betrachtet werden und nicht weiter von Interesse sind. Partikel werden als starr angenommen, sodass Verformungen, aber auch Überlappungen nicht auftreten [26]. Diese Methode eignet sich vor allem zur Simulation von Partikelströmungen, in denen hohe Geschwindigkeiten auftreten und das granulare Material teilweise oder vollständig ins Fließen gerät, wie beispielsweise in Lawinen [28]. Obwohl diese Methodik rechentechnisch weniger aufwendig ist, können die Feinheiten des Verhaltens eines dichten Materials, wie beispielsweise gleichzeitig auftretende Kontakte an einem Partikel, nicht erfasst werden [30]. Zur Abbildung quasi-statischer und dynamischer, dicht gepackter Systeme ist diese Methode daher ungeeignet und wird hier nicht weiter verfolgt.

An dieser Stelle sei auf die Äquivalenz zwischen partikulärer DEM und Molecular Dynamics hingewiesen. Letztere beschreibt ein in der Chemie, Biologie oder Materialforschung verwendetes Verfahren, das zur Simulation der atomaren Ebene dient. Dafür werden Partikel als Punktzentren modelliert, die über Potentiale miteinander interagieren. Zur Vervollständigung sind zudem die Monte Carlo Methode und Rigid Body Dynamics zu nennen. Für genauere Informationen zu den zuletzt genannten Methoden wird auf die einschlägige Literatur verwiesen [31–33].

## 2.2.1 DEM für nicht sphärische Partikelformen

In realen granularen Strukturen der Natur oder der Industrie weichen Partikelformen in der Regel leicht oder stärker von der idealen Kugelform ab, vergleiche Abbildung 2.2 [8, 34, 35]. Nicht nur die Partikelgröße, sondern auch die Partikelform kann sehr unterschiedlich ausfallen. Für die Modellierung in partikulären

diskreten Elementsystemen werden Partikel häufig als perfekt sphärisch angenommen, da in diesem Fall einfache Kontaktformulierungen und ein geometrisch eindeutig definierter Kontaktpunkt vorliegen. Dennoch hat die Partikelform einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf das mechanische Verhalten eines granularen Systems. Wie in [36] zusammengefasst, treten Unterschiede vor allem in Bezug auf die Kompaktheit eines Partikelhaufens, den Scher- und den Rollwiderstand sowie die gegenseitige Behinderung von Partikeln in ihrer Bewegung auf. Es ist daher zweifelhaft, ob Schlussfolgerungen aus sphärischen Partikelsystemen auf nicht sphärische Systeme übertragen werden können [37], sodass in den letzten Jahren verschiedene Ansätze zur Modellierung nicht sphärischer Partikel entwickelt wurden.

Im Gegensatz zu sphärischen Partikeln ist für nicht sphärische Partikel die exakte Bestimmung der Orientierung zur Beschreibung der Rotationsbewegung sowie der Kontaktsuche notwendig. Die Orientierung wird klassischerweise mit Hilfe der *Eulerwinkel*  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\varphi$  im dreidimensionalen Raum beschrieben [38]. Zu beachten ist, dass diese Winkel mit einer entsprechenden Konvention behaftet sind, die die Reihenfolge der Drehungen und die jeweilige Drehachse festlegt. Problematisch bei der Verwendung von Eulerwinkeln sind die auftretenden Singularitäten in der Berechnung der Rotationsgeschwindigkeiten [39, 40]. Zur Vermeidung von Singularitäten kann alternativ ein auf *Quaternionen* basierender Ansatz verwendet werden [41]. Bei einem Quaternion handelt es sich um ein Tupel aus vier Werten, einem reellen skalaren Wert sowie drei weiteren imaginären Einheiten:

$$q = (q_0, \mathbf{q}) = [q_1 \quad q_2 \quad q_3 \quad q_0] \quad . \quad (2.2)$$

Für eine detaillierte Beschreibung von Quaternionen wird auf Kapitel 3.2 verwiesen.

Die entscheidende Schwierigkeit in der Modellierung nicht sphärischer Partikelsysteme besteht im Wesentlichen in der Definition eines geeigneten Kontaktpunktes sowie der Formulierung eines effizienten und stabilen Kontaktpunktsuchalgorithmus. Im Gegensatz zu Kugeln, für die der Kontaktpunkt aufgrund der Symmetrieverhältnisse eindeutig bestimmt ist, existiert für nicht sphärische

Partikel keine eindeutige Definition. Eine geeignete Formulierung hängt im Wesentlichen von der Darstellungsform nicht sphärischer Partikel ab.

Zu den häufigsten Darstellungsformen gehören *Ellispoide*. Ellipsoide lassen sich in einer algebraischen,

$$\left(\frac{x}{a}\right)^2 + \left(\frac{y}{b}\right)^2 + \left(\frac{z}{c}\right)^2 = 1 \quad , \quad (2.3)$$

oder einer parametrischen Form,

$$\begin{aligned} x &= a \cos \theta \cos \varphi \quad , \\ y &= b \cos \theta \sin \varphi \quad , \\ z &= c \sin \theta \quad , \\ \theta &\in [-\pi/2, \pi/2] \quad , \quad \varphi \in [-\pi, \pi) \quad , \end{aligned} \quad (2.4)$$

darstellen [39]. Sie unterscheiden sich von Kugeln durch eine variierende Oberflächenkrümmung sowie die Existenz dreier Halbachsen unterschiedlicher Länge in Richtung der lokalen Hauptachsen.

Eine allgemeinere Form, die die Darstellung sphärischer und ellipsoider Partikel einschließt, sind *Superellipsoide*. Sowohl konvexe, als auch konkave Partikelformen sind modellierbar. Superellipsoide sind in impliziter Form von BARR [42] gemäß

$$\begin{aligned} f(\mathbf{x}) &= \left( \left| \frac{x}{a} \right|^m + \left| \frac{y}{b} \right|^m \right)^{n/m} + \left| \frac{z}{c} \right|^n - 1 \quad , \\ \mathbf{x} &= [x \quad y \quad z]^T \quad , \quad n, m \in \mathbb{R} \quad , \end{aligned} \quad (2.5)$$

definiert. Diese Darstellung lässt sich in die Parameterform

$$\begin{aligned} x &= a (\cos \varphi)^{2/m} (\sin \theta)^{2/n} \quad , \\ y &= b (\sin \varphi)^{2/m} (\sin \theta)^{2/n} \quad , \\ z &= c (\cos \theta)^{2/n} \quad , \\ \theta &\in (0, \pi) \quad , \quad \varphi \in [-\pi, \pi) \end{aligned} \quad (2.6)$$

überführen. Für Superellipsoide existiert zusätzlich die *Discrete Function Representation* [43]. In diesem Fall wird die Oberfläche eines Partikels durch individuelle Punkte diskretisiert. Obwohl sich die Kontaktpunktsuche vereinfacht, ist diese Methode in Bezug auf die Frage, wie Diskretisierungspunkte auf der Partikeloberfläche verteilt werden sollten, wie viele Punkte man mindestens benötigt und nicht zuletzt, wodurch die Lage des Kontaktpunktes definiert ist, von Nachteil [39].

Während Ellipsoide und Superellipsoide eine kontinuierliche und glatte Partikeloberfläche besitzen und Symmetrieeigenschaften aufweisen, treten in der Natur etliche Feststoffe mit scharfen Kanten und flachen Oberflächen auf. Solche Eigenschaften können durch die Verwendung von *Polyedern* [44] abgedeckt werden. Hier stellt, wie auch im Falle der vorangegangenen Partikelformen, die Definition eines Algorithmus zur Kontaktpunktsuche die größte Herausforderung dar. Oberflächen werden im Dreidimensionalen durch Dreiecke approximiert, wodurch eine hohe Flexibilität in Bezug auf die Partikelform möglich ist. Allerdings kann eine Kontaktpunktsuche im dreidimensionalen Raum nicht, wie für Ellipsoide oder Superellipsoide, durch einen allgemein gültigen iterativen Algorithmus beschrieben werden, sondern erfordert die schrittweise Beurteilung verschiedener Kombinationen wie Knoten zu Knoten, Knoten zu Kante, Knoten zu Fläche, Kante zu Kante, Kante zu Fläche und Fläche zu Fläche [45]. Zusätzlich ist die Berechnung der Kontaktkräfte noch immer nicht abschließend geklärt.

Für die sogenannte *Multi-Sphere* Methode werden anstelle der Betrachtung einzelner Partikel, wie bei den vorherigen Ansätzen, mehrere individuelle, im einfachsten Fall sphärische Primärpartikel, zu einem größeren, nicht sphärischen Kompositteilchen zusammengeschlossen [46, 47]. Dabei kann die Größe der Primärpartikel unterschiedlich sein. Primärpartikel können sich gegenseitig überlappen, jedoch bleibt die relative Position primärer Partikel zueinander während eines Kontakts unverändert. Entscheidender Vorteil dieser Methode ist, dass der stabile und schnelle Kontaktpunktalgorithmus von Kugeln Anwendung findet. Zudem ist nahezu jede Form darstellbar. Nachteilig ist, dass je nach Komplexität und erwünschter Oberflächenglattheit eine hohe Anzahl an Primärpartikeln

erforderlich ist, wodurch die Rechenzeit erheblich erhöht wird [48]. Des Weiteren ist das Auftreten von Mehrfachkontakten zwischen zwei in Kontakt stehenden Partikeln sehr wahrscheinlich [39]. Kompositpartikel können auch aus nicht sphärischen Primärpartikeln gebildet werden [49]. Durch die dann jedoch bereits komplexe Kontaktpunktsuche der Primärpartikel erhöht sich die erforderliche Rechenzeit erheblich.

Für weitergehende Informationen zur Darstellung nicht sphärischer Partikelsysteme wird auf die Übersicht in [39] verwiesen.

Im Rahmen dieser Arbeit wird eine superellipsoide Partikelformulierung zur Untersuchung des Einflusses der Partikelform auf die Mechanik und die effektiven Transporteigenschaften gewählt. Kapitel 3 präsentiert daher alle notwendigen Beziehungen zur Beschreibung, der Generierung und der mechanischen Simulation superellipsoider Partikel.

## 2.2.2 Elastoplastische Normalkontaktkraftmodelle

Innerhalb der DEM dienen Kontaktmodelle, neben der Berücksichtigung der lokalen Oberflächengeometrie im Kontaktbereich, der Abbildung der Materialeigenschaften zweier sich kontaktierender Körper und bestimmen dadurch maßgeblich das makroskopische Verhalten eines Partikelverbunds [50]. Im Folgenden wird zunächst eine kurze Übersicht über die verschiedenen Kontaktmodelle gegeben. Da bei einigen Aktivmaterialien für LIB neben elastischen Eigenschaften auch elastoplastisches Materialverhalten beobachtet werden kann [51, 52], wird im Rahmen dieser Arbeit zur Abbildung elastoplastischer Eigenschaften ein Normalkontaktkraftmodell für den Kontakt zweier Ellipsoide abgeleitet, das in Kapitel 4 vorgestellt wird. Nachfolgend wird daher ausführlicher über plastische Kontaktmodelle berichtet.

In trockenen Medien ohne kohäsive Eigenschaften treten Kontaktkräfte nur zwischen direkt miteinander in Kontakt stehenden Partikeln auf. Es existiert eine Vielzahl verschiedener Kontaktgesetze zur Beschreibung des Kontaktverhaltens, das im Allgemeinen in seinen normalen und tangentialen Anteil zerlegt werden kann. Die infolge eines Kontakts auftretenden normalen Spannungen werden

nicht durch Spannungen in tangentialer Richtung beeinflusst, sodass der Normalkontakt entkoppelt betrachtet werden kann. Abhängig von den anfänglichen Partikelgeschwindigkeiten und den Materialeigenschaften können vier verschiedenen Mechanismen unterschieden werden. Eine Kollision ist *elastisch*, wenn die auftretenden Deformationen vollständig reversibel und ratenunabhängig sind. Die Deformationen während einer *viskoelastischen* Kollision sind zwar vollkommen reversibel, jedoch ist die Verschiebung selbst ratenabhängig. Eine *plastische* Kollision bewirkt irreversible Verformungen, die jedoch unabhängig von der Verschiebungsrates sind. Ein *viskoplastischer* Kontakt ist sowohl durch irreversible Deformationen, als auch eine Ratenabhängigkeit gekennzeichnet [53].

Neben den verschiedenen mechanischen Effekten können die existierenden Modelle zur Beschreibung des Zusammenhangs zwischen Normalkontaktkraft und Verschiebung entsprechend der Abhängigkeit der Kraft von der Verschiebung und der Verschiebungsrates in vier Untergruppen gegliedert werden. Diese sind die *kontinuierliche Potentialmethode*, *linear viskoelastische* und *nichtlinear viskoelastische* Modelle sowie *Hysteresemodelle*. Die kontinuierliche Potentialmethode entstammt der molekulardynamischen Simulation, in der die Kraft in Abhängigkeit eines kontinuierlichen Potentials zwischen zwei Partikeln berechnet wird [54–56]. Die Normalkraft linear viskoelastischer Modelle besteht aus zwei Anteilen. Die Abstoßungskraft ist als lineare Feder modelliert, wohingegen die dissipative Kraft mittels eines verschiebungsratenabhängigen linearen Dämpfers realisiert ist [57, 58]. Ein lineares Kontaktverhalten ist zur Beschreibung vieler Problemstellungen nicht ausreichend. Nichtlinear viskoelastische Modelle koppeln die bekannte nichtlineare HERTZ-Kontaktkraft [59], die den elastischen Kontakt zwischen zwei Festkörpern mit gekrümmten Oberflächen erfasst, mit linearen oder nichtlinearen dissipativen Kraftmodellen [60–62]. Ein solches Modell, bestehend aus einer elastischen Kontaktkraft und einer pseudo-viskoelastischen Dämpfungskraft, die der Dissipation von kinetischer Energie dient, eignet sich hervorragend zur Beschreibung der betrachteten Kontaktsituationen in der vorliegenden Arbeit und wird daher in dieser Arbeit verwendet. Für detaillierte Informationen zu den zugehörigen Gleichungen der HERTZ-Theorie wird auf Kapitel 3.3.4 verwiesen.

Zuletzt ist die Gruppe der Hystereseemodelle zu nennen, die plastische Effekte abbilden können. Einfache Ansätze modellieren das Antwortverhalten im plastischen Bereich durch einen linearen Zusammenhang zwischen der Verschiebung und der daraus resultierenden Kraft, zum Beispiel [63–67]. Die Federsteifigkeit kann berechnet oder gefittet werden und sich im Belastungs- und Entlastungsfall in ihrem absoluten Wert unterscheiden. Für das Kraft-Verschiebungs-Verhalten bedeutet dies, dass im Falle einer Entlastung bis auf eine Kraft von null, eine dauerhafte Verschiebung verbleibt. Sowohl in experimentellen Untersuchungen, als auch mit Hilfe FE-Analysen wurde jedoch gezeigt, dass das wirkliche Kraft-Verschiebungs-Verhalten direkt nach Überschreitung der Elastizitätsgrenze noch immer nichtlinearer Gestalt ist [68–79] und somit durch ein einfaches lineares Modell nicht ausreichend beschrieben werden kann [80]. Komplexere Modelle, wie das von THORNTON [81] oder VU-QUOC UND ZHANG [68] bilden das nichtlineare Kraft-Verschiebungs-Verhalten direkt nach Überschreiten der Fließgrenze ab und ermöglichen so eine bessere Wiedergabe des Kontaktgeschehens. Das Modell von VU-QUOC UND ZHANG [68] basiert auf der Zerlegung des gesamten Radius der Kontaktfläche in einen elastischen sowie einen plastischen Anteil. Für den elastischen Anteil gilt die Theorie von HERTZ [59], während der plastische Anteil getrennt für den Be- sowie den Entlastungsfall linear an FE-Berechnungen gefittet wird. Durch plastische Verformung nimmt die Krümmung im Kontaktbereich ab und damit der effektive Kontaktradius zu. Im Modell von VU-QUOC [82] wird daher die Kontaktkrümmung mittels eines regelbaren Koeffizienten korrigiert. Es ergibt sich eine nichtlineare Kraft-Verschiebungs-Beziehung, die iterativ mit dem Newton-Raphson-Verfahren gelöst werden muss. Die Anwendbarkeit des Modells beschränkt sich auf kleine Deformationen und überschätzt mit ansteigender Kompression die resultierende Kraft zunehmend. Dies liegt unter anderem daran, dass eine lineare Beziehung für den regelbaren Koeffizienten sowie für den plastischen Anteil des Kontaktradius angenommen wurde, was nicht mit den Beobachtungen in Experimenten und FE-Analysen übereinstimmt [80].

Der Modellansatz von THORNTON [1] basiert im Gegensatz zum Modell von VU-QUOC UND ZHANG auf der Zerlegung des Kontaktdrucks in einen elastischen und einen plastischen Bereich. Im elastischen Bereich folgt der Kontakt- druck der parabolischen Verteilung entsprechend HERTZ. Nach Überschreiten der Fließgrenze tritt ein Abflachen des Kontaktdrucks ein, das in der Ausbildung eines ausgeprägten Plateaus mündet [70, 83]. THORNTON nimmt infolgedessen eine abgeschnittene HERTZ-Druckverteilung im plastischen Bereich an. Die Entlastung erfolgt elastisch, jedoch mit einem größeren plastischen Kontaktradius, um die bleibenden plastischen Deformationen zu berücksichtigen. THORNTONS Theorie geht zunächst von elastisch perfekt-plastischem Materialverhalten aus und vernachlässigt den elastisch-plastischen Übergangsbereich. In [84] wird die Theorie um diese elastisch-plastische Zwischenphase erweitert. Dafür findet innerhalb der elastisch-plastischen Zone eine Kontaktdruckfunktion Anwendung, die auf Basis von FE-Berechnungen abgeleitet wurde. Zusätzlich wird die sich ändernde Kontaktkrümmung bereits während der Belastung berücksichtigt. Die bisher genannten Modelle beschränken sich auf die sphärische Partikelform. Theoretische Modelle zur Beschreibung des elastoplastischen Kontakts von Ellipsoiden existieren vorwiegend im Zusammenhang mit der Untersuchung rauer Oberflächen [85–88]. Die existierenden Oberflächenunebenheiten werden als ellipsoide Spots modelliert, um so die Anisotropie widerzuspiegeln. Der Nachteil dieser Modelle ist, dass sie sich in der Regel auf das Belastungsgeschehen beschränken. Außerdem liegt das Hauptaugenmerk auf der korrekten Wiedergabe der sich infolge plastischer Deformationen ändernden Geometrie des Kontaktbereichs. Ein Modell dieser Kategorie ist beispielsweise das Modell von JAMARI UND SCHIPPER [86, 87], das der Beschreibung der dauerhaften Änderung der Kontaktopographie infolge plastischer Verformungen dient. Etliche Materialparameter müssen für die Anwendung dieses Modells zum Beispiel durch experimentelle Untersuchungen im Vorfeld bestimmt werden. Darüber hinaus beschränkt sich dieses Modell auf die Belastungsphase sowie den Zustand der kompletten Entlastung, während eine Kraft-Verschiebungs-Beziehung für das gesamte Kontaktgeschehen nicht vorliegt.

LIN UND LIN [89] präsentieren ein auf Finite Elemente Simulationen basierendes elastoplastisches Kontaktmodell für ein Ellipsoid in Kontakt mit einer glatten starren Wand. Sie zeigen, dass die kritische Verschiebung von der Elliptizität der Kontaktfläche abhängt, die wiederum maßgeblich durch die Form eines Ellipsoids beeinflusst wird. Eine ähnliche Analyse zeigt die Arbeit von CHUNG [90], in der eine wesentliche Erkenntnis ist, dass der Abstand der größten Spannung von der Partikeloberfläche und die Elliptizität der Kontaktfläche, die sich abhängig von der Form eines Partikels einstellt, wesentlich voneinander abhängen. In beiden Arbeiten liegt der Fokus auf der Untersuchung des Einflusses der Elliptizität der Kontaktfläche auf die Kontaktparameter, zum Beispiel den mittlere Kontaktdruck, allerdings wird keine kontinuierliche Kontaktkraftformulierung für die Be- und Entlastung aufgezeigt. Eine Übersicht bezüglich des elastoplastischen Kontakts ist in [91] zu finden.

Für die Anwendung eines elastoplastischen Kontaktmodells im Rahmen der DEM ist eine kontinuierlich Kontaktkraftformulierung, nicht nur für die verschiedenen Belastungsphasen, sondern auch für eine Ent- oder Wiederbelastung unabdingbar. Gleichzeitig sollte die Komplexität des Kontaktmodells möglichst einfach bleiben, da die Berechnung der Kontaktkräfte den größten Teil der Simulationszeit ausmacht. In Ermangelung einer Normalkontaktkraftbeschreibung, die diese Bedingungen erfüllt, wird im Rahmen dieser Arbeit eine analytische Formulierung zur Beschreibung des elastoplastischen Normalkontakts zwischen zwei triaxialen ellipsoiden Körpern präsentiert [92] und mithilfe von FE-Berechnungen validiert. Für detaillierte Informationen wird auf Kapitel 4 verwiesen.

Zuletzt ist der Vollständigkeit halber ein Blick auf das tangential Kontaktverhalten zu werfen. Im Gegensatz zur Normalenrichtung ist das elastische Kontaktverhalten in tangentialer Richtung von der Lastgeschichte, sowohl in normaler, als auch in tangentialer Richtung, abhängig. Dadurch ist keine direkte Kraft-Verschiebungs-Beziehung für den allgemeinen Kontaktfall möglich [37]. Zusätzlich limitiert unter der Annahme *Coulomb*'scher Reibung, der in Normalenrichtung auftretende Kontaktdruck die in Tangentialrichtung übertragbaren Kräfte [93, 94]. In Teilen der Kontaktzone kann Mikro-Schlupf auftreten, was

zu komplizierten Konfigurationen führt. Im einfachsten Fall wird die Tangentialkraft als lineare Feder modelliert, deren resultierende Kraft durch *Coulomb*'sche Reibung limitiert [25] ist. Der Ansatz von MINDLIN UND DERESIEWICZ [95], realisiert von MAW ET AL. [96], beschreibt das tangential Kontaktverhalten für elastische Materialien, die mithilfe der HERTZ-Theorie beschreibbar sind. Die Berechnungsvorschrift zeigt eine bemerkenswerte Komplexität [82, 97], sodass für eine effiziente Ermittlung des tangentialen Kontaktgeschehens in der Regel Approximationen mit ausreichender Genauigkeit angewandt werden [61, 65, 98]. Tieferegreifende Informationen zu Normal- und Tangentialkontaktkraftmodellen sind in [53, 99–101] zu finden.

### 2.2.3 Bestimmung effektiver Transporteigenschaften

Die Elektroden einer LIB bestehen, wie in Kapitel 2.1 erläutert, typischerweise aus einem Komposit aus Aktivmaterial, Rußpartikeln und Binder. Die Porenmatrix der granularen Feststoffstruktur ist mit Elektrolyt gefüllt. Ist die Zelleistung einer LIB von geringer Qualität, so liegt dies häufig an unzureichenden Transporteigenschaften. Dies kann sowohl die elektronische Leitfähigkeit der leitfähigen Feststoffe, als auch die ionische Transportfähigkeit des Elektrolyten betreffen. Die effektiven Transporteigenschaften werden zum einen durch die Stoffeigenschaften, wie beispielsweise die elektronische und ionische Transportfähigkeit, die Partikelform und die Partikelgröße oder die spezifische Oberfläche [102], beeinflusst, zum anderen hat der Herstellungsprozess einen nicht zu vernachlässigenden Effekt [6–8, 10, 103]. Beispielsweise ist das Kalandrieren wichtig, um die Anzahl perkolierter Leitpfade in einer granularen Mikrostruktur zu erhöhen. Dadurch wird die effektive Transportfähigkeit der Festphase erheblich verbessert, wenngleich sich die effektive Transportfähigkeit der Porenphase infolge der Reduktion der Porosität und der Verästelung der Transportwege verschlechtert [10, 104]. Für ein funktionsfähiges Reaktionsgeschehen müssen sowohl eine ausreichende elektronische, als auch ionische Transportfähigkeit gewährleistet werden, sodass es das optimale Gleichgewicht zwischen Festphasenstruktur und Porenraum zu finden gilt.

Aufgrund ihrer granularen Natur werden Elektroden häufig als mehrphasige, poröse Mikrostruktur, bestehend aus einer Festphase und einer Porenphase, modelliert. Je vielschichtiger die Partikelform der Festphase und je größer das vorliegende Spektrum der Partikelgröße, desto komplexer ist die den Feststoff umgebende Porenstruktur. Die entstehenden Pfade sind gewunden und weichen von der idealen geraden Form deutlich ab [17]. Zur Bestimmung der effektiven Transportfähigkeit derartiger Strukturen existieren verschiedene theoretische und empirische Modelle.

Zunächst ist die Gruppe der Volumenmittelungsmethoden zu erwähnen. In diesen Methoden sind die effektiven Eigenschaften eine Funktion der Porosität beziehungsweise der Packungsdichte und der Leitfähigkeitseigenschaften der beteiligten Phasen. Eine obere und untere Grenze stellen die sogenannten Wiener Grenzen dar. Alleinig aus dem Volumenanteil der beiden Phasen, das heißt Porenphase und Festphase, kann durch Parallelschaltung und Reihenschaltung eine absolute obere und untere Grenze ermittelt werden, wobei die effektive Transportfähigkeit eines allgemeinen anisotropen Materials zwischen den beiden Grenzwerten zu erwarten ist [105]. Für isotrope Materialien können auf Basis der Formulierung von Hashin und Shtrikman [106] engere obere und untere Grenzwerte definiert werden. Sie liegen innerhalb der Wiener Grenzen. Weitläufig bekannt ist auch die Theorie des effektiven Mediums [107], die den durch die Hashin und Shtrikman Grenzen eingeschlossenen Bereich in einen oberen und unteren Teil gliedert. Der obere Bereich ist Materialien mit einer inneren Porosität, vergleichbar mit der Struktur eines Schwamms, beziehungsweise der Porenphase einer LIB-Elektrode, zuzuordnen. Hingegen sind Materialien mit einer sogenannten externen Porosität, zum Beispiel die Festphase einer Batterieelektrode, im unteren Abschnitt wiederzufinden [108].

Auf Experimenten basiert die empirische Bruggeman Beziehung [18, 21, 105, 109], die einen Zusammenhang zwischen der effektiven Transportfähigkeit, der Porosität und der Leitfähigkeit des Materials herstellt. Die Bruggeman Beziehung liegt dicht unter der oberen Hashin und Shtrikman Grenze, liefert dadurch jedoch nur für die ionische Transportfähigkeit realistische Werte. In diesem Zusammenhang ist eine weitere wichtige Kenngröße die Tortuosität  $\tau$ , die beschreibt wie sehr ein Leitpfad von der idealen, geraden Form abweicht, das heißt

wie stark er gewunden ist. Die in der Literatur existierenden Definitionen von  $\tau$  sind nicht einheitlich. Neben einer geometrischen Definition kann die Tortuosität beispielsweise anhand der Porosität eines Systems abgeschätzt werden [17]. Gemeinsamer Nachteil der genannten Formulierungen ist, dass sie meist nur eine ungefähre Bewertung zulassen, wobei eine exakte Bestimmung der effektiven Eigenschaften nicht möglich ist.

Diese Problematik löst die Widerstand-Netzwerk-Methode [110]. Diese, auch als Knoten-Potential-Methode bezeichnet, findet häufig im Rahmen der DEM zur Berechnung effektiver Transporteigenschaften stationärer Prozesse Anwendung. Jedes Zentrum eines Partikels wird als Potentialknoten angenommen. Die Kontakte zwischen Partikeln werden durch Kanten symbolisiert, denen in Abhängigkeit des Flaschenhalseffekts eines mechanischen oder geometrischen Kontakts bestimmte Widerstandseigenschaften zugewiesen werden. In stationären Fließprozessen ändern sich Zustandsgrößen zeitlich nicht und sind an einem betrachteten Ort konstant. Zustandsgrößen in einem Partikelverbund sind zum Beispiel die Temperatur oder das Potential. Für das stationäre Temperaturproblem gilt, dass die Summe aller Wärmeflüsse an einem Knoten, also in ein Partikel hinein und aus ihm hinaus, null sein muss. Im Falle von Ladungserhaltung gilt analog, dass die Summe aller Ströme an einem Knoten null ist. Berücksichtigt man zusätzlich zu den Bilanzgleichungen das jeweilige Gesetz für den Widerstand eines Kontaktpaares, kann ein lineares Gleichungssystem aufgestellt werden, dessen Lösung den gesamten Transport innerhalb des Partikelnetzwerks liefert. Daraus lässt sich schließlich die effektive Transporteigenschaft berechnen [110].

Essentiell für die Anwendbarkeit dieser Methodik ist, dass die Widerstände an den Flaschenhälsen entlang der individuellen Kanten bekannt sind. Es ist daher entscheidend, eine geeignete Gesetzmäßigkeit zur Berechnung des Einzelwiderstands zweier Partikel oder des Widerstands eines Porenhalses zwischen zwei Poren zu formulieren. Eine Möglichkeit zur Berechnung effektiver Wärmeleitfähigkeiten ist die Ableitung einer Fit-Beziehung auf Basis von FE-Berechnungen, die den Widerstand zweier gleich großer verformter Partikel in Abhängigkeit des Kontaktradius der Kontaktfläche bestimmt [111]. Die in [111] entwickelte Fit-Formel wird von den Autoren in [112] im Rahmen der DEM genutzt, um die effektive Transportfähigkeit von Brennstoffzellen zu berechnen. Zwei ähnliche

Fit-Beziehung dienen in [10, 113] sowohl der Berechnung der effektiven Transportfähigkeit von Brennstoffzellen, als auch der effektiven elektronischen Leitfähigkeit der Festphase von LIB. Auf Basis von FE-Analysen wird in [114] eine Fit-Formel für den Wärmetransport an rauen Oberflächen abgeleitet. Während in den meisten Fällen Partikel als Kugeln idealisiert sind, ist in [115, 116] eine Formel zur Berechnung des thermischen Einzelwiderstands zweier Ellipsoide präsentiert.

Die Anwendbarkeit der Widerstand-Netzwerk-Methode beschränkt sich nicht nur auf die Festphase eines Partikelverbunds. Dies zeigen die Autoren von [117] und [118]. In [118, 119] wird zusätzlich zu einer analytischen Beziehung zur Berechnung des geometrischen Widerstands zweier Partikel unterschiedlicher Größe mit unterschiedlichen Leitfähigkeitseigenschaften, eine Vorschrift zur Berechnung des Einzelwiderstands eines Porenhalses basierend auf seiner Geometrie präsentiert. Zur Identifizierung einzelner Poren wird mittels einer Voronoi Tessellation [117] die Porenstruktur zerlegt. Ein vergleichbares Vorgehen nutzen die Autoren von [120]. Eine Delaunay Zerlegung, die in eine Voronoi Zerlegung überführbar ist und umgekehrt, dient der räumlichen Unterteilung in Poren, Porenhäuse und Festphase. Anteilig des Porenanteils jeder Delaunay-Zelle, kann ein Netzwerk aus Knoten und gewichteten Kanten erstellt werden, sodass schließlich die effektiven Transporteigenschaften bestimmt werden können.

Eine andere Möglichkeit effektive Transporteigenschaften zu ermitteln stellen statistische Ansätze dar. Wie beispielsweise in [121] gezeigt, kann für Mikrostrukturen, deren geometrischen Eigenschaften, das heißt die Volumenanteile, die Konstriktivität und die Tortuosität, bekannt sind, die effektive Transportfähigkeit mithilfe der FEM bestimmt werden. Die Konstriktivität bildet in diesem Zusammenhang den Einfluss der Poreneinschnürungen ab. Liegen die genannten Größen für eine ausreichende Anzahl unterschiedlicher Strukturen vor, ist eine Fit-Funktion ableitbar, die die effektive Transportfähigkeit als Funktion der Volumenanteile, der Tortuosität und der Konstriktivität angibt.

In [122] wird eine Abschätzung der effektiven Transporteigenschaft einer LIB-Elektrode über eine Fabric-Tensor Analyse getroffen. Zunächst werden mit dem

open source Diskrete-Elemente-Code LIGGGHTS [123] sphärische Partikelsysteme generiert und diese anschließend einachsiger komprimiert. Mithilfe der Koordinationszahl und einer Fabric-Tensor Analyse der Kontaktverteilung in den komprimierten Partikelsystemen werden Rückschlüsse auf die Leitfähigkeit gezogen. Der Vergleich der Ergebnisse mit Beobachtungen an realen Kathoden verdeutlicht, dass die rein sphärische Partikelrepräsentation in den Simulationen nicht ausreichend ist, um die Mechanik der realen Kathoden abzubilden. Einen ähnlichen, globalen Ansatz verfolgen die Autoren in [124]. Sie präsentieren konstitutive Beziehungen zur Berechnung der effektiven Transportfähigkeit sowohl der Poren- als auch der Festphase von LIB-Elektroden, die von globalen Kenngrößen, wie beispielsweise der mittleren Koordinationszahl, abhängig sind. Beide zuvor genannten Ansätze haben gemeinsam, dass sie nur eine etwaige Abschätzung der effektiven Transportfähigkeitseigenschaften zulassen, jedoch die exakte Größe ungewiss bleibt. Eine ausführliche Übersicht zur Ermittlung der effektiven Leitfähigkeit ist zusätzlich in [125] zu finden.

Ermöglichen die genannten Vorarbeiten bereits einen guten Einblick in die Abschätzung und Bestimmung effektiver Transporteigenschaften, so beschränken sie sich jedoch nahezu ausschließlich auf die Kugelform. Da die Partikelformen in realen Elektroden häufig nicht perfekt sphärisch sind [15], hat die vorliegende Arbeit zum Ziel, eine exakte Berechnung der effektiven Transporteigenschaften in (super-)ellipsoiden Partikelsystemen zu ermöglichen. Zu diesem Zweck wird für die Modellierung der effektiven Transportfähigkeit der Festphase und der Porenphase die sogenannte Widerstand-Netzwerk-Methode gewählt. Kapitel 5 präsentiert die Anwendung der Widerstand-Netzwerk-Methode auf die Poren- und die Festphase (super-)ellipsoider Systeme. Für die Bestimmung der effektiven Festphasenleitfähigkeit wird eine analytische Formulierung zur Beschreibung des Einzelwiderstands zwischen zwei mechanisch komprimierten Ellipsoiden hergeleitet. Für die Porenphase wird ein geometrischer Zerlegungsansatz in Poren und Porenhälse analog [118] verfolgt, der für die Anwendung auf superellipsoide Partikelsysteme entsprechend modifiziert wird. Beide Methoden werden durch den Vergleich mit FE-Berechnungen und theoretischen Grenzwerten in der Literatur verifiziert.

# 3 Diskrete Elemente Methode für Superellipsoide

Die natürliche Form einzelner Partikel eines granularen Materials ist häufig nicht perfekt sphärisch. Dieses Kapitel präsentiert eine diskrete Elemente Formulierung für Superellipsoide. Dies umfasst die Definition eines Superellipsoids mit seinen spezifischen Eigenschaften, die Orientierung im umgebenden Raum, die Gleichungen der Kontaktmechanik sowie die Bewegungsgleichung eines Partikels und deren Lösung. Darüber hinaus wird ein Packungsalgorithmus zur Generierung zufälliger, dichter und spannungsfreier Partikelinitialstrukturen präsentiert.

## 3.1 Superellipsoide

### 3.1.1 Definition eines Superellipsoids

Superellipsoide sind in Bezug auf ihr körpereigenes, lokales Koordinatensystem nach BARR [42] in algebraischer Form durch die implizite Gleichung

$$f(\mathbf{x}) = \left( \left| \frac{x}{a} \right|^m + \left| \frac{y}{b} \right|^m \right)^{n/m} + \left| \frac{z}{c} \right|^n - 1, \quad (3.1)$$
$$\mathbf{x} = [x \quad y \quad z]^T, \quad n, m \in \mathbb{R}$$

definiert. Die drei Konstanten  $a, b, c$  bezeichnen die drei Halbachsen des Superellipsoids entlang seiner lokalen Hauptachsen  $x, y$  und  $z$ . Die Blockparameter  $n$  und  $m$  beschreiben die Eckigkeit des Körpers. Die Form eines Superellipsoids ist

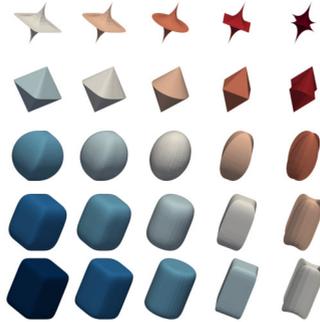


Abbildung 3.1: Superellipsoide: Blockparameter  $n, m \in [0.5, 1.0, 2.0, 4.0, 8.0]$ , Nord-Süd-Exponent  $n$  zunehmend von oben nach unten, Ost-West-Exponent  $m$  zunehmend von rechts nach links

durch diese fünf voneinander unabhängigen Variablen eindeutig definiert, sodass Superellipsoide einen idealen Kompromiss zwischen steigender Komplexität der zugrunde liegenden Gleichungen bei gleichzeitig zunehmender Formflexibilität darstellen.

Grundsätzlich können sowohl konvexe als auch konkave Superellipsoide durch entsprechende Wahl der Blockparameter erzeugt werden. Eine Übersicht hierzu ist in Abbildung 3.1 gegeben. Für die Exponenten  $n = m = 2.0$  ergibt sich ein Ellipsoid. Ist zusätzlich  $a = b = c$ , wird der Sonderfall einer Kugel beschrieben. Zylindrische Partikel entstehen, wenn  $n \gg 2.0$  und  $m = 2.0$ . Entsprechend erhält man boxartige Strukturen für  $n \gg 2.0$  und  $m \gg 2.0$ . Mit zunehmender Größe der Blockparameter  $n$  und  $m$  steigt die Eckigkeit der Körper. Im Rahmen dieser Arbeit werden ausschließlich konvexe Partikel mit Blockparametern im Bereich  $n, m \in [2.0, \infty)$  betrachtet. Etwaige Mehrfachkontakte zweier miteinander in Kontakt stehender Superellipsoide treten bei diesen Konfigurationen nicht auf.

Genauere Betrachtung der Superellipsoidgleichung (3.1) offenbart die Besonderheit der Definition. Jeder Punkt  $\mathbf{x} = [x \ y \ z]^T$  mit  $f(\mathbf{x}) < 0$ , befindet sich im Inneren des Superellipsoids. Gleichzeitig liegen Punkte mit  $f(\mathbf{x}) > 0$  außerhalb des Körpers. Alle Punkte auf der Partikeloberfläche erfüllen die Gleichung  $f(\mathbf{x}) = 0$ , siehe Abbildung 3.2. Für strikt konvexe Partikel existieren stetige erste und zwei-

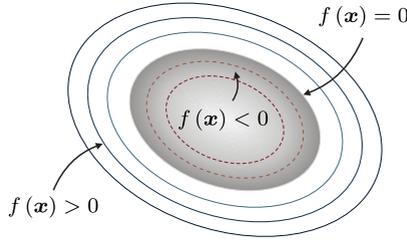


Abbildung 3.2: Wertebereiche der lokalen Superellipsoidgleichung:  $f(\mathbf{x}) = 0$  : Punkt  $\mathbf{x}$  auf Partikeloberfläche,  $f(\mathbf{x}) < 0$  : Punkt  $\mathbf{x}$  im Partikelinneren,  $f(\mathbf{x}) > 0$  Punkt  $\mathbf{x}$  in Umgebung des Partikels

te Ableitungen der Superellipsoidgleichung. Dies ist eine notwendige Bedingung für die spätere Kontaktpunktdefinition zweier Superellipsoide. Der Gradientenvektor  $\nabla f(\mathbf{x}) = [f_{,x} \quad f_{,y} \quad f_{,z}]^T$  beinhaltet die ersten Ableitungen. Diese ergeben sich durch Ableitung von (3.1) nach  $x, y$  beziehungsweise  $z$  zu

$$\begin{aligned} f_{,x} &= \frac{n}{a} \left| \frac{x}{a} \right|^{m-1} \left( \left| \frac{x}{a} \right|^m + \left| \frac{y}{b} \right|^m \right)^{n/m-1} \operatorname{sgn}(x) \quad , \\ f_{,y} &= \frac{n}{b} \left| \frac{y}{b} \right|^{m-1} \left( \left| \frac{x}{a} \right|^m + \left| \frac{y}{b} \right|^m \right)^{n/m-1} \operatorname{sgn}(y) \quad , \\ f_{,z} &= \frac{n}{c} \left| \frac{z}{c} \right|^{n-1} \operatorname{sgn}(z) \quad . \end{aligned} \quad (3.2)$$

Mithilfe der zweiten Ableitungen kann die Hessematrix

$$\mathbf{H}_{\mathbf{x}} f(\mathbf{x}) = \begin{bmatrix} f_{,xx} & f_{,xy} & 0 \\ f_{,yx} & f_{,yy} & 0 \\ 0 & 0 & f_{,zz} \end{bmatrix} \quad (3.3)$$

formuliert werden. In  $\mathbf{H}_x f(\mathbf{x})$  sind die zweiten Ableitungen wie folgt definiert:

$$\begin{aligned}
 f_{,xx} &= \frac{n}{a^2}(m-1) \left| \frac{x}{a} \right|^{m-2} [\dots]^{n/m-1} \\
 &\quad + \frac{n}{a^2}(n-m) \left| \frac{x}{a} \right|^{2m-2} [\dots]^{n/m-2} \quad , \\
 f_{,yy} &= \frac{n}{b^2}(m-1) \left| \frac{y}{b} \right|^{m-2} [\dots]^{n/m-1} \\
 &\quad + \frac{n}{b^2}(n-m) \left| \frac{y}{b} \right|^{2m-2} [\dots]^{n/m-2} \quad , \\
 f_{,zz} &= \frac{n}{c^2}(n-1) \left| \frac{z}{c} \right|^{n-2} \tag{3.4} \\
 f_{,xy} &= \frac{n}{ab}(n-m) \left| \frac{x}{a} \right|^{m-1} \left| \frac{y}{b} \right|^{m-1} [\dots]^{n/m-2} \operatorname{sgn}(xy) \quad , \\
 f_{,yx} &= f_{,xy} \quad , \\
 f_{,xz} &= f_{,zx} = f_{,yz} = f_{,zy} = 0 \quad , \\
 [\dots] &= \left| \frac{x}{a} \right|^m + \left| \frac{y}{b} \right|^m \quad .
 \end{aligned}$$

Die implizite Darstellung eines Superellipsoids in (3.1) kann in eine Parameterform überführt werden, die je nach Fragestellung vorteilhaft sein kann. Für die Darstellung in Parameterform gilt

$$\begin{aligned}
 x &= a (\cos \varphi)^{2/m} (\sin \theta)^{2/n} \quad , \\
 y &= b (\sin \varphi)^{2/m} (\sin \theta)^{2/n} \quad , \\
 z &= c (\cos \theta)^{2/n} \quad , \\
 \theta &\in (0, \pi) \quad , \quad \varphi \in [-\pi, \pi) \quad .
 \end{aligned} \tag{3.5}$$

### 3.1.2 Volumen eines Superellipsoids

Das Volumen eines Superellipsoids berechnet sich entsprechend

$$V = 2abc \frac{2}{n} \frac{2}{m} B\left(\frac{1}{m}, \frac{1}{m} + 1\right) B\left(\frac{2}{n} + 1, \frac{1}{n}\right) . \quad (3.6)$$

Darin ist  $B(x, y)$  die Betafunktion, für die der Zusammenhang

$$\begin{aligned} B(x, y) &= 2 \int_0^{\pi/2} [\sin \varphi]^{2x-1} [\cos \varphi]^{2y-1} d\varphi \\ &= \frac{\Gamma(x)\Gamma(y)}{\Gamma(x+y)} \end{aligned} \quad (3.7)$$

gültig ist, wobei die hier auftretende Gammafunktion  $\Gamma(x)$

$$\begin{aligned} \Gamma(n) &= (n-1)! \quad , \\ \Gamma(1/2) &= \sqrt{\pi} \quad , \\ \Gamma(n+1) &= n\Gamma(n) \end{aligned} \quad (3.8)$$

erfüllt. Die Berechnungsvorschrift des Volumens eines Superellipsoids vereinfacht sich auf die bekannten Zusammenhänge

$$\begin{aligned} V_{\text{Ell}} &= 2abc B\left(\frac{1}{2}, \frac{3}{2}\right) B\left(2, \frac{1}{2}\right) = \frac{4}{3} \pi abc \quad , \\ V_{\text{Kub}} &= 2abc \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{2}{n} B\left(\frac{2}{n} + 1, \frac{1}{n}\right) \lim_{m \rightarrow \infty} \frac{2}{m} B\left(\frac{1}{m}, \frac{1}{m} + 1\right) \\ &= 8abc \end{aligned} \quad (3.9)$$

im Falle eines Ellipsoids mit  $m = n = 2.0$  beziehungsweise eines Kuboids mit  $n, m \rightarrow \infty$ . Tieferegehende Informationen bezüglich der Herleitung der Volumenberechnung sind in [126] zu finden.

	Kugel	Ellipsoid	Kuboid
	$n = m = 2$	$n = m = 2$	$n = m \rightarrow \infty$
	$a = b = c$	$a \neq b \neq c$	
$i_{xx}$	$\frac{8}{15}\pi r^3$	$\frac{4}{15}\pi abc(b^2 + c^2)$	$\frac{1}{12}\pi abc(b^2 + c^2)$
$i_{yy}$	$\frac{8}{15}\pi r^3$	$\frac{4}{15}\pi abc(a^2 + c^2)$	$\frac{1}{12}\pi abc(a^2 + c^2)$
$i_{zz}$	$\frac{8}{15}\pi r^3$	$\frac{4}{15}\pi abc(a^2 + b^2)$	$\frac{1}{12}\pi abc(a^2 + b^2)$

Tabelle 3.1: Trägheitsmomente für die Spezialfälle Kugel, Ellipsoid und Kuboid.

### 3.1.3 Trägheitsmomente eines Superellipsoids

Die Trägheitsmomente eines Superellipsoids lassen sich zu

$$\begin{aligned}
 i_{xx} &= \frac{1}{2}abc \frac{2}{m} \frac{2}{n} \left[ b^2 B\left(\frac{3}{m}, \frac{1}{m}\right) B\left(\frac{4}{n} + 1, \frac{1}{m}\right) \right. \\
 &\quad \left. + 4c^2 B\left(\frac{1}{m}, \frac{1}{m} + 1\right) B\left(\frac{2}{n} + 1, \frac{3}{n}\right) \right] , \\
 i_{yy} &= \frac{1}{2}abc \frac{2}{m} \frac{2}{n} \left[ a^2 B\left(\frac{3}{m}, \frac{1}{m}\right) B\left(\frac{4}{n} + 1, \frac{1}{m}\right) \right. \\
 &\quad \left. + 4c^2 B\left(\frac{1}{m}, \frac{1}{m} + 1\right) B\left(\frac{2}{n} + 1, \frac{3}{n}\right) \right] , \\
 i_{zz} &= \frac{1}{2}abc \frac{2}{m} \frac{2}{n} (a^2 + b^2) B\left(\frac{3}{m}, \frac{1}{m}\right) B\left(\frac{4}{n} + 1, \frac{1}{n}\right) ,
 \end{aligned} \tag{3.10}$$

berechnen [126]. Für die Spezialfälle Kugel, Ellipsoid und Kuboid vereinfachen sich die Berechnungsvorschriften auf allgemein bekannte Zusammenhänge, siehe Tabelle 3.1.

## 3.2 Orientierung im Raum

Da nicht sphärische Körper im Gegensatz zu Kugeln nicht zu jeder beliebigen Achse durch ihr Zentrum rotationssymmetrisch sein müssen, weisen sie eine Orientierung im Raum auf. Für die Beschreibung der Bewegung eines Superellipsoids im Raum ist die exakte Formulierung dieser Orientierung unabdingbar. Die Orientierung stellt die Rotation des globalen, festen Bezugskoordinatensystems  $[\mathbf{e}_1 \ \mathbf{e}_2 \ \mathbf{e}_3]^T$  auf das lokale, körpereigene Koordinatensystem  $[\hat{\mathbf{e}}_1 \ \hat{\mathbf{e}}_2 \ \hat{\mathbf{e}}_3]^T$  eines Superellipsoids dar. Diese Rotation wird klassischerweise mithilfe der Eulerwinkel  $\alpha, \beta, \varphi$  im dreidimensionalen Orthonormalbasissystem beschrieben [38]. Bei Verwendung von Eulerwinkeln besteht die Problematik von Singularitäten in der Berechnung der Rotationsgeschwindigkeiten bei bestimmten Winkeln [39], sodass im Rahmen dieser Arbeit Quaternionen [41] anstelle von Eulerwinkeln Anwendung finden.

### 3.2.1 Quaternionen

Ein Quaternion  $q$  ist ein Tupel bestehend aus vier Werten

$$\begin{aligned} q &= (q_0 + q_1i + q_2j + q_3k) = (q_0, \mathbf{q}) \quad , \\ \text{Re}\{q\} &= q_0 \quad , \quad \text{Im}\{q\} = \mathbf{q} = [q_1 \ q_2 \ q_3] \quad , \end{aligned} \quad (3.11)$$

einem Skalar  $q_0$  mit der Basis 1 und einem Vektor  $\mathbf{q}$  mit den Basen  $i, j$  und  $k$ , den drei imaginären Anteilen. Die hier verwendeten speziellen Quaternionen besitzen die Eigenschaft, dass ihre Norm die Länge eins hat

$$\begin{aligned} |q| &= \sqrt{q \circ \bar{q}} \\ &= \sqrt{q_0^2 + q_1^2 + q_2^2 + q_3^2} = 1.0 \quad . \end{aligned} \quad (3.12)$$

Das Quaternion  $\bar{q}$  beschreibt das zu  $q$  konjugierte Quaternion

$$\bar{q} = q_0 - \mathbf{q} = (q_0, -\mathbf{q}) \quad . \quad (3.13)$$

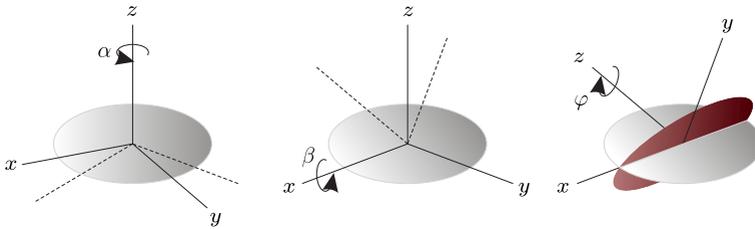


Abbildung 3.3: Definition der Eulerwinkel in  $x$ -Konvention: Erste Rotation  $\alpha$  um  $z$ -Achse, zweite Rotation  $\beta$  um neue  $x$ -Achse, dritte Rotation  $\varphi$  um neue  $z$ -Achse

Skalare oder Vektoren können ebenfalls als Quaternion dargestellt werden mit

$$\begin{aligned} a: \quad a &= [a \quad 0 \quad 0 \quad 0] = (a + \mathbf{0}) \quad , \\ \mathbf{v}: \quad q &= [0 \quad v_x \quad v_y \quad v_z] = (0 + \mathbf{v}) \quad . \end{aligned} \tag{3.14}$$

Des Weiteren lassen sich Quaternionen sehr einfach aus den Eulerwinkeln berechnen [41]

$$\begin{aligned} q_0 &= \cos(\beta/2) \cos(0.5[\alpha + \varphi]) \quad , \\ q_1 &= \sin(\beta/2) \cos(0.5[\alpha - \varphi]) \quad , \\ q_2 &= \sin(\beta/2) \sin(0.5[\alpha - \varphi]) \quad , \\ q_3 &= \cos(\beta/2) \sin(0.5[\alpha + \varphi]) \quad . \end{aligned} \tag{3.15}$$

Zu beachten ist, dass bei dieser Definition die Eulerwinkel in der sogenannten  $x$ -Konvention vorliegen müssen. Hier erfolgt die erste Rotation  $\alpha$  um die  $z$ -Achse, gefolgt von der Rotation  $\beta$  um die neue  $x$ -Achse und schließlich die Drehung  $\varphi$  um die neue  $z$ -Achse, siehe Abbildung 3.3.

Eine weitere Besonderheit ist die spezielle Multiplikationsregel zweier Quaternionen, für die nachfolgend das Zeichen  $\circ$  verwendet wird und die generell nicht kommutativ ist<sup>1</sup>

$$\begin{aligned} q \circ p &= (q_0 + \mathbf{q}) \circ (p_0 + \mathbf{p}) \\ &= (p_0 q_0 - \mathbf{p} \cdot \mathbf{q}, q_0 \mathbf{p} + p_0 \mathbf{q} + \mathbf{q} \times \mathbf{p}) \\ &= (q_0 + q_1 i + q_2 j + q_3 k) \circ (p_0 + p_1 i + p_2 j + p_3 k) \quad , \end{aligned} \quad (3.16)$$

$$\begin{aligned} q \circ p &= q_0 p_0 - q_1 p_1 - q_2 p_2 - q_3 p_3 \\ &\quad + (q_1 p_0 + q_0 p_1 + q_2 p_3 - q_3 p_2) i \\ &\quad + (q_2 p_0 + q_0 p_1 + q_3 p_1 - q_1 p_3) j \\ &\quad + (q_3 p_0 + q_0 p_1 + q_1 p_2 - q_2 p_1) k \quad . \end{aligned} \quad (3.17)$$

### 3.2.2 Transformation der Koordinatensysteme

Zur Transformation lokaler Größen in das globale Koordinatensystem und umgekehrt werden in der Regel Rotationsmatrizen verwendet. Eine gängige Vorgehensweise ist es auf Basis eines Quaternionen eine Rotationsmatrix aufzustellen und die entsprechenden Größen damit zu transformieren. Die benötigte Zeitdauer zur Berechnung der Rotationsmatrix sowie der zusätzliche Speicheraufwand erweisen sich bei dieser Vorgehensweise als nachteilig. Eine Alternative stellt die Transformation mittels direkter Quaternionenmultiplikation dar [40, 127], die im Rahmen dieser Arbeit Anwendung findet.

Beschreibt das Quaternion  $q = (q_0, \mathbf{q})$  mit  $|q| = 1$  die Orientierung eines Partikels und ergibt sich für den in globalen Koordinaten definierten Vektor  $\mathbf{X}$  die Quaternionendarstellung  $(0, \mathbf{X})$ , wobei der Einfachheit halber folgend  $\mathbf{x}$  und  $\mathbf{X}$  anstelle von  $(0, \mathbf{x})$  und  $(0, \mathbf{X})$  geschrieben wird, dann dient zur Transformation von  $\mathbf{X}$  in die lokale Größe  $\mathbf{x}$  die Beziehung

<sup>1</sup> Für Quaternionen gelten die Hamilton-Regeln [127], sodass für die Multiplikation der imaginären Basen  $i^2 = j^2 = k^2 = ijk = -1$  gilt.

$$\mathbf{x} = \bar{q} \circ \mathbf{X} \circ q, \quad \bar{q} = (q_0, -\mathbf{q}) \quad . \quad (3.18)$$

Links- und Rechtsmultiplikation führt auf den äquivalenten Zusammenhang zur Transformation von lokalen in globale Größen

$$q \circ \mathbf{x} \circ \bar{q} = \underbrace{q \circ \bar{q}}_{(1, \mathbf{0})} \circ \mathbf{X} \circ \underbrace{q \circ \bar{q}}_{(1, \mathbf{0})} \quad (3.19)$$

$$\mathbf{X} = q \circ \mathbf{x} \circ \bar{q} \quad .$$

Für Tensoren zweiter Stufe  $\mathbb{I}$  ergibt sich die Transformation mit Einheitsquaternionen entsprechend [128] zu<sup>2</sup>

$$\mathbb{I}_G = \left( q (q \circ \mathbb{I}_L \circ \bar{q})^T \bar{q} \right)^T, \quad (3.20)$$

mit dem lokalen Tensor  $\mathbb{I}_L$  und dem globalen Tensor  $\mathbb{I}_G$ . Weiterführende Informationen zu (3.18) sowie weitere wichtige Rechenregeln zu Quaternionen sind in [40, 127] zu finden.

Angemerkt sei an dieser Stelle, dass sich im Rahmen dieser Arbeit kleine Buchstaben auf das lokale, körperzentrierte Koordinatensystem beziehen, während große Buchstaben mit Bezug auf das globale Koordinatensystem verwendet werden.

### 3.3 Kontaktmechanik

Werden zwei konvexe Festkörper miteinander in Kontakt gebracht, berühren sie sich zunächst in einem Punkt oder abhängig von ihrer Geometrie, beispielsweise beim Kontakt zweier Zylinder entlang ihrer Mantelfläche, entlang einer Linie. Unter zunehmender Lasteinwirkung beginnen sie sich in der Umgebung des ersten Kontaktpunktes zu verformen, sodass eine endliche Kontaktfläche entsteht,

---

<sup>2</sup> Die Herleitung der in (3.20) dargestellten Form ist länglich. Für Details bezüglich der Herleitung wird auf [128] verwiesen.

die im Verhältnis zu den Dimensionen der Körper selbst klein ist [27]. Zur Erfassung und Vorhersage der Formänderung der Körper im Kontaktbereich sowie der auftretenden Kräfte in normaler und in tangentialer Richtung ist eine wirklichkeitsgetreue Beschreibung des Kontaktgeschehens entscheidend.

Der Normalkontakt zweier elastischer Festkörper kann mithilfe der Theorie von HERTZ [59] beschrieben werden. Sind zwei Festkörper konvex, so bilden sie bei Kontakt eine elliptische Kontaktfläche miteinander aus [93]. Diese Voraussetzung ist bei den in dieser Arbeit betrachteten superellipsoiden Körpern gegeben, sodass die allgemeine Formulierung nach HERTZ für elliptische Kontaktflächen verwendet werden kann. Wesentlichen Einfluss auf die Kontaktfläche und die wirkende Normalkontaktkraft haben die zwei senkrecht aufeinander stehenden Hauptkrümmungen der beiden Kontaktpartner im Kontaktpunkt. Daher werden im Folgenden zunächst die maßgebenden Krümmungsbeziehungen für Ellipsoide und Superellipsoide dargelegt [129, 130]. Entsprechend der Theorie von HERTZ wird darauf aufbauend das Normalkontaktverhalten formuliert. Für das tangential Kontaktverhalten wird auf die vereinfachte Form der MINDLIN und DERE-SIEWICZ [95] Kontaktformulierung entsprechend [98] zurückgegriffen.

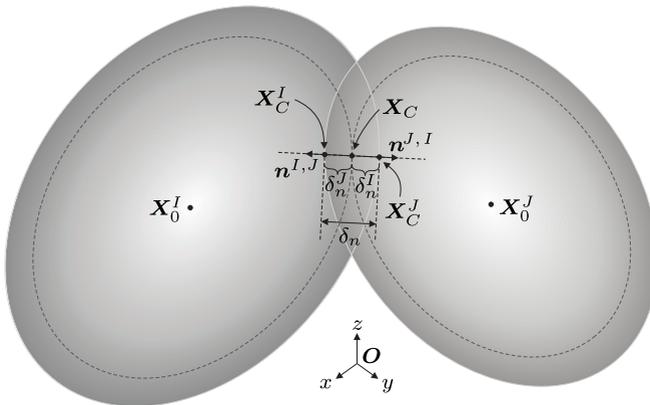


Abbildung 3.4: Kontaktgeometrie zweier überlappender Ellipsoide: Kontaktpunkt  $\mathbf{X}_C$ , Kontaktpunkte  $\mathbf{X}_C^k$ ,  $k = I, J$  auf der jeweiligen Körperoberfläche, Überlappung in Normalenrichtung  $\delta_n$  mit anteiligen Überlappungen  $\delta_n^k$ ,  $k = I, J$ , Normalenvektor im Kontaktpunkt  $\mathbf{n}^{I,J} = -\mathbf{n}^{J,I}$ , Ortsvektoren  $\mathbf{X}_0^k$ ,  $k = I, J$  der Partikel  $I, J$

### 3.3.1 Krümmungen im Kontaktpunkt

#### Krümmungen von Ellipsoiden

Ausgehend von der Superellipsoidgleichung (3.1) sind Ellipsoide definiert durch  $n = m = 2.0$ , womit sich (3.1) zu

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} + \frac{z^2}{c^2} = 1 \quad (3.21)$$

vereinfacht. Diese implizite Darstellung kann nach  $x$ ,  $y$  oder  $z$  aufgelöst werden. Die folgende Herleitung der Krümmungsbeziehung für Ellipsoide ist beispielhaft für das Auflösen nach  $x$  mit

$$x = a \sqrt{1 - \frac{y^2}{b^2} - \frac{z^2}{c^2}} \quad (3.22)$$

gezeigt. Aufgrund der Symmetrieverhältnisse ist es ausreichend, die positive Wurzel von  $x$  zu betrachten. Ein beliebiger Punkt  $\mathbf{x}$  auf der Oberfläche eines Ellipsoids besitzt den Ortsvektor

$$\mathbf{x} = \left[ a \sqrt{1 - \frac{y^2}{b^2} - \frac{z^2}{c^2}} \quad y \quad z \right]^T. \quad (3.23)$$

Obige Gleichung (3.23) ist die Parameterdarstellung eines Ellipsoids. Die ersten und zweiten Ableitungen folgen zu

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial y} &= \left[ -\frac{a^2 y}{b^2 x} \quad 1 \quad 0 \right]^T, \\ \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial z} &= \left[ -\frac{a^2 z}{c^2 x} \quad 0 \quad 1 \right]^T, \\ \frac{\partial^2 \mathbf{x}}{\partial y^2} &= \left[ -\frac{a^2}{b^2 x} \left( 1 + \frac{a^2 y^2}{b^2 x^2} \right) \quad 0 \quad 0 \right]^T, \end{aligned} \quad (3.24)$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2 \mathbf{x}}{\partial y \partial z} &= \begin{bmatrix} -\frac{a^4 y z}{b^2 c^2 x^3} & 0 & 0 \end{bmatrix}^T, \\ \frac{\partial^2 \mathbf{x}}{\partial z^2} &= \begin{bmatrix} -\frac{a^2 z}{c^2 x} \left(1 + \frac{a^2 z^2}{c^2 x^2}\right) & 0 & 0 \end{bmatrix}.\end{aligned}\quad (3.25)$$

Für den Normalenvektor  $\mathbf{n}$  ergibt sich

$$\mathbf{n} = \begin{bmatrix} 1 & \frac{a^2 y}{b^2 x} & \frac{a^2 z}{c^2 x} \end{bmatrix}^T, \quad (3.26)$$

mit der Länge

$$n = \sqrt{1 + \frac{a^4 y^2}{b^4 x^2} + \frac{a^4 z^2}{c^4 x^2}}. \quad (3.27)$$

Die sogenannte erste Fundamentalform umfasst die innere Geometrie einer Fläche und ist durch die Koeffizienten  $E$ ,  $F$  und  $G$  bestimmt. Die innere Geometrie beschreibt geometrische Eigenschaften der Fläche, wie beispielsweise den Abstand zweier Punkte auf der Fläche oder den Inhalt eines Flächenteilstücks. Die Koeffizienten der ersten fundamentalen Form ergeben sich zu

$$E = \frac{a^4 y^2}{b^4 x^2} + 1, \quad F = \frac{a^4 y z}{b^2 c^2 x^2}, \quad G = \frac{a^4 z^2}{c^4 x^2} + 1. \quad (3.28)$$

Die Koeffizienten  $L$ ,  $N$  und  $M$  der zweiten fundamentalen Form sind

$$L = \frac{a^4 (c^2 - z^2)}{b^2 c^2 n x^3}, \quad M = \frac{a^4 y z}{b^2 c^2 n x^3}, \quad N = \frac{a^4 (b^2 - y^2)}{b^2 c^2 n x^3}. \quad (3.29)$$

Die zweite Fundamentalform beschreibt die äußere Geometrie einer Fläche, das heißt die Position der Fläche im umgebenden Raum. Die Hauptkrümmungen  $\kappa_{1,2}$  im Punkt  $\mathbf{x}$  lassen sich mithilfe der ersten und zweiten fundamentalen Form entsprechend [131] zu

$$\kappa_{1,2} = \frac{L \cos^2 \theta + 2M \cos \theta \sin \theta + N \sin^2 \theta}{E \cos^2 \theta + 2F \cos \theta \sin \theta + G \sin^2 \theta} \quad (3.30)$$

ermitteln. Die Krümmung in jedem Punkt  $\mathbf{x}$  hängt von der betrachteten Richtung  $\theta$  ab. Die Hauptkrümmungen  $\kappa_{1,2}$  sind die orthogonal zueinander stehende minimale und maximale Krümmung im Punkt  $\mathbf{x}$ . Die zwei zugehörigen Richtungen  $\theta_1, \theta_2$ , siehe Abbildung 3.7, ergeben sich als Lösung der Extremwertsuche von (3.30), wodurch sich folgende zu lösende Gleichung ergibt

$$(EM - FL) \cos^2 \theta + (EN - GL) \cos \theta \sin \theta + (FN - GM) \sin^2 \theta = 0 \quad . \quad (3.31)$$

Ist  $\cos \theta_{1,2}$  ungleich null, dann führt Umformen von (3.31) auf

$$(EM - FL) \frac{1}{\tan^2 \theta} + (EN - GL) \frac{1}{\tan \theta} + (FN - GM) = 0 \quad . \quad (3.32)$$

Mithilfe der Substitution  $s_{1,2} = \frac{1}{\tan \theta_{1,2}}$  folgt weiter

$$(EM - FL) s^2 + (EN - GL) s + (FN - GM) = 0 \quad . \quad (3.33)$$

Für  $s_{1,2}$  ergeben sich die zwei Lösungen

$$s_{1,2} = \frac{-(EN - GL) \pm \sqrt{(EN - GL)^2 - 4(EM - FL)(FN - GM)}}{2(EM - FL)} \quad , \quad (3.34)$$

und schließlich für die Richtungen  $\theta_1, \theta_2$

$$\theta_{1,2} = \arctan \left( \frac{1}{s_{1,2}} \right) \quad . \quad (3.35)$$

Die Hauptkrümmungsrichtungen folgen schließlich zu

$$\mathbf{K}_{1,2} = \cos \theta_{1,2} \begin{bmatrix} -\frac{a^2 y}{b^2 x} \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix} + \sin \theta_{1,2} \begin{bmatrix} -\frac{a^2 z}{c^2 x} \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} \quad . \quad (3.36)$$

## Krümmungen von Superellipsoiden

Für Superellipsoide mit  $n > 2$  oder  $m, n > 2$  ist die oben stehende, primär für Ellipsoide gewählte Herangehensweise, nicht elementar lösbar. Zur Berechnung des effektiven Radius wird stattdessen die GAUSS'sche Krümmung [130, 131] herangezogen. Die GAUSS'sche Krümmung entspricht dem Produkt der beiden Hauptkrümmungen, kann jedoch lediglich durch den Gradienten  $\nabla_{\mathbf{X}}F(\mathbf{X})$  in (3.2), die Hessematrix  $\mathbf{H}_{\mathbf{X}}F(\mathbf{X})$  in (3.3) sowie die Adjunkte  $\text{adj}(\mathbf{H}[F(\mathbf{X})])$  der Hessematrix, auch komplementäre Matrix genannt, ermittelt werden. Die Adjunkte einer Matrix  $\text{adj}(\mathbf{A})$  berechnet sich allgemein wie folgt [132]

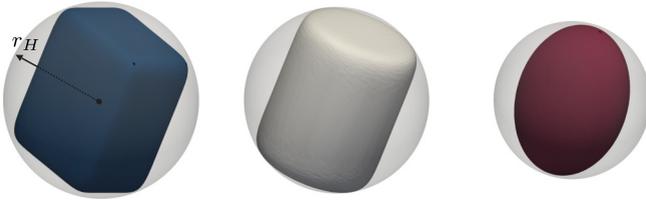
$$\text{adj}(\mathbf{A}) = \text{Cof}(\mathbf{A})^T = (\tilde{\mathbf{A}})^T = \begin{bmatrix} \tilde{a}_{11} & \cdots & \tilde{a}_{1j} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \tilde{a}_{i1} & \cdots & \tilde{a}_{ij} \end{bmatrix}^T, \quad (3.37)$$

$$\tilde{a}_{ij} = (-1)^{i+j} \cdot \det(A_{ij}) \quad .$$

Mithilfe von (3.37) ergibt sich die GAUSS'sche Krümmung<sup>3</sup> entsprechend [133] zu

$$\begin{aligned} \kappa_G &= \kappa_1 \kappa_2 \\ &= \frac{\nabla F \cdot \mathbf{H}^*(F) \cdot \nabla F^T}{|\nabla F|^4} \quad . \end{aligned} \quad (3.38)$$

3 Neben der GAUSS'schen Krümmung existiert die mittlere Krümmung, das arithmetische Mittel der beiden Hauptkrümmungen in einem Punkt. Denkbar wäre anstatt auf Basis der GAUSS'schen Krümmung mithilfe der mittleren Krümmung den effektiven Radius im Kontaktpunkt zwischen zwei Superellipsoiden zu berechnen. Durch den Abgleich von mechanischen DEM und FEM Beispielrechnungen hat sich jedoch gezeigt, dass die Berechnung des effektiven Radius auf Basis der GAUSS'schen Krümmung die bessere Approximation darstellt und zu einem geringeren Fehler führt. Daher wird in dieser Arbeit auf die GAUSS'sche Krümmung zur Berechnung des effektiven Radius im Kontaktpunkt zwischen zwei Superellipsoiden zurückgegriffen.

Abbildung 3.5: Superellipsoide und zugehörige Hüllkugeln mit Radien  $r_H$ 

### 3.3.2 Kontaktpunktsuche

Insbesondere für große Partikelsysteme ist eine effektive Kontaktpunktsuche zur Optimierung der Rechenzeit essentiell. Durch die Verwendung von Nachbarschaftslisten, wie beispielsweise Verlet-Listen [55] oder Linked Cell Methoden [134], können a priori Partikelpaare ausgeschlossen werden, die zu weit voneinander entfernt sind um miteinander in Kontakt zu stehen. Für nicht-sphärische Partikel, die im Gegensatz zu Kugeln einen aufwendigen Kontaktpunktsuchalgorithmus erfordern, ist zusätzlich die Anwendung von einhüllenden Volumina hilfreich um die Anzahl möglicher Kontaktpaare einer Nachbarschaftsliste zu reduzieren. Bereits einfache Begrenzungsvolumina können die Rechenzeit erheblich verkürzen [135]. Einhüllende Kugeln sind als Begrenzungsvolumina aufgrund der einfachen geometrischen Beziehungen und der Existenz eines eindeutigen geometrischen Kontaktpunktes vorteilhaft. Der Kontaktpunkttest für Kugeln basiert auf der Prüfung, ob die Summe der Radien der beiden potentiellen Kontaktpartner, in diesem Fall die Hüllkugelradien  $r_H^I, r_H^J$ , größer oder gleich dem Abstand der beiden Kugelzentren  $\mathbf{X}_0^I, \mathbf{X}_0^J$  ist. Ist

$$r_H^I + r_H^J < |\mathbf{X}_0^I - \mathbf{X}_0^J| \quad . \quad (3.39)$$

erfüllt, liegt ein Kontakt zwischen den beiden Hüllkugeln zweier Superellipsoide vor. Nur wenn sich die beiden Hüllkugeln kontaktieren ist ein Kontakt zwischen den Superellipsoiden möglich, was durch Anwendung des aufwendigeren Kontaktpunktsuchalgorithmus für nicht-sphärische Partikel geprüft werden kann.

## Einhüllende Kugel

Die Berechnung des Radius der minimal einhüllenden Kugel  $r_H$  ist analytisch lösbar [136]. Gesucht ist der Punkt  $\mathbf{x} = [x \ y \ z]^T$  auf der Oberfläche eines Partikels mit dem größten Abstand zu dessen Mittelpunkt. Es ergibt sich das Optimierungsproblem

$$\begin{aligned} \text{maximiere} \quad & r_H^2 = x^2 + y^2 + z^2 \\ \text{Nebenbedingung} \quad & f(\mathbf{x}) = 0, \quad x, y, z > 0 \end{aligned} \quad (3.40)$$

worin  $f(\mathbf{x})$  die Superellipsoidgleichung in lokalen Koordinaten und  $g(\mathbf{x}) = r_H^2 - (x^2 + y^2 + z^2)$  die zu maximierende Funktion ist. Anwendung eines Lagrange-Multiplikators<sup>4</sup> [137]

$$L(\mathbf{x}, \lambda) = g(\mathbf{x}) + \lambda f(\mathbf{x}), \quad \nabla_{\mathbf{x}, \lambda} L(\mathbf{x}, \lambda) = 0 \quad (3.41)$$

führt auf das analytisch lösbare Gleichungssystem

$$\begin{aligned} 2x + n \frac{\lambda}{a} \left(\frac{x}{a}\right)^{m-1} \left[\left(\frac{x}{a}\right)^m + \left(\frac{y}{b}\right)^m\right]^{n/m-1} &= 0 \quad , \\ 2y + n \frac{\lambda}{b} \left(\frac{y}{b}\right)^{m-1} \left[\left(\frac{x}{a}\right)^m + \left(\frac{y}{b}\right)^m\right]^{n/m-1} &= 0 \quad , \\ 2z + n \frac{\lambda}{c} \left(\frac{z}{c}\right)^{n-1} &= 0 \quad , \\ \left(\left|\frac{x}{a}\right|^m + \left|\frac{y}{b}\right|^m\right)^{n/m} + \left|\frac{z}{c}\right|^n - 1 &= 0 \quad . \end{aligned} \quad (3.42)$$

4 Der Lagrange-Multiplikator wird in der Mathematik zur Lösung von Optimierungsproblemen mit Nebenbedingungen herangezogen. Dabei ist  $o(x, y, z)$  die zu maximierende oder minimierende Funktion unter der Nebenbedingung  $p(x, y, z) = \text{konst.}$ . Die Lagrange-Funktion ergibt sich für einen solchen Fall zu  $L(x, y, z, \lambda) = o(x, y, z) + \lambda p(x, y, z)$ . Die Lösung des Optimierungsproblems folgt als lokales Extremum der Lagrange-Funktion, welches über die Nullstelle des Gradienten  $\nabla_{x, y, z, \lambda} L(x, y, z, \lambda) = 0$  der Lagrange-Funktion ermittelt werden kann. [137]

Für sphärische und elliptische Partikel mit  $n = m = 2.0$  ergeben sich die vier Lösungen

$$\begin{aligned}
 x = 0, \quad y = 0, \quad z = 0 & \quad , \\
 x = a, \quad y = 0, \quad z = 0 & \quad , \\
 x = 0, \quad y = b, \quad z = 0 & \quad , \\
 x = 0, \quad y = 0, \quad z = c & \quad .
 \end{aligned} \tag{3.43}$$

Der einhüllende Radius entspricht dem Maximum

$$r_H = \max(a, b, c) \quad . \tag{3.44}$$

Für zylindrische und boxartige Partikelformen vereinfacht die Einführung der Substitutionen

$$\begin{aligned}
 x &= a\tilde{x} \quad , \\
 y &= \alpha b\tilde{x} \quad , \\
 z &= \beta c\tilde{x} \quad , \\
 \gamma &= (1 + \alpha^m)^{n/m-1} \quad .
 \end{aligned} \tag{3.45}$$

das Lösen von (3.42). Für zylindrische Partikel mit  $n \gg 2.0$  und  $m = 2.0$  wird für  $a > b$  der Parameter  $\alpha$  zu null. Für alle anderen Fälle folgt durch Substitution<sup>5</sup>

$$\begin{aligned}
 \alpha &= \left(\frac{b}{a}\right)^{2/(m-2)} \quad , \\
 \gamma &= (1 + \alpha^m)^{n/m-1} \quad , \\
 \beta &= \left(\frac{\gamma c^2}{a^2}\right)^{1/(m-2)} \quad , \\
 \tilde{x} &= \left[(1 + \alpha^m)^{n/m} + \beta^n\right]^{-1/n} \quad , \\
 x &= a\tilde{x}, \quad y = \alpha b\tilde{x}, \quad z = \beta c\tilde{x} \quad .
 \end{aligned} \tag{3.46}$$

---

5 Einsetzen der Substitution in (3.42) liefert vier Gleichungen. Auflösen der vierten Gleichung nach  $\tilde{x}$  führt zunächst auf (3.46)<sub>4</sub>. Ebenso führt das Auflösen der zweiten Gleichung nach  $\gamma$  und Einsetzen in die erste Gleichung auf die Lösung von  $\alpha$  in (3.46)<sub>1</sub>. Durch konsekutives Einsetzen von  $\alpha$  und  $\tilde{x}$  in die verbleibenden Gleichung kann schließlich  $\beta$  bestimmt werden.

Der minimale Radius der einhüllenden Kugel ergibt sich schließlich zu

$$r_H = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \quad . \quad (3.47)$$

### 3.3.3 Kontaktpunktdefiniton

Superellipsoide zählen zu den sogenannten Potentialpartikeln, für die zur Kontaktpunktsuche der Algorithmus nach HOULSBY [138] angewendet werden kann. Potentialpartikel bezeichnen Körper, die durch eine Funktion  $f(\mathbf{x}) = 0$  in den lokalen Koordinaten  $\mathbf{x} = [x \ y \ z]^T$  definiert sind. Wie bereits in Kapitel 3.1 erläutert, besitzt die Funktion folgende Eigenschaften:

- $f(\mathbf{x}) = 0$  beschreibt die Punkte  $\mathbf{x}$  auf der Partikeloberfläche,
- $f(\mathbf{x}) < 0$  bezeichnet einen Punkt  $\mathbf{x}$  im Inneren eines Partikels,
- $f(\mathbf{x}) > 0$  bezeichnet einen Punkt  $\mathbf{x}$  in der Umgebung eines Partikels,
- Das Partikel ist sowohl strikt konvex als auch jede Oberfläche  $f(\mathbf{x}) = \text{konst.}$ . Dies gewährleistet, dass keine Mehrfachkontakte zwischen zwei Partikeln auftreten und der Kontaktpunkt stets wohldefiniert ist. Dies ist für  $f(\mathbf{x})$  erfüllt, wenn  $m \geq 2.0, n \geq 2.0$ .
- Die ersten und zweiten Ableitungen für jeden Punkt  $\mathbf{x}$  sind stetig und exakt bestimmbar.

Zur Ermittlung des Kontaktpunkts müssen die lokalen Größen der beiden potentiellen Kontaktpartner in ein gemeinsames globales Koordinatensystem transformiert werden. Es wird erneut darauf hingewiesen, dass sich kleine Buchstaben auf das lokale, körpereigene Koordinatensystem beziehen, während große Buchstaben Größen in globalen Koordinaten beschreiben. Für die Gleichung eines Superellipsoids mit der Zentrumsposition  $\mathbf{X}_0$  sowie der Orientierung  $q$  ergibt sich in globaler Form

$$F(\mathbf{X}) = f(q \circ [\mathbf{X} - \mathbf{X}_0] \circ \bar{q}) \quad . \quad (3.48)$$

Es gilt: sind  $F^I(\mathbf{X})$  und  $F^J(\mathbf{X})$  strikt konvexe Funktionen, ist der Kontaktpunkt  $\mathbf{X}_C$  definiert als der Punkt, für den die Funktionswerte der beiden Funktionen  $F^I(\mathbf{X})$  und  $F^J(\mathbf{X})$  gleich groß sind und für den gleichzeitig der Abstand zu den beiden Mittelpunkten der Partikel minimal wird. Diese Definition führt auf das Optimierungsproblem

$$\begin{aligned} \text{minimiere} \quad & F^I(\mathbf{X}) + F^J(\mathbf{X}) \\ \text{Nebenbedingung} \quad & F^I(\mathbf{X}) = F^J(\mathbf{X}) \quad . \end{aligned} \quad (3.49)$$

Mithilfe eines Lagrange-Multiplikators folgt

$$L(\mathbf{X}) = F^I(\mathbf{X}) + F^J(\mathbf{X}) + \lambda [F^I(\mathbf{X}) - F^J(\mathbf{X})] \quad . \quad (3.50)$$

Die Lösung von (3.49) ist das lokale Extremum der Lagrange-Funktion, welches über deren Gradienten  $\nabla_{\mathbf{X},\lambda} L(\mathbf{X}, \lambda) = 0$  berechnet werden kann. Es ergibt sich das Gleichungssystem

$$\begin{aligned} \frac{\partial L(\mathbf{X}, \lambda)}{\partial \mathbf{X}} &= \nabla F^I(\mathbf{X}) + \nabla F^J(\mathbf{X}) + \lambda [\nabla F^I(\mathbf{X}) - \nabla F^J(\mathbf{X})] = 0 \quad , \\ \frac{\partial L(\mathbf{X}, \lambda)}{\partial \lambda} &= F^I(\mathbf{X}) - F^J(\mathbf{X}) = 0 \quad . \end{aligned} \quad (3.51)$$

Einführung des Parameters  $\mu^2 = (1-\lambda)/(1+\lambda)$  [136] ergibt die vier Gleichungen

$$\begin{aligned} \nabla F^I(\mathbf{X}) + \mu^2 \nabla F^J(\mathbf{X}) &= 0 \quad , \\ F^I(\mathbf{X}) - F^J(\mathbf{X}) &= 0 \quad , \end{aligned} \quad (3.52)$$

mit den vier Unbekannten  $x, y, z, \mu$ , die kompakt als

$$\phi(\mathbf{Z}) = \begin{bmatrix} F_x^I + \mu^2 F_x^J \\ F_y^I + \mu^2 F_y^J \\ F_z^I + \mu^2 F_z^J \\ F^I - F^J \end{bmatrix} \quad (3.53)$$

zusammengefasst werden können. Gesucht wird die Nullstelle  $\mathbf{Z} = [xyz\mu]^T$  dieses nichtlinearen Gleichungssystems, welches numerisch gelöst werden muss. Ein einfaches Lösungsverfahren stellt das Newton-Verfahren [139] dar. Der Lösungspunkt ergibt sich iterativ zu

$$\mathbf{Z}^{n+1} = \mathbf{Z}^n + \Delta\mathbf{Z} = \mathbf{Z}^n - \mathbf{J}^{-1}(\mathbf{Z}^n) \phi(\mathbf{Z}^n) \quad , \quad (3.54)$$

worin  $\mathbf{J}^{-1}(\mathbf{Z}^n)$  die inverse der Jakobimatrix

$$\mathbf{J}(\mathbf{Z}) = \left[ \frac{\partial \phi_i}{\partial Z_j} \right]_{i=1,\dots,m; j=1,\dots,n} = \begin{bmatrix} \frac{\partial \phi_1}{\partial Z_1} & \dots & \frac{\partial \phi_1}{\partial Z_n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial \phi_m}{\partial Z_1} & \dots & \frac{\partial \phi_m}{\partial Z_n} \end{bmatrix} \quad (3.55)$$

$$= \begin{bmatrix} F_{xx}^I + \mu^2 F_{xx}^J & F_{xy}^I + \mu^2 F_{xy}^J & F_{xz}^I + \mu^2 F_{xz}^J & 2\mu F_x^J \\ F_{yx}^I + \mu^2 F_{yx}^J & F_{yy}^I + \mu^2 F_{yy}^J & F_{yz}^I + \mu^2 F_{yz}^J & 2\mu F_y^J \\ F_{zx}^I + \mu^2 F_{zx}^J & F_{zy}^I + \mu^2 F_{zy}^J & F_{zz}^I + \mu^2 F_{zz}^J & 2\mu F_z^J \\ F_x^I - \mu^2 F_x^J & F_y^I - \mu^2 F_y^J & F_z^I - \mu^2 F_z^J & 0 \end{bmatrix}$$

ist. Zur Gewährleistung der Stabilität des Verfahrens wird die Dämpfungvariable  $\alpha \in (0, 1]$  eingeführt. Es folgt

$$\mathbf{Z}^{n+1} = \mathbf{Z}^n + \alpha \Delta\mathbf{Z}, \quad |\phi(\mathbf{Z}^{n+1})| < |\phi(\mathbf{Z}^n)| \quad . \quad (3.56)$$

Beginnend mit  $\alpha = 1$  wird Bedingung (3.56) geprüft. Ist diese nicht erfüllt, wird ein optimierter Wert für  $\alpha < 1.0$  mithilfe des sogenannten Goldenen Schnitts [140] ermittelt. Als Startpunkt  $\mathbf{Z}^0$  dient der Kontaktpunkt des vorangegangenen Iterationsschritts. Bei optimaler Startpunktwahl sind wenige Newton-Iterationen ausreichend, um eine festgelegte Toleranz  $\varepsilon \ll 1$  zu unterschreiten

$$|\phi(\mathbf{Z}^{n+1})| < \varepsilon \quad . \quad (3.57)$$

Gilt für den Lösungspunkt  $\mathbf{Z}$

$$F^I(\mathbf{Z}) < 0 \quad \text{und} \quad F^J(\mathbf{Z}) < 0 \quad , \quad (3.58)$$

dann stehen die beiden Partikel miteinander in Kontakt, und  $\mathbf{Z} = \mathbf{X}_C$  entspricht dem Kontaktpunkt mit der Normalenrichtung

$$\mathbf{n}^{I,J}(\mathbf{X}_C) = \frac{\nabla F^I(\mathbf{X}_C)}{|\nabla F^I(\mathbf{X}_C)|} \quad , \quad \mathbf{n}^{J,J}(\mathbf{X}_C) = \frac{\nabla F^J(\mathbf{X}_C)}{|\nabla F^J(\mathbf{X}_C)|} \quad . \quad (3.59)$$

Bildet sich ein neuer Kontakt, muss ein geeigneter Startpunkt für das Newton-Verfahren gewählt werden. Einfach zu ermitteln und eindeutig definiert ist der Kontaktpunkt der Hüllkugeln zweier Superellipsoide, siehe (3.39). Dennoch kann die Lage dieses Punktes von der Position des wirklichen Kontaktpunktes stark abweichen, weshalb die Konvergenz des Newton-Verfahrens nicht zwingend gesichert ist. Mithilfe eines Formiterationsalgorithmus [136] kann die Konvergenz erheblich verbessert und der wirkliche Kontaktpunkt zuverlässig ermittelt werden. Sind

$$[a_0^I, b_0^I, c_0^I, n_0^I, m_0^I] \quad \text{und} \quad [a_0^J, b_0^J, c_0^J, n_0^J, m_0^J] \quad (3.60)$$

die Form- und Blockparameter der beiden potentiellen Kontaktpartner  $I$  und  $J$ , wird zunächst der Kontaktpunkt der beiden Hüllkugeln bestimmt. Die Variablen  $r_H^I$  und  $r_H^J$  sind die Radien der Hüllkugeln, deren Mittelpunkte  $\mathbf{X}_0^I, \mathbf{X}_0^J$  den Positionen der Partikelzentren entsprechen. Wird die Superellipsoidgleichung zur Darstellung von Kugeln verwendet, ergeben sich die Form- und Blockparameter zu

$$\begin{aligned} a^I &= b^I = c^I = r_H^I \quad , \\ a^J &= b^J = c^J = r_H^J \quad , \\ n^I &= n^J = m^I = m^J = 2.0 \quad . \end{aligned} \quad (3.61)$$

Der Kontaktpunkt des Kugel-Kugel-Kontakts ist durch

$$\mathbf{X}_C = \mathbf{X}_0^I + d^I \mathbf{n}^{I,J} \quad , \quad d^I = \frac{(r_H^I)^2 - (r_H^J)^2 - |\mathbf{X}_0^I - \mathbf{X}_0^J|^2}{2 |\mathbf{X}_0^I - \mathbf{X}_0^J|} \quad (3.62)$$

geometrisch eindeutig definiert. Darin ist  $d^I$  der Abstand zwischen Partikelzentrum  $\mathbf{X}_0^I$  und Kontaktpunkt  $\mathbf{X}_C$ , und  $\mathbf{n}^{I,J}$  der Normalenvektor von  $\mathbf{X}_0^I$  in Richtung  $\mathbf{X}_0^J$ . Basierend auf diesem Kontaktpunkt wird in  $N$  Schritten der wirkliche Kontaktpunkt ermittelt. Dafür wird schrittweise die Partikelform ausgehend von der Kugelform angepasst. Es gilt

$$\begin{aligned}
 \Delta a^i &= \frac{(a_0^i - r^i)}{N} \quad , \\
 \Delta b^i &= \frac{(b_0^i - r^i)}{N} \quad , \\
 \Delta c^i &= \frac{(c_0^i - r^i)}{N} \quad , \\
 \Delta n^i &= \frac{(n_{10}^i - 2)}{N} \quad , \\
 \Delta m^i &= \frac{(n_{20}^i - 2)}{N} \quad ,
 \end{aligned} \tag{3.63}$$

und damit für die Formparameter des  $k$ -ten Iterationsschritts

$$\begin{aligned}
 a^i &:= r^i + k \cdot \Delta a^i \quad , \\
 b^i &:= r^i + k \cdot \Delta b^i \quad , \\
 c^i &:= r^i + k \cdot \Delta c^i \quad , \\
 n^i &:= 2 + k \cdot \Delta n^i \quad , \\
 m^i &:= 2 + k \cdot \Delta m^i \quad , \\
 i &:= I, J \\
 k &:= k + 1 \quad .
 \end{aligned} \tag{3.64}$$

In jedem Iterationsschritt wird auf Basis der modifizierten Formparameter und dem in der vorherigen Iteration ermittelten Kontaktpunkt ein neuer Kontaktpunkt entsprechend dem oben stehenden iterativen Verfahren berechnet. Diese Formiteration, die nur bei erstmaliger Kontaktpunktberechnung durchlaufen werden

muss, ist notwendig um einen stabilen Kontaktpunktsuchalgorithmus zu gewährleisten. Nach  $k = N$  Schritten entsprechen die Formparameter den wirklichen Formparametern der beiden potentiellen Kontaktpartner

$$\begin{aligned}
 a^i &:= r^i + N \cdot \Delta a^i = r^i + N \cdot \frac{(a_0^i - r^i)}{N} = a_0^i \quad , \\
 b^i &:= r^i + N \cdot \Delta b^i = r^i + N \cdot \frac{(b_0^i - r^i)}{N} = b_0^i \quad , \\
 c^i &:= r^i + N \cdot \Delta c^i = r^i + N \cdot \frac{(c_0^i - r^i)}{N} = c_0^i \quad , \\
 n^i &:= 2 + N \cdot \Delta n^i = r^i + N \cdot \frac{(n_{10}^i - r^i)}{N} = n_0^i \quad , \\
 m^i &:= 2 + N \cdot \Delta m^i = r^i + N \cdot \frac{(n_{20}^i - r^i)}{N} = m_0^i \quad , \\
 i &= I, J \quad .
 \end{aligned} \tag{3.65}$$

### 3.3.4 Elastisches Kontaktverhalten

Das Kontaktverhalten zweier elastischer Festkörper wurde im Jahre 1880 erstmals durch HERTZ [59] beschrieben. Die nach ihm benannte Theorie bildet die Grundlage für die meisten Kontaktprobleme des Ingenieurwesens. Die in diesem Abschnitt dargestellten Zusammenhänge sind [27, 93, 136] entnommen. Die Theorie von HERTZ definiert einen Zusammenhang zwischen der virtuellen Überlappung  $\delta_n$  der Festkörper und deren wirklicher Verformung. Grundvoraussetzung ist, dass beide Körper konvex sind und glatte Oberflächen besitzen. Das Kontaktverhalten wiederum beruht auf der Annahme, dass zur Berechnung der lokalen Deformationen jeder Körper als elastischer Halbraum betrachtet werden kann, der auf einer kleinen elliptischen Region seiner Oberfläche belastet wird. Diese Vereinfachung ist jedoch nur gültig, wenn sichergestellt ist, dass die Deformationen und die sich einstellende Kontaktfläche gegenüber den Dimensionen der Körper sowie den Hauptkrümmungen der Oberflächen im Kontaktpunkt klein bleiben. Des Weiteren werden Oberflächen als reibungsfrei betrachtet, sodass nur

Normalkräfte zwischen ihnen übertragen werden können. Durch diese Idealisierung kann angenommen werden, dass ausschließlich Normaltraktionen an der Grenzfläche parallel zur  $z$ -Achse wirken. Abbildung 3.6 zeigt einen 2D-Schnitt zweier sich kontaktierender Körper nach Verformung. Der Punkt des ersten Kon-

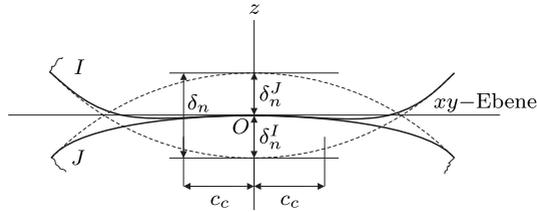


Abbildung 3.6: 2D-Schnitt der Geometrie des Normalkontakts zweier Körper: Virtuelle Überlappung  $\delta_n$  mit anteiligen Überlappungen  $\delta_n^I, \delta_n^J$  der Partikel  $I, J$ , Kontaktradius  $c_c$  der realen Kontaktfläche

takts  $O$ , wird als Ursprung des Koordinatensystems des Kontaktbereichs gewählt. Dadurch berühren beide Oberflächen den Ursprung in der verformten Konfiguration tangential. Die  $z$ -Achse zeigt in Normalenrichtung der Kontaktfläche. Sind die beiden Festkörper rotationssymmetrisch zur  $z$ -Achse, so ergibt sich der Sonderfall einer kreisförmigen Kontaktfläche mit dem Radius der Kontaktfläche  $c_c$ . Die Druckverteilung  $p(x, y)$  entlang der elliptischen Kontaktfläche mit den Halbachsen  $a_c, b_c$  weist den parabolischen Verlauf

$$p(x, y) = p_0 \left[ 1 - \left( \frac{x}{a_c} \right)^2 - \left( \frac{y}{b_c} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (3.66)$$

auf. Darin ist

$$p_0 = \frac{3F_H}{2\pi c_c^2} = \frac{3F_H}{2\pi a_c b_c} \quad (3.67)$$

der maximale Kontaktdruck  $p_0$ , der im Zentrum der Kontaktellipse vorliegt. Die Variable  $c_c = \sqrt{a_c b_c}$  beschreibt den sogenannte äquivalente Kontaktradius, der als Radius des Kreises mit gleichem Flächeninhalt, wie der der Kontaktellipse definiert ist. Im Spezialfall des Kontakts zweier Kugeln wird die elliptische Fläche zu einem Kreis mit  $c_c = a_c = b_c$ .

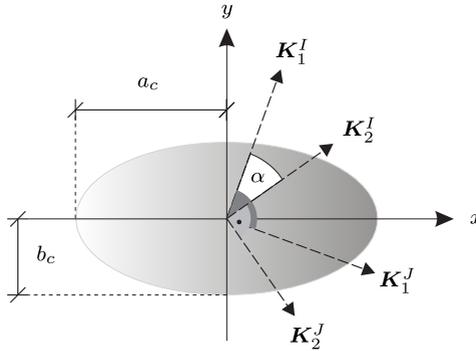


Abbildung 3.7: Kontaktellipse mit Halbachsen  $a_c$ ,  $b_c$ , Hauptkrümmungsrichtungen  $\mathbf{K}_1^k, \mathbf{K}_2^k$ ,  $k = I, J$  und eingeschlossenem Winkel  $\alpha$

Da im Rahmen der HERTZ-Theorie vorausgesetzt wird, dass die Deformationen gegenüber den Dimensionen der Körper klein bleiben, handelt es sich um ein örtlich begrenztes Kontaktproblem, dessen Verhalten im Wesentlichen durch die lokale Geometrie in unmittelbarer Nähe des Kontaktpunktes beeinflusst wird. Die Geometrie lässt sich mithilfe der Hauptkrümmungen der beiden Kontaktpartner  $\kappa_1^I, \kappa_1^J, \kappa_2^I, \kappa_2^J$  im Kontaktpunkt sowie deren zugehörige Richtungen  $\mathbf{K}_1^I, \mathbf{K}_1^J, \mathbf{K}_2^I, \mathbf{K}_2^J$  beschreiben. Die orthogonalen Koordinatensysteme der Hauptkrümmungsrichtungen können zueinander um den eingeschlossenen Winkel  $\alpha$  verdreht sein, siehe Abbildung 3.7. Der Winkel  $\alpha$  berechnet sich in Abhängigkeit der Hauptkrümmungsrichtungen zu

$$\cos \alpha = \frac{\mathbf{K}_1^I \cdot \mathbf{K}_1^J}{|\mathbf{K}_1^I| |\mathbf{K}_1^J|} = \frac{\mathbf{K}_2^I \cdot \mathbf{K}_2^J}{|\mathbf{K}_2^I| |\mathbf{K}_2^J|} . \quad (3.68)$$

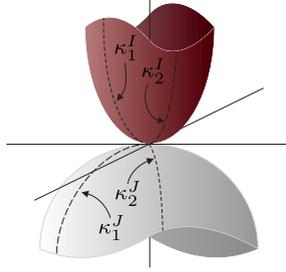


Abbildung 3.8: Hauptkrümmungen  $\kappa_1^I, \kappa_2^I, \kappa_1^J, \kappa_2^J$  im Kontaktpunkt zweier sich kontaktierender Ellipsoide

Sind die extremalen Hauptkrümmungen der beiden Kontaktpartner im Kontaktpunkt und der von ihnen eingeschlossene Winkel  $\alpha$  bekannt, dann können auf dieser Basis die zwei positiven Konstanten  $A$  und  $B$  gemäß

$$\begin{aligned} A + B &= \frac{1}{2} [\kappa_1^I + \kappa_2^I + \kappa_1^J + \kappa_2^J] \quad , \\ B - A &= \frac{1}{2} \left[ (\kappa_1^I - \kappa_2^I)^2 + (\kappa_1^J - \kappa_2^J)^2 \right. \\ &\quad \left. + 2 (\kappa_1^I - \kappa_2^I) (\kappa_1^J - \kappa_2^J) \cos(2\alpha) \right]^{1/2} \quad , \end{aligned} \quad (3.69)$$

ermittelt werden. Mithilfe der Exzentrizität

$$e^2 = 1 - \left( \frac{b_c}{a_c} \right)^2 \approx 1 - \left( \frac{A}{B} \right)^{4/3} \quad (3.70)$$

der Kontaktellipse ergeben sich schließlich die Größen der Halbachsen zu

$$\begin{aligned} a_c &= c_c (1 - e^2)^{-1/4} \quad , \\ b_c &= c_c (1 - e^2)^{1/4} \quad . \end{aligned} \quad (3.71)$$

Der sogenannte effektive Kontaktradius

$$R_e = \frac{1}{2\sqrt{AB}} \quad (3.72)$$

repräsentiert eine äquivalente Kugel in Kontakt mit einer Ebene. Demzufolge können sich sehr unterschiedliche, miteinander in Kontakt stehende Oberflächen identisch verhalten, wenn ihre effektiven Eigenschaften gleich groß sind.

Sind die Hauptkrümmungen im Kontaktpunkt nicht einfach bestimmbar, wie beispielsweise für zylindrische und boxartige superelliptische Festkörper, kann alternativ auf Basis der GAUSS'schen Krümmung der effektive Kontaktradius gemäß

$$R_e = \left( \frac{1}{r_{SE}^I} + \frac{1}{r_{SE}^J} \right)^{-1.0}, \quad r_{SE}^k = \frac{1}{\sqrt{\kappa_G^k}}, \quad k = I, J \quad (3.73)$$

approximiert werden. Zusätzlich ist zu beachten, dass der effektive Kontaktradius von Superellipsoiden für bestimmte Partikelformen und Kontaktsituationen limitiert werden muss. Ist zum Beispiel  $n \gg 2$  oder  $m, n \ll 2$  strebt die Krümmung im Falle eines Flächen-Flächen-Kontakts gegen null, wodurch der äquivalente Kontaktradius gegen unendlich streben würde.<sup>6</sup> Zur numerischen Stabilisierung und sinnvollen Kräfteberechnung gilt die Beschränkung [136]

$$r_{SE} = \min \left( \frac{1}{\sqrt{\kappa_G}}, 10 \cdot r_H \right) . \quad (3.74)$$

Hier ist  $r_H$  der Radius der tangential berührenden Hüllkugel um das Partikel entsprechend Abschnitt 3.3.2.

Die elastische Normalkontaktkraft  $F_H$  folgt durch Integration des Kontaktdrucks  $p(x, y)$  über die Kontaktfläche  $A_c = a_c b_c$  zu

$$F_H = \frac{4}{3} E_e \sqrt{R_e} \delta_n^{3/2} f_2^{-3/2} . \quad (3.75)$$

---

<sup>6</sup> Dies ist in lokalen Koordinaten beispielsweise an den Schnittpunkten der Oberfläche in positiver und negativer Richtung mit den lokalen Hauptachsen gegeben. Für zylindrische Körper strebt die Krümmung der Mantelfläche in  $z$ -Richtung für  $z = 0$  und  $x = \pm a$  beziehungsweise  $y = \pm b$  gegen null. Ebenso streben beide Hauptkrümmungen für  $x = y = 0$  und  $z = \pm c$  gegen null. Eine analoge Betrachtungsweise kann für boxartige Strukturen angestellt werden.

Für die Kontaktsteifigkeit  $K_n$  gilt

$$K_n = \frac{2E_e c_c}{f_1 f_2} \quad . \quad (3.76)$$

Die Konstante  $E_e$  bezeichnet den effektiven Elastizitätsmodul, der sich aus den Elastizitätsmoduln  $E^k$ ,  $k = I, J$  der beiden Partikel sowie deren Querdehnungszahlen  $\nu^k$ ,  $k = I, J$  zu

$$\frac{1}{E_e} = \frac{1 - (\nu^I)^2}{E^I} + \frac{1 - (\nu^J)^2}{E^J} \quad (3.77)$$

berechnet. Für den Zusammenhang zwischen der Verschiebung in Normalenrichtung  $\delta_n$  und dem effektiven Kontaktradius  $R_e$  gilt

$$\delta_n = \frac{c_c^2}{R_e} \frac{f_2}{f_1^2} \quad . \quad (3.78)$$

Die Parameter  $f_1, f_2$  sind Korrekturfaktoren zur Berücksichtigung der Exzentrizität der Kontaktfläche. Sie sind im Sonderfall des Kontakts zweier Kugeln  $f_1 = f_2 = 1.0$  und werden mit zunehmender Elliptizität der Kontaktfläche kleiner. Für praktische Zwecke ist anstelle der komplexen Formen mit elliptischen Integralen [27] die Approximation

$$f_1 = 1 - \left[ \left( \frac{B}{A} \right)^{0.0602} - 1 \right]^{1.456}, \quad f_2 = 1 - \left[ \left( \frac{B}{A} \right)^{0.0684} - 1 \right]^{1.531}, \quad (3.79)$$

in der Regel ausreichend [93].

### 3.3.5 Tangentiales Kontaktverhalten

In tangentialer Richtung ist die Kraft-Verschiebungs-Beziehung durch das Auftreten tangentialen Schlupfs von der Lastgeschichte sowie der momentanen Änderung der normalen und tangentialen Verschiebung abhängig [95]. In der Theorie ist für zwei perfekt aneinander haftende Oberflächen ein Druckprofil zu erwarten, das in der Mitte minimal ist und an den Rändern der Kontaktfläche gegen unendlich strebt [93]. Die Ausbildung einer solchen Druckverteilung wird jedoch durch das Auftreten von Reibung behindert. Die Reibkraft  $F_R$  lässt sich gemäß des Coulomb'schen Gesetzes als Produkt der Normalkraft  $F_H$  und des Reibungskoeffizienten  $\mu$  berechnen [94], wodurch sie analog zum Normaldruck ein semielliptisches Profil aufweist. Im Randbereich der Kontaktfläche stellt sich durch die Limitierung der übertragbaren Tangentialkraft  $F_t$  durch die kleinere Reibkraft  $F_t \leq \mu F_H$  ein Schlupfbereich ein, der sich in Richtung Kontaktmittelpunkt ausbreitet bis der Normaldruck groß genug wird um die auftretenden Tangentialkräfte zu übertragen. Steigt die tangentielle Kraft an, weitet sich der Schlupfbereich in den Haftbereich aus bis der Zustand perfekten Gleitens erreicht ist. In diesem Fall strebt die tangentielle Steifigkeit gegen Null. Die aktuelle tangentielle Kraft ist somit von der Lastgeschichte und der maximal übertragbaren Kraft infolge von Reibung abhängig. Eine vereinfachte Darstellung dieser komplexen Formulierung des tangentialen Kraftgeschehens von MINDLIN UND DERESIEWICZ [95] ist in [98] gegeben. Demnach setzt sich die tangentielle Kontaktkraft aus der Veränderung im aktuellen Rechenschritt und dem Anteil der Tangentialkraft des vergangenen Rechenschritts, der in die sich im aktuellen Rechenschritt veränderte Richtung der tangentialen Verschiebung zeigt, zusammen. Die Rechenschritte sind durch Zeitinkremente  $\Delta t$  voneinander getrennt, wobei die Zeit keine physikalische Bedeutung hat, sondern der iterativen Ermittlung eines energetischen Minimums in einem Partikelsystem dient, das einer Belastung ausgesetzt wurde. Die Veränderung der Scherkraft in einem Rechenschritt in Abhängigkeit der Veränderung der tangentialen Verschiebung  $\Delta \delta_t$  im aktuellen Rechenschritt

$$\Delta \delta_t = \mathbf{v}_t \Delta t \quad . \quad (3.80)$$

berechnet sich entsprechend

$$\Delta F_{t,s} = \frac{2}{3} K_t \Delta \delta_t \quad . \quad (3.81)$$

Durch den zusätzlich eingeführten Korrekturfaktor von  $2/3$  entsprechend [98] können die verschiedenen möglichen Lastkombinationen des komplexen tangentialen Antwortverhaltens ausreichend genau approximiert werden. In (3.81) bezeichnet die Variable  $K_t$  die tangentiale Steifigkeit [93], die sich entsprechend

$$K_t = 8a_c G_e \frac{1}{\phi}, \quad \phi = 1 + 1.4 \log \frac{a_c}{b_c} \quad (3.82)$$

berechnet. Der Korrekturfaktor  $\phi$  dient der Berücksichtigung der Elliptizität der Kontaktfläche. Im Allgemeinen hängt der komplexe Ausdruck für  $\phi$  nicht nur von der Exzentrizität der Kontaktfläche ab, sondern auch vom Winkel zwischen der Richtung der Tangentialkraft und der Richtung der größeren Halbachse  $a_c$  [93]. Diese Abhängigkeit kann vernachlässigt werden [141], sodass hier auf die vereinfachte Form in (3.82) zurückgegriffen wird [142]. Die Konstante

$$G_e = \left[ \frac{2 - \nu^I}{G^I} + \frac{2 - \nu^J}{G^J} \right]^{-1}, \quad G^k = \frac{E^k}{2(1 + \nu^k)}, \quad k = I, J \quad , \quad (3.83)$$

bezeichnet den effektiven Schubmodul, der sich aus den Schubmoduln  $G^k$ ,  $k = I, J$  der beiden Kontaktpartner berechnet. Die resultierende Tangentialkraft  $F_t$  eines Rechenschritts ergibt sich als Minimum zwischen Scherkraft und Reibung zu

$$F_t = \min(|\mu F_H|, F_{t,s}) \quad , \quad (3.84)$$

worin  $F_{t,s}$  die in der Zeit aufsummierte Scherkraft

$$\mathbf{F}_{t,s}^n = \mathbf{t}^{I,J} F_{t,s}^{n-1} + \Delta \mathbf{F}_{t,s}^n \quad (3.85)$$

im aktuellen Rechenschritt  $n$  ist. Für den Spezialfall zweier Kugeln ist  $\phi = 1.0$  und  $a_c = b_c = c_c$ , sodass sich mit dem vereinfachten Zusammenhang

$$a_c^2 = R_e \delta_n \quad , \quad (3.86)$$

die Berechnung der tangentialen Steifigkeit auf die weitläufig bekannte Formulierung

$$K_t = 8G_e \sqrt{R_e \delta_n} \quad (3.87)$$

für Kugeln reduziert.

### 3.4 Generierung periodischer Initialstrukturen

Für die mechanische Simulation einer partikulären Elektrodenstruktur und die Berechnung ihrer effektiven Transporteigenschaften muss deren granularer Aufbau auf geeignete Weise abgebildet werden. Eine Möglichkeit ein passendes Repräsentatives Volumenelement (RVE) zu erstellen ist die computerbasierte Generierung mithilfe eines Packungsalgorithmus. Ein weitläufig bekannter Algorithmus zur Erzeugung periodischer sowie zufälliger Initialstrukturen für sphärische Partikel ist der Random-Close-Packing Algorithmus (RCP), der erstmals von JO-DREY AND TORY [143, 144] eingeführt wurde. Dieser auf einem zweistufigen Iterationsverfahren basierende Algorithmus ermöglicht die Erzeugung kontaktfreier, dicht gepackter und zufälliger Initialstrukturen, beschränkt sich jedoch auf die Kugelform.

Im Folgenden wird daher ein neuartiger RCP präsentiert [145], mithilfe dessen ein- oder mehrphasige dicht gepackte Superellipsoidsysteme erzeugt werden können. Sowohl einheitliche Partikelgrößen als auch Partikelgrößenverteilungen sind realisierbar. Ebenso lassen sich Strukturen generieren, die aus unterschiedlichen Partikeltypen, beispielsweise aus zylindrischen und boxartigen Formen, bestehen. Die Ausgangsbasis des modifizierten RCP bleibt ein zweistufiges Iterationsverfahren, das in jedem Iterationsschritt die schlimmste Überlappung zwischen zwei superellipsoiden Partikeln  $I$  und  $J$  durch Größenreduktion und

Verschiebung eliminiert. Zu Beginn des Algorithmus werden  $N$  Partikel  $k$  unterschiedlicher Phasen in einer virtuellen Box der Größe  $L^3$  erzeugt. Die Form jedes einzelnen Partikels bleibt während des gesamten Algorithmus unverändert. Dies bedeutet, dass die Aspektverhältnisse  $\alpha^k = a^k/b^k$  und  $\beta^k = a^k/c^k$  und die initialen Blockparameter  $n^k$  und  $m^k$  während des gesamten RCP einen konstanten Wert aufweisen. Die Position  $\mathbf{x}$  und die Orientierung  $\phi$  jedes individuellen Partikels werden zufällig innerhalb der Grenzen

$$\begin{aligned} 0 \leq \mathbf{x} < L, \quad \mathbf{x} = [x \quad y \quad z]^T, \\ 0 \leq \phi < 360^\circ, \quad \phi = [\alpha \quad \beta \quad \varphi]^T \end{aligned} \quad (3.88)$$

gewählt. Dafür wird auf eine Funktion der Programmiersprache C++ zurückgegriffen, die Zufallszahlen zwischen 0 und einem intern festgelegten Maximum liefert. Division der erstellten Zufallszahl durch den Maximalwert und Multiplikation mit der Boxlänge in die gesuchte Richtung beziehungsweise  $360^\circ$  im Falle der Eulerwinkel, die die Orientierung eines Partikels beschreiben, liefert Zufallszahlen innerhalb der gewünschten Grenzen. Die Eulerwinkel der Orientierung in (3.88) liegen in  $x$ -Konvention vor, siehe Kapitel 3.2.

Der erste entscheidende Schritt ist die Definition der äußeren und inneren Formparameter  $s_{\text{out}} = [a_{\text{out}} \quad b_{\text{out}} \quad c_{\text{out}}]^T$  und  $s_{\text{in}} = [a_{\text{in}} \quad b_{\text{in}} \quad c_{\text{in}}]^T$ , vergleiche Abbildung 3.9. Die äußeren Formparameter charakterisieren den Zustand mit Überlappungen, während die inneren Formparameter die überlappungsfreie Konfiguration beschreiben, in der sich Partikel in einem einzelnen Punkt berühren, jedoch nicht überlappen. Die äußeren Formparameter sind infolge dieser Definition stets größer oder im konvergierten Endzustand nach Beseitigung aller Überlappungen gleich groß wie die inneren Formparameter. Maßgebend für die Größe der inneren Formparameter ist die schlimmste Überlappung im gesamten Partikelsystem, wobei die Definition 'schlimm' später noch erläutert wird.

Auf Basis der äußeren Formparameter kann eine äußere Packungsdichte

$$\eta_{\text{out}} = \frac{\sum_{k=1}^{n_{\text{type}}} \sum_{i=1}^{N^k} V_i^k(s_{\text{out}})}{V_{\text{Box}}} \quad (3.89)$$

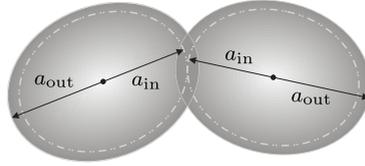


Abbildung 3.9: Definition der äußeren und inneren Formparameter  $s_{\text{out}}$  und  $s_{\text{in}}$

berechnet werden, die als die Summe des Volumens aller Partikel mit der Größe  $s_{\text{out}}$  bezogen auf das gesamte Boxvolumen  $V_{\text{Box}} = L^3$  definiert ist. Das gleiche Vorgehen führt für die inneren Formparameter auf eine innere Packungsdichte

$$\eta_{\text{in}} = \frac{\sum_{k=1}^{n_{\text{type}}} \sum_{i=1}^{N^k} V_i^k(s_{\text{in}})}{V_{\text{Box}}} . \quad (3.90)$$

Während des zweistufigen Iterationsverfahrens muss in jedem Iterationsschritt die schlimmste Überlappung identifiziert und durch anschließende Verschiebung und Größenreduktion entfernt werden. Dieses Vorgehen wird solange wiederholt bis eine überlappungsfreie und somit auch spannungsfreie Konfiguration gefunden ist, die als Initialkonfiguration für eine mechanische Simulation dienen kann. Ein solcher Zustand ist erreicht, wenn  $\eta_{\text{out}} = \eta_{\text{in}}$  gilt, was der Fall ist, wenn  $s_{\text{out}} = s_{\text{in}}$  erfüllt ist.

Für die Berechnung der initialen äußeren Formparameter zu Beginn des Algorithmus wird die Halbachse  $a^1$  des ersten Partikels des Typs 1 als Referenzachse  $a^R$  für alle anderen Halbachsen festgelegt, sodass sich die Beziehungen

$$\varepsilon_a^1 = \frac{a^R}{a^1} = 1.0, \quad \varepsilon_b^1 = \frac{a^R}{b^1}, \quad \varepsilon_c^1 = \frac{a^R}{c^1} \quad (3.91)$$

für Partikel des Typs 1 und

$$\varepsilon_a^k = \frac{a^R}{a^k}, \quad \varepsilon_b^k = \frac{a^R}{b^k}, \quad \varepsilon_c^k = \frac{a^R}{c^k} , \quad (3.92)$$

für alle Partikel des Typs  $n_{\text{type}} \neq 1$  ergeben. Zu Beginn des RCP wird die äußere Packungsdichte zu  $\eta_{\text{out}} = 1.0$  gewählt, sodass das Volumen aller Partikel dem Volumen der Box entsprechen muss. Es gilt somit

$$\begin{aligned} V_{\text{Box}} &\stackrel{!}{=} \sum_{k=1}^{n_{\text{type}}} \sum_{i=1}^{N^k} V_i^k \\ &= \sum_{k=1}^{n_{\text{type}}} 8N^k \frac{a^k b^k c^k}{n^k m^k} B\left(\frac{1}{m^k}, \frac{1}{m^k} + 1\right) B\left(\frac{2}{n^k} + 1, \frac{1}{n^k}\right) \quad , \end{aligned} \quad (3.93)$$

mit  $V_i^k$  dem Volumen des Partikels  $i$  des Typs  $k$  und  $N^k$  der Anzahl der Partikel des Typs  $k$ . Weiterhin bezeichnet  $B$  die Betafunktion (3.7). Durch Anwendung von (3.91) und (3.92) folgt

$$V_{\text{Box}} = \sum_{k=1}^{n_{\text{type}}} \frac{8N_k a^R{}^3}{\varepsilon_a^k \varepsilon_b^k \varepsilon_c^k} \frac{1}{n^k m^k} B\left(\frac{1}{m^k}, \frac{1}{m^k} + 1\right) B\left(\frac{2}{n^k} + 1, \frac{1}{n^k}\right) \quad , \quad (3.94)$$

und damit die Referenzachse zu

$$a^R = \sqrt[3]{V_{\text{Box}} / \left[ \sum_{k=1}^{n_{\text{type}}} \frac{8N^k B\left(\frac{1}{m^k}, \frac{1}{m^k} + 1\right) B\left(\frac{2}{n^k} + 1, \frac{1}{n^k}\right)}{n^k m^k \varepsilon_a^k \varepsilon_b^k \varepsilon_c^k} \right]} \quad . \quad (3.95)$$

Alle anderen Größen können in Abhängigkeit dieser Größe entsprechend (3.91) und (3.92) angegeben werden.

Aufgrund der initialen äußeren Packungsdichte von  $\eta_{\text{out}} = 1.0$  liegen anfänglich zahlreiche Überlappungen  $\delta_n$  zwischen den Partikeln vor. Zu Beginn jedes Iterationsschritts muss die schlimmste Überlappung im Partikelsystem identifiziert werden, um daraus die Größe der inneren Formparameter zu bestimmen. Für unterschiedlich große Partikel und nicht-sphärische Partikelformen ist die absolute

Größe der Überlappung  $\delta_n$  gemäß (3.78) alleine nicht ausreichend, um eine exakte Aussage bezüglich des schlimmsten Partikelkontakts zu treffen.<sup>7</sup> Stattdessen wird die Überlappung zwischen zwei Partikeln mit dem arithmetischen Mittel der Hüllkugelradien  $r_H$  entsprechend Kapitel 3.3.2 der beiden Kontaktpartner gewichtet. Dies ergibt eine Kennzahl, die aussagt, wie schlimm eine Überlappung prozentual bezogen auf die Partikelgröße ist. Für die gewichtete Überlappung  $\bar{\delta}_n$  ergibt sich

$$\bar{\delta}_n = \frac{\delta_n}{0.5 (r_H^I + r_H^J)} \quad . \quad (3.96)$$

Die gewichtete Überlappung wird zu Beginn jedes Iterationsschritts für jeden vorhandenen Kontakt berechnet und in einer Liste entsprechend der Größe, beginnend mit dem prozentual größten Wert, gespeichert. Für alle identifizierten Kontakte gilt im Falle der äußeren Formparameter  $s_{\text{out}}$  für den Kontaktpunkt  $\mathbf{X}_c$

$$f_{\text{out}}(\mathbf{X}_c) = \left( \left| \frac{x_c}{a_{\text{out}}^k} \right|^{n^k} + \left| \frac{y_c}{b_{\text{out}}^k} \right|^{n^k} \right)^{m^k/n^k} + \left| \frac{z_c}{c_{\text{out}}^k} \right|^{m^k} - 1 < 0 \quad , \quad (3.97)$$

<sup>7</sup> Zur Veranschaulichung kann ein einfaches Beispiel herangezogen werden. Liegt beispielsweise zwischen zwei sphärischen Partikel mit jeweils einem Radius von 1 eine Überlappung von 0.5 vor, das heißt 0.25 pro Kugel, so ist die Überlappung prozentual gesehen 25% in Bezug auf den Radius eines Partikels. Liegt zwischen zwei Partikel mit jeweils einem Radius von 0.4 eine Überlappung von 0.4 vor, das heißt 0.2 pro Partikel, so ist diese also absolut gesehen kleiner, als die zwischen den Kugeln mit Radius 1. Prozentual gesehen, in Bezug auf den Radius der Partikel von 0.4, beträgt die Überlappung jedoch 50%. Da während des Kontraktionsschritts im RCP alle Partikel prozentual gesehen in gleichem Maße geschrumpft werden, ist es nicht ausreichend die absolut größte Überlappung zwischen zwei Partikeln zu identifizieren. In diesem Beispiel würde eine Schrumpfung des Radius um 25% zwar die Überlappung zwischen den Kugeln mit Radius 1 eliminieren, nicht jedoch jene zwischen den Kugeln mit Radius 0.4. Folglich muss die Überlappung zur mittleren Partikelgröße der beiden Kontaktpartner in Bezug gesetzt werden. Im Falle nicht-sphärischer Partikel liegen zusätzlich anstelle eines konstanten Radius drei Halbachsen vor, sodass der Abstand von Partikelzentrum zur Oberfläche vom betrachteten Punkt abhängig und nicht konstant ist. Eine direkte Berechnung des Abstandes vom Partikelzentrum zum Kontaktpunkt auf der Partikeloberfläche ist numerisch sehr aufwendig und damit zeitintensiv, sodass sich der Bezug der Überlappung auf eine äquivalente Größe empfiehlt. Da möglichst dichte Konfigurationen gesucht werden hat sich in umfangreichen Vergleichen der Bezug der Überlappung auf den mittleren Hüllkugelradius im Vergleich zum geometrisch mittleren Radius als praktikabler und effizienter herausgestellt. Mit dem mittleren Hüllkugelradius lassen sich dichte Strukturen relativ schnell erreichen, die den Packungsdichten einer realen Elektrode nahe kommen.

was bedeutet, dass der Kontaktpunkt im Inneren der beiden Kontaktpartner liegt. Um zu gewährleisten, dass keine Überlappungen im System vorhanden sind, dürfen sich Kontaktpartner jedoch nicht überlappen, sondern gerade nur berühren. Somit muss basierend auf der schlimmsten Überlappung die maximal mögliche Größe der inneren Formparameter  $s_{\text{in}}$  des aktuellen Iterationsschritts ermittelt werden, sodass gerade keine Überlappungen im System vorhanden sind. Damit sich die Partikel nur berühren, darf der Kontaktpunkt  $\mathbf{X}_{c,s} = [x_{c,s} \ y_{c,s} \ z_{c,s}]^T$  der schlimmsten Überlappung nicht im Inneren der Kontaktpartner liegen, sondern muss sich auf der Oberfläche beider Kontaktpartner befinden, siehe Abbildung 3.9. Dies führt auf die Bedingung

$$f_{\text{in}}(\mathbf{X}_{c,s}) = \left( \left| \frac{x_{c,s}}{a_{\text{in}}^k} \right|^{n^k} + \left| \frac{y_{c,s}}{b_{\text{in}}^k} \right|^{n^k} \right)^{m^k/n^k} + \left| \frac{z_{c,s}}{c_{\text{in}}^k} \right|^{m^k} - 1 \stackrel{!}{=} 0 \quad , \quad (3.98)$$

die nun zur Berechnung der inneren Formparameter verwendet wird. Da die Aspektverhältnisse der Partikel vorgegeben und zu erhalten sind, kann ein Skalierungsfaktor  $\rho$  eingeführt werden. Unter zusätzlicher Berücksichtigung der Substitutionen entsprechend (3.91) und (3.92) ergeben sich die inneren Formparameter zu

$$\begin{aligned} & \left( \left| \frac{x_{c,s}}{\rho a^k} \right|^{n^k} + \left| \frac{y_{c,s}}{\rho b^k} \right|^{n^k} \right)^{m^k/n^k} + \left| \frac{z_{c,s}}{\rho c^k} \right|^{m^k} - 1 = 0 \quad , \\ & \left\{ \frac{1}{\rho} \right\}^{m^k} \underbrace{\left[ \left( \left| \frac{x_{c,s}}{a^k} \right|^{n^k} + \left| \frac{y_{c,s}}{b^k} \right|^{n^k} \right)^{m^k/n^k} + \left| \frac{z_{c,s}}{c^k} \right|^{m^k} \right]}_{f^*} = 1 \quad , \quad (3.99) \\ & \rho = \sqrt[m^k]{f^*} \quad , \quad \rightarrow \quad s_{\text{in}}^k = \rho s_0^k \quad , \quad \text{mit} \quad s_0^k = \left[ a^k b^k c^k \right] \quad . \end{aligned}$$

Im Anschluss an die Bestimmung der schlimmsten Überlappung und der resultierenden inneren Formparameter werden die Kontaktpartner der schlimmsten Überlappung entlang der Normalenrichtung des Kontakts anteilig ihrer Teilüberlappung  $\delta_n^I$  beziehungsweise  $\delta_n^J$ , wobei  $\delta_n^I + \delta_n^J = \delta_n$ , voneinander entfernt, siehe

Abbildung 3.4. Der erste Teil eines Iterationsschritts ist damit beendet. Im zweiten Teil wird die Größe der äußeren Formparameter  $s_{\text{out}}$  in Abhängigkeit einer vorgegebenen Kontraktionsrate  $c_r$  reduziert. Die Reduktionsvorschrift

$$\chi^{i+1} = \chi^i - \left(\frac{1}{2}\right)^j \frac{c_r}{N}, \quad \begin{cases} \chi^i = \frac{s_{\text{out}}^i}{s_{\text{out}}^0} \\ j = \lfloor -\log_{10} \Delta \eta^i \rfloor \\ \Delta \eta^i = \eta_{\text{out}}^i - \eta_{\text{in}}^i \end{cases} \quad (3.100)$$

führt auf die reduzierten äußeren Formparameter für den nächsten Iterationsschritt. In (3.100) zählt der Index  $i$  die Iterationen. Der Term  $\Delta \eta^i$  beschreibt die Differenz zwischen den Packungsdichten, die basierend auf den äußeren und den inneren Formparameter  $\eta_{\text{out}}$  und  $\eta_{\text{in}}$  ermittelt werden. Das Symbol  $\lfloor \cdot \rfloor$  bezeichnet die Gaussklammer, die bezogen auf eine reelle Zahl  $x$  die größte Ganzzahl zurückgibt, die kleiner oder gleich  $x$  ist. Die Kontraktionsrate  $c_r$  ist ein Eingangsparameter, der kontrolliert, wie stark die Reduktion in jedem Schritt erfolgt.

Die Kontraktionsrate hat maßgeblichen Einfluss auf die erreichbare Packungsdichte der finalen Konfiguration [47]. Je größer ihr Wert gewählt wird, desto größer ist die Reduktion der äußeren Formparameter je Iterationsschritt, sodass zu erwarten ist, dass mit steigender Kontraktionsrate die final erreichbare Packungsdichte abnimmt. Dies ist darin begründet, dass bei einer schnelleren Schrumpfung der Partikel weniger Verschiebungsschritte zur Verfügung stehen, die den Partikeln ermöglichen sich in eine überlappungsfreie Position zu bewegen. Zur Überprüfung, ob dieses Verhalten auch für den modifizierten RCP zu beobachten ist, werden rotationssymmetrische, sphärische, ellipsoide, zylindrische und boxartige Partikelstrukturen mit unterschiedlichen Aspektverhältnissen  $\alpha_r = a/b = \beta_r = a/c$  und 500 Partikeln für vier verschiedene Kontraktionsraten  $c_r$  erzeugt. Eine Übersicht der Geometrieparameter ist in Tabelle 3.2 gegeben.

Im linken Teil von Abbildung 3.10 ist die erreichte Packungsdichte über die Kontraktionsrate für die sphäroiden Partikelformen entsprechend Tabelle 3.2 aufgetragen. Ein Sphäroid ist ein Rotationsellipsoid, das zwei gleich große Halbachsen

Form	$\alpha_r$	$c_r$
sphäroid	0.5,0.667,0.8,0.909, 1.0,1.1,1.25,1.5,2.0	0.01,0.1,1.0,10.0
zylindrisch	0.667,1.0,1.5	0.01,0.1,1.0,10.0
boxartig	0.667,1.0,1.5	0.01,0.1,1.0,10.0

Tabelle 3.2: Geometriedaten der uniformen Initialstrukturen für den RCP

besitzt, während die dritte Halbachse größer (verlängertes Sphäroid), oder kleiner (abgeplattetes Sphäroid) als die zwei anderen Halbachsen sein kann. Rotationsellipsoide sind zur längeren oder kürzeren Halbachse rotationssymmetrisch. Ist  $a$  die längere oder kürzere Halbachse, so gilt für das Halbachsenverhältnis  $\alpha_r = \beta_r$ . Der erwartete Trend einer zunehmenden Packungsdichte mit abnehmender Kontraktionsrate ist deutlich zu erkennen. Im rechten Teil der Abbildung ist die finale Packungsdichte in Abhängigkeit des Aspektverhältnisses der uniformen Sphäroide dargestellt. Für Punkte der gleichen Farbe nimmt die Kontraktionsrate  $c_r = [0.01, 0.1, 1.0]$  von oben nach unten zu. Für ein Aspektverhältnis von  $\alpha_r = \beta_r = 1.0$ , das eine Struktur aus Kugeln beschreibt, werden die höchsten Packungsdichten mit dem RCP erreicht. Mit zunehmender Abweichung des Aspektverhältnisses von 1.0 nimmt die maximal erreichbare Packungsdichte ab. Die Beobachtung einer abnehmenden finalen Packungsdichte bei zunehmender Kontraktionsrate sowie der Trend einer sinkenden maximalen Packungsdichte bei zunehmender Abweichung des Aspektverhältnisses von 1.0 sind ebenfalls für zylindrische und boxartige Partikelformen zu beobachten, siehe Abbildung 3.11. Des Weiteren erreichen zylindrische Partikelsysteme bei gleicher Kontraktionsrate höhere Packungsdichten als boxartige Systeme. Gleichzeitig liegen die finalen Packungsdichten ellipsoider Partikelstrukturen über den Werten zylindrischer Systeme. Diese Beobachtung hat ihre Ursache darin, dass die initiale Orientierung der Partikel zufällig und während des RCP unveränderlich ist. Infolgedessen steigt die gegenseitige Behinderung der Partikeln an und zwar umso stärker,

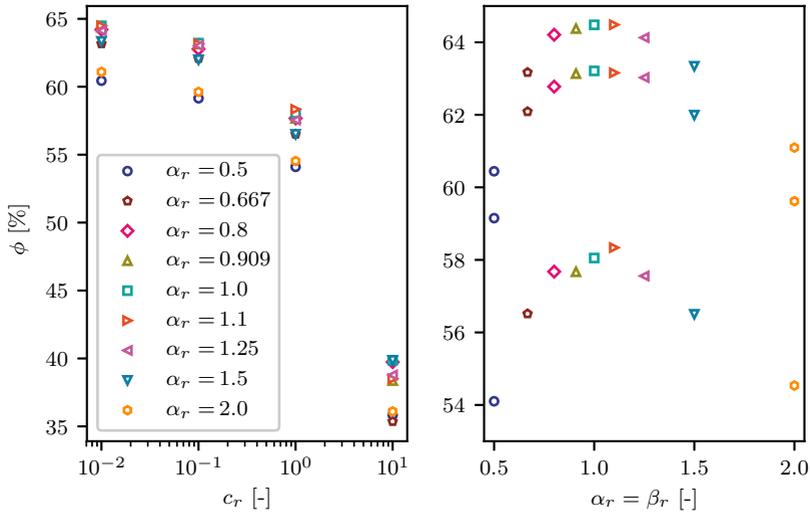


Abbildung 3.10: RCP für sphäroide Partikelformen ( $\alpha_r = \beta_r$ ): finale Packungsdichte  $\phi$  über Kontraktionsrate  $c_r$  (links), finale Packungsdichte  $\phi$  über Aspektverhältnis  $\alpha_r = \beta_r$  (rechts), Kontraktionsrate für Punkte derselben Farbe zunehmend von oben nach unten (jeder Punkt entspricht dem Mittelwert aus drei Simulationen)

je mehr deren Form von der sphärischen Form abweicht. Es lässt sich schlussfolgern, dass für eine der sphärischen Konfiguration gleiche finale Packungsdichte bei zunehmendem Aspektverhältnis und ansteigender Eckigkeit mehr Iterationen, das heißt eine langsamere Kontraktion erforderlich sind.

In der linken Graphik von Abbildung 3.11 sind zusätzlich die erreichten Packungsdichten einer Mischstruktur aus zylindrischen und boxartigen Partikeln mit einer Partikelgrößenverteilung für die unterschiedlichen Kontraktionsraten als schwarze Punkte eingezeichnet. Auch bei verschiedenen Partikeltypen behält der RCP sein charakteristisches Konvergenzverhalten. Beispielhaft ist eine solche Struktur in Abbildung 3.12 visualisiert.

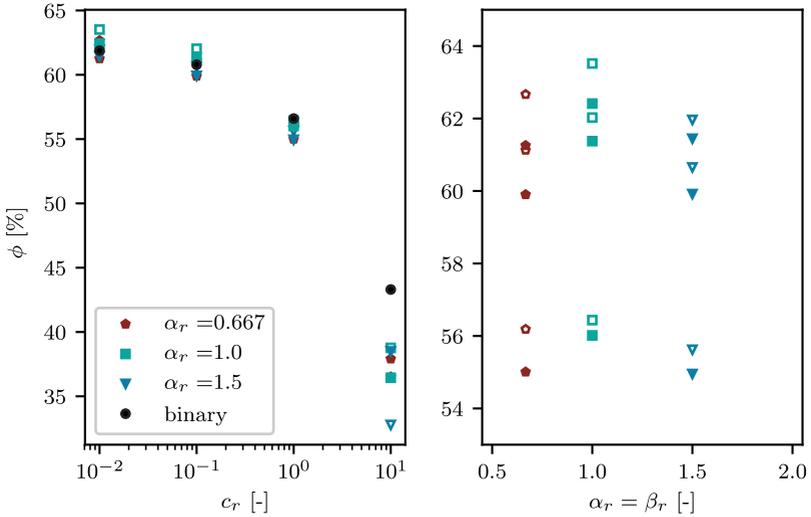


Abbildung 3.11: RCP für zylindrische (ungefüllte Marker) und boxartige (gefüllte Marker) Partikelformen: finale Packungsdichte  $\phi$  über Kontraktionsrate  $c_r$  (links), finale Packungsdichte über Aspektverhältnisse  $\alpha_r = \beta_r$  (rechts), Kontraktionsrate für Punkte derselben Farbe zunehmend von oben nach unten (jeder Punkt entspricht dem Mittelwert aus drei Simulationen), binäre Packungsstruktur mit zylindrischen ( $\alpha_r = 1.0$ ,  $\beta_r = 0.75$ ,  $\sigma^2 = 0.9$ ,  $\phi_{\text{frac}} = 0.75$ ) und boxartigen ( $\alpha_r = 1.0$ ,  $\beta_r = 0.75$ ,  $\sigma^2 = 0.9$ ,  $\phi_{\text{frac}} = 0.25$ ) Partikeln (schwarze Marker)

Eine weitere essentielle Anforderung an den RCP ist eine zufällige initiale Orientierung aller Partikel, sodass jede Richtung mit gleicher Wahrscheinlichkeit auftritt. Eine Möglichkeit directionale Daten in einem multidimensionalen Raum zu analysieren stellt die Fabric Tensor Analyse dar [146, 147]. Fabric Tensoren, auch als Strukturtenoren bezeichnet, können auf Basis eines Datensatzes von Einheitsvektoren  $\mathbf{n}$ , in diesem Fall die Richtungsvektoren einer bestimmten Partikelhalbachse, konstruiert werden, wobei richtungsabhängige Eigenschaften

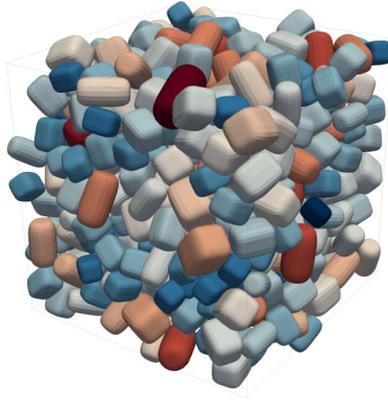


Abbildung 3.12: Finale Konfiguration einer mit dem RCP erzeugten binären Packungsstruktur aus 500 Partikeln mit zylindrischen ( $\alpha_r = 1.0$ ,  $\beta_r = 0.75$ ,  $\sigma^2 = 0.9$ ,  $\phi_{\text{frac}} = 0.75$ ) und boxartigen ( $\alpha_r = 1.0$ ,  $\beta_r = 0.75$ ,  $\sigma^2 = 0.9$ ,  $\phi_{\text{frac}} = 0.25$ ) Partikeln

oder eine mögliche Anisotropie des Partikelsystems erhalten bleiben. Die Definition und die Konstruktion von Strukturtenoren auf Basis eines Datensatzes werden in Kapitel 3.5 genauer erläutert, wobei hier bereits vorgegriffen und mithilfe von einem der drei existierenden Strukturtenoren, dem sogenannten gewichteten Momententensor, die willkürliche Anordnung der initialen Orientierung von Partikeln in einem mit dem RCP erstellten Partikelsystem verdeutlicht wird.

Beispielhaft wird an dieser Stelle die initiale Orientierung der in Tabelle 3.2 gegebenen sphäroiden Partikelsysteme mit den Aspektverhältnissen  $\alpha_r = \beta_r = 0.5$  und  $\alpha_r = \beta_r = 2.0$  analysiert. Betrachtet wird die kürzeste Halbachse im Falle der abgeplatteten Ellipsoide sowie die längere Halbachse im Falle der verlängerten Ellipsoide. Abbildung 3.13 visualisiert den gewichteten Momententensor. Die nahezu perfekte Kugelform lässt auf eine zufällige Verteilung der beobachteten Halbachse zurückschließen, sodass der modifizierte RCP die Bedingung an eine willkürliche Orientierung erfüllt.

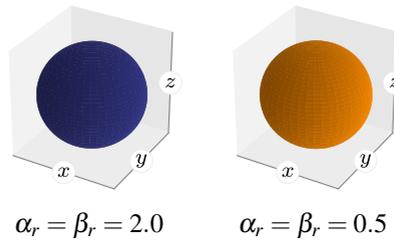


Abbildung 3.13: Gewichteter Momententensor  $\mathbf{N}^{(2)}$  der initialen Orientierung. Längere Halbachse dargestellt für  $\alpha_r = \beta_r = 2.0$ , kürzere Halbachse dargestellt für  $\alpha_r = \beta_r = 0.5$

### 3.5 Strukturtenoren

Es existieren drei verschiedene Strukturtenoren zur Approximation eines Datensatzes.  $\mathbf{N}$  ist der gewichtete Momententensor (engl.: *moment tensor*), der sich als Mittelwert des tensoriellen Produkts eines Datensatzes ergibt und für den in Indeschreibweise

$$\begin{aligned}
 N^{(0)} &= \frac{1}{k} \sum_{\alpha=1}^k 1.0 = 1.0 \quad , \\
 N_{ij}^{(2)} &= \frac{1}{k} \sum_{\alpha=1}^k n_i^\alpha n_j^\alpha \quad , \\
 N_{ijkl}^{(4)} &= \frac{1}{k} \sum_{\alpha=1}^k n_i^\alpha n_j^\alpha n_k^\alpha n_l^\alpha \quad ,
 \end{aligned} \tag{3.101}$$

gilt. Darin beschreibt  $n^i$  den  $i$ -ten Wert des Datensatzes und der Index von  $N$  die Ordnung des betrachteten Momententensors. Ist zu erwarten, dass eine Verteilung sehr inhomogen ausfällt, kann der Momententensor aufgrund seiner Konstruktionsweise auch bei Wahl einer höheren Ordnung diese inhomogene Verteilung

häufig nur unzureichend abbilden. Besser eignet sich in diesem Fall der sogenannte Strukturtenor  $\mathbf{F}$  (engl.: *fabric tensor*)

$$\begin{aligned} F^{(0)} &= N^{(0)} = 1.0 \quad , \\ F_{ij}^{(2)} &= \frac{15}{2} \left( N_{ij}^{(2)} - \frac{1}{5} \delta_{ij} \right) \quad , \\ F_{ijkl}^{(4)} &= \frac{15}{2} \left( N_{ij}^{(4)} - \frac{2}{3} \delta_{ij} N_{kl}^{(2)} + \frac{1}{21} \delta_{ij} \delta_{kl} \right) \quad , \end{aligned} \tag{3.102}$$

der auf der Minimierung der kleinsten Fehlerquadrate beruht. Eine orthogonale Dekomposition des Strukturtenors, mit der sich insbesondere anisotrope Anteile darstellen lassen, ist der deviatorische Tensor  $\mathbf{D} = \mathbf{F}^{(k)} - \delta^{(2)} \mathbf{F}^{(k-2)}$  (engl.: *deviatoric tensor*). Strukturtenoren sind symmetrisch bezüglich des Ursprungs  $f(\mathbf{n}) = f(-\mathbf{n})$  und bilden die Summe  $\int_{\Gamma} f(\mathbf{n}) d\Gamma = 1$  über die Oberfläche der Einheitskugel  $\Gamma$  im dreidimensionalen Raum. Ist  $\check{f}(\mathbf{n})$  die wirkliche Verteilung eines Datensatzes, dann repräsentiert  $f^{(k)}(\mathbf{n}) = 1/(4\pi) \mathbf{E}^{(k)} n_i n_j \dots n_k$  die Approximation  $k$ -ter Ordnung. Die Strukturtenoren dienen als Koeffizienten  $\mathbf{E}^{(k)}$  der Polynomentwicklung [147]. Mithilfe sphärischer Koordinaten im dreidimensionalen Raum

$$\begin{aligned} x &= \sin \theta \cos \varphi \quad , \\ y &= \sin \theta \sin \varphi \quad , \\ z &= \cos \theta \quad , \\ \varphi &\in [0, 2\pi) \quad , \quad \theta \in [0, \pi] \quad , \end{aligned} \tag{3.103}$$

kann die Approximation  $k$ -ter Ordnung visualisiert werden. Der Radius  $f(n)$  in eine Richtung  $n$  repräsentiert die Wahrscheinlichkeit in diese Richtung. Mit den Strukturtenoren zweiter beziehungsweise vierter Ordnung ergibt sich

$$\begin{aligned} f^{(2)}(\varphi, \theta) &\sim \frac{1}{4\pi} (E_{11} \cdot x^2 + 2E_{12} \cdot xy + E_{22} \cdot y^2) \quad , \\ f^{(4)}(\varphi, \theta) &\sim \frac{1}{4\pi} (E_{1111} \cdot x^4 + 4E_{1112} \cdot x^3y + 6E_{1122} \cdot x^2y^2 \\ &\quad + 12E_{1123} \cdot x^2yz + \dots) \quad . \end{aligned} \tag{3.104}$$

In (3.104) sind  $\mathbf{E}$  die Koeffizienten des Momenten- oder Strukturtensors der jeweiligen Ordnung entsprechend (3.101) beziehungsweise (3.102). [147]

## 3.6 Bewegungsgleichung

Wie von CUNDALL UND STRACK [25] eingeführt, wird innerhalb der DEM zur Ermittlung der Bewegungsgleichung das dynamische Gleichgewicht jedes individuellen Partikels betrachtet.

Entsprechend [28] gilt für die translatorische Bewegungsgleichung eines Partikels  $p$  mit der Masse  $m_p$  das NEWTON'sche Gesetz [148]. Der Einfluss von Gravitation wird hier als vernachlässigbar angenommen und daher in dieser Arbeit nicht betrachtet. Untersuchungen finden ausschließlich am trockenen Substrat ohne Fluidinteraktion statt. Die Belastung erfolgt dehnungsgesteuert. Für die translatorische Bewegungsgleichung ergibt sich die Form

$$m_p \ddot{\mathbf{u}} = \sum_{c=1}^{n_{c,p}} \mathbf{F}_{c,p} \quad . \quad (3.105)$$

Der Vektor  $\ddot{\mathbf{u}}$  ist die Beschleunigung des Partikels  $p$  und  $\mathbf{F}_{c,p}$  die  $n_{c,p}$  Kontaktkräfte des Kontakts  $c$  mit anderen Partikeln oder den Rändern.

Die Rotationsbewegung eines Partikels  $p$  basiert auf den EULER'schen Gleichungen [149]. Bezogen auf das als Hauptachsensystem des Massenträgheitstensors gewählte lokale Koordinatensystem eines jeden Partikels gilt

$$\begin{aligned} \mathbf{i}_p \dot{\boldsymbol{\omega}}_p + \boldsymbol{\omega}_p \times \mathbf{i}_p \boldsymbol{\omega}_p &= \mathbf{t}_p \\ \Leftrightarrow \begin{cases} i_{xx} \dot{\omega}_x + (i_{zz} - i_{yy}) \omega_y \omega_z = t_x \\ i_{yy} \dot{\omega}_y + (i_{xx} - i_{zz}) \omega_z \omega_x = t_y \\ i_{zz} \dot{\omega}_z + (i_{yy} - i_{xx}) \omega_x \omega_y = t_z \end{cases} \quad . \quad (3.106) \end{aligned}$$

Darin ist  $\omega_p$  die Winkelgeschwindigkeit,  $\mathbf{i}_p$  sind die Massenträgheitsmomente und  $\mathbf{t}_p$  die Momente um die entsprechenden Hauptachsen, die infolge der Kontaktkräfte auf die Partikel wirken. Sie berechnen sich anhand der Kontaktkräfte und dem Abstand vom Partikelzentrum zum Kontaktpunkt  $d_{c,p}^{I,J}$  zu

$$\mathbf{t}_p = \sum_{c=1}^{n_{c,p}} d_{c,p}^{I,J} \times \mathbf{F}_{c,p}^{I,J} \quad . \quad (3.107)$$

Die lokale Schreibweise ist gegenüber der globalen Schreibweise des Drehimpulses  $\mathbf{L}_p$

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{L}}_p &= \mathbf{T}_p \\ \mathbf{L}_p &= \mathbf{I}_p \cdot \boldsymbol{\Omega}_p \end{aligned} \quad (3.108)$$

vorteilhaft, da der Trägheitstensor für den als Hauptachsen gewählten lokalen Fall im Vergleich zum globalen Bezugssystem nur diagonal besetzt ist

$$\begin{aligned} i_{xx}, i_{yy}, i_{zz} &\neq 0 \\ i_{xy} = i_{yx} = i_{xz} = i_{zx} = i_{yz} = i_{zy} &= 0 \quad . \end{aligned} \quad (3.109)$$

Daraus ergeben sich wiederum die drei in (3.106) gegebenen, voneinander entkoppelten Gleichungen. Entsprechend (3.18) gilt für die Transformation

$$\begin{aligned} \mathbf{t}_p &= \bar{q}_p \circ \mathbf{T}_p \circ q_p \quad , \\ \boldsymbol{\omega}_p &= \bar{q}_p \circ \boldsymbol{\Omega}_p \circ q_p \quad . \end{aligned} \quad (3.110)$$

### 3.6.1 Leap-Frog Algorithmus

Zur Lösung der translatorischen Bewegungsgleichung wird in dieser Arbeit der sogenannte LEAP-FROG Algorithmus angewandt. Dieser stellt eine arithmetisch

äquivalente Umformung des VERLET-Algorithmus dar. Der Leap-Frog Algorithmus berechnet Position und Beschleunigung der Partikel um eine halbe Zeitschrittweite zur Geschwindigkeit versetzt. Für die Position und die Geschwindigkeit eines Partikels gilt

$$\begin{aligned}\mathbf{x}_{n+1} &= \mathbf{x}_n + \mathbf{v}_{n+1/2} \Delta t \quad , \\ \mathbf{v}_{n+1/2} &= \mathbf{v}_{n-1/2} + \mathbf{a}_n \Delta t \quad .\end{aligned}\tag{3.111}$$

Benötigt man die Geschwindigkeiten zum Zeitpunkt  $t$ , kann die Geschwindigkeitsberechnung in zwei gleich große Schritte unterteilt werden

$$\begin{aligned}\mathbf{v}_n &= \mathbf{v}_{n-1/2} + \frac{1}{2} \cdot \mathbf{a}_n \Delta t \quad , \\ \mathbf{v}_{n+1/2} &= \mathbf{v}_n + \frac{1}{2} \cdot \mathbf{a}_n \Delta t \quad .\end{aligned}\tag{3.112}$$

Der Vorteil des Leap-Frog-Verfahrens liegt darin, dass es sich um ein Verfahren dritter Ordnung handelt, dass jedoch vom Speicheraufwand ähnlich dem Euler-Verfahren ist. Zu Beginn des Verfahrens müssen die Anfangsbedingungen  $\mathbf{x}(0) = \mathbf{x}_0$  und  $\mathbf{v}(0) = \mathbf{v}_0$  bekannt sein. [40]

### 3.6.2 Direkter Multiplikationsalgorithmus

Die Schwierigkeit in der Lösung der Rotationsbewegung, gegeben in (3.108), liegt darin, dass sich durch die Rotation eines Partikels nicht nur seine Orientierung ändert, sondern auch die gültigen Transformationsbeziehungen. Eine geeignete Integrationsmethode stellt die direkte Multiplikationsmethode dar [128, 150].

Ein Einheitsquaternion mit seinem skalaren und seinem vektoriellen Anteil kann die Rotation eines Winkels  $\alpha$  um eine Drehachse  $\hat{\mathbf{q}}$  abbilden [127]

$$q = \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right) + \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right) \hat{\mathbf{q}}, \quad |q| = 1.0 \quad .\tag{3.113}$$

Für die Ermittlung der Orientierungsänderung eines Partikels und damit des zugehörigen Quaternions zum Zeitschritt  $t_{n+1}$ , kann auf Basis der Winkelgeschwindigkeit  $\Omega_{n+1}$  der Rotationswinkel  $\alpha_{n+1}$  bestimmt werden

$$\alpha_{n+1} = |\Omega_{n+1} \Delta t|, \quad \Delta t = t_{n+1} - t_n \quad . \quad (3.114)$$

Für die zugehörige Drehachse  $\hat{\mathbf{q}}$  gilt

$$\hat{\mathbf{q}} = \frac{\Omega_{n+1}}{|\Omega_{n+1}|} \quad . \quad (3.115)$$

Damit beschreibt das Quaternion

$$\Delta q_{n+1} = \left[ \cos \left( \frac{|\Omega_{n+1} \Delta t|}{4} \right), \sin \left( \frac{|\Omega_{n+1} \Delta t|}{4} \right) \frac{\Omega_{n+1}}{|\Omega_{n+1}|} \right] \quad (3.116)$$

die Änderung der Orientierung vom Zeitschritt  $t_n$  zum Zeitschritt  $t_{n+1}$ . Erfasst das Einheitsquaternion  $q_n$  die Rotation eines Vektors vom Zeitpunkt  $t_0$  zum Zeitpunkt  $t_n$

$$q_n = \prod_{i=1}^n \tilde{q}_{n-i} \quad , \quad (3.117)$$

ergibt sich das Quaternion zum Zeitpunkt  $t_{n+1}$  infolge direkter Multiplikation zu

$$q_{n+1} = \Delta q_{n+1} q_n \quad . \quad (3.118)$$

In Tafel 3.6.1 ist der gesamte Iterationsalgorithmus zur Lösung der translatorischen und rotatorischen Bewegungsgleichung nochmals zusammengefasst.

## 1. Berechnung der neuen Zentrumsposition

$$\mathbf{x}_{n+1} = \mathbf{x}_n + \mathbf{v}_{n+1/2} \Delta t$$

2. Vorhersage der neuen Geschwindigkeit, Winkelgeschwindigkeit und Orientierung zum Zeitpunkt  $t_{n+1}$ 

## a Translatorische Zentrums geschwindigkeit

$$\mathbf{v}_{n+1} = \mathbf{v}_{n+1/2} + 1/2 \cdot \mathbf{a}_n \Delta t$$

## b Winkelgeschwindigkeit in globalen Koordinaten

$$\Omega_{n+1} = \Omega_{n+1/2} + 1/2 \cdot \dot{\Omega}_n \Delta t$$

## c Orientierung

$$q_{n+1} = \left[ \cos \left( \frac{|\Omega_{n+1} \Delta t|}{4} \right), \sin \left( \frac{|\Omega_{n+1} \Delta t|}{4} \right) \frac{\Omega_{n+1}}{|\Omega_{n+1}|} \right] q_n$$

## 3. Neue Kräfte und Momente in globalen Koordinaten

$$\mathbf{F}_{n+1} = f(\mathbf{x}_{n+1}, \mathbf{v}_{n+1}, q_{n+1}, \Omega_{n+1})$$

$$\mathbf{T}_{n+1} = g(\mathbf{x}_{n+1}, \mathbf{v}_{n+1}, q_{n+1}, \Omega_{n+1})$$

## 4. Transformation der Momente in lokale Koordinaten

$$\mathbf{t}_{n+1} = q_{n+1}^{-1} \mathbf{T}_{n+1} q_{n+1}$$

## 5. Neue Winkelbeschleunigung in lokalen Koordinaten

$$\dot{\omega}_{n+1} = (\mathbf{t}_{n+1} - \omega_{n+1} \times (\mathbf{i} \cdot \omega_{n+1})) \mathbf{i}^{-1}$$

## 6. Transformation der Winkelbeschleunigung in globale Koordinaten

$$\dot{\Omega}_{n+1} = q_{n+1} \dot{\omega}_{n+1} q_{n+1}^{-1}$$

## 7. Neue Winkelgeschwindigkeit in globalen Koordinaten

$$\Omega_{n+3/2} = \Omega_{n+1} + 1/2 \cdot \dot{\Omega}_{n+1} \Delta t$$

## 8. Neue Zentrums geschwindigkeit

$$\mathbf{v}_{n+3/2} = \mathbf{v}_{n+1} + 1/2 \cdot \mathbf{a}_{n+1} \Delta t$$

Tafel 3.6.1: Iterationsalgorithmus der Bewegungsgleichung



## 4 Normalkontaktverhalten elastoplastischer Ellipsoide

Verformt sich ein Werkstoff rein elastisch, so besteht ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der angelegten Kraft und der daraus resultierenden Verschiebung. Für zwei miteinander in Kontakt stehende Festkörper bedeutet dies, dass eine die Partikel komprimierende Kraft eine eindeutige, zeitunabhängige Verformung bewirkt. Die Wegnahme der Belastung hat einen sofortigen Rückgang der Deformation zufolge. Entsprechend verlaufen Belastungs- und Entlastungskurve deckungsgleich, sodass Verformungen vollständig reversibel sind. Zur Beschreibung des elastischen Normalkontaktverhaltens zweier konvexer Festkörper dient in der Regel die bekannte Theorie von HERTZ [27, 59], die einen Zusammenhang zwischen der wirklichen Verformung und der Verschiebung herstellt. Die Normalkontaktkraft  $F_H$  ist dabei in Abhängigkeit der Verschiebung in Normalenrichtung  $\delta_n$  eindeutig definiert, siehe Kapitel 3.3.4.

Viele Materialien verhalten sich jedoch nur unter geringer Belastung, das heißt bei niedrigem Spannungsniveau rein elastisch. Bei hoher Belastung tritt plastisches Materialverhalten auf. Das bedeutet, dass das Material bei Erreichen der sogenannten Fließspannung zu fließen beginnt und irreversible Deformationen auftreten. Stehen zwei Festkörper miteinander in Kontakt, bestimmt die Fließgrenze des weicheren Materials die zum Eintreten plastischer Verformungen notwendige Last. Nach Überschreitung der Fließgrenze durchläuft die Materialantwort verschiedene Phasen, die in den folgenden Abschnitten detailliert beschrieben werden [27, 71]. Wird ein Festkörper, der über die Fließgrenze hinaus belastet wurde, vollständig entlastet, fällt der Ent- nicht mit dem Belastungspfad zusammen, da plastische Verformungen im Material verbleiben. Es besteht somit kein eindeutiger Zusammenhang zwischen Kraft und Verschiebung an einem Körper.

Die infolge äußerer Kräfte im Körper resultierenden Spannungen sind von der Deformationsgeschichte abhängig.

In diesem Kapitel wird ein umfassendes Modell zur Beschreibung des elastoplastischen Materialverhaltens von Ellipsoiden im Rahmen der DEM hergeleitet [92]. Als theoretische Grundlage wird im Folgenden zunächst die Spannungsverteilung eines elastoplastischen Kontakts erläutert. Darauf aufbauend wird die Erweiterung der hier gewählten Theorie für triaxiale Ellipsoide schrittweise gezeigt. Dies umfasst die individuelle Betrachtung der verschiedenen Belastungsbereiche sowie des Entlastungsverhaltens und die Berechnung der Kontaktfläche bei Auftreten von irreversiblen plastischen Dehnungen. Der hier gewählte Ansatz folgt der Theorie von THORNTON [1] und erweitert diese für triaxiale Ellipsoide. Das Modell von THORNTON beruht auf der Zerlegung des Kontaktdrucks in einen elastischen Bereich, in dem die parabolische Druckverteilung entsprechend HERTZ gültig ist, und einen plastischen Bereich, in dem eine abgeschnittene HERTZ-Druckverteilung angenommen wird. Im Belastungsfall wird von einer gleichbleibenden Krümmung im Kontaktpunkt ausgegangen, die anhand der undeformierten Partikelgeometrie berechnet werden kann. Analog zu [84] wird zur Berücksichtigung der elastisch-plastischen Übergangsphase ein formelmäßiger Zusammenhang zwischen der Verschiebung und dem maximalen Kontaktdruck ab dem Ende des elastischen Bereichs bis zum Ende des elastisch-plastischen Bereichs aufgestellt. Für die Ermittlung des genauen Verlaufs dieser Funktion werden FE-Berechnungen mit der Software ABAQUS [151] herangezogen. Das Entlastungsverhalten wird als elastisch betrachtet. Zur Berücksichtigung der irreversiblen, vorangegangenen plastischen Deformationen wird jedoch eine reduzierte plastische Krümmung und eine bleibende Verschiebung angesetzt. Schließlich wird ein formelmäßiger Zusammenhang zwischen der theoretischen Verschiebung und der tatsächlichen Verformung eines Partikels hergestellt. Die Verifikation der neu entwickelten Theorie erfolgt abermals durch den Abgleich mit FE-Berechnungen.

Das hier entwickelte Modell wird im Rahmen statischer DEM-Berechnungen eingesetzt und ist somit geschwindigkeitsunabhängig. Die Anwendbarkeit eines

statischen, geschwindigkeitsunabhängigen Modells für das (dynamische) Aufprallproblem von Festkörpern kann durch den Vergleich der Aufprallgeschwindigkeit  $v_A$  mit der Druckwellenausbreitungsgeschwindigkeit  $w_D$  im Material eines Festkörpers sichergestellt werden. In [27] wird für den quasistatischen Kontakt zweier Festkörper die Ungleichung

$$0.3 \left( \frac{v_A}{w_D} \right)^{3/5} \ll 1 \quad (4.1)$$

angegeben. Die während des Kalandrierungsschritts im Herstellungsprozess von Batteriekathoden auftretenden Geschwindigkeiten der Kompressionsrollen bewegen sich in der Größenordnung von  $\sim 2 \text{ m/min}$  [51]. Die resultierende Geschwindigkeit auf die Partikel in Kompressionsrichtung hängt von der gewünschten Verdichtung ab. Dennoch bleiben die Vertikalgeschwindigkeiten auch bei starker Verdichtung gering und in einem Bereich von unter  $\sim 0.02 \text{ m/min}$  [51]. Damit ist die wirkende Geschwindigkeit des Kalenders auf die Elektrode quasi Null. Dies wiederum bedeutet, dass auch die resultierenden Geschwindigkeiten der Partikel innerhalb der Elektrode quasi Null sind. Die Druckwellenausbreitungsgeschwindigkeit des Materials liegt somit um mehrere tausend Größenordnungen höher [152, 153], sodass die Bedingung (4.1) zu jedem Zeitpunkt erfüllt ist. Die Annahme eines statischen Kontaktproblems zur Beschreibung des elastoplastischen Kontaktverhaltens ist somit gerechtfertigt.

## 4.1 Theorie des elastoplastischen Kontakts

Bereits in den frühen 1950er Jahren wurde in Nanoindentationsexperimenten der Kontakt zwischen einer starren Kugel und einem elastoplastischen Halbraum untersucht [83]. Später konnte das beobachtete Verhalten mithilfe von FE-Berechnungen reproduziert werden [70–77]. Für elastisches Kontaktverhalten ist der Indentationsversuch einer starren Kugel mit einem elastischen Halbraum äquivalent zum Kontakt einer elastischen Kugel mit einer starren Wand ist. Die

plastischen Deformationen bei elastoplastischem Materialverhalten werden maßgeblich durch die Geometrie beeinflusst. Aus diesem Grund ist zu erwarten, dass die auftretenden plastischen Deformationen während eines Indentationsversuchs einer starren Kugeln in einen elastoplastischen Halbraum nicht identisch mit denen des Kontakts eines elastoplastischen Körpers mit einer starren Wand sind. Es kann somit kein direkter Rückschluss aus einem Indentationsversuch auf den Kontakt eines elastoplastischen Körpers mit einer starren Wand gezogen werden. Die verschiedenen Phasen, die eine plastische Materialantwort durchläuft, sind dennoch vergleichbar.

### 4.1.1 Spannungsverteilung in einem elastoplastischen Körper

Zunächst ist das Antwortverhalten eines elastoplastischen Körpers unter Normalbelastung rein elastisch, bis die Fließgrenze des Materials an einem Punkt im Körper überschritten wird. Unter der Annahme der grundlegenden Beziehungen und Mechanismen für miteinander in Kontakt stehende Oberflächen [27], kann als Versagenskriterium für die meisten duktilen isotropen Materialien die VON MISES-VERGLEICHSSPANNUNG  $\sigma_{v,M}$  herangezogen werden. Im Hauptspannungszustand gilt

$$J_2 = \frac{1}{6} \left[ (\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2 \right] = k^2 = \frac{Y^2}{3} \quad , \quad (4.2)$$

mit den Hauptspannungen  $\sigma_1, \sigma_2$  und  $\sigma_3$ , der Fließspannung des Materials im Scherversuch  $k$ , beziehungsweise im einachsigen Zugversuch  $Y$ , sowie der zweiten Invariante des deviatorischen Spannungstensors  $J_2$ . Die Spannungsverteilung innerhalb des Körpers, die sich infolge des auf einer elliptischen Kontaktfläche wirkenden Hertzkontaktendrucks einstellt, wurde in [154, 155] detailliert untersucht. Demnach tritt die größte Spannung stets in einer bestimmten Tiefe im Körper entlang der Achse auf, die senkrecht zur Kontaktfläche steht und durch den Kontaktpunkt verläuft. Hat das lokale orthogonale Koordinatensystem

$\check{\mathbf{x}} = [\check{x} \quad \check{y} \quad \check{z}]^T$  seinen Ursprung im Kontaktpunkt und liegt die Kontaktfläche innerhalb der  $\check{x}\check{y}$ -Ebene, dann ist der Punkt des ersten Fließens an der Stelle der  $\check{z}$ -Achse zu finden, an der  $\sigma_{v,M}$  maximal wird. Die Koordinaten des gesuchten Punktes werden demnach mit  $[0 \quad 0 \quad z^*]^T$  bezeichnet. Der exakte Wert für  $z^*$  folgt als Lösung der folgenden Gleichung

$$\left. \frac{J_2}{\partial \check{z}} \right|_{\check{z}=z^*} \stackrel{!}{=} 0 \quad . \quad (4.3)$$

Für die Spannungen entlang der  $\check{z}$ -Achse gilt [27]

$$\begin{aligned} \frac{\sigma_1}{p_0} &= \frac{2b_c}{e^2 a_c} (\Omega_x + \nu \Omega'_x) \quad , \\ \frac{\sigma_2}{p_0} &= \frac{2b_c}{e^2 a_c} (\Omega_y + \nu \Omega'_y) \quad , \\ \frac{\sigma_3}{p_0} &= -\frac{b_c}{e^2 a_c} \left( \frac{1 - T^2}{T} \right) \quad , \end{aligned} \quad (4.4)$$

mit den von den elliptischen Integralen  $F(\phi, e)$  und  $E(\phi, e)$  abhängigen Variablen

$$\begin{aligned} \Omega_x &= -\frac{1}{2} (1 - T) + \xi [F(\phi, e) - E(\phi, e)] \quad , \\ \Omega'_x &= 1 - T \frac{a_c^2}{b_c^2} + \xi \left[ \frac{a_c^2}{b_c^2} E(\phi, e) - F(\phi, e) \right] \quad , \\ \Omega_y &= \frac{1}{2} + \frac{1}{2T} - T \frac{a_c^2}{b_c^2} + \xi \left[ \frac{a_c^2}{b_c^2} E(\phi, e) - F(\phi, e) \right] \quad , \\ \Omega'_y &= -1 + T + \xi [F(\phi, e) - E(\phi, e)] \quad , \\ T &= \sqrt{\frac{b_c^2 + \check{z}^2}{a_c^2 + \check{z}^2}}, \quad \xi = \frac{\check{z}}{a_c} = \cot \phi \quad . \end{aligned} \quad (4.5)$$

Hier ist  $p_0$  der maximale Kontaktdruck, während  $a_c$  und  $b_c$  die Halbachsen der elliptischen Kontaktfläche mit der Exzentrizität  $e$  sind, vergleiche (3.71). Die elliptischen Integrale sind zum Beispiel in [156] hinterlegt. Setzt man (4.4) in (4.2) ein, ergibt sich

$$J_2 = \frac{Y^2}{3} = g(e, \nu, \check{z}) p_0^2 \quad , \quad (4.6)$$

mit

$$\begin{aligned} g(e, \nu, \check{z}) = & \frac{1}{6} \left[ \left( \frac{2b_c}{e^2 a_c} \right)^2 (\Omega_x + \nu \Omega'_x - \Omega_y - \nu \Omega'_y) \right. \\ & + \left( \frac{b_c}{e^2 a_c} \right)^2 \left( 2\Omega_y + 2\nu \Omega'_y + \frac{1-T^2}{T} \right) \\ & \left. + \left( \frac{b_c}{e^2 a_c} \right)^2 \left( 2\Omega_x + 2\nu \Omega'_x + \frac{1-T^2}{T} \right) \right] \quad . \end{aligned} \quad (4.7)$$

Der Punkt des ersten Fließens folgt als Extremum von  $g(e, \nu, \check{z})$  und demzufolge als Lösung der Bedingung

$$\left. \frac{\partial g(e, \nu, \check{z})}{\partial \check{z}} \right|_{\check{z}=z^*} \stackrel{!}{=} 0 \quad . \quad (4.8)$$

Durch Einsetzen des Punktes  $\check{z} = z^*$  in (4.6) ergibt sich schließlich für den maximalen elastischen Kontaktdruck  $p_Y$  bei Erreichen der elastischen Grenze am Übergang des elastischen in das elastisch-plastische Regime

$$p_Y = \frac{1}{\underbrace{\sqrt{3g(e, \nu, z^*)}}_{\lambda_Y(e, \nu, z^*)}} Y \quad . \quad (4.9)$$

Anhand von (4.9) ist ersichtlich, dass der Faktor  $\lambda_Y(e, \nu, z^*)$  keine Konstante, sondern eine Funktion der Elliptizität der Kontaktfläche  $e = 0..1.0$  und der Querdehnungszahl des Materials  $\nu = 0..0.5$  ist. Ist eine der beiden Größen  $e$  oder  $\nu$  bekannt, kann  $\lambda_Y$  als Funktion der jeweils anderen dargestellt werden.

Erfährt ein Körper ausschließlich Spannungen unterhalb der Fließgrenze, dann ist sein Antwortverhalten rein elastisch und durch die Theorie von HERTZ in

Normalenrichtung beschreibbar. Der elastische Kontaktdruck hat einen parabolischen Verlauf und folgt, wie in Kapitel 3.3.4 angegeben, der Beziehung

$$p(x,y) = \frac{3F_H}{2\pi a_c b_c} \left[ 1 - \left( \frac{x}{a_c} \right)^2 - \left( \frac{y}{b_c} \right)^2 \right]^{1/2}. \quad (4.10)$$

Im Kontaktmittelpunkt  $(x,y) = (0,0)$  erreicht der Kontaktdruck sein Maximum  $p_0$ , das im elastischen Bereich stets unterhalb des Grenzwertes  $p_Y$  liegt. Demnach gilt innerhalb der elastischen Zone  $p_0 \leq \lambda_Y(e, \nu, z^*) Y$ .

Nach erstmaligem Überschreiten der Fließgrenze tritt das Kontaktverhalten in das elastisch-plastische Regime ein. Direkt unterhalb der Kontaktfläche bilden sich im Material lokale Zonen kleiner plastischer Deformationen aus. Das durch plastische Verformung verdrängte Material hat eine zusätzliche elastische Verformung des umgebenden Feststoffs zur Konsequenz [27]. Der Kontaktdruckverlauf innerhalb der elastisch-plastischen Phase flacht vom Kontaktmittelpunkt ausgehend ab, sodass sich in der Regel ein Plateau in Höhe des maximalen Kontaktdrucks einstellt. Zusätzlich verlangsamt sich der Anstieg des maximalen Kontaktdrucks. Dieser Effekt ist in Abbildung 4.1 verdeutlicht. Abbildung 4.1 zeigt den Verlauf des normalisierten maximalen  $p_{\max}$  (Punkte) und mittleren  $p_{\text{ave}}$  (Linie) Kontaktdrucks über die normalisierte Verschiebung  $\delta_n/\delta_y$  für den Kontakt zwischen zwei triaxialen Ellipsoiden. Für eine normalisierte Überlappung von  $\delta_n/\delta_y = 1.0$  verlässt das Kontaktgeschehen den rein elastischen Bereich und geht in die elastisch-plastische Zone über. Betrachtet man einen bestimmten dimensionslosen Verschiebungszustand in der elastisch-plastischen Phase, so nähert sich der mittlere Kontaktdruck dem maximalen Kontaktdruck an, was bedeutet, dass der Gradient des Kontaktdrucks im Randbereich der Kontaktfläche mit zunehmender Kompression ansteigen muss, da der Kontaktdruck selbst am Rand auf den Wert Null abfällt, vergleiche auch Abbildung 4.12.

Infolge einer zunehmender Belastung kommt es zum Anwachsen der plastischen Zone bis an die freie Oberfläche des Kontaktbereichs [27]. Das Kontaktverhalten tritt in den perfekt plastischen Gleichgewichtszustand über. Häufig wird der maximale Kontaktdruck  $p_{\max}$  in diesem Bereich als konstanter Wert in der Höhe von  $p_{\max} = \lambda_{\max} Y$  angenommen, siehe Abbildung 4.1. Diese Annahme ist jedoch

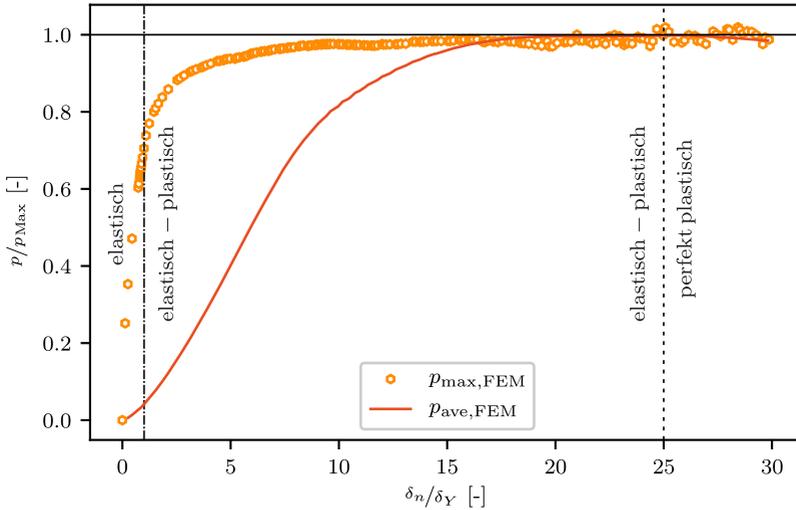
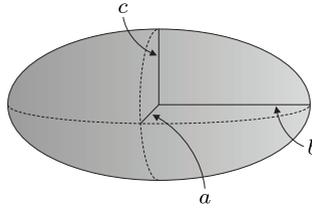


Abbildung 4.1: Mit Maximalwert  $p_{\text{Max}}$  des maximalen Kontaktdrucks normalisierter mittlerer  $p_{\text{ave}}$  und maximaler  $p_{\text{max}}$  Kontaktdruckverlauf über normalisierte Verschiebung  $\delta_n/\delta_Y$  zweier sich berührender Ellipsoide mit  $r^I = r^J = 4.675 \mu\text{m}$  und dem Aspektverhältnis  $a^k : b^k : c^k = 1 : 1 : 0.55$ ,  $k = I, J$

nicht universell gültig, da das Verhalten innerhalb des plastischen Regimes durch das vorliegende Material wesentlich beeinflusst wird [79]. Für viele Materialien führt ein weiterer Anstieg der Belastung ausschließlich zu einer Vergrößerung des Kontaktbereichs bei annähernd konstantem Maximaldruck. Im Allgemeinen gibt es auch Materialien bei denen der maximale Kontaktdruck nach Überschreitung eines Maximums bei zunehmender Kompression unmittelbar wieder abfällt [79]. Solche Materialien werden hier nicht betrachtet, sodass dieser Effekt im Weiteren nicht relevant ist. Für ellipsoide Körper ist der Grenzwert  $\lambda_{\text{max}}$  bei Erreichen des perfekt plastischen Gleichgewichtsbereichs nicht nur materialabhängig, sondern variiert zusätzlich mit der Geometrie des Körpers, was in Abschnitt 4.1.4 gezeigt wird.

Abbildung 4.2: Geometrie eines Ellipsoids mit den Halbachsen  $a, b$  und  $c$ 

Schließlich grenzt an den perfekt plastischen Gleichgewichtszustand noch der Bereich finiter Deformationen an, die im Falle sehr großer Verformungen auftreten. Entsprechend [71, 157] treten finite Deformation ab einem Verhältnis des äquivalenten Kontaktradius  $c_c$  zum mittleren Radius  $\hat{r}^{I,J}$  der Partikel

$$\hat{r}^{I,J} = \hat{r}^I + \hat{r}^J, \quad \hat{r}^k = \left( a^k b^k c^k \right)^{1/3}, \quad k = I, J \quad (4.11)$$

von  $(2.0c_c)/\hat{r}^{I,J} = 0.16..0.4$  auf. Derart große Verformungen sind für die im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Fragestellungen nicht relevant und werden daher im Weiteren nicht berücksichtigt.

## 4.1.2 Elastoplastischer Kontakt von Ellipsoiden

Ellipsoide ergeben sich als Sonderfall von Superellipsoiden gemäß (3.1) entsprechend Kapitel 3.1, wenn die Blockparameter  $n$  und  $m$  jeweils den Wert 2 annehmen. Die Oberfläche eines Ellipsoids ist demnach in lokalen Koordinaten durch die implizite Funktion

$$\left( \frac{x}{a} \right)^2 + \left( \frac{y}{b} \right)^2 + \left( \frac{z}{c} \right)^2 = 1 \quad (4.12)$$

definiert. Die Parameter  $a, b$  und  $c$  beschreiben die drei Halbachsen des Ellipsoids entsprechend Abbildung 4.2. Stehen zwei Ellipsoide miteinander in Kontakt und wird an einer Stelle im Material der elastische Grenzkontaktdruck  $p_0 = p_Y$

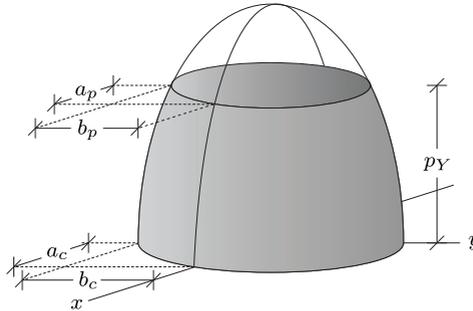


Abbildung 4.3: Plastische Kontaktstressverteilung in Normalenrichtung mit den Halbachsen der Kontaktfläche  $a_c$  und  $b_c$  und den Halbachsen der Kontaktfläche  $a_p$  und  $b_p$  in Höhe des Grenzkontaktdrucks  $p_Y$

erstmalig erreicht, geht das Kontaktverhalten in den elastisch-plastischen Bereich über. Aufgrund der zuvor diskutierten Abflachung des Kontaktendrucks im elastisch-plastischen und perfekt plastischen Regime, wird der Verlauf des Kontaktendrucks in diesen Bereichen als abgeschnittene HERTZ-Druckverteilung angenommen, vergleiche Abbildung 4.3. Die vorherrschende plastische Kontaktkraft ergibt sich durch Integration des Kontaktendrucks über die Kontaktfläche. Der Kontaktdruck wiederum berechnet sich als Differenz des rein elastischen Kontaktendrucks abzüglich der elastischen Kappe, die den maximalen Grenzkontaktdruck  $p_Y$  überschreitet, siehe Abbildung 4.3. Für die plastische Kontaktkraft  $F_n$  gilt somit

$$F_n = F_H - \int_0^{b_p} \int_0^{a_p} [p(x,y) - p_Y] dx dy \quad . \quad (4.13)$$

Die Größen  $a_c$  und  $b_c$  beschreiben die Halbachsen der Kontaktfläche  $A_c$ . Die Variablen  $a_p$  und  $b_p$  sind die Halbachsen der elliptischen Fläche über die ein konstanter Kontaktdruck in der Höhe  $p_Y$  angenommen wird.

Zur Formulierung einer geeigneten plastischen Materialtheorie für ellipsoide Partikelgeometrien wird zunächst eine Koordinatentransformation eingeführt. Zur Transformation der kartesischen Koordinaten  $(x,y)$  in Polarkoordinaten  $(r,\varphi)$  im

Bereich der abgeschnittenen Kappe oberhalb von  $p_Y$  wird die folgende Transformationsregel

$$(x, y)^T = \phi(r, \varphi) = \begin{bmatrix} a_p r \cos \varphi \\ b_p r \sin \varphi \end{bmatrix},$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial (r, \varphi)} = \begin{bmatrix} a_p \cos \varphi & -a_p r \sin \varphi \\ b_p \sin \varphi & b_p r \cos \varphi \end{bmatrix}, \quad (4.14)$$

$$\det \left| \frac{\partial \phi}{\partial (r, \varphi)} \right| = a_p b_p r, \quad r \in [0, 1], \quad \varphi \in [0, \pi/2]$$

herangezogen. Anwendung der Transformation auf (4.13) führt auf

$$F_n = F_H - 4 \int_0^1 \int_0^{\pi/2} [p(r, \varphi) - p_Y] a_p b_p r d\varphi dr. \quad (4.15)$$

Mithilfe der elastischen Druckverteilung in (4.10) folgt

$$F_n = \pi a_p b_p p_Y + F_H - 4 p_0 \int_0^1 \int_0^{\pi/2} \sqrt{1 - \left( \frac{a_p r \cos \varphi}{a_c} \right)^2 - \left( \frac{b_p r \sin \varphi}{b_c} \right)^2} a_p b_p r d\varphi dr. \quad (4.16)$$

Durch die Annahme des selbstähnlichen Abflachens des Kontaktdrucks parallel zur Kontaktfläche, vergleiche Abbildung 4.3, folgt weiter, dass das Verhältnis der Halbachsen der Kontaktfläche  $a_c/b_c$  und der Halbachsen des Plateaus  $a_p/b_p$  in Höhe des Grenzkontaktdrucks  $p_Y$  gleich groß ist. Demnach gilt

$$\frac{a_p}{a_c} = \frac{b_p}{b_c} = \frac{c_p}{c_c}. \quad (4.17)$$

Die Größe  $c_c$  beschreibt den äquivalenten Kontaktradius eines Kreises, der dieselben Größe wie die Kontaktellipse  $A_c = \pi a_c b_c$  hat. Entsprechend ist  $c_p$  der

äquivalente Kontaktradius des Kreises, der die Größe der Fläche des elliptischen Plateaus widerspiegelt. Einsetzen der Beziehung aus (4.17) in (4.16) führt auf

$$F_n = \pi c_p^2 p_Y + F_H - 2\pi p_0 c_p^2 \int_0^1 \sqrt{1 - \left(\frac{c_p}{c_c}\right)^2} r^2 r dr \quad . \quad (4.18)$$

Durch Umformen von (4.18),

$$F_n = \pi c_p^2 p_Y + F_H - 2\pi p_0 c_p^2 \int_0^1 \sqrt{1 - \left(\frac{c_p}{c_c}\right)^2} r^2 \cdot \frac{2}{2} \cdot (-1)^2 \cdot \left(\frac{c_p c_c}{c_p c_c}\right)^2 r dr \quad , \quad (4.19)$$

und Anwendung der Integrationsregel

$$\int (u(x))^n \cdot u'(x) dx = \frac{1}{n+1} (u(x))^{n+1} \quad (4.20)$$

folgt weiter

$$F_n = \pi c_p^2 p_Y + F_H + \pi p_0 c_c^2 \left[ \frac{2}{3} \left\{ 1 - \left(\frac{c_p}{c_c}\right)^2 \right\}^{3/2} - \frac{2}{3} \right] \quad . \quad (4.21)$$

Mithilfe des maximalen Kontaktdrucks

$$p_0 = \frac{3F_H}{2\pi c_c^2} \quad (4.22)$$

ergibt sich schließlich

$$F_n = \pi c_p^2 p_Y + F_H \left[ 1 - \left(\frac{c_p}{c_c}\right)^2 \right]^{3/2} \quad . \quad (4.23)$$

Anhand von Abbildung 4.3 wird ersichtlich, dass der Grenzkontaktdruck  $p_Y$  an den Orten der Ellipse  $x = a_p \cos \varphi$  und  $y = b_p \sin \varphi$  angenommen wird. Dies führt mithilfe von (4.10) und (4.17) auf die Bedingung

$$\begin{aligned} p_Y &= \frac{3F_H}{2\pi c_c^2} \left[ 1 - \left( \frac{a_p \cos \varphi}{a_c} \right)^2 - \left( \frac{b_p \sin \varphi}{b_c} \right)^2 \right]^{1/2} \\ &= \frac{3F_H}{2\pi c_c^2} \left[ 1 - \left( \frac{c_p}{c_c} \right)^2 \right]^{1/2} . \end{aligned} \quad (4.24)$$

Andererseits folgt aus (4.22), wenn der maximale Kontaktdruck gerade den Grenzkontaktdruck erreicht und  $c_Y$  der äquivalenten Kontaktradius am elastischen Limit ist,

$$p_Y = \frac{3F_Y}{2\pi c_Y^2} . \quad (4.25)$$

Einsetzen von (4.25) in (4.24) führt auf

$$\frac{F_Y}{F_H} = \frac{c_Y^2}{c_c^2} \left[ 1 - \left( \frac{c_p}{c_c} \right)^2 \right]^{1/2} , \quad (4.26)$$

wobei sich  $F_Y/F_H$  zu  $\delta_Y^{3/2}/\delta_n^{3/2}$  vereinfachen lässt. Durch Einsetzen des Zusammenhangs in (3.78) für  $\delta_Y$  beziehungsweise  $\delta_n$  ergibt sich

$$\frac{c_Y^2}{c_c^2} = 1 - \left( \frac{c_p}{c_c} \right)^2 , \quad (4.27)$$

in der  $c_Y$  dem äquivalenten Kontaktradius am elastischen Limit entspricht. Erneutes Umformen ergibt schließlich

$$c_p^2 = c_c^2 - c_Y^2 . \quad (4.28)$$

Durch Einsetzen von (4.27) in (4.23) kann die verallgemeinerte Normalkraftbeziehung im plastischen Regime für ellipsoide Körper analog der erweiterten Theorie von THORNTON [1] formuliert werden zu

$$F_n = \pi p_Y (c_c^2 - c_Y^2) + F_{pY} \quad , \quad (4.29)$$

in der die elastische Kontaktkraft bei Erreichen der Fließgrenze mit  $F_{pY}$  bezeichnet ist.

### 4.1.3 Elastisch-plastische Materialantwort

Das elastisch-plastische Regime schließt an den rein elastischen Bereich an sobald der elastische Grenzkontaktdruck  $p_Y = \lambda_Y Y$  erstmals überschritten wird. Innerhalb des elastisch-plastischen Regimes steigt der ertragbare Grenzkontaktdruck bis auf den Maximalwert  $p_0 = p_{\max} = \lambda_{\max} Y$  an der perfekt plastischen Grenze an. Gleichzeitig nimmt die Größe der Kontaktfläche und somit der äquivalente Kontaktradius von der Größe  $c_Y$  am elastischen Limit bis auf den Wert  $c_{\max} = \epsilon_{\max} c_Y$  an der perfekt plastischen Grenze zu. Sowohl  $\lambda_{\max}$  als auch  $\epsilon_{\max}$  sind material- und geometrieabhängige Größen. Der gegenwärtige Wert von  $\lambda$ ,  $\lambda_Y < \lambda \leq \lambda_{\max}$ , bei Durchlaufen der elastisch-plastischen Zone hängt von der vorliegenden Verschiebung ab, wobei  $\lambda$  nur größer werden oder gleich bleiben kann. In der hier entwickelten Theorie hängt  $\lambda$  von der Krümmung im Kontaktpunkt ab, sodass die Elliptizität  $e$  der Kontaktfläche berücksichtigt wird, die sich infolge der nicht-sphärischen Partikelform einstellt. Für den Kraft-Verschiebungs-Verlauf im elastisch-plastischen Bereich soll nun die Beziehung

$$F_n = \pi p_\lambda (c_c^2 - c_Y^2) + F_{pY} \quad , \quad p_Y \leq p_\lambda \leq p_{\max} \quad , \quad (4.30)$$

gelten, in der  $p_\lambda$

$$p_\lambda = \lambda Y \quad , \quad \lambda_Y \leq \lambda \leq \lambda_{\max} \quad , \quad (4.31)$$

der ansteigende Maximalwert des Kontaktdrucks ist. Bereits in [27] wird berichtet, dass der Kontaktdruck in Normalenrichtung in Abhängigkeit des Kontaktradius variiert, jedoch wird kein exakter Zusammenhang angegeben. Daher wird an dieser Stelle auf die Formulierung für Kugeln in [84] zurückgegriffen, die einen Zusammenhang zwischen dem Anstieg des maximalen Kontaktdrucks und dem vorliegenden Kontaktradius herstellt. Diese Formulierung wird unter Einbeziehung des äquivalenten Kontaktradius am elastischen Limit  $c_Y$  und des äquivalenten Kontaktradius  $c_c$  elliptischer Kontaktflächen, auf ellipsoide Partikelgeometrien erweitert, indem für den ansteigenden Kontaktdruck  $p_\lambda$  im elastisch-plastischen Bereich

$$p_\lambda = \lambda Y = \lambda_{\max} Y - [\lambda_{\max} - \lambda_Y] Y \left[ \frac{\varepsilon_{\max} c_Y - c_c}{(\varepsilon_{\max} - 1) c_Y} \right]^n . \quad (4.32)$$

angenommen wird. Dividieren von (4.32) durch die Fließspannung  $Y$  ergibt den Verlauf von  $\lambda$  zu

$$\lambda = \lambda_{\max} - [\lambda_{\max} - \lambda_Y] \left[ \frac{\varepsilon_{\max} c_Y - c_c}{(\varepsilon_{\max} - 1) c_Y} \right]^n . \quad (4.33)$$

Sind die Fitparameter  $\lambda_{\max}$ ,  $\varepsilon_{\max}$  und  $n$  sowie der äquivalente Kontaktradius  $c_Y$  am elastischen Limit bekannt, dann ist der gegenwärtige Wert von  $\lambda$  durch (4.33) in Abhängigkeit des aktuellen äquivalenten Kontaktradius  $c_c$  bestimmbar. Der äquivalente Kontaktradius hängt wiederum von der aktuellen Verschiebung entsprechend (3.78) ab. Die Beziehung für  $\lambda$  ist gültig, sofern der äquivalente Kontaktradius innerhalb der Grenzen der elastisch-plastischen Zone liegt, das heißt

$$c_Y \leq c_c \leq c_{\max} = \varepsilon_{\max} c_Y . \quad (4.34)$$

Erreicht der Kontaktradius  $c_c$  erstmals den Wert  $c_{\max}$ , dann nimmt zu diesem Zeitpunkt der Kontaktdruck den maximalen Wert  $p_{\max} = \lambda_{\max} Y$  an. Die zugehörige Verschiebung ist

$$\delta_{\max} = \frac{c_{\max}^2}{R_e} \frac{f_2}{f_1^2} . \quad (4.35)$$

Die Werte der Fitparameter  $\lambda_{\max}$ ,  $\varepsilon_{\max}$  und  $n$  sind material- und geometrieabhängig und werden so gewählt, dass der Verlauf von  $\lambda$  in Abschnitt 4.2.2, der aus FE-Berechnungen resultiert, möglichst exakt wiedergegeben wird.

#### 4.1.4 Perfekt plastische Materialantwort

Auf das elastisch-plastische Regime folgt die perfekt plastische Gleichgewichtsphase. Für die im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Geometrien und untersuchten Materialien wurde in FE-Berechnungen ein annähernd konstanter Kontaktdruck innerhalb der perfekt plastischen Zone beobachtet. Zunehmende Verschiebungen innerhalb dieses Regimes führen somit ausschließlich zu einer Vergrößerung der Kontaktfläche, während der maximale Kontaktdruck als Konstante der Größe  $p_{\max}$  angenommen wird. Der zugehörige Kraft-Verschiebungs-Verlauf folgt dem Zusammenhang

$$F_n = \pi p_{\max} (c_c^2 - c_Y^2) + F_{pY} \quad . \quad (4.36)$$

Für andere Materialien oder Geometrien beziehungsweise sehr große Verschiebungen ist die Annahme eines konstanten Kontaktdrucks nicht mehr zwingend gerechtfertigt. Die Gültigkeit des hier entwickelten Kontaktgesetzes beschränkt sich somit auf die betrachteten Geometrien und Materialien sowie kleine Überlappungen. Andere Problemstellungen sind nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit und bedürfen weiterer Untersuchungen.

#### 4.1.5 Entlastungsverhalten

Wie einleitend erwähnt, wird die in Realität auftretende Krümmungsänderung im Kontaktpunkt während der Belastung im elastisch-plastischen und perfekt plastischen Regime in der hier entwickelten Theorie vernachlässigt. Infolgedessen ist bei erstmaliger Belastung die effektive Krümmung im Kontaktpunkt  $1/R_e$  anhand der unverformten Partikelgeometrien bestimmbar. Für den Fall der Entlastung oder Wiederbelastung wird in Anlehnung an [1] eine zu einem beliebigen

Zeitpunkt eintretende Entlastung als rein elastisch angenommen und folgt der Theorie nach HERTZ. Zur Berücksichtigung bleibender plastischer Verformungen wird jedoch eine reduzierte plastische Krümmung  $1/R_{e,p}$  angesetzt, die geringer als die ursprüngliche Krümmung im Kontaktpunkt  $1/R_e$  ist.

$$R_{e,p}$$

beschreibt den sogenannten vergrößerten effektiven plastischen Kontaktradius. Zur Ableitung einer geeigneten Kraft-Verschiebungs-Beziehung für den Fall der Entlastung oder Wiederbelastung wird zunächst das elastisch-plastische Regime vernachlässigt. Das Kontaktverhalten wird als elastisch perfekt plastisch angenommen. Der zugehörige symbolische Kraft-Verschiebungs-Verlauf ist in Abbildung 4.4 dargestellt. Aufgrund der auftretenden plastischen Deformationen verbleibt auch für den Fall einer kompletten Entlastung eine plastische Deformation im Körper. Dies wird durch die plastische Verschiebung  $\delta_p$  am Ende der gestrichelten Entlastungsbeziehung in Punkt  $E$  der Abbildung 4.4 repräsentiert. Da sich nur der elastische Anteil der Deformationen rückverformt, berechnet sich diese elastische Verschiebung im Entlastungsfall  $\delta_{UL}$  aus der Differenz der aktuellen Verschiebung  $\delta_n$  und der verbleibenden plastischen Verschiebung  $\delta_p$  zu

$$\delta_{UL} = \delta_n - \delta_p \quad . \quad (4.37)$$

Als weitere Größen werden die jemals erreichte maximale Verschiebung  $\delta_*$  sowie der zugehörige äquivalente Kontaktradius  $c_*$  eingeführt. Im Umkehrpunkt zwischen Belastung und Entlastung soll die Kontinuität der Kontaktfläche gewährleistet sein [1], sodass die Kontaktfläche im maximalen Punkt der perfekt plastischen Belastung  $\pi c_*^2$  der Kontaktfläche zu Beginn der Entlastung  $A_{UL,*}$  entsprechen muss

$$\pi c_*^2 = A_{UL,*} \quad . \quad (4.38)$$

Da die Krümmung im Kontaktpunkt während der Belastung als konstant angenommen wird, ist der Kontaktradius im Belastungsfall durch (3.78) definiert. Der

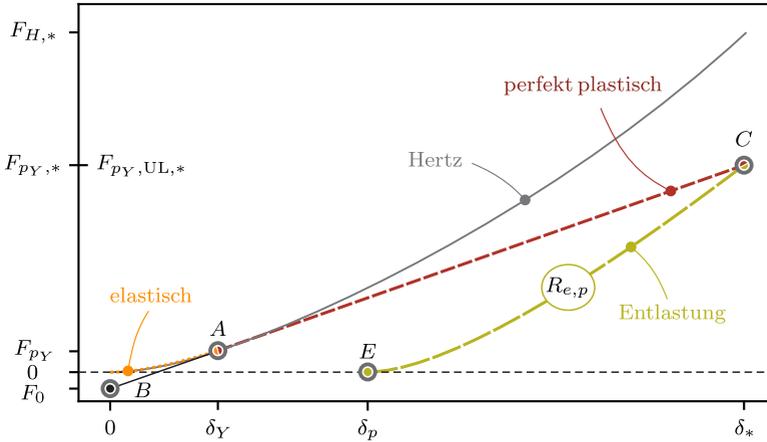


Abbildung 4.4: Kraft-Verschiebungs-Verlauf für elastisch - perfekt plastisches Materialverhalten entsprechend [1], Punkt A: Übergang elastisch – perfekt plastisches Regime für  $\delta_n = \delta_Y$ , Punkt B: Hilfspunkt für  $\delta_n = 0$ , Punkt C: Wechsel Belastung zu Entlastung für  $\delta_n = \delta_*$ , Punkt E: vollständige Entlastung mit plastischem Kontaktradius  $R_{e,p}$  und verbleibender plastischer Überlappung  $\delta_n = \delta_p$

Umkehrpunkt kann als Ende der perfekt plastischen Belastung gesehen werden. In diesem Fall gilt

$$c_*^2 = R_e \delta_* \frac{f_1^2}{f_2} \quad (4.39)$$

Gleichzeitig kann der Umkehrpunkt als Beginn der elastischen Entlastung hin zu  $\delta_p$  angesehen werden. Dann gilt

$$c_*^2 = \underbrace{R_{e,p} (\delta_* - \delta_p)}_{\frac{A_{UL,*}}{\pi}} \frac{f_1^2}{f_2} \quad (4.40)$$

Hier ist  $R_{e,p}$  der noch unbekannte Kontaktradius. Durch Gleichsetzen von (4.39) und (4.40) folgt

$$\delta_p = \delta_* \left( 1.0 - \frac{R_e}{R_{e,p}} \right) . \quad (4.41)$$

Im nächsten Schritt ist der noch unbekannte plastische Kontaktradius  $R_{e,p}$  zu bestimmen. Dafür wird erneut der Umkehrpunkt  $C$  in Abbildung 4.4 betrachtet. Die plastische Kontaktkraft im Punkt  $C$  ist infolge perfekt plastischer Belastung

$$F_{pY,*} = \pi p_Y (c_c^2 - c_Y^2) + F_{pY} . \quad (4.42)$$

Wenn die elastische Grenze in Abbildung 4.4 mit  $A$  gekennzeichnet wird, ist ersichtlich, dass die Steigung des elastischen Pfads in Punkt  $A$  der Steigung des perfekt plastischen Pfads  $A - C$  entspricht [1]. Die Steigung repräsentiert die Steifigkeit des Kontakts und ist mittels Ableiten der Kontaktkraft nach der Verschiebung berechenbar. Für die elastische Kontaktsteifigkeit entsprechend HERTZ gilt allgemein

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_H}{\partial \delta_n} = k_{H,\delta_n} &= \frac{\partial \left[ \frac{4}{3} E_e \sqrt{R_e} \delta_n^{3/2} f_2^{-3/2} \right]}{\partial \delta_n} \\ &= \frac{2 E_e \sqrt{R_e} \sqrt{\delta_n}}{f_2^{3/2}} , \end{aligned} \quad (4.43)$$

während die plastische Kontaktsteifigkeit zu

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_n}{\partial \delta_n} = k_{n,pY} &= \frac{\partial \left[ \pi p_Y \left( \underbrace{\delta_n R_e \frac{f_1^2}{f_2}}_{c_c^2} - c_Y^2 \right) + \frac{4}{3} E_e \sqrt{R_e} \delta_Y^{3/2} f_2^{-3/2} \right]}{\partial \delta_n} \\ &= \pi R_e \frac{f_1^2}{f_2} p_Y \end{aligned} \quad (4.44)$$

folgt. An der elastischen Grenze in Punkt A, wenn  $\delta_n = \delta_Y$  und  $p_0 = p_Y$  ist, gilt

$$\underbrace{\pi R_e \frac{f_1^2}{f_2}}_{k_{n,pY}} = \frac{2E_e \sqrt{R_e} \sqrt{\delta_Y}}{\underbrace{f_2^{3/2}}_{k_{H,pY}}} \quad . \quad (4.45)$$

Wird die perfekt plastische Belastungsgerade gemäß [1] bis zur y-Achse verlängert, schneidet sie diese in  $F_0 < 0$ . Dieser Punkt wird mit B in Abbildung 4.4 gekennzeichnet. Mithilfe von  $F_0$  und  $F_{pY}$  kann die Steigung der perfekt plastischen Belastungsgerade als Differenzenquotient formuliert werden

$$k_{n,pY} = k_{H,pY} = \frac{F_{pY} - F_0}{\delta_Y - 0} \quad . \quad (4.46)$$

Eine analoge Vorgehensweise auf Basis der Punkte  $F_0$  und  $F_{pY,*}$  führt auf

$$k_{H,pY} = k_{n,pY} = \frac{F_{pY,*} - F_0}{\delta_* - 0} \quad . \quad (4.47)$$

Wird nun (4.46) unter Einbeziehung von (4.45) umgeschrieben, ergibt sich

$$\begin{aligned} F_0 &= F_{pY} - \frac{3}{2} \cdot \frac{2}{3} \cdot \underbrace{\frac{2E_e \sqrt{R_e} \sqrt{\delta_Y}}{f_2^{3/2}}}_{F_{pY}} \cdot \delta_Y \\ &= -\frac{1}{2} F_{pY} \quad . \end{aligned} \quad (4.48)$$

Durch Auflösen von (4.47) nach  $\delta_*$  unter Berücksichtigung von (4.48) sowie der Beziehung in (3.78) erhält man schließlich

$$\underbrace{\delta_* R_e \frac{f_1^2}{f_2}}_{c_*^2} \pi p_Y = F_{pY,*} + 0.5 F_{pY} \quad , \quad (4.49)$$

$$c_*^2 = \frac{F_{pY,*} + 0.5 F_{pY}}{\pi p_Y} \quad .$$

Zur Gewährleistung der Kraftkontinuität muss die perfekt plastische Belastungskraft  $F_{pY,*}$  der Entlastungskraft  $F_{pY,UL,*}$  in Punkt  $C$  entsprechen. Dies führt auf die Bedingung

$$F_{pY,UL,*} = F_{pY,*} \quad . \quad (4.50)$$

Würde sich der Kontakt rein elastisch verformen, so hätte die elastische Kontaktkraft nach HERTZ für eine Überlappung von  $\delta_*$  den Wert  $F_{H,*}$ , vergleiche graue Kurve in Abbildung 4.4 und (3.75). Aufgrund der Annahme, dass die Entlastung rein elastisch ist, folgt sie der Form des elastischen Kontaktgesetzes nach HERTZ. Gleichwohl muss im Falle einer Entlastung zur Berücksichtigung der plastischen Verformungen die Kontaktkraft in Punkt  $E$  für  $\delta_p$  zu null werden. Dies wird durch Einsetzen der angepassten Verschiebung-Beziehung (4.41) in die elastische Kontaktkraft nach HERTZ erreicht. Ebenso wurde zur Berücksichtigung der bleibenden Verformungen ein reduzierter effektiver plastischer Kontaktradius  $R_{e,p}$  eingeführt, der im Falle einer Entlastung in Kraft tritt. Werden diese beiden Effekte in der elastischen Kontaktkraftformulierung für den Fall einer Entlastung berücksichtigt, führt dies auf die Entlastungsbeziehung

$$F_{pY,UL} = \frac{4}{3} E_e \sqrt{R_{e,p}} \underbrace{(\delta_n - \delta_p)^{3/2}}_{\delta_{UL}^{3/2}} f_2^{-3/2}, \quad \delta_n \geq \delta_p \quad (4.51)$$

$$F_{pY,UL} = 0, \quad \delta_n < \delta_p \quad .$$

Einsetzen von (4.41) in (4.51)<sub>1</sub> ergibt

$$F_{pY,UL} = \frac{4}{3} E_e \sqrt{R_{e,p}} \left( \delta_n - \delta_* \left( 1 - \frac{R_e}{R_{e,p}} \right) \right)^{3/2} f_2^{-3/2} \quad . \quad (4.52)$$

In Punkt *C* ist  $\delta_n = \delta_*$ . Einsetzen von  $\delta_*$  in (4.52) führt auf

$$F_{pY,UL,*} R_{e,p} = F_{H,*} R_e \quad . \quad (4.53)$$

Für die reduzierte plastische Krümmung folgt schließlich aus (4.53) zusammen mit (4.49)

$$\begin{aligned} R_{e,p} &= \frac{F_{H,*} R_e}{F_{*,pY}} \\ &= \frac{1}{F_{pY,*}} \frac{4}{3} E_e \underbrace{\sqrt{R_e} \delta_*^{3/2} f_2^{-3/2}}_{(c_*^2/f_1^2)^{3/2}} \cdot R_e \\ &= \frac{4E_e}{3F_{pY,*}} \left( \frac{F_{pY,*} + 0.5F_{pY}}{\pi pY} \right)^{3/2} \frac{1}{f_1^3} \quad . \end{aligned} \quad (4.54)$$

Mit bekanntem  $R_{e,p}$  entsprechend (4.54) lässt sich der plastische Anteil der Verschiebung anhand von (4.41) ermitteln. Die Kontaktkraft im Entlastungsfall kann dann entsprechend (4.51) berechnet werden.

Für die Herleitung der Entlastungsbeziehung wurde das elastisch-plastische Regime bislang vernachlässigt und eine elastisch, perfekt plastische Theorie vorausgesetzt. Für eine vollständige Theorieentwicklung muss das elastisch-plastische Regime jedoch zwingend berücksichtigt werden. An dieser Stelle sei erneut darauf hingewiesen, dass der maximale Kontaktdruck auch nach Überschreitung der elastischen Grenze bis zur elastisch-plastischen Grenze weiter ansteigt. Infolgedessen ist der Kraft-Verschiebungs-Verlauf im elastisch-plastischen Regime nichtlinear. Erst im perfekt plastischen Regime gilt ein linearer Zusammenhang zwischen der Verschiebung und der zugehörigen Kraft. In Abbildung 4.5 ist das Schema der elastisch-plastisch, perfekt plastischen Theorie als dicke Linie von Punkt *A* zu Punkt *D* dargestellt. Zum Vergleich ist die elastisch, perfekt plastische Theorie aus Abbildung 4.4 als dünne durchgezogene Linie von Punkt *A* zu

Punkt *C* für eine Belastung, sowie von Punkt *C* zu Punkt *E* für eine Entlastung abgebildet. Vergleicht man beide Belastungspfade, so ist ersichtlich, dass die Be-

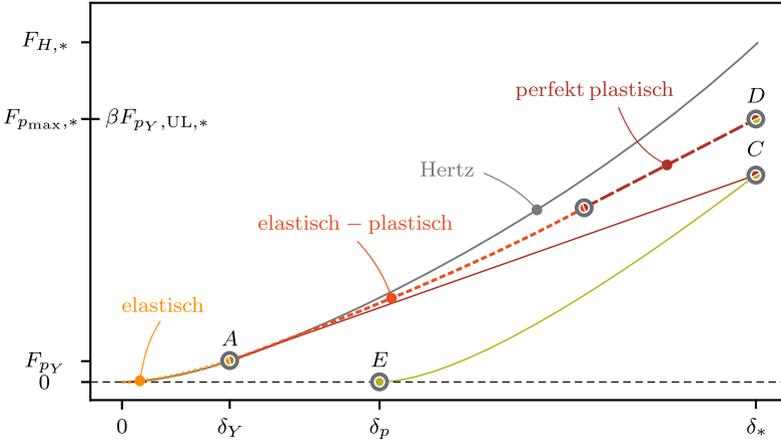


Abbildung 4.5: Kraft-Verschiebung-Beziehung für elastisch - elastisch-plastisch - perfekt plastisches Materialverhalten, Punkt *A*: Ende elastisches Regime für  $\delta_n = \delta_Y$ , Punkt *C*: Maximale Kontaktkraft bei  $\delta_n = \delta_*$  mit alter Theorie, Punkt *D*: Maximale Kontaktkraft bei  $\delta_n = \delta_*$  mit neuer Theorie, Punkt *E*: vollständige Entlastung mit verbleibender plastischer Überlappung  $\delta_n = \delta_p$

rücksichtigung des elastisch-plastischen Regimes zu einer höheren Last  $F_{pmax,*}$  in Punkt *D* in Abbildung 4.5, wenn  $\delta_n = \delta_*$  ist, führt. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass die Kontinuität der Kontaktkraft als Funktion der Zeit eine wichtige Eigenschaft der mechanischen DEM ist, um die Stabilität der Simulationen zu gewährleisten. Zur Erfüllung der Kraftkontinuität muss die Bedingung in (4.50) angepasst werden. Durch Einführung eines Faktors  $\beta$  ergibt sich für die Neuformulierung von (4.50)

$$\beta F_{pY,UL,*} = F_{pmax,*} \quad (4.55)$$

Durch Anwendung des Faktors  $\beta$  wird erreicht, dass die Kraft in Abbildung 4.5 von Punkt  $C$  in Punkt  $D$  verschoben wird ohne die bleibende plastische Verschiebung  $\delta_p$ , das heißt Punkt  $E$ , zu verändern. Auflösen von (4.55) nach  $\beta$ , unter Einbeziehung von (4.30) und (4.36), ergibt

$$\beta = \frac{\pi p \lambda (c_*^2 - c_Y^2) + F_{pY}}{\frac{4}{3} E_e \sqrt{R_{e,p}} (\delta_* - \delta_p)^{3/2} f_2^{-3/2}} \quad . \quad (4.56)$$

Die Multiplikation von (4.51) mit  $\beta$ , wie in (4.55) eingeführt, führt auf die neue Kraftbeziehung

$$F_{n,UL} = \frac{4}{3} E_e \underbrace{\beta \sqrt{R_{e,p}}}_{R_{e,pmax}} (\delta_n - \delta_p)^{3/2} f_2^{-3/2}, \quad \delta_n \geq \delta_p \quad (4.57)$$

$$F_{n,UL} = 0, \quad \delta_n < \delta_p \quad .$$

Damit sichergestellt ist, dass die Entlastung in Punkt  $D$  beginnt und in Punkt  $E$  endet, muss die bleibende plastische Verformung in (4.57) unverändert bleiben und ist nach wie vor durch (4.41) definiert. Folgerichtig ist in (4.57) alleine der effektive plastische Kontaktradius anzupassen. Die Einführung des modifizierten plastischen Kontaktradius  $R_{e,pmax}$  in der Form

$$R_{e,pmax} = \beta^2 R_{e,p} \quad (4.58)$$

führt schließlich auf die endgültige und kompakte Darstellung

$$F_{n,UL} = \frac{4}{3} E_e \sqrt{R_{e,pmax}} (\delta_n - \delta_p)^{3/2} f_2^{-3/2}, \quad \delta_n \geq \delta_p \quad (4.59)$$

$$F_{n,UL} = 0 \quad , \quad \delta_n < \delta_p$$

der Entlastungsbeziehung, die in Abbildung 4.6 veranschaulicht ist.

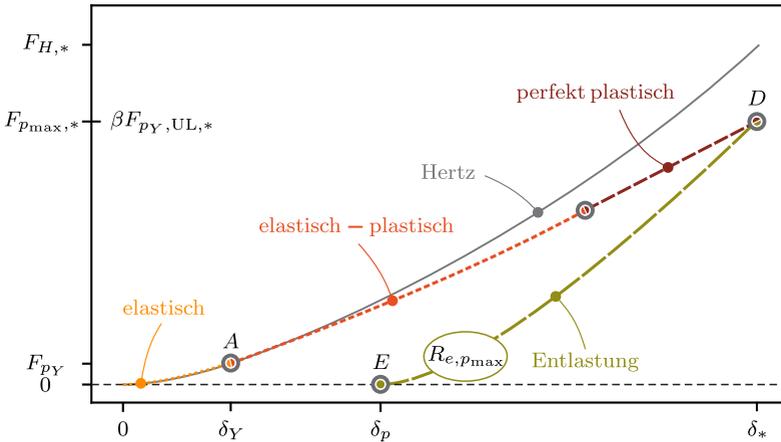


Abbildung 4.6: Kraft-Verschiebungs-Beziehung für elastisch - elastisch-plastisch - perfekt plastisches Materialverhalten inklusive Entlastung, Punkt A: Ende elastisches Regime für  $\delta_n = \delta_Y$ , Punkt D: Maximale Kontaktkraft bei maximaler Überlappung  $\delta_n = \delta_*$  für neue Theorie, Punkt E: vollständige Entlastung mit modifiziertem plastischen Kontaktradius  $R_{e,p_{max}}$  und verbleibender plastischer Überlappung  $\delta_n = \delta_p$

### 4.1.6 Berechnung der realen Kontaktfläche

In der Realität verändert sich die Krümmung in der Kontaktzone bereits während einer Belastung oberhalb der elastischen Grenze infolge der irreversiblen plastischen Deformationen. In der hier entwickelten Theorie wird diese Änderung für den Belastungsfall vernachlässigt. Des Weiteren wird darauf hingewiesen, dass die Forderung der Kraftkontinuität in Abbildung 4.6 in Punkt D und die damit verbundene Einführung des Faktors  $\beta$  in Form des modifizierten plastischen Kontaktradius  $R_{e,p_{max}}$ , einen plötzlichen und unphysikalischen Sprung des Kontaktradius in Punkt D induziert. Dieser kann so weder in der Realität noch in FE-Berechnungen beobachtet werden. Abbildung 4.7 veranschaulicht diesen Effekt. Die durchgezogenen roten Linien in Abbildung 4.7 beschreiben den theo-

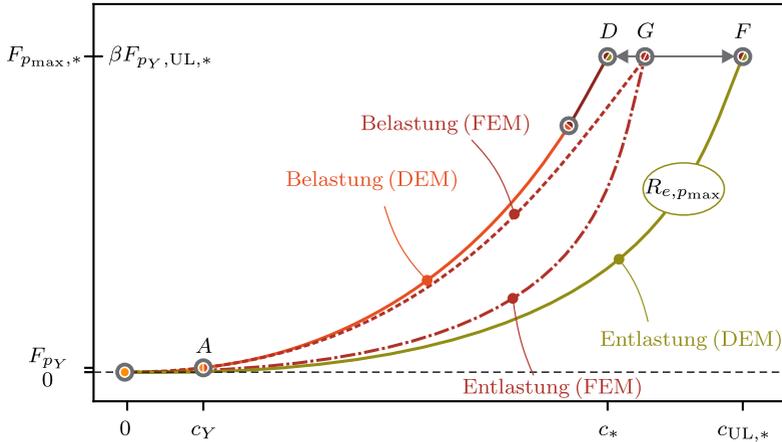


Abbildung 4.7: Kraft-Kontaktradius-Diagramm für elastisches - elastisch-plastisches - perfekt plastisches Materialverhalten, Punkt A – D: elastoplastischer Belastungspfad DEM mit neuer Theorie, D – F: Sprung des Kontaktradius für neue Theorie beim Wechsel von Be- auf Entlastung und umgekehrt, F – A: elastischer Entlastungspfad DEM mit neuer Theorie und modifiziertem plastischen Kontaktradius  $R_{e,p_{max}}$ , A – G – A: Wirklicher Be- und Entlastungspfad aus FE-Berechnung

retischen Zusammenhang des Kontaktradius und der Kontaktkraft für eine Belastung. Der theoretische Entlastungspfad ist als grüne Kurve eingezeichnet. Deutlich sichtbar ist der infolge  $R_{e,p_{max}}$  induzierte Sprung von Punkt D zu Punkt F beim Wechsel von einer Belastung auf eine Entlastung (und umgekehrt im Falle einer Wiederbelastung). In Bezug auf die Stabilität der mechanischen DEM sowie ihrer Lösungsqualität hat dieser Effekt, der aus den Annahmen für die Ableitung der Theorie resultiert, keine Auswirkung und ist daher für die Durchführung einer ausschließlich mechanischen Simulation vernachlässigbar.

Von besonderem Interesse ist der Zusammenhang zwischen der vorliegenden Verschiebung und der tatsächlichen Kontaktfläche, wenn beispielsweise ein Transportprozess über die Kontaktfläche stattfindet. Die reale Kontaktfläche infolge

der FE-Berechnung ist als rote, gestrichelte Kurve (Belastung) beziehungsweise als rote, gepunktet-gestrichelte Kurve (Entlastung) in Abbildung 4.7 symbolisch dargestellt. In LIB erfolgt der elektronische Transport über die Festphase, genauer gesagt die Leitpfade, die Aktivmaterial und Rußpartikel ausbilden. Folglich ist der analytische Zusammenhang zwischen der theoretischen Verschiebung  $\delta_n$  und der sich in der Realität einstellenden Kontaktfläche  $A_{c,\text{real}}$  im Rahmen dieser Arbeit von Relevanz. Zur Ableitung einer analytischen Beziehung werden die drei Belastungsphasen sowie der Entlastungspfad erneut getrennt voneinander betrachtet.

### Elastische Belastung

Ist der Kontaktdruck  $p_0$  eines Kontakts kleiner als an der Fließgrenze  $p_Y$  und wurde diese noch nie in der Belastungsgeschichte überschritten, dann verhält sich der Kontakt rein elastisch. Die Kontaktfläche  $A_{c,\text{EL}}$  ist durch die Theorie von HERTZ eindeutig definiert und entspricht der realen Kontaktfläche  $A_{c,\text{real}}$

$$A_{c,\text{EL}} = \pi c_c^2 = \pi a_c b_c = A_{c,\text{real}} \quad . \quad (4.60)$$

Für die Berechnung der Halbachsen  $a_c$  und  $b_c$  beziehungsweise des äquivalenten Kontaktradius  $c_c$  in Abhängigkeit der vorliegenden Verschiebung  $\delta_n$ , gelten die Zusammenhänge entsprechend (3.78) und (3.71). Letztere sind alleine aus der unverformten Geometrie der Partikel bestimmbar.

### Elastisch-plastische Belastung

Wird das plastische Fließkriterium erstmals erreicht, tritt der Kontakt in das elastisch-plastische Regime ein. In Abbildung 4.7 wird durch die Abweichung der theoretischen und realen Kontaktfläche ab Punkt A ersichtlich, dass der theoretische Kontaktradius den realen Kontaktradius unterschätzt. Infolge plastischer Deformationen steigt der wirkliche Kontaktradius stärker an, als durch HERTZ beschrieben. Für das Maß des erhöhten Anstiegs wird ein formelmäßiger Zusammenhang analog (4.32) angenommen. Dies resultiert daher, dass ein mathematisch gleiches Verhalten wie für den Anstieg von  $\lambda$  vorliegt, bei dem zwischen

dem Ende der elastischen Phase bis zum Ende der elastisch-plastischen Phase der Verlauf des äquivalenten Kontaktradius nichtlinearer Gestalt ist, aber nicht mehr dem Zusammenhang von Hertz folgt, siehe Abbildung 4.7. Für die wirkliche Größe der Kontaktfläche im elastisch-plastischen Regime  $A_{c,EL,PL}$  ergibt sich somit

$$A_{c,EL,PL} = \pi c_c^2 \underbrace{\left\{ g_{\max} - (g_{\max} - 1.0) \left[ \frac{\delta_{p_{\max}} - \delta_n}{\delta_{p_{\max}} - \delta_Y} \right]^h \right\}}_g \quad (4.61)$$

mit dem materialspezifischen Wert  $g_{\max}$  analog zu  $\lambda_{\max}$ . Der Wert der im elastisch-plastischen Bereich veränderlichen Variable  $g$  steigt wie  $\lambda$  bis auf den Maximalwert an und kann nur größer werden oder gleich bleiben. Der aktuelle Wert von  $g$  lässt sich in Abhängigkeit der Verschiebung  $\delta_n$  und der maximalen Verschiebung in der Historie des Kontakts  $\delta_*$  ermitteln. Bei erstmaligem Erreichen von  $\delta_Y$  gilt  $g = 1.0$ . Während des folgenden elastisch-plastischen Regimes wächst  $g$  entsprechend (4.61) bis auf den Maximalwert  $g_{\max}$  bei  $\delta_{p_{\max}}$  an. Bei Eintritt in das perfekt plastische Regime wird  $g = g_{\max}$  als konstant angenommen. Der Wert der Konstante  $h$  ist so zu wählen, dass der Verlauf der Kontaktfläche, der sich aus experimentellen Beobachtungen oder FE-Berechnungen ergibt, abgebildet werden kann.

An der elastischen Grenze ( $\delta_n = \delta_Y$ ) muss sichergestellt werden, dass die elastische Kontaktfläche  $A_{c,EL}$  und die elastisch-plastische Kontaktfläche  $A_{c,EL,PL}$  gleich groß sind

$$A_{p_Y,EL} = A_{p_Y,EL,PL} \quad . \quad (4.62)$$

Gleichzeitig soll an der elastisch-plastischen Grenze ( $\delta_n = \delta_{\max}$ ) die elastisch-plastische Kontaktfläche  $A_{c,EL,PL}$  der perfekt plastischen Kontaktfläche  $A_{c,PL}$  entsprechen

$$A_{p_{\max},EL,PL} = A_{p_{\max},PL} \quad , \quad (4.63)$$

um Kontinuität zu gewährleisten. Diese zwei Bedingungen werden durch den Quotienten in (4.61) sichergestellt, der Werte zwischen null und eins annehmen kann

$$\underbrace{1.0}_{\delta_n = \delta_Y} \geq \frac{\delta_{p_{\max}} - \delta_n}{\delta_{p_{\max}} - \delta_Y} \geq \underbrace{0.0}_{\delta_n = \delta_{p_{\max}}} \quad , \quad (4.64)$$

sodass mit

$$\begin{aligned} A_{p_Y,EL,PL} &= \pi c_c^2 [g_{\max} - (g_{\max} - 1.0) \cdot 1.0] = \pi c_c^2 \quad , \\ A_{p_{\max},EL,PL} &= \pi c_c^2 [g_{\max} - (g_{\max} - 1.0) \cdot 0.0] = g_{\max} \cdot \pi c_c^2 \end{aligned} \quad (4.65)$$

beide Grenzen erfüllt sind, vergleiche (4.60) und (4.66).

### Perfekt plastische Belastung

Im perfekt plastischen Regime ist der Kontaktdruck endgültig abgeflacht [27, 87]. Für die Kontaktfläche  $A_{c,pl}$  wird daher angenommen, dass sie entsprechend der Beziehung

$$A_{c,PL} = \pi c_c^2 g_{\max} \quad (4.66)$$

weiter anwächst.

### Entlastung

Für den Fall der Entlastung muss beim Wechsel von Belastung auf Entlastung (und umgekehrt im Falle einer Wiederbelastung) Kontinuität gewährleistet sein, siehe Punkt *G* in Abbildung 4.7. Zur Ableitung einer entsprechenden Formulierung wird die Annahme getroffen, dass sich die Kontaktfläche  $A_{c,UL}$  im Entlastungsfall

$$A_{c,UL} = A_{c,H,UL} + A_{c,PL,UL} \quad (4.67)$$

aus einem elastischen  $A_{c,H,UL}$  und einem plastischen  $A_{c,PL,UL}$  Anteil zusammensetzt. Des Weiteren muss die Kontaktfläche für den Fall der Separation beider Partikel nach vollständiger Entlastung den Wert Null annehmen. Demzufolge gilt

$$A_{\delta_p,UL} = 0 \quad . \quad (4.68)$$

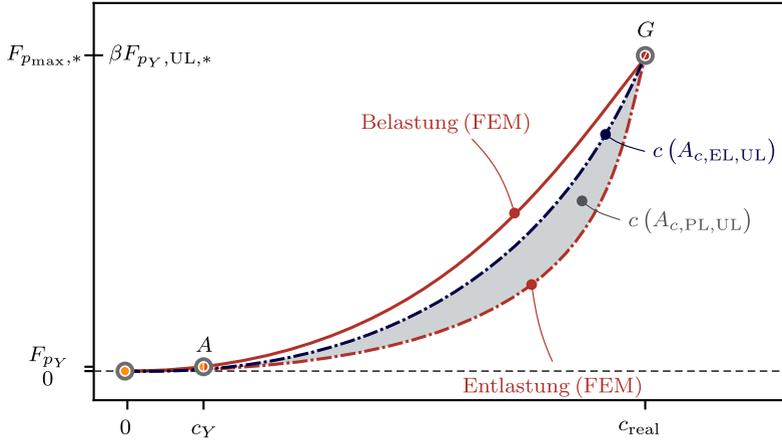


Abbildung 4.8: Kraft-Kontakttradius-Beziehung: Zusammensetzung der Entlastungsbeziehung aus elastischem Anteil (dunkelblau gepunktet-gestrichelte Linie) und plastischem Bauch (hellgrau hinterlegter Bereich)

Liegt die jemals aufgetretene maximale Verschiebung  $\delta_*$  im elastisch-plastischen Bereich, dann gilt für den maximalen Kontaktdruck  $p_Y \leq p_0 \leq p_{max}$ . Dadurch muss in Punkt  $G$  beim Wechsel von einer Belastung auf eine Entlastung die Bedingung

$$A_{\delta_*,EL,PL} = A_{\delta_*,UL} \quad (4.69)$$

erfüllt werden. Gleiches gilt für den perfekt plastischen Bereich, wenn  $p_0 = p_{max}$ . Hier lautet die entsprechende Bedingung

$$A_{\delta_*,PL} = A_{\delta_*,UL} \quad (4.70)$$

Für den elastischen Anteil der Kontaktfläche  $A_{c,H,UL}$  soll die Beziehung

$$A_{c,H,UL} = \pi c_c^2 g \left[ \frac{\delta_n - \delta_p}{\delta_* - \delta_p} \right]^i \quad (4.71)$$

gelten. Für den plastischen Anteil wird in Anlehnung an [86, 87] die Form

$$A_{c,PL,UL} = \pi c_c^2 g \left[ \left( \frac{\delta_n - \delta_p}{\delta_* - \delta_p} \right)^j - \left( \frac{\delta_n - \delta_p}{\delta_* - \delta_p} \right)^k \right] \quad (4.72)$$

gewählt. Die Konstanten  $i, j$  und  $k$  sind anzupassende Fitparameter. In Punkt  $G$  ( $\delta_n = \delta_*$ ) ergibt sich für den Quotienten

$$\frac{\delta_n - \delta_p}{\delta_* - \delta_p} = 1.0 \quad , \quad (4.73)$$

und demzufolge

$$A_{\delta_*,EL,PL,UL} = \pi c_c^2 g, \quad A_{\delta_*,PL,UL} = 0.0 \quad , \quad (4.74)$$

sodass Kontinuität gewährleistet ist. Gleichzeitig gilt für  $\delta_n = \delta_p$

$$\frac{\delta_n - \delta_p}{\delta_* - \delta_p} = 0.0 \quad , \quad (4.75)$$

wodurch die Bedingung  $A_{\delta_p,UL} = 0.0$  erfüllt wird. Die Werte für  $g_{max}, h, i, j$  und  $k$  sind materialabhängig und werden anhand von FE-Berechnungen bestimmt, siehe Kapitel 4.2.2.

## 4.2 Finite-Elemente-Modell

Als Referenzlösung und zugleich zur Anpassung der Theorie für den elasto-plastischen Normalkontakt zwischen zwei triaxialen Ellipsoiden, werden FE-Berechnungen mit der Software ABAQUS [151] durchgeführt. Das dafür verwendete Modul ABAQUS STANDARD/EXPLICIT bietet Lösungstechniken für statische, aber auch transient dynamische Kontaktprobleme und kann mit hoher Genauigkeit die auftretenden Spannungszustände berechnen.

Zunächst wird ein Kontaktmodell für den mechanischen Normalkontakt zweier elastischer Ellipsoide vorgestellt und mithilfe der analytischen HERTZ-Lösung

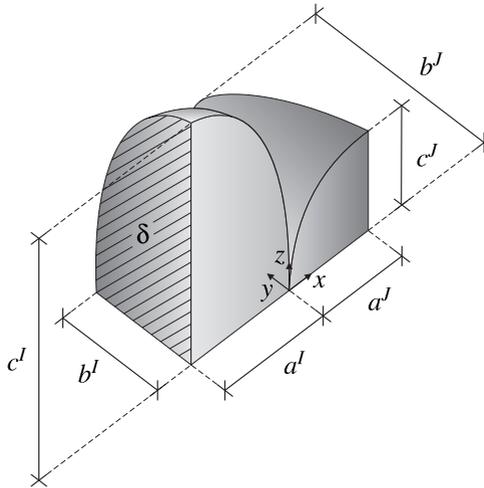


Abbildung 4.9: FE-Modell in ABAQUS

verifiziert. Dieses Modell wird in einem nächsten Schritt um elastoplastisches Materialverhalten erweitert, um als Referenzlösung für die entwickelte Theorie zur Beschreibung des elastoplastischen Normalkontaktverhaltens zweier Ellipsoide verwendet werden zu können.

### 4.2.1 Elastischer Normalkontakt

In Abbildung 4.9 ist das Modell des Normalkontakts zweier verformbarer Ellipsoide mit den Halbachsen  $a^k, b^k, c^k, k = I, J$  dargestellt. Aufgrund der Symmetrieverhältnisse ist es ausreichend zwei Achtelellipsoide zu modellieren. In den  $xy$ - und  $xz$ -Schnittebenen werden Symmetrierandbedingungen gesetzt. Auf die  $yz$ -Schnittebene wird für Partikel  $I$  in positive  $x$ -Richtung sowie für Partikel  $J$  in negative  $x$ -Richtung eine Verschiebung  $u$  aufgebracht, sodass die Ellipsoide mit ansteigender Verschiebung zusammengepresst werden. Die mittleren Radien der betrachteten Partikel  $I$  und  $J$  betragen 5 beziehungsweise 7  $\mu m$ .

Beispielhaft ist das FE-Netz für den Kontakt zweier Ellipsoide mit einem Halbachsenverhältnis von  $a^I : b^I : c^I = 1 : 1.25 : 1.5$  und  $a^J : b^J : c^J = 1 : 0.825 : 0.825$  in Abbildung 4.10 dargestellt. Die FE-Netze der Partikel  $I$  und  $J$  besitzen 111908 und 204865 Knoten und bestehen aus 75587 beziehungsweise 291548 Zehn-Knoten-Tetraederelementen des Typs *C3D10* mit quadratischen Ansatzfunktionen für dreidimensionale Spannungszustände. Damit der Kontaktbereich und der Kontaktvorgang adäquat abgebildet werden können, sind die FE-Netze bereichsweise verfeinert. In der  $yz$ -Symmetrieebene ist eine Elementgröße von  $h^k \approx (\hat{r}^k/5)$ ,  $k = I, J$  festgesetzt, die sich bis zum Kontaktpunkt auf  $h^k \approx [\min(\hat{r}^k)/200]$ ,  $k = I, J$  verringert. Dies ist notwendig, um die Kontaktfläche ausreichend genau ermitteln zu können. Für den Kontakt der sich initial berührenden Oberflächen wird der Typ *General-Contact*<sup>1</sup> gewählt. In Normalenrichtung wird die *Hard-Contact*<sup>2</sup> Bedingung ausgewählt, während die Tangentialrichtung als *Frictionless*, also reibungsfrei, angenommen wird.

Den Ellipsoiden liegt ein elastisch perfekt plastisches Materialverhalten zugrunde mit identischem Verhalten für Druck und Zug. Diese Annahme wurde auch in anderen Untersuchungen getroffen [78, 89, 158]. Die Materialparameter entsprechen den Eigenschaften von NMC mit dem Elastizitätsmodul  $E = 142000 \text{ MPa}$ , der Querdehnungszahl  $\nu = 0.25$  [51] und der Dichte  $\rho = 4750 \text{ kg/m}^3$ , vergleiche [51]. Zur Verifizierung des FE-Modells wird eine Verschiebung auf die  $yz$ -Schnittebene beider Ellipsoide von  $u = \pm 0.06 (\hat{r}^I + \hat{r}^J)$  aufgebracht. Die Berechnung erfolgt geometrisch nichtlinear.

Zunächst werden die Ergebnisse einer rein elastischen FE-Berechnung mit der Theorie von HERTZ [59] verglichen. Im linken Graph von Abbildung 4.11 ist die Normalkraft  $F_H$  über die prozentuale Normalverschiebung  $\delta_n$  bezogen auf den

- 
- 1 Der Typ *General-Contact* erlaubt sowohl den Kontakt eines Körpers mit sich selbst als auch mit einem anderen Körper. Aufgrund der Einfachheit der Definition gibt es sehr wenige Einschränkungen bezüglich der beteiligten Oberflächentypen, allerdings kann dieser Kontakttyp nur bei dreidimensionalen Oberflächen verwendet werden. Für mehr Informationen wird auf [151] verwiesen.
  - 2 Die Kontaktspezifizierung *Hard-Contact* bedeutet, dass ein beliebiger Kontaktdruck zwischen zwei Kontaktflächen nur übertragen werden kann, wenn diese in Kontakt miteinander stehen. Sinkt der Kontaktdruck auf Null, dann trennen sich die Flächen. Zwei Flächen treten dann miteinander in Kontakt, wenn der Abstand zwischen ihnen auf Null reduziert wird.

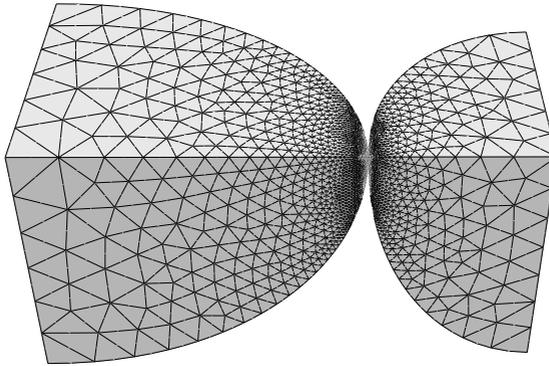


Abbildung 4.10: Finite-Elemente Netz in ABAQUS

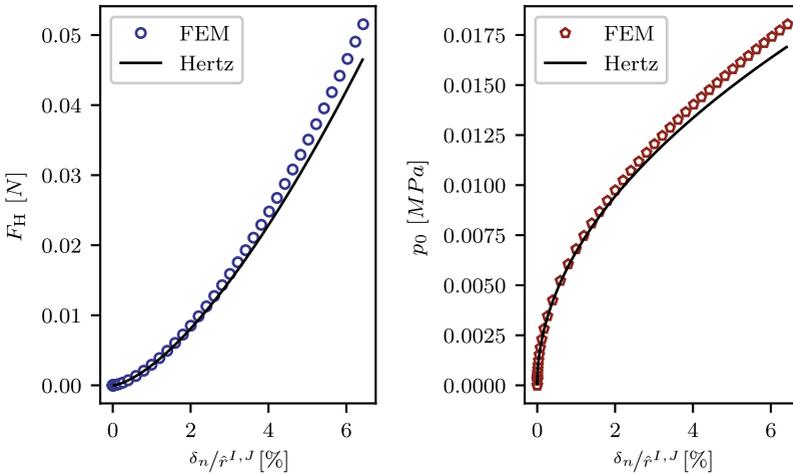


Abbildung 4.11: Vergleich von FEM und analytischer Lösung (Hertz): Normalkontaktkraft (links) und Kontaktfläche (rechts) über normalisierte Verschiebung

mittleren Partikelradius  $\hat{r}^{I,J}$  aufgetragen. Die HERTZ-Lösung ist als durchgezogene Linie dargestellt, während die FE-Lösung in Punktform eingezeichnet ist. Be- und Entlastungskurven folgen demselben Pfad. Dies ist dadurch begründet, dass elastische Eigenschaften gelten und der Kontakt als reibungsfrei angenommen wird. Demzufolge findet keine Energiedissipation durch Reibung oder plastische Deformation statt. Da die HERTZ-Lösung nur für kleine Überlappungen gültig ist, nimmt die Abweichung zwischen Simulation und analytischer Lösung mit zunehmender Verschiebung zu. Im Mittel weichen FE-Berechnung der Kontaktkraft und HERTZ-Theorie um 5 % ab, siehe Abbildung 4.11 links. Im rechten Teil von Abbildung 4.11 ist der maximale elastische Kontaktdruck über die Verschiebung  $\delta_n$  aufgetragen. Für den maximalen Kontaktdruck beträgt die mittlere Abweichung der beiden Lösungen 4.5 %. Aufgrund der im betrachteten Bereich guten Übereinstimmung zwischen FE-Berechnung und analytischer Lösung kann das vorliegende FE-Modell als Grundlage für weitere Untersuchungen mit elastoplastischem Materialverhalten herangezogen werden.

## 4.2.2 Elastoplastischer Normalkontakt

Zur Abbildung elastoplastischen Materialverhaltens wird das zuvor beschriebene elastische FE-Modell um elastisch perfekt plastisches Materialverhalten erweitert. Als Plastizitätskriterium wird die von Mises-Vergleichsspannung herangezogen, vergleiche Kapitel 4.1. Für NMC kann eine konstante Querdehnungszahl von  $\nu = 0.25$  angenommen werden [51]. Für den Fall einer konstanten Querdehnungszahl ist es möglich den Faktor  $\lambda_Y$  bei Erreichen der Fließgrenze näherungsweise als Funktion der Elliptizität der Kontaktfläche  $e$ , vergleiche (3.70),

$$\lambda_Y(e) = 4.16 \cdot 10^{-6} \exp^{-10.05 \cdot e} + 1.55 \quad (4.76)$$

darzustellen. Diese Näherungsgleichung ergibt sich durch Berechnung von  $\lambda_Y = 1/\sqrt{3g(e, \nu, z^*)}$  für eine diskrete Anzahl von Elliptizitäten zwischen 0 und 1, vergleiche (4.9).

Das elastoplastische Kontaktproblem wird als statisches Kontaktproblem betrachtet, sodass den Ellipsoiden zeitunabhängige plastische Eigenschaften hinzugefügt werden. Für NMC wurde die Fließgrenze anhand von Indentationsexperimenten zu etwa  $Y = 7900 \text{ MPa}$  bestimmt, vergleiche [51, 159].

$a^k : b^k : c^k, k \in [I, J] \quad \hat{r}^k, k \in [I, J] [\mu\text{m}]$		
1	: [0.5..2.0] : [0.5..2.0]	[1.0..10.0]

Tabelle 4.1: Fallvariationen der untersuchten FE-Modelle

Als Referenzlösung werden 25 verschiedene Fälle zweier sich initial in einem Punkt berührenden Ellipsoide mit unterschiedlichen Halbachsenverhältnissen und mittleren Radien herangezogen, die verschiebungsgesteuert in  $x$ -Richtung in Kontakt gebracht werden, siehe Tabelle 4.1. Der mittlere Radius berechnet sich entsprechend

$$\hat{r}^{I,J} = \frac{1}{2} (\hat{r}^I + \hat{r}^J), \tag{4.77}$$

$$\hat{r}^k = \left[ a^k b^k c^k \right]^{1/3}, \quad k = I, J \quad .$$

In Abbildung 4.12 ist der normalisierte Kontaktdruck  $p(x,0)/p_Y$  über die normalisierte Halbachse  $a_c/a_Y$  der Kontaktellipse für zwei gleich große prolate Ellipsoide, die sich an ihren Spitzen berühren, beispielhaft dargestellt. Es gilt  $r^I = r^J = 4.675 \mu\text{m}$  und  $a^k : b^k : c^k = 1 : 2 : 2, k = I, J$ . Solange  $p(x,0) < p_Y = \lambda_Y Y$  beziehungsweise  $a_c/a_Y \leq 1.0$ , befindet sich der Kontakt im elastischen Bereich und die Kontaktdruckverteilung folgt der analytischen Lösung nach HERTZ, die als durchgezogene schwarze Linie eingezeichnet ist. Nach Überschreiten der Fließgrenze  $a_c/a_Y > 1.0$  ist deutlich ersichtlich, dass die Kontaktdruckverteilung, beginnend vom Mittelpunkt, mit zunehmender Kompression abflacht und schließlich im perfekt plastischen Bereich ein annähernd konstantes Plateau über den gesamten Kontaktbereich in Höhe von  $p_{\max}$  ausbildet. Eine Zunahme der Kompression in diesem Regime bedingt lediglich eine Zunahme der Kontaktfläche, während der maximale Kontaktdruck nahezu konstant bleibt.

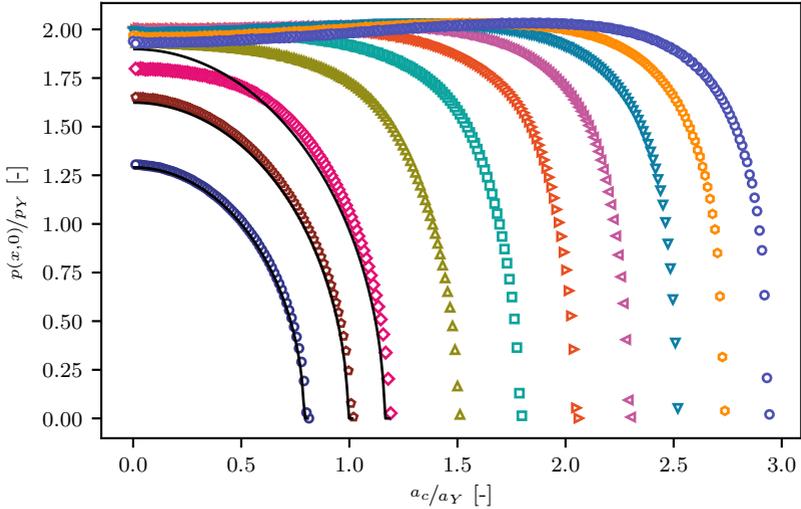


Abbildung 4.12: Normalisierte Kontaktdruckverteilung  $p(x,0)/p_Y$  entlang der normalisierten Halbachse  $a_c/a_Y$  der Kontaktellipse zweier sich berührender Ellipsoide mit  $r^I = r^J = 4.675 \mu\text{m}$  und dem Aspektverhältnis  $a^k : b^k : c^k = 1 : 2 : 2$ ,  $k = I, J$

Wie in der Herleitung in Kapitel 4.1.3 gezeigt, steigt der maximale Kontaktdruck von  $\lambda_Y Y$  am elastischen Limit bis auf  $\lambda_{\max} Y$  am elastisch-plastischen Limit an. Gleichzeitig nimmt der Kontaktradius von  $c_Y$  auf  $\varepsilon_{\max} c_Y$  zu. Die Parameter  $\lambda_{\max}$  und  $\varepsilon_{\max}$  können zum Beispiel auf Basis von FE-Berechnungen bestimmt werden. Um den Verlauf und den Maximalwert von  $\lambda$  zu ermitteln, wird die Kontaktkraft der FE-Berechnung ausgewertet, wie in Abbildung 4.13 gezeigt. Für jeden Punkt der FE-Berechnung soll  $\lambda_{\text{FEM}}$  so bestimmt werden, dass die analytisch berechnete Kraft entsprechend (4.36) denselben Wert annimmt. Es ergibt sich die Bedingung

$$F_{\text{FEM}} \stackrel{!}{=} \pi \lambda_{\text{FEM}} Y [c_c^2 - c_Y^2] + F_{p_Y} \quad , \quad (4.78)$$

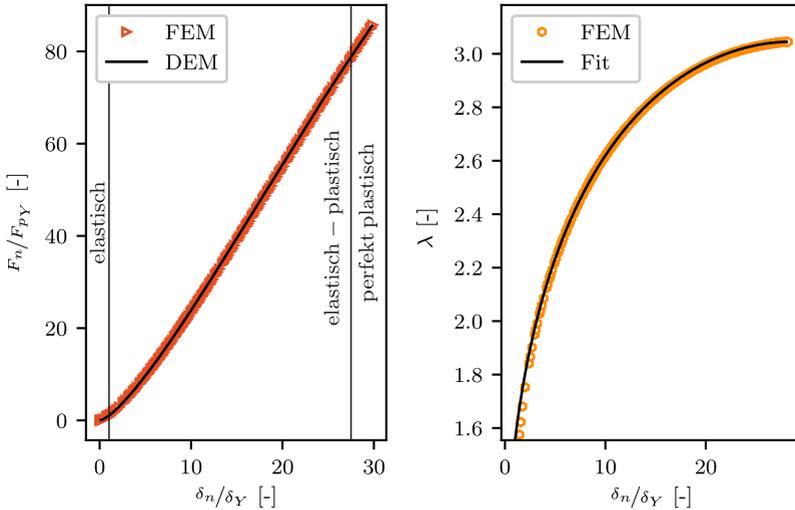


Abbildung 4.13: Verlauf der normalisierten Kontaktkraft  $F_n/F_{py}$  über normalisierte Verschiebung  $\delta_n/\delta_\gamma$  (links) und Verlauf des Geometrie- und Materialparameters  $\lambda$  über normalisierte Verschiebung  $\delta_n/\delta_\gamma$  (rechts) für zwei Ellipsoide mit  $r^I = r^J = 4.675 \mu m$  und dem Aspektverhältnis  $a^k : b^k : c^k = 1 : 1 : 0.55$ ,  $k = I, J$

die nach  $\lambda_{FEM}$  aufgelöst werden kann, sodass sich ein Verlauf entsprechend der rechten Grafik in Abbildung 4.13 ergibt. Die Punkte repräsentieren die berechneten Werte für  $\lambda_{max}$ , die durch die Beziehung in (4.33) gefittet werden können. Durch Wahl des Exponenten  $n = 1.8$  kann der Krümmungsverlauf von  $\lambda$  für alle betrachteten Fälle nahezu perfekt getroffen werden. Der Punkt  $\lambda_{max}$  entspricht dem Maximum von  $\lambda_{FEM}$ , an dem das Profil eine Art Plateau erreicht und ab dem  $\lambda_{FEM}$  nicht weiter ansteigt. Zu diesem Zeitpunkt geht die elastisch-plastische Phase in den perfekt plastischen Bereich über. Der Kontaktdruck an diesem Punkt wird als Maximalwert  $p_{max}$  festgelegt und bei weiterer Kompression als konstant angenommen, während die Kontaktfläche weiter anwächst. Diese Annahme ist auf die Entwicklung des maximalen und des mittleren Kontaktdrucks der FE-Simulationen gegründet, vergleiche Abbildung 4.1 und Abbildung 4.12.

Der Wert für  $\varepsilon_{\max}$  ergibt sich als Verhältnis des Kontaktradius  $c_{\max}$  bei Erreichen des perfekt plastischen Regimes, wenn  $\lambda = \lambda_{\max}$  ist, zum Kontaktradius am elastischen Limit  $c_Y$ , wenn  $\lambda = \lambda_Y$  ist, zu  $\varepsilon_{\max} = c_{\max}/c_Y$ .

Trägt man  $\lambda_{\max}$  und  $\varepsilon_{\max}$  für alle 25 verschiedenen Fälle über den dimensionslosen effektiven Kontaktradius  $R_e/\hat{r}^{I,J}$  auf, kann für beide Werte ein funktionaler Zusammenhang in Abhängigkeit des dimensionslosen effektiven Kontaktradius angegeben werden. Wählt man für  $\lambda_{\max}$  und  $\varepsilon_{\max}$  eine Fitfunktion der Form

$$\begin{aligned}\lambda_{\max}(R_e, \hat{r}^{I,J}) &= m \cdot \exp\{-o \cdot [R_e/\hat{r}^{I,J}]\} + p \quad , \\ \varepsilon_{\max}(R_e, \hat{r}^{I,J}) &= s \cdot \exp\{-t \cdot [R_e/\hat{r}^{I,J}]\} + u \quad ,\end{aligned}\tag{4.79}$$

ergeben sich für die Fitparameter  $m, o, p$  und  $s, t, u$  die Werte

$$\begin{aligned}m &= 1.05, \quad o = 4.62, \quad p = 2.42 \quad , \\ s &= 8.19, \quad t = 6.14, \quad u = 1.14 \quad .\end{aligned}\tag{4.80}$$

Für die Fitfunktionen gilt demzufolge

$$\begin{aligned}\lambda_{\max}(R_e, \hat{r}^{I,J}) &= 1.05 \cdot \exp\{-4.62 \cdot [R_e/\hat{r}^{I,J}]\} + 2.42 \quad , \\ \varepsilon_{\max}(R_e, \hat{r}^{I,J}) &= 8.19 \cdot \exp\{-6.14 \cdot [R_e/\hat{r}^{I,J}]\} + 1.14 \quad .\end{aligned}\tag{4.81}$$

Zur Ermittlung der Fitparameter  $h, i, j, k$  für die Berechnung der Kontaktfläche wird der wirkliche Kontaktradius der FE-Berechnungen analysiert. Die Kontaktfläche der FEM ist begrenzt durch die Knoten, an denen der Kontaktdruck auf Null abfällt. Beispielhaft ist eine solche Auswertung für zwei Ellipsoide mit den mittleren Radien  $r^I = 5.0 \mu m$ ,  $r^J = 7.0 \mu m$  und den Aspektverhältnissen  $a^I : b^I : c^I = 1 : 0.9 : 1.2$ ,  $a^J : b^J : c^J = 1 : 0.8 : 1.1$  in Abbildung 4.15 rechts dargestellt. Die Punkte repräsentieren die FE-Berechnung. Eine Analyse aller betrachteten Fälle führt auf die Fitparameter

$$g_{\max} = 1.4, \quad h = 1.8, \quad i = 0.35, \quad j = 0.75, \quad k = 1.65 \quad .\tag{4.82}$$

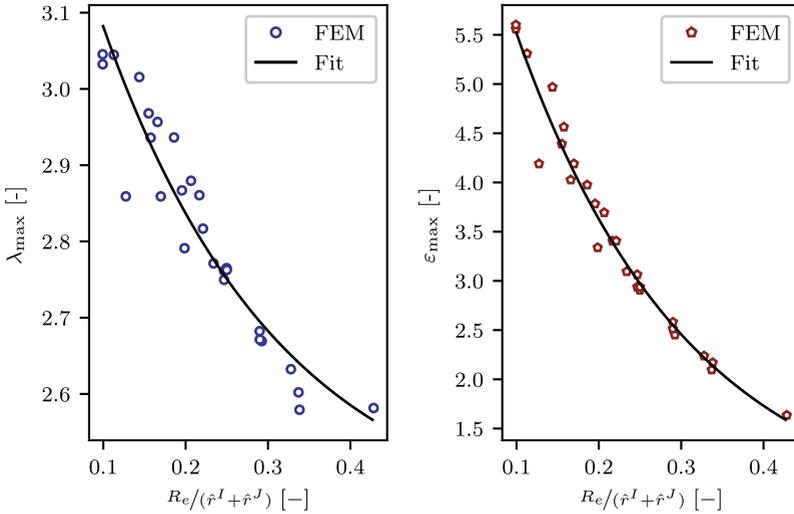


Abbildung 4.14: FE-Ergebnisse und Fitfunktionen für  $\lambda_{\max}$  und  $\epsilon_{\max}$  in Abhängigkeit des dimensionslosen effektiven Kontaktradius  $Re/\hat{r}^{I,J}$

Eine analytische Berechnung entsprechend der Beziehungen in Kapitel 4.1.6 mit diesen Fitparametern ist als durchgezogene schwarze Linie in Abbildung 4.15 dargestellt.

### 4.2.3 Verifikation

Zur Verifikation des präsentierten Ansatzes wird eine FE-Berechnung, die nicht für die Formulierung der Fitfunktion im Abschnitt zuvor verwendet wurde, mit den Vorhersagen der entwickelten Theorie verglichen. In einer Kompressionsrechnung werden zwei triaxiale Ellipsoide mit NMC Materialeigenschaften und den Geometriedaten entsprechend Tabelle 4.2 verschiebungsgesteuert in Normalkontakt gebracht. Zunächst werden beide Partikel bis zu einer Verschiebung von

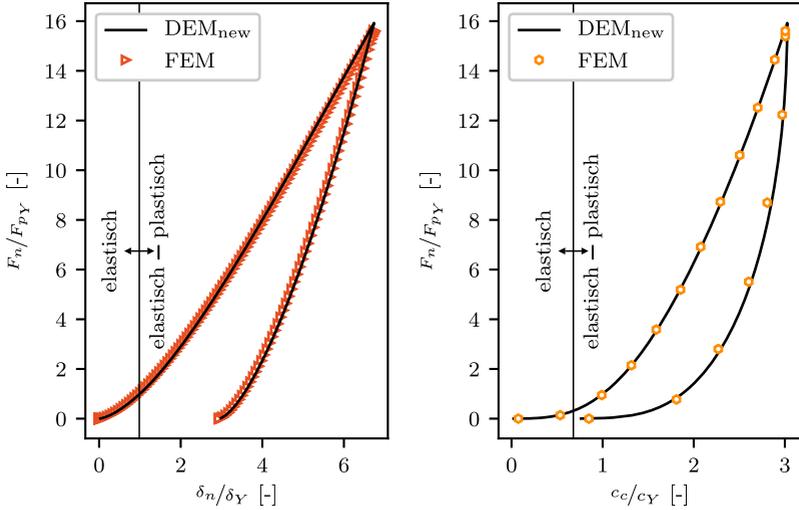


Abbildung 4.15: FE-Ergebnisse und analytische Berechnung für die normalisierte Kontaktkraft  $F_n/F_Y$  über die normalisierte Verschiebung  $\delta_n/\delta_Y$  (links) beziehungsweise den normalisierten äquivalenten Kontaktradius  $c_c/c_Y$  (rechts) zweier sich berührender Ellipsoide mit  $r^I = 5.0$ ,  $r^J = 7.0 \mu\text{m}$  und dem Aspektverhältnis  $a^I : b^I : c^I = 1 : 0.9 : 1.2$ ,  $a^J : b^J : c^J = 1 : 0.8 : 1.1$

5 % des mittleren Partikelradius  $\hat{r}^{I,J}$  komprimiert und wieder vollständig entlastet. Im zweiten Schritt erfolgt eine Kompression je Partikel in Höhe von 7.5 % des mittleren Partikelradius mit anschließender vollständiger Entlastung.

$a^I : b^I : c^I$	$a^J : b^J : c^J$	$\hat{r}^I [\mu\text{m}]$	$\hat{r}^J [\mu\text{m}]$
1.0 : 1.0 : 1.25	1.0 : 0.8 : 0.9	5.0	7.0

Tabelle 4.2: Geometriedaten der betrachteten Ellipsoide

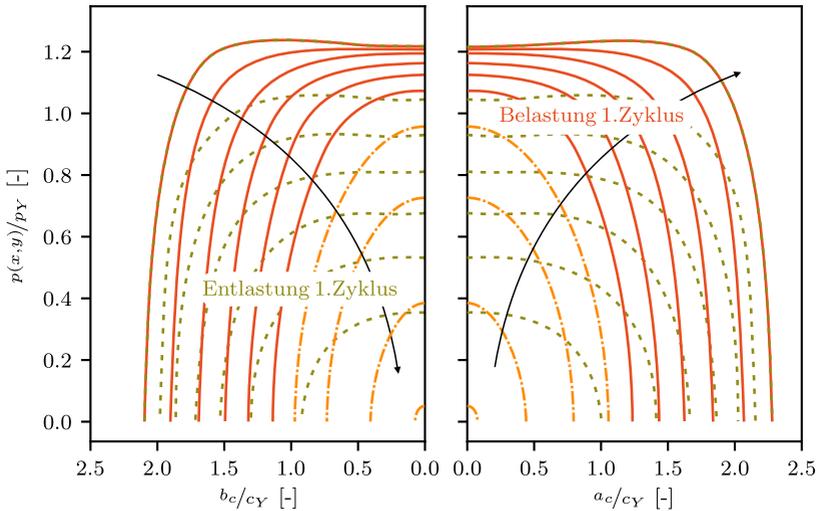


Abbildung 4.16: Entwicklung des normalisierten Kontaktdrucks  $p^{(x,y)}/p_Y$  über normalisierte kleinere  $b_c/b_Y$  und größere  $a_c/a_Y$  Halbachse

Abbildung 4.16 zeigt die Entwicklung des Kontaktdrucks entlang der zwei Halbachsen der Kontaktellipse während des ersten Belastungs- und Entlastungszyklus. Aufgetragen ist der normalisierte Kontaktdruck über die normalisierte kleine (links) und große (rechts) Halbachse der Kontaktellipse. Für die Normalisierung werden der maximale elastische Kontaktdruck  $p_Y$  und der zugehörige maximale elastische äquivalente Kontaktradius  $c_Y$  verwendet.

Die orangefarbenen und roten Linien repräsentieren die Belastung, die in die rein elastische Phase (gestrichelt-gepunktete Linien) und das elastisch-plastische Regime (durchgezogene Linien) unterteilt werden kann. Die Entlastung symbolisieren die gestrichelten grünen Linien. Es ist deutlich zu sehen, dass der Kontaktdruck im elastischen Bereich einem parabolischen Verlauf folgt, der ausgehend vom Kontaktmittelpunkt nach Überschreitung der Fließgrenze abflacht. Während der Entlastung regeneriert sich das Profil des Kontaktdrucks abhängig von der

Größe der bleibenden plastischen Deformationen und nimmt mit zunehmender Entlastung wieder ein rundlicheres Profil an. Die Elliptizität der sich einstellenden Kontaktellipse ist in Abbildung 4.16 daran zu erkennen, dass die normalisierte minimale Halbachse kleinere Werte als die normalisierte maximale Halbachse aufweist.

Die normalisierte Verschiebung über die normalisierte Kontaktkraft für den ersten und zweiten Be- und Entlastungszyklus ist im linken Graphen von Abbildung 4.17 aufgetragen. Die Normalisierung erfolgt mit den Werten der Verschiebung  $\delta_y$  und der Kontaktkraft  $F_{py}$  an der Fließgrenze. Demzufolge geht das Kontaktverhalten in den elastisch-plastischen Bereich über, wenn eine normalisierte Verschiebung von  $\delta_n/\delta_y > 1.0$  überschritten wird. Die FE-Berechnung ist mit Punkten dargestellt, wobei Belastung (B), Entlastung (E), Wiederbelastung (WB) und Wiederentlastung (WE) mit unterschiedlichen Markern gekennzeichnet sind. Die schwarze durchgezogene Linie zeigt die Berechnung mittels der neu entwickelten Theorie. Die mittlere Abweichung zwischen neuer Theorie und FEM beträgt 4.73 %, sodass eine gute Übereinstimmung vorliegt.

Die gestrichelt-gepunktete Kurve im linken Teil von Abbildung 4.17, mit  $DEM_{sph}$  bezeichnet, zeigt die Berechnung für den Kontakt zwischen zwei elastoplastischen Kugeln, die jeweils volumenäquivalent zu den zwei in Kontakt stehenden Ellipsoiden sind. Es wird deutlich, dass die Kugellösung die normalisierte Kontaktkraft des elliptischen Kontakts überschätzt. Ebenfalls ist zum Vergleich das Kontaktverhalten für die sich kontaktierenden Ellipsoide bei Vernachlässigung der elastisch-plastischen Zone als gestrichelte Linie symbolisiert und in Abbildung 4.17 mit  $DEM_T$  bezeichnet. Wird dieses Regime nicht berücksichtigt, wie in der ursprünglichen Theorie von THORNTON, so wird die vorliegende Kontaktkraft deutlich unterschätzt. Für eine wirklichkeitsgetreue Formulierung des Kontaktgeschehens ist somit eine Berücksichtigung aller elastoplastischen Phasen, aber auch der Partikelgeometrie im Kontaktpunkt unerlässlich.

Der rechte Teil von Abbildung 4.17 zeigt die aus den FE-Berechnungen ermittelte Kontaktfläche für den Fall der Belastung als orangene Dreiecke, für den Fall der Entlastung als grüne Dreiecke, für den Fall der Wiederbelastung als gelbe Sechsecke und für den Fall der Wiederentlastung als dunkelrote Fünfecke. Die Vorhersage der neu entwickelten Theorie entsprechend Kapitel 4.1.6 repräsentiert

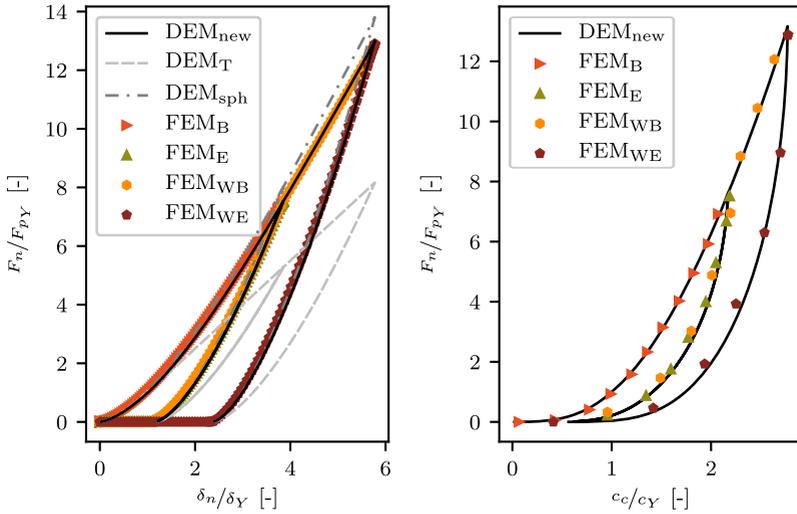


Abbildung 4.17: Normalisierte Kontaktkraft  $F_n/F_{py}$  über normalisierte Verschiebung  $\delta_n/\delta_Y$  (links) beziehungsweise normalisierten äquivalenten Kontaktradius  $c_c/c_Y$  (rechts)

die schwarze Linie. Auch hier liegt eine gute Übereinstimmung zwischen FEM und analytischer Formulierung vor, sodass die entwickelte Theorie als erfolgreich verifiziert betrachtet werden kann.

# 5 Effektive Transporteigenschaften (super-) ellipsoider Partikelsysteme

Die effektiven Transporteigenschaften granularer Materialien, wie beispielsweise die thermische und die elektrische Leitfähigkeit oder die Diffusivität, werden maßgeblich durch die Materialkennwerte einer Struktur sowie deren zugehörige Mikrostruktureigenschaften beeinflusst [102, 103]. In einer LIB zählen die elektrische Leitfähigkeit der leitenden Feststoffbestandteile sowie die ionische Transportfähigkeit des vorhandenen Elektrolyten zu den wesentlichen Transportgrößen. Neben den materialspezifischen Eigenschaften beeinflussen die Herstellung und die Zyklisierung einer Batterie, wie zum Beispiel das Kalandrieren während der Batterieproduktion, die Leistung und die Lebensdauer der Zelle [6–8, 10, 160, 161].

Im Zuge der Modellierung einer Batterie mithilfe der DEM wird die Batterie als poröse Mikrostruktur dargestellt, die aus einer Festphase, den Partikeln, und einem die Partikel umgebenden Porenraum besteht. Die Festphase bildet das Aktivmaterial ab, während sich im Porenraum der Elektrolyt und das Binder-Leitruß-Gemisch befinden. Durch das Verdichten der Struktur wird der Kontakt zwischen den Feststoffpartikeln verbessert, wodurch die Leitfähigkeit der Festphase zunimmt. Gleichwohl wird durch das Kalandrieren der vorhandene Porenraum verringert, sodass der Transport durch den Porenraum negativ beeinflusst wird. Die ablaufende Redoxreaktion erfordert ein ausgewogenes Verhältnis aus freien Elektronen und Lithium-Ionen, sodass es ein Optimum zwischen Festphasenkontakten und verbundener Porenphase zu finden gilt.

In dieser Arbeit wird die effektive Leitfähigkeit, sowohl der Festphase als auch des Porenraums, analog der Vorgehensweise in [118] mithilfe der sogenannten Widerstand-Netzwerk Methode bestimmt [145]. Ziel ist es, die bislang auf gesinterte sphärische Partikelformen beschränkten Gesetzmäßigkeiten um mechanisch verformte sphärische, ellipsoide und superellipsoide Formen zu erweitern. Im Folgenden wird zunächst das Prinzip der Widerstand-Netzwerk Methode kurz vorgestellt. Anschließend wird die Anwendung der Widerstand-Netzwerk Methode auf die Festphase und den Porenraum erläutert. Dies beinhaltet jeweils die Ableitung einer Formulierung zur Berechnung der Individualwiderstände, das heißt des geometrischen Widerstands zwischen zwei mechanisch komprimierten ellipsoiden Partikeln und des Widerstands eines Porenalses in einem superellipsoiden Partikelverbund. Für die Verifikation werden dreidimensionale nichtlineare FE-Berechnungen als Referenz herangezogen. Abschließend wird die Validität der hergeleiteten Beziehungen durch den Vergleich mit bekannten theoretischen Grenzwerten in der Literatur geprüft.

## 5.1 Widerstand-Netzwerk Methode

**Erhaltungssatz** In einem leitenden Medium ist eine Zustandsgröße im Allgemeinen sowohl mit dem Ort, als auch mit der Zeit veränderlich. In vielen Fällen jedoch, wenn ein stationärer Fluss vorliegt, ändert sich die betrachtete Zustandsgröße ausschließlich mit dem Ort [21], wobei sie am Ort selbst konstant ist. Infolgedessen gilt die Bilanzgleichung

$$\nabla \mathbf{f} = 0 \quad , \quad (5.1)$$

mit der zugehörigen Flussdichte  $\mathbf{f}$ . Zu den Zustandsgrößen zählen unter anderem das Potential oder die Temperatur. Für beide lässt sich eine Bilanzgleichung formulieren. Für den Fall der Ladungserhaltung in einem stationären System gilt

$$\nabla \mathbf{i} = 0 \quad , \quad (5.2)$$

mit der Stromdichte  $\mathbf{i}$ . Der elektronische Transport wird durch das Ohm'sche Gesetz [21]

$$\mathbf{i} = -\kappa_{el} \nabla \varphi \quad (5.3)$$

beschrieben, worin  $\kappa_{el}$  die elektronischen Leitfähigkeit und  $\nabla \varphi$  der Potentialgradient ist. Analog folgt für ein stationäres Temperaturproblem

$$\nabla \mathbf{q} = 0 \quad , \quad (5.4)$$

mit der Wärmeflussdichte  $\mathbf{q}$ . Das Fourier'sche Gesetz [162] liefert

$$\mathbf{q} = -\kappa_{th} \nabla T \quad , \quad (5.5)$$

wobei  $\kappa_{th}$  die thermische Leitfähigkeit und  $\nabla T$  den Temperaturgradienten erfasst. Ersichtlich ist, dass die mathematische Formulierung für die unterschiedlichen physikalischen Vorgänge die gleiche Form besitzt. Von dieser mathematischen Analogie wird im Weiteren Gebrauch gemacht.

**Widerstand-Netzwerk** Die Widerstand-Netzwerk Methode basiert auf der Erstellung eines Widerstand-Netzwerks, das sich aus Potentialknoten  $N^k$ ,  $k = I, J$  und Widerstandskanten  $R^{I,J}$ , die die Potentialknoten miteinander verbinden, zusammensetzt, siehe Abbildung 5.1. An einem Potentialknoten  $N^I$  liegt ein Potential  $\varphi^k$ ,  $k = I$  vor. Einer Widerstandskante, die zwei Potentialknoten  $N^I$  und  $N^J$  verbindet, ist der Widerstand  $R^{I,J}$  zugeordnet. Zwischen den zwei Knoten  $N^I$  und  $N^J$  fließt der Strom  $I^{I,J}$ . Betrachtet man die Randknoten eines Systems, hier  $N^0$  und  $N^1$ , stellt sich infolge des Potentialunterschieds  $\varphi^0 - \varphi^1 = U^{0,1}$  bei der Knoten ein noch unbekannter effektiver Strom  $I_{\text{eff}}$  ein, der zu ermitteln ist. An jedem Potentialknoten gilt das Prinzip der Ladungserhaltung, das durch das Kirchhoff'sche Gesetz [21]

$$I^I = \sum_J^{n_{\text{neigh}}} I^{I,J} = 0 \quad (5.6)$$

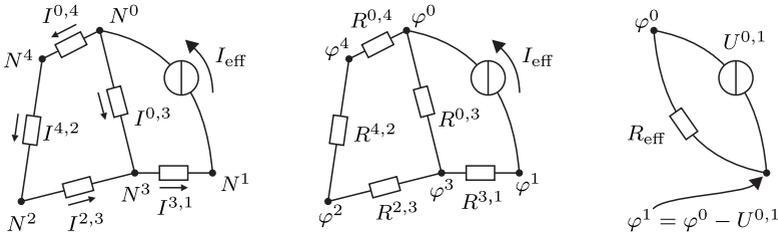


Abbildung 5.1: Prinzip der Widerstand-Netzwerk Methode

beschrieben wird. Die Variable  $n_{\text{neigh}}$  bezeichnet die Anzahl der Nachbarknoten eines Knotens  $N^I$ . Infolge des Ohm'schen Gesetzes gilt weiter

$$I^{I,J} = \frac{U^{I,J}}{R^{I,J}} = \frac{\varphi^I - \varphi^J}{R^{I,J}} \quad , \quad (5.7)$$

worin  $U^{I,J}$  die vorhandene Spannung zwischen den Knoten  $N^I$  und  $N^J$  ist, die als Potentialunterschied  $\varphi^I - \varphi^J$  ausgedrückt werden kann.

Setzt man (5.7) in (5.6) ein, lässt sich für jeden Knoten die Gleichung

$$I^I = \sum_J^{n_{\text{neigh}}} I^{I,J} = \sum_J^{n_{\text{neigh}}} \frac{\varphi^I - \varphi^J}{R^{I,J}} \quad (5.8)$$

formulieren. Die Gesamtheit aller Gleichungen ergibt ein lineares Gleichungssystem, das es zu lösen gilt. Zur Lösung des linearen Gleichungssystems wird an den Randknoten ein beliebiger Potentialunterschied  $U^{0,1}$  vorgegeben. Sind alle unbekanntenen Knotenpotentiale  $\varphi^I$  bestimmt, ergibt sich der effektive Strom  $I_{\text{eff}}$  als Summe aller Ströme, die in den Randknoten  $N^0$  fließen

$$I_{\text{eff}} = \sum_J^{n_{\text{neigh},0}} \frac{\varphi^0 - \varphi^J}{R^{0,J}} \quad . \quad (5.9)$$

Der effektive Widerstand  $R_{\text{eff}}$  folgt als Quotient der vorgegebenen Spannung  $U^{0,1}$  und des effektiven Stroms  $I_{\text{eff}}$

$$R_{\text{eff}} = \frac{U^{0,1}}{I_{\text{eff}}} . \quad (5.10)$$

Eine detaillierte Darstellung der Vorgehensweise zur effektiven Lösung des linearen Gleichungssystems ist in [118] zu finden. Zur Bestimmung der effektiven Leitfähigkeit muss die Dimension des betrachteten Gebiets berücksichtigt werden. Im Rahmen dieser Arbeit werden rechteckige Gebiete mit der Querschnittsfläche  $A_{\text{dom}}$  und der Länge  $L_{\text{dom}}$  betrachtet. Die effektive Leitfähigkeit  $\kappa_{\text{eff}}$  in einem quaderförmigen Gebiet ergibt sich somit zu

$$\kappa_{\text{eff}} = \frac{1}{R_{\text{eff}}} \frac{L_{\text{dom}}}{A_{\text{dom}}} . \quad (5.11)$$

### 5.1.1 Widerstände in der Festphase

Wie eingangs erläutert kann die granulare Struktur einer LIB Kathode mithilfe von diskreten Elementen approximiert werden. Die Gesamtheit aller diskreten Elemente eines Partikelsystems stellt die Festphase, genauer das Aktivmaterial der Batteriekathode dar. Jedes individuelle diskrete Element ist durch seine Position, seine Orientierung und die Partikelform eindeutig definiert. Allerdings sind ausschließlich globale Größen, wie beispielsweise eine homogene mittlere Temperatur, ein einheitliches Potential oder die resultierende Geschwindigkeit eines Partikels bekannt. Örtliche Unterschiede innerhalb eines Partikels werden nicht betrachtet. Infolge dieser DEM spezifischen Eigenschaft stellt die Widerstand-Netzwerk Methode eine geeignete Methode zur Berechnung der effektiven Transporteigenschaften der Festphase dar. An die Position jedes einzelnen Partikelzentrums wird ein Potentialknoten  $N^I$  gesetzt. Ihm wird als Eigenschaft das noch unbekannte Potential  $\varphi^I$  zugeordnet, welches eine Art mittleres Potential des Partikels widerspiegelt. Stehen zwei Partikel  $I$  und  $J$  miteinander

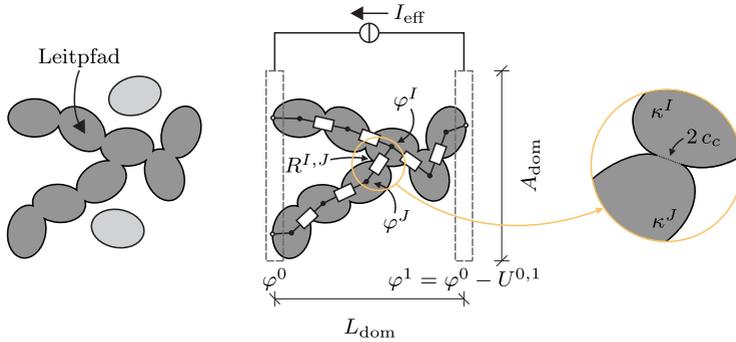


Abbildung 5.2: Perkolierter Leitpfad (links), zugehöriges Widerstand-Netzwerk mit Knotenpotentialen  $\varphi^I, \varphi^J$  und Widerständen  $R^{I,J}$  (mittig), mechanische Kontaktfläche mit äquivalentem mechanischen Kontaktradius  $c_c$  (rechts)

in Kontakt, so bilden sie infolge lokaler Deformationen eine mechanische Kontaktfläche miteinander aus, vergleiche Kapitel 3.3.4. Die zugehörigen Potentialknoten  $N^I$  und  $N^J$  der sich kontaktierenden Partikel sind durch eine Kante verbunden, der ein Widerstand  $R_{\text{solid}}^{I,J}$  zugeordnet ist. Dieser Widerstand spiegelt den Transportwiderstand an der mechanischen Kontaktfläche wider, der aufgrund des geometrischen Flaschenhalses bedingt durch die Partikelform resultiert.

Zur Aufstellung eines Widerstand-Netzwerks entsprechend Kapitel 5.1 müssen die perkolierten Leitpfade einer Struktur identifiziert werden, siehe Abbildung 5.2. Perkolierter Pfade und Partikelcluster lassen sich mithilfe des sogenannten Hoshen–Kopelman-Algorithmus bestimmen [163–165]. Zusätzlich sind an den Rändern in eine vorab definierte gesuchte Richtung alle Randknoten zu identifizieren, an denen ein Partikel mit dem Rand in Verbindung steht. An diesen Knoten sind die Randbedingungen  $\varphi^0$  und  $\varphi^1$  zu setzen. Schließlich resultiert durch Aufstellen der Beziehung in (5.8) ein Widerstand-Netzwerk aus Potentialknoten  $N^I, N^J$  und Widerstandskanten  $R_{\text{solid}}^{I,J}$ , dessen Lösung auf die effektive Leitfähigkeit  $\kappa_{\text{eff}}$  in der gesuchten Richtung führt.

Entscheidender Schritt dieser Vorgehensweise ist die Berechnung der Einzelwiderstände  $R_{\text{solid}}^{I,J}$ . Infolge des Kalandrierens der Batterieelektroden während des

Herstellungsprozesses erfahren die Elektrodenpartikel eine mechanische Kompression, wodurch sie miteinander in Kontakt treten. Im allgemeinen Fall zweier konvexer Körper bilden diese eine elliptische Kontaktfläche miteinander aus, siehe Kapitel 3.3.4. Die Größe der sich einstellenden Kontaktfläche wird neben den geometrischen Eigenschaften, wie beispielsweise die Krümmung der Kontaktpartner im Kontaktbereich, durch das vorliegende Materialverhalten wesentlich beeinflusst, vergleiche Kapitel 3.3.4 und Kapitel 4.1.6. Ziel ist es daher eine analytische Formulierung zur Beschreibung des Transportwiderstands an einer mechanischen Kontaktfläche abzuleiten.

An dieser Stelle sei erneut auf die mathematische Analogie des stationären Temperaturproblems und der stationären Ladungserhaltung hingewiesen. Zur Herleitung einer Gesetzmäßigkeit für die Widerstandsberechnung zwischen zwei Ellipsoiden wird im Folgenden ein stationäres Temperaturproblem betrachtet, welches es erlaubt für begleitende Finite-Elemente-Berechnungen den kommerziellen Finite-Elemente-Code ABAQUS [151] heranzuziehen. Zuzufolge [166] gleicht die Temperaturverteilung innerhalb zweier sich in Normalenrichtung kontaktierender Partikel einer weiteren mathematischen Analogie, dem Geschwindigkeitspotential des stationären Flusses eines rotationsfreien, inkompressiblen Fluids in einem infiniten oder semi-infiniten Medium durch eine ebene elliptische Öffnung. Der gesamte Wärmefluss  $Q^{I,J}$  entlang der elliptischen Kontaktfläche  $A_c = \pi a_c b_c$  ergibt sich somit als Integral

$$\begin{aligned}
 Q^{I,J} &= \iint_{A_c} F_z(x,y) \, dx dy \\
 &= \frac{4\kappa_{th}(T^I - T^J)}{\pi b_c} \int_0^{b_c} \int_0^{a_c} \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{x^2}{a_c^2} - \frac{y^2}{b_c^2}}} \, dx dy \quad (5.12)
 \end{aligned}$$

der Wärmeflussdichte  $F_z(x, y)$  über die elliptische Fläche. Dieses elliptische Doppelintegral ist elementar nicht lösbar. Für den Spezialfall einer sphärischen Kontaktfläche mit dem Kontaktradius  $c_c$  kann jedoch eine geschlossene Lösung gefunden werden [167]. In diesem Fall ergibt sich der resultierende Wärmefluss zu

$$Q^{I,J} = \frac{4c_c (T^I - T^J)}{1/\kappa^I + 1/\kappa^J} \quad (5.13)$$

$T^k$ ,  $k = I, J$  sind die Temperaturen der Partikel  $I$  und  $J$ . Die effektive thermische Leitfähigkeit  $\kappa_{th} = (1/\kappa^I + 1/\kappa^J)^{-1}$  setzt sich aus den einzelnen Leitfähigkeiten der Partikel  $\kappa^k$ ,  $k = I, J$  zusammen. Wenn man ohne Beschränkung der Allgemeinheit die Temperaturdifferenz zwischen den Partikeln zu 1 wählt, erkennt man, dass der thermische Widerstand  $R_{th}$  als Kehrwert des resultierenden Wärmeflusses zu

$$R_{th}^{I,J} = \frac{1}{Q^{I,J}} = \frac{1/\kappa^I + 1/\kappa^J}{4c_c} \quad (5.14)$$

folgt. Für die Anwendbarkeit dieser Widerstandsformulierung auf elliptische Kontaktflächen ist für  $c_c$  der äquivalente Radius der elliptischen Kontaktfläche  $c_c = \sqrt{a_c b_c}$  einzusetzen. Die Halbachsen der elliptischen Kontaktfläche ergeben sich in Abhängigkeit des vorliegenden Materialgesetzes entsprechend der Beziehungen in Kapitel 3.3.4 beziehungsweise Kapitel 4.1.6. Durch die Analogie des stationären Temperaturproblems und der stationären Ladungserhaltung gilt für den elektronischen Widerstand zwischen zwei Partikeln

$$R_{\text{solid}}^{I,J} = \frac{1/\kappa^I + 1/\kappa^J}{4c_c} \quad (5.15)$$

mit der effektiven elektronischen Leitfähigkeit  $\kappa_{el}$  in Abhängigkeit der jeweiligen elektronischen Leitfähigkeit der Partikel  $\kappa_{el} = (1/\kappa^I + 1/\kappa^J)^{-1}$ .

**Verifikation** Die Verifikation der in (5.15) abgeleiteten Leitfähigkeitsbeziehung erfolgt durch den Abgleich mit FE-Berechnungen. Die FEM liefert die orts aufgelöste Berechnung des stationären Randwertproblems. Bei ausreichender Netzfeinheit kann diese Lösung als exakt angenommen werden. Die FE-Simulationen werden mit der Software ABAQUS [151] durchgeführt.

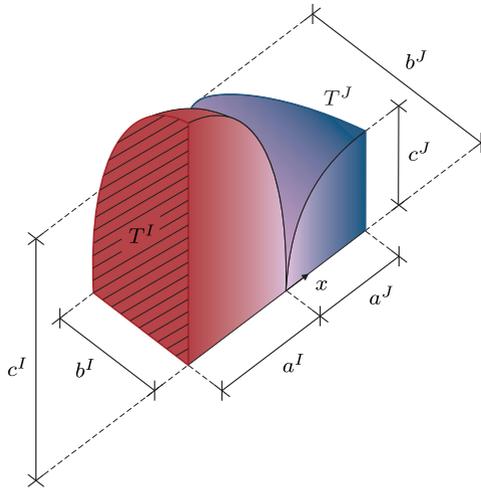


Abbildung 5.3: Thermisches Finite Element Modell in ABAQUS

Die FE-Berechnung besteht aus zwei Schritten. Im ersten Schritt werden zwei Ellipsoide, die sich in der Ausgangsposition nur in einem Punkt berühren, in Normalenrichtung verschiebungsgesteuert komprimiert, sodass sie eine Kontaktfläche miteinander ausbilden. Der Aufbau des mechanischen FE-Modells gleicht den Modellangaben in Abschnitt 4.2.1. Alle erforderlichen Größen, sowie der Nachweis der Brauchbarkeit des Modells durch Abgleich der FE-Lösung mit der elastischen HERTZ-Lösung, sind in diesem Abschnitt zu finden. Im zweiten Schritt wird auf der Geometrie der mechanisch verformten und in Kontakt stehenden Ellipsoiden ein stationäres Temperatur-Randwertproblem gelöst, das den thermischen Widerstand in Abhängigkeit der mechanischen Verformung wiedergibt. Dafür wird an den  $xy$ -Symmetrieebenen beider Kontaktpartner jeweils eine Temperatur  $T^k$ ,  $k = I, J$  vorgegeben, sodass sich ein Temperaturgradient  $\Delta T$  einstellt, siehe Abbildung 5.3. Die Größe des Temperaturunterschieds wird einfachheitshalber auf den Wert eins festgesetzt. An den anderen Seitenflächen werden adiabate Randbedingungen festgelegt.

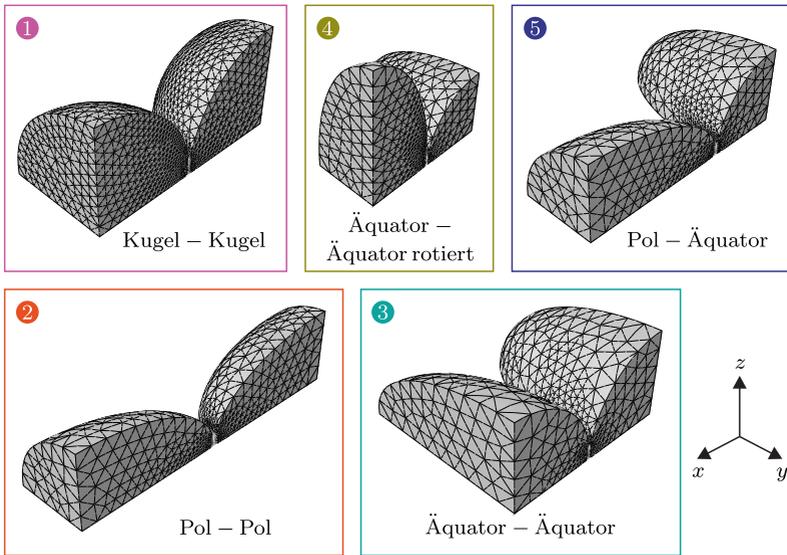


Abbildung 5.4: Kontaktkonfigurationen der untersuchten Rotationsellipsoide

Infolge des vorhandenen Temperaturgradienten bildet sich ein Wärmefluss zwischen beiden Partikeln aus. Die Auswertung des resultierenden Wärmeflusses  $Q_{FEM}^{I,J}$  an einer der beiden  $xy$ -Symmetrieebenen führt schließlich auf den thermischen Widerstand

$$R_{th}^{I,J} = \frac{\Delta T}{4 Q_{FEM}^{I,J}} \quad (5.16)$$

Dieser Wert wird mit der Lösung der analytischen Beziehung in (5.14) verglichen. Zu beachten ist, dass infolge der Symmetrisierung des FE-Modells der gesamte Wärmefluss  $Q_{FEM}$ , der sich für ein Viertel der  $xy$ -Schnittebene ergibt, mit dem Faktor vier multipliziert werden muss.

Ausgehend vom Kontakt zwischen zwei gleich großen Kugeln werden zunächst abgeplattete und verlängerte, volumenäquivalente Rotationsellipsoide in vier unterschiedlichen Kontaktkonfigurationen untersucht. Die Konfigurationen sind in Abbildung 5.4 beispielhaft für verlängerte Rotationsellipsoide dargestellt. Die verschiedenen Konfigurationen weisen sehr unterschiedliche Krümmungen im

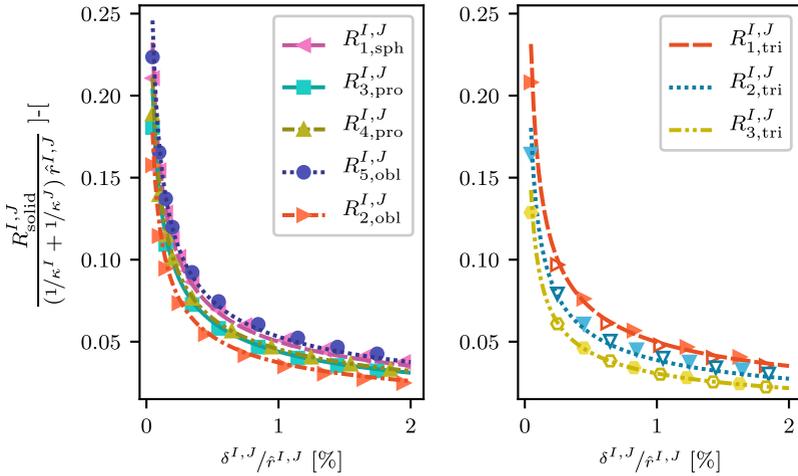


Abbildung 5.5: Vergleich des dimensionslosen Widerstands über dimensionslose Überlappung für FEM (Punkte) und DEM (Linie); Rotationsellipsoide mit gleichen Leitfähigkeitseigenschaften  $\kappa^I = \kappa^J = 1,0$  und Konfigurationen entsprechend Abbildung 5.4 (links); Triaxiale Ellipsoide mit Leitfähigkeitseigenschaften  $\kappa^I/\kappa^J = 1/1 \dots 1/10000$  entsprechend Tabelle 5.1 (rechts)

Kontaktbereich auf. Dies ist von höherer Bedeutung, da davon auszugehen ist, dass der Wärmefluss durch die Krümmung entscheidend beeinflusst wird. Zum Beispiel haben zwei verlängerte Rotationsellipsoide, die sich an Ihrem Pol berühren, wie in Fall 2 in Abbildung 5.4 dargestellt, im Vergleich zu zwei verlängerten, sich am Äquator berührenden Rotationsellipsoiden, wie in Fall 3 in Abbildung 5.4 gezeigt, bei gleicher Gesamtverschiebung eine kleinere Kontaktfläche aufgrund der höheren Krümmung im Kontaktbereich. Eine kleinere Kontaktfläche ist gleichbedeutend mit einem größeren zu erwartenden Widerstand.

Die betrachteten Aspektverhältnisse  $\alpha_r$  und  $\beta_r$  der betrachteten Rotationsellipsoide liegen im Bereich 0,5..2,0, wobei  $\alpha_r = a/b$  und  $\beta_r = a/c$ . Die Halbachse  $a$  zeigt in Polrichtung, während  $b$  und  $c$  in der Äquatorebene liegen. Für abgeplattete Ellipsoide gilt somit  $a < b = c$ , sodass  $\alpha_r = \beta_r < 1,0$ . Gleichwohl sind verlängerte

Rotationsellipsoide charakterisiert durch  $a > b = c$  und  $\alpha_r = \beta_r > 1.0$ . Ein sphärisches Rotationsellipsoid, das heißt eine Kugel, ergibt sich für den Sonderfall  $a = b = c$ , wenn  $\alpha_r = \beta_r = 1.0$ . Neben Rotationsellipsoiden werden drei Fälle sich kontaktierender triaxialer Ellipsoide mit unterschiedlichen Partikelgrößen betrachtet. Eine Übersicht der Geometriedaten ist in Tabelle 5.1 gegeben.

Tabelle 5.1: Geometriedaten der untersuchten Ellipsoide

Größe	Wertebereich
Form	verlängert, sphärisch, abgeplattet, triaxial
Halbachsenverhältnis $\alpha_r = a/b$	0.5, 0.667, 1.0, 1.5, 2.0
Halbachsenverhältnis $\beta_r = a/c$	0.5, 0.667, 1.0, 1.5, 2.0
Äquivalenter Radius $\hat{r}^{I,J}$ [ $\mu m$ ]	8.0..14.0
Elastizitätsmodul $E$ [ $GPa$ ]	142.0
Querdehnungszahl $\nu$ [-]	0.25
Leitfähigkeit $\kappa$ [ $S/m$ ]	1.0, 10000.0

Abbildung 5.5 zeigt den Vergleich der FE-Ergebnisse (Punkte) mit der analytischen Formulierung (gestrichelte Linien). Im linken Teil der Abbildung sind beispielhaft vier unterschiedliche Kontaktsituationen für Rotationsellipsoide entsprechend Abbildung 5.4 im Vergleich zur Kugellösung (rosa Dreiecke) dargestellt. Die Leitfähigkeit der beiden Kontaktpartner beträgt im linken Bild  $\kappa^I = \kappa^J = 1.0$ . Zunächst ist festzustellen, dass die Widerstandskurven der volumenäquivalenten Rotationsellipsoide nicht mit der Widerstandskurve der Kugellösung übereinstimmen. Eine Berücksichtigung der speziellen Partikelform mit ihren spezifischen geometrischen Eigenschaften ist somit unerlässlich. Im rechten Bild ist der Vergleich für drei Ellipsoide mit triaxialer Form gezeigt. Für diese drei Fälle wurden sowohl gleiche Leitfähigkeitseigenschaften  $\kappa^I/\kappa^J = 1/1$  (gefüllte

Punkte) als auch stark unterschiedliche Leitfähigkeiten  $\kappa^l/\kappa^j = 1/10000$  (nicht gefüllte Punkt) der beiden Kontaktpartner betrachtet. Die großen Unterschiede der Leitfähigkeit sind dadurch begründet, dass in einer Batterieelektrode das Binder-Leitruß-Gemisch ein vielfach besserer elektronischer Leiter als das Aktivmaterial ist [161, 168].

Für alle betrachteten Fälle ist eine gute Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen der FE-Berechnungen und der analytischen Formulierung zu sehen. Die absolute mittlere Abweichung liegt unter 5%. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass für die hier betrachteten Formen und Aspektverhältnisse die Annahmen zur Ableitung der analytischen Formulierung gerechtfertigt sind und sich die effektive Festphasenleitfähigkeit an der mechanischen Kontaktfläche zwischen zwei Ellipsoiden aufgrund der vorliegenden geometrischen Flaschenhalse entsprechend (5.15) auf Basis des äquivalenten Kontaktradius der mechanischen Kontaktfläche sowie der jeweiligen Stoffeigenschaft der Kontaktpartner bestimmen lässt.<sup>1</sup>

## 5.1.2 Widerstände in der Porenphase

Ausgangspunkt für die Modellierung des effektiven Widerstands der Porenphase eines granularen Systems ist die Annahme, dass der Transport im Wesentlichen durch die Porenflaschenhalse zwischen zwei Poren behindert wird, die sich infolge der Feststoffpartikelform einstellen. Aufgrund der komplexen Form des Porensystems ist die Anwendung der Widerstand-Netzwerk Methode auf die Porenphase nicht offensichtlich.

---

1 An dieser Stelle sei angemerkt, dass es wichtig ist die exakte mechanische Kontaktfläche zu bestimmen und deren äquivalenten Kontaktradius zur Berechnung des Widerstands heranzuziehen. Die Autoren in [118] nutzen die hier verwendete analytische Beziehung zur Berechnung des Widerstands zwischen zwei in Kontakt stehenden Partikeln in gesinterten Kugelpackungen. Aufgrund der Versinterung betrachten die Autoren anstelle des äquivalenten Kontaktradius der mechanischen Kontaktfläche den Radius des Kreises, der sich in der DEM infolge der virtuellen Überlappung als geometrische Kontaktfläche einstellt. Diese Fläche ist jedoch um ein Vielfaches größer, als die Fläche, die bei einem mechanischen Kontakt zwischen zwei Partikeln vorliegt. Daher kann die geometrische Kontaktfläche nur für gesinterte Kugelstrukturen und nicht für mechanisch verdichtete Kugel- oder Ellipsoidstrukturen herangezogen werden, da sonst der Widerstand zwischen zwei mechanisch komprimierten Partikeln deutlich unterschätzt würde.

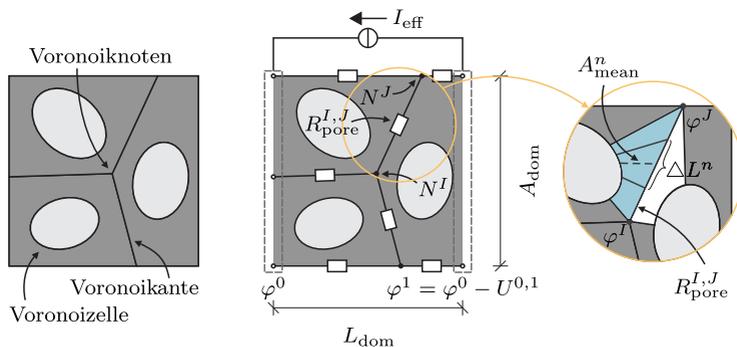


Abbildung 5.6: Voronoi-Tessellation eines Partikelsystems (links) und zugehöriges Widerstand-Netzwerk mit Knotenpotentialen  $\varphi^I, \varphi^J$  beziehungsweise Widerständen  $R^{I,J}$  (mittig) sowie ein Porenhalselement (rechts)

Die vorliegende Arbeit folgt der Definition und Zerlegung des Porenraums entsprechend [118]. Demnach wird der Porenraum einer granularen Struktur mit der sogenannten Voronoi-Tessellation zerlegt. Die Voronoi-Tessellation weist einem isolierten Punkt im Raum  $Z^I$  eine räumliche Zelle  $I$  zu. Jeder Punkt, dessen Distanz zum Punkt  $Z^I$  kleiner ist als zu einem benachbarten Punkt  $Z^J$ , ist ein Punkt der Zelle  $I$ . Im dreidimensionalen Raum besitzt eine Voronoi zelle die Form eines konvexen Polyeders siehe Abbildung 5.6 veranschaulicht den zuvor beschriebenen Zerlegungsvorgang. Jedes Partikelzentrum ist gleichzeitig Zentrum  $Z$  einer Voronoi zelle. Die Kanten und Seiten einer Zelle befinden sich in einem optimalen Abstand zwischen zwei Partikeln. Der Bereich einer Voronoi zelle, der das Partikel umhüllt, das heißt der dunkelgraue Bereich in Abbildung 5.6, ist Teil der Porenphase. Jeder Voronoi knoten ist das Zentrum einer Pore und entspricht einem Potentialknoten  $N^I$  mit zugehörigem Potential  $\varphi^I$ . Entlang der Verbindungskanten zwischen zwei Poren  $I$  und  $J$  befindet sich ein Porenflaschenhals, dem ein Widerstand  $R_{\text{pore}}^{I,J}$  zugeordnet ist. Auf diese Weise kann das gesamte Volumen einer Struktur in Zellen eingeteilt werden. Für den Diskretisierungsprozess wird auf die Open-Source Bibliothek VORO++ [169] zurückgegriffen . Analog des Vorgehens für die Festphase müssen in eine spezifische Richtung die Randknoten aller Poren ermittelt werden, die mit den zwei gegenüberliegenden

Rändern in Kontakt stehen, um an diesen Knoten die Randbedingungen zu definieren, siehe Abbildung 5.6. Dieses Vorgehen ergibt ein Widerstand-Netzwerk, für das ein lineares Gleichungssystem entsprechend Abschnitt 5.1 aufgestellt werden kann. Die Lösung dieses Gleichungssystems führt auf die effektive Leitfähigkeit in die betrachtete Richtung, vergleiche (5.11).

Ein entscheidender Schritt für die Berechnung der effektiven Leitfähigkeit der Porenphase ist die Bestimmung des Einzelwiderstands eines Porenhalselements. Das Vorgehen hierzu entspricht einer Erweiterung des Ansatzes in [118] um superellipsoide Geometrien und ist in Abbildung 5.7 dargestellt. Der Gesamtwiderstand  $R_{\text{pore}}^{I,J}$  eines Porenhalses ergibt sich als Parallelschaltung der beteiligten Sub-Porenelemente aller Voronoizellen, die an die entsprechende Kante angrenzen (für ein Sub-Porenelement siehe türkise Fläche in der rechten Grafik von Abbildung 5.6). Zur Berechnung des Teilwiderstands eines Sub-Elements wird dieses in  $n$  ausreichend kleine Inkremente  $\Delta L^n$  zerlegt. Jedem Inkrement kann im dreidimensionalen Raum eine mittlere Schnittfläche zugeordnet werden, die sich auf Basis der Geometrie berechnen lässt, siehe rechte Grafik in Abbildung 5.7. Aufgrund der möglichen komplexen Formen der Schnittflächen müssen letztere iterativ bestimmt werden. Für die Berechnung kann die besondere Definition eines Superellipsoids herangezogen werden. Wie im rechten Bild von Abbildung 5.7 zu sehen ist, ist die hellgraue Schnittfläche gesucht. Im ersten Schritt sind alle Schnittpunkte  $\mathbf{X}^k$  zwischen Partikel und Voronoi-Querschnittsfläche zu finden. Ein Punkt befindet sich auf der Oberfläche eines Superellipsoids, wenn  $F(\mathbf{x}) = 0$  gültig ist. Somit muss für die Bestimmung eines Schnittpunkts  $\mathbf{X}^k$  die Bedingung

$$F^k(\mathbf{X}^k) \stackrel{!}{=} 0, \quad \text{mit} \quad \mathbf{X}^k = \mathbf{X}_e^k + \xi^k \mathbf{n}^k \quad (5.17)$$

erfüllt sein. Die Punkte  $\mathbf{X}_e^k$  bezeichnen die Diskretisierungspunkte entlang derjenigen Kante, die nicht zum Partikelzentrum führt, sodass  $\mathbf{n}^k$  die zugehörigen

Normalenvektoren sind, die von diesen Punkten in Richtung des Partikelmittelpunkts zeigen, vergleiche Abbildung 5.7. Zur Bestimmung des unbekanntes Skalars  $\xi^k$  wird (5.17) am einfachsten in lokalen Koordinaten mithilfe des Newton-Verfahrens gelöst. Es gilt

$$\xi_{n+1}^k = \xi_n^k - \frac{f^k(\mathbf{x}_e^k + \xi_n^k \mathbf{n}_{\text{loc}}^k)}{\nabla f^k(\mathbf{x}_e^k + \xi_n^k \mathbf{n}_{\text{loc}}^k) \cdot \mathbf{n}_{\text{loc}}^k} . \quad (5.18)$$

Ist  $q$  das Quaternion, das die Rotation des lokalen, partikelbezogenen Koordinatensystems in Bezug auf das globale Referenzsystem beschreibt, dann gilt für die lokalen Normalenvektoren  $\mathbf{n}_{\text{loc}}^k = \bar{q} \circ \mathbf{n}^k \circ q$  und für die lokalen Schnittpunkte  $\mathbf{x}_e^k = \bar{q} \circ (\mathbf{X}_e^k - \mathbf{X}_C) \circ q$ . Der Vektor  $\mathbf{X}_C$  beschreibt die Zentrumskoordinaten des Partikels in Bezug auf die globalen Koordinaten. Der Operator  $\circ$  bezeichnet die Quaternionenmultiplikation entsprechend Kapitel 3.2. In der Regel reichen wenige Iterationsschritte, abhängig von der vorgegebenen Toleranz  $\varepsilon$ , zur Konvergenz  $\|\xi_{n+1}^k - \xi_n^k\| \leq \varepsilon$  aus. Bei ausreichend vielen Inkrementen  $k$  entlang der Kante kann auf Basis der ursprünglichen Voronoi-Querschnittsfläche und der bestimmten Schnittpunkte die Schnittfläche  $A^n$  mithilfe der sogenannten BOOST Bibliothek [170] berechnet werden. Der Teilwiderstand der  $n$ -ten Querschnittsfläche desjenigen Inkrements, das diese Querschnittsfläche enthält, folgt schließlich zu

$$\Delta R_m^n = \rho \frac{\Delta L^n}{A_{\text{mean}}^n} , \quad (5.19)$$

mit dem spezifischen Widerstand  $\rho$  und der mittleren Schnittfläche  $A_{\text{mean}}$  des  $n$ -ten Inkrements

$$A_{\text{mean}}^n = \frac{1}{2} (A^n + A^{n+1}) . \quad (5.20)$$

Die Inkrementlänge  $\Delta L^n$  wird individuell für jedes Sub-Element festgelegt und so lange verringert, bis der Unterschied des Widerstands des verfeinerten Inkrements zum vorherigen Wert einen definierten Grenzwert nicht überschreitet. Dieser Grenzwert wird auf 5% festgesetzt. Durch die Reihenanordnung der Flächen

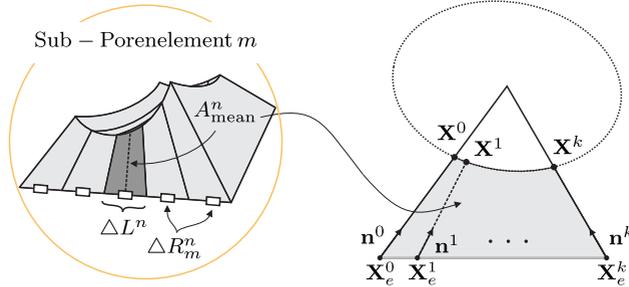


Abbildung 5.7: Widerstand eines Sub-Porenelements eines Porenhalses (links) mit der Draufsicht auf die mittlere, dunkelgrau markierte Schnittfläche (rechts)

ergibt sich der resultierende Widerstand eines Sub-Elements  $\Delta R_m^{I,J}$  als Serienschaltung der Teilwiderstände  $\Delta R_m^n$  zu

$$\Delta R_m^{I,J} = \sum_1^n \Delta R_m^n \quad . \quad (5.21)$$

Der Gesamtwiderstand eines Porenhalses folgt schließlich durch Parallelschaltung der Widerstände aller  $m$  Sub-Elemente entlang einer Kante zu

$$R_{\text{pore}}^{I,J} = \left[ \sum_1^m \frac{1}{\Delta R_m^{I,J}} \right]^{-1} \quad . \quad (5.22)$$

**Verifikation** Die Verifikation der Anwendung der Widerstand-Netzwerk Methode auf die Porenphase für ellipsoide und superellipsoide Partikelformen erfolgt erneut mithilfe der FE-Software ABAQUS [151]. In Ermangelung einer analytischen Lösung kann die orts aufgelöste Berechnung des stationären Randwertproblems bei ausreichender Netzfeinheit als exakte Referenzlösung angenommen werden.

Für den Vergleich werden zunächst mithilfe des in Kapitel 3.4 erläuterten RCP willkürliche Packungsstrukturen, bestehend aus (super-) ellipsoiden Partikeln

Tabelle 5.2: Geometriedaten der betrachteten Ellipsoide

Fall	1-4	5	6-9	10-12
Form	abgeplattet	sph.	verlängert	triaxial
$\alpha_r$	0.5, 0.6, 0.8, 0.90	1.0	1.1, 1.25, 1.5, 2.0	0.6, 0.8, 0.90
$\beta_r$	0.5, 0.6, 0.8, 0.90	1.0	1.1, 1.25, 1.5, 2.0	1.5, 1.35, 1.1

Tabelle 5.3: Geometriedaten superellipsoider Partikelsysteme

Fall	1-4	6-11
Form	zylindrisch	boxartig
$\alpha_r$	0.6, 0.8, 1.0, 1.25, 1.5	0.6, 0.8, 1.0, 1.25, 1.5
$\beta_r$	0.6, 0.8, 1.0, 1.25, 1.5, 0.90, 0.8, 0.75	0.6, 0.8, 1.0, 1.25, 1.5, 1.1, 1.25, 1.3

mit unterschiedlichen Aspektverhältnissen, erzeugt. Jede Packungsstruktur umfasst 200 Partikel. Die Größenverteilung der Partikel entspricht einer Gaussverteilung mit dem äquivalenten Radius  $\hat{r} = \sqrt{abc}$  und der Standardabweichung  $\sigma_{\hat{r}} = 0.0..0.2$ . Die betrachteten Partikelformen umfassen verlängerte, sphärische und abgeplattete Rotationsellipsoide, triaxiale Ellipsoide sowie zylindrische und boxartige Formen. Die betrachteten Aspektverhältnisse  $\alpha_r$  und  $\beta_r$  liegen im Bereich 0.5..2.0. Eine Übersicht der Strukturparameter ist in Tabelle 5.2 und Tabelle 5.3 zu finden.

Die mit dem RCP erzeugten Initialstrukturen sind zunächst überlappungsfrei. In einem zweiten Schritt wird eine artifizielle Verdichtung aufgebracht, indem die Radien einer Struktur um bis zu 5% vergrößert werden. Dies führt zu virtuellen Überlappungen im System, wie sie in einer mechanischen DEM Simulation bei

Kompression des Partikelsystems auftreten würden. Für die Verifikation des Porenraums wird anstelle der mechanischen Kompression diese artifizielle Verdichtung verwendet, da die Rechenleistung der FEM begrenzt ist. Eine mechanische Kompression von 200 Partikeln mit der FEM ist aufgrund der Vielzahl auftretender Freiheitsgrade ortsaufgelöst mit ausreichender Netzfeinheit nicht möglich. Des Weiteren sind die infolge mechanischer Kompression auftretenden Deformationen auf kleine lokale Bereiche der Partikel beschränkt, sodass der überlappte Zustand des artifiziiell verdichteten Partikelsystems als ausreichend genau angenommen werden kann. Die Anzahl von 200 Partikeln stellt mit Hinblick auf die FEM die maximale Anzahl an möglichen Partikeln dar, für die in endlicher Rechenzeit und bei begrenztem Arbeitsspeicher eine Lösung ermittelt werden kann. Zur Erzeugung des FE-Modells werden die Geometriedaten der mit dem RCP generierten und artifiziiell verdichteten Partikelstrukturen in eine Boxumgebung gepackt, die der Größe des erzeugten RVE entspricht. Diese Box wird mit den Partikeln geschnitten, sodass die reine Porenphase verbleibt. Zur Ermittlung der Transporteigenschaften in eine bestimmte Richtung müssen an den entsprechenden Seiten Randbedingungen gesetzt werden. Dafür werden alle Knoten des FE-Netzes der einen Randseite  $I$  auf den gleichen Temperaturwert  $T^I$  gesetzt. Entsprechend wird allen Randknoten der gegenüberliegenden Seite  $J$  der Wert  $T^I + \Delta T$  zugewiesen. Einfachheitshalber wird  $T^I = 0$  und  $\Delta T = 1.0$  gewählt. Alle anderen Flächen der Box, die sich in paralleler Richtung zur Transportrichtung befinden, werden als adiabat angenommen.

Für die Berechnung des resultierenden Widerstands der Porenphase ist der resultierende Wärmefluss  $Q_{\text{FEM}}$  an einer der beiden Randseiten, an denen die Temperaturrandbedingung aufgebracht wird, auszuwerten. Sind die Gebietlänge  $L_{\text{dom}}$  sowie die Querschnittsfläche  $A_{\text{dom}}$  bekannt, ergibt sich die effektive Leitfähigkeit zu

$$\kappa_{\text{eff}}^{\text{FEM}} = \frac{Q_{\text{FEM}} L_{\text{dom}}}{\Delta T A_{\text{dom}}} . \quad (5.23)$$

Für die Berechnung der effektiven Leitfähigkeit mithilfe der Widerstand-Netzwerk Methode wird analog der Temperaturdifferenz ein Potentialunterschied von  $\Delta \varphi =$

1.0 an den zwei sich gegenüberliegenden Seiten in die gesuchte Richtung aufgebracht. An allen anderen Seiten werden adiabate Randbedingung gesetzt. Damit folgt für die effektive Leitfähigkeit

$$\kappa_{\text{eff}}^{\text{RN}} = \frac{I_{\text{eff}} L_{\text{dom}}}{\Delta\varphi A_{\text{dom}}} . \quad (5.24)$$

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass die physikalische Leitfähigkeit des Materials zu  $\kappa^I = \kappa^J = 1.0$  angenommen wird. Infolgedessen muss die resultierende effektive Einheits-Leitfähigkeit mit der physikalischen Leitfähigkeit des betrachteten Materials multipliziert werden, um die wirklichen Transporteigenschaften zu erhalten.<sup>2</sup>

Abbildung 5.8 zeigt den Vergleich von FE-Berechnung und Widerstand-Netzwerk Methode für den Porenraum in Partikelstrukturen mit rotationsymmetrischen und triaxialen Ellipsoiden entsprechend Tabelle 5.2. Eine perfekte Übereinstimmung symbolisiert die schwarze durchgezogene Linie. Die mittlere Abweichung beider Methoden veranschaulicht die blaue gestrichelte Linie. Auf Basis der 48 Simulationen lässt sich schlussfolgern, dass die Widerstand-Netzwerk Methode die FEM im Mittel um 0.37 % überschätzt. Die absolute mittlere Abweichung, das heißt der Mittelwert des Betrags aller Abweichungen von der idealen Übereinstimmung nach oben oder unten, beträgt 2.22 %, sodass eine sehr gute Übereinstimmung der beiden Methoden vorliegt. Den Vergleich von FEM und Widerstand-Netzwerk Methode für die Porenphase in zylindrischen und boxartigen Partikelsystemen zeigt Abbildung 5.9. Auf Basis der 44 durchgeführten Simulationen wird hier eine mittlere Abweichung von 0.42 % ermittelt. Die absolute mittlere Abweichung beträgt 1.81%, sodass erneut eine sehr gute Übereinstimmung der beiden Methoden erzielt wurde. Die Widerstand-Netzwerk Methode ist somit für die Porenphase eines Partikelsystems erfolgreich verifiziert.

---

2 Diese Darstellung entspricht dem einfachen Fall, wenn einer Phase, das heißt Poren- oder Festphase, nur eine Stoffeigenschaft zugewiesen werden kann. Wird die Porenphase als Zusammensetzung von Binder-Leitruß-Gemisch und Elektrolyt angenommen, so muss die Aufteilung präziser erfolgen. Hierfür wird auf Kapitel 6.5 verwiesen.

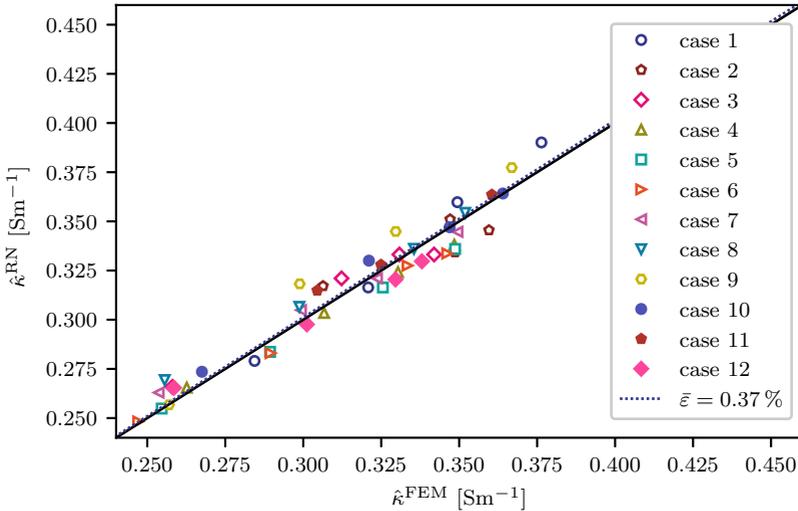


Abbildung 5.8: Vergleich der Ergebnisse mit der Widerstand-Netzwerk Methode und der FEM für die Porenphase entsprechend Tabelle 5.2

## 5.2 Diskussion der analytischen Leitfähigkeitsformulierungen

Die Leitfähigkeit der Porenphase einer Partikelstruktur konnte mithilfe der FEM erfolgreich verifiziert werden, wohingegen die FE-Simulation der mechanischen Kompression eines gesamten Partikelsystems aufgrund der Limitierung der Rechenzeit und des Arbeitsspeichers nicht möglich ist. Bislang wurde in Kapitel 5.1.1 lediglich die analytische Formel zur Berechnung des Einzelwiderstands zwischen zwei mechanisch komprimierten Ellipsoiden erfolgreich verifiziert. Zur Verifikation der effektiven Festphasenleitfähigkeit für einen ganzen Partikelverbund dient der Vergleich mit bekannten Theorien der Literatur. So definieren

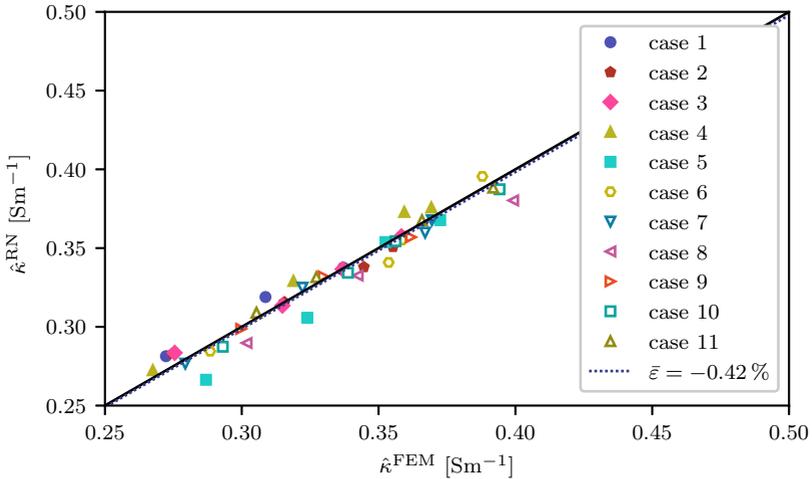


Abbildung 5.9: Vergleich der Ergebnisse mit der Widerstand-Netzwerk Methode und der FEM für die Porenphasen entsprechend Tabelle 5.3

Hashin und Shtrikman [106] eine obere und eine untere Grenze  $\kappa_{\text{hs1}}^{\text{eff}}$ ,  $\kappa_{\text{hs2}}^{\text{eff}}$  für die effektive Leitfähigkeit in isotropen Materialien als

$$\begin{aligned} \kappa_{\text{hs1}}^{\text{eff}} &= \frac{2\kappa_{\text{solid}} + \kappa_{\text{pore}} - 2(\kappa_{\text{solid}} - \kappa_{\text{pore}})\phi_{\text{pore}}}{2\kappa_{\text{solid}} + \kappa_{\text{pore}} - (\kappa_{\text{solid}} - \kappa_{\text{pore}})\phi_{\text{pore}}} \kappa_{\text{solid}} \quad , \\ \kappa_{\text{hs2}}^{\text{eff}} &= \frac{2\kappa_{\text{pore}} + \kappa_{\text{solid}} - 2(\kappa_{\text{pore}} - \kappa_{\text{solid}})\phi_{\text{solid}}}{2\kappa_{\text{pore}} + \kappa_{\text{solid}} - (\kappa_{\text{pore}} - \kappa_{\text{solid}})\phi_{\text{solid}}} \kappa_{\text{pore}} \quad . \end{aligned} \quad (5.25)$$

Das Gebiet zwischen diesen beiden Grenzwerte teilt die Theorie des effektiven Mediums (EMT)

$$\begin{aligned} \kappa_{\text{emt}}^{\text{eff}} &= 0.25 \left[ (3\phi_{\text{pore}} - 1) \kappa_{\text{pore}} (3\{1 - \phi_{\text{pore}}\} - 1) \right. \\ &\quad \left. + \sqrt{(3\phi_{\text{pore}} - 1) \kappa_{\text{pore}} + (3\{1 - \phi_{\text{pore}}\} - 1) \kappa_{\text{solid}}^2 + 8\kappa_{\text{pore}} \kappa_{\text{solid}}} \right] \end{aligned} \quad (5.26)$$

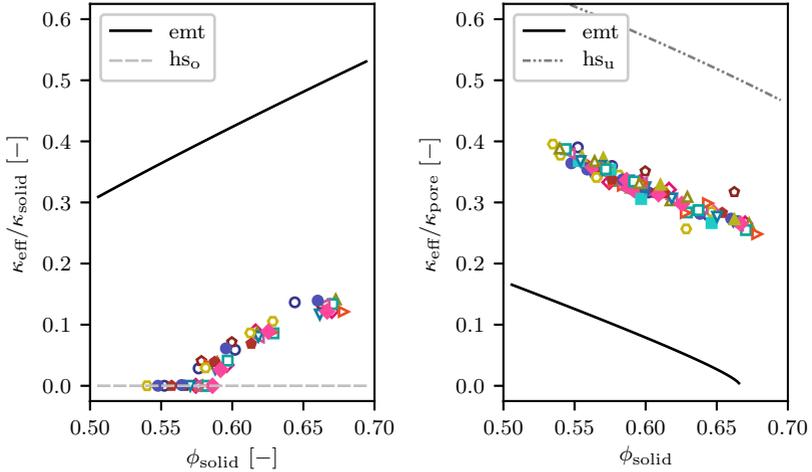


Abbildung 5.10: Vergleich der Ergebnisse der Widerstand-Netzwerk Methode mit den theoretischen Grenzwerten. Vergleich der effektiven Leitfähigkeit der Festphase in ellipsoiden Partikelsystemen (links): Widerstand-Netzwerk Methode (Punkte) und Grenzwerte in der Literatur (EMT: oberer Grenzwert, Hashin-Shtrikman  $hs_o$ : unterer Grenzwert). Vergleich der effektiven Leitfähigkeit der Porenphase in superellipsoiden Partikelsystemen (rechts): Widerstand-Netzwerk Methode (Punkte) und Grenzwerte in der Literatur (EMT: unterer Grenzwert, Hashin-Shtrikman  $hs_u$ : oberer Grenzwert).

in zwei Bereiche. Im oberen Teilbereich sind Materialien zu finden, deren Struktur eine innere Porosität aufweist, ähnlich der eines Schwammsiehe. Im Gegensatz dazu sind Materialien mit einer externen Porosität, wie die Festphase einer Batterieelektrode, im unteren Teilbereich zu finden.

Die linke Grafik in Abbildung 5.10 zeigt den Vergleich der effektiven Leitfähigkeit durch die Festphasen in ellipsoider Partikelstrukturen entsprechend Tabelle 5.2. Für die Betrachtung der Festphasenleitfähigkeit wird angenommen, dass die Porenphase keinen Beitrag zum Transport liefert. Somit gilt  $\kappa_{\text{pore}} = 0$  und

$\kappa_{\text{solid}} > \kappa_{\text{pore}}$ . Die Festphase stellt eine Struktur mit externer Porosität dar, so dass die mit der Widerstand-Netzwerk Methode ermittelten Werte zwischen unterer Hashin-Shtrikman-Grenze, siehe (5.25)<sub>2</sub>, und der EMT-Grenze zu finden sein sollten. Dies bestätigt Abbildung 5.10. Im rechten Bild von Abbildung 5.10 ist der Vergleich der Porenphase für ellipsoide und superellipsoide Systeme entsprechend Tabelle 5.2 und Tabelle 5.3 abgebildet. Hierbei wird angenommen, dass die Festphase keinen Betrag zur Leitfähigkeit der Porenphase hat. Es gilt somit  $\kappa_{\text{solid}} = 0$  und  $\kappa_{\text{solid}} < \kappa_{\text{pore}}$ , sodass sich die beiden Hashin und Shtrikman Grenzen vertauschen und die obere Grenze durch (5.25)<sub>2</sub> definiert ist. Wie vermutet sind die Leitfähigkeitswerte der Porenphase, die mithilfe der Widerstand-Netzwerk Methode berechnet wurden, im oberen Teilbereich zu finden, da die Struktur der Porenphase einer inneren Porosität gleichkommt. In Übereinstimmung mit den Theorien ist zudem, dass mit abnehmender Porosität, das heißt Zunahme des Festphasenanteils die Festphasenleitfähigkeit ansteigt, während die Porenleitfähigkeit sinkt. Es lässt sich schlussfolgern, dass aufgrund der guten Übereinstimmung der Ergebnisse der Widerstand-Netzwerk Methode mit den Berechnungen der FEM sowie den theoretischen Grenzwerten, die Annahmen zur Ableitung der analytischen Beziehungen für Poren- und Festphase für die betrachteten Aspektverhältnisse und Partikelformen gerechtfertigt und erfolgreich verifiziert sind.<sup>3</sup>

---

3 Für die erfolgreiche Verifikation der effektiven Transporteigenschaften der Poren- und der Festphase von gesinterten Kugelpackungen auf Basis von FEM-Berechnungen sowie Grenzwerten in der Literatur wird auf [118] verwiesen.

# 6 Mikrostrukturentwicklung und Performance partikulärer Elektroden unter Kompaktierung

In diesem Kapitel wird der Einfluss der Partikelform auf die mechanische Verdichtung und die Mikrostruktur sowie der Einfluss der strukturellen Änderungen auf die Evolution der effektiven Transporteigenschaften untersucht. Letztere dienen im Weiteren als Eingangsgrößen für die Simulation von Batteriehalbzellen, sodass ein Zusammenhang zwischen der Mikrostruktur und den resultierenden elektrochemischen Eigenschaften hergestellt werden kann.

## 6.1 Modellierungsansatz zur Simulation des Kalandrierens von Elektroden

Während des Herstellungsprozesses, insbesondere während des Kalandrierens, werden wesentliche Änderungen in der Mikrostruktur induziert [19], welche im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden sollen. Im industriellen Herstellungsprozess erfolgt das Kalandrieren mithilfe von zylindrischen Walzen, durch die die bis zu  $2000\text{m}$  langen und  $1000\text{mm}$  breiten Elektrodenbänder hindurchbewegt und dabei Linienlasten von bis zu  $2000\text{Nmm}^{-1}$  ausgesetzt werden [171]. Obwohl es sich beim Kalandrieren um einen Walzprozess handelt, kann dieser simulativ als uniaxiale Kompression angenommen werden, da die relativen Geschwindigkeiten senkrecht zur Kompressionsrichtung quasi null sind [51]. Ebenso bleibt

die Geschwindigkeit der Walze in  $z$ -Richtung beim Auftreffen auf die Elektrode klein und ist am Punkt der maximalen Kompression null [51].

Aufgrund dieser Beobachtungen werden im Folgenden Partikelstrukturen uniaxial mechanisch komprimiert, um das Kalandrieren während der Elektrodenherstellung zu simulieren. Bei den Partikelsystemen handelt es sich um repräsentative Volumenelemente, die einen Ausschnitt im Mittleren einer Elektrode repräsentieren. Somit sind in  $x, y$  und  $z$ -Richtung periodische Randbedingungen gesetzt. Die Belastung erfolgt dehnungsgesteuert, sodass die Partikelsysteme in  $z$ -Richtung einer einachsigen gleichförmigen Dehnung unterworfen werden, während die Richtungen  $x$  und  $y$  senkrecht zur Kompressionsrichtung unverändert bleiben. Das Aufbringen der Last erfolgt durch Verringerung der Boxhöhe  $L_z$  in  $z$ -Richtung in einer Vielzahl von Lastschritten, die durch Zeitinkremente  $\Delta t$  voneinander getrennt sind. Die Deformation der periodischen Box wird mithilfe der Dehnungsrate  $\dot{\epsilon}_{ij}$  kontrolliert [172]. Abhängig von der vorgegebenen Dehnungsrate und der Position eines Partikelzentrums  $x_i$  innerhalb der Box werden alle Partikelzentren bewegt, als ob sie Punkte innerhalb eines Kontinuums wären

$$\Delta x_i = \dot{\epsilon}_{ij} x_i \Delta t, \quad i, j = x, y, z \quad . \quad (6.1)$$

Die Simulation erfolgt quasi statisch, sodass nach dem Aufbringen eines Verschiebungsschritts auf alle Partikel eine dynamische Gleichgewichtsiteration beginnt, in der infolge artifizieller lokaler und globaler Dämpfung solange Energie dissipiert wird, bis ein statischer Gleichgewichtszustand erreicht ist. Im statischen Gleichgewichtszustand, auch als konvergierter Zustand bezeichnet, darf die resultierende Bewegungsenergie aller Partikel einen gewisse Toleranz nicht überschreiten [53, 123].

Für jeden konvergierten Schritt wird die makroskopische Spannung  $\bar{\sigma}_{ij}$  des RVE entsprechend

$$\bar{\sigma}_{ij} = \frac{1}{V_{\text{box}}} \left( \sum_{I < J} \delta_c^{I,J} F_n^{I,J} n_i n_j + \sum_{I < J} \delta_c^{I,J} F_t^{I,J} n_i t_j \right), \quad (6.2)$$

$$i, j = x, y, z \quad ,$$

analysiert [173]. In (6.2) sind  $F_n^{I,J}$  und  $F_t^{I,J}$  die absoluten Werte der normalen und tangentialen Kontaktkräfte, die infolge des Partikels  $J$  an Partikel  $I$  wirken. Die Variable  $\delta_C$  beschreibt den Abstand der beiden Partikelzentren  $X_C^I$  und  $X_C^J$ . Die Normal- und die Tangentialkontakttrichtung werden mit  $n_i$  und  $t_i$  bezeichnet.

Beispielhaft werden in den nachfolgenden Berechnungen die Materialparameter des Kathodenmaterials NMC entsprechend [124] verwendet. Demnach wird eine Querdehnungszahl von  $\nu = 0.25$ , ein Elastizitätsmodul von  $E = 142000 \text{ MPa}$  und für elastoplastische Materialeigenschaften eine Fließgrenze von  $Y = 7900 \text{ MPa}$  angesetzt. Der mittlere Partikelradius wird in Anlehnung an [124] zu  $r_{\text{mean}} = 4.675 \mu\text{m}$  gewählt.

Für die Berechnung der effektiven Leitfähigkeiten der Poren- und der Festphase wird für eine bessere Vergleichbarkeit in den folgenden Untersuchungen eine physikalische Leitfähigkeit von  $\kappa = 1.0 \text{ Sm}^{-1}$  angesetzt. Diese Annahme kann ohne Verlust der Allgemeingültigkeit getroffen werden. Dividieren der berechneten Leitfähigkeiten mit einer Leitfähigkeit von  $\kappa = 1.0 \text{ Sm}^{-1}$  führt auf die im Folgenden verwendete enddimensionalisierte Darstellung der effektiven Transporteigenschaften. Sollen die berechneten effektiven Transportgrößen als Eingangsgrößen für andere Modelle dienen, wie beispielsweise in Kapitel 6.5, so muss zum Erhalt der wirklichen Werte mit der jeweiligen materialspezifischen physikalischen Leitfähigkeit multipliziert werden.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass aufgrund des starken Größenunterschieds nur das Aktivmaterial als Partikel modelliert wird. Es ist davon auszugehen, dass die nur wenige Nanometer großen Binder-Leitruß-Partikel die Spannungsantwort bei uniaxialer Kompression nicht wesentlich beeinflussen, da sie ohne großen Widerstand in die Poren zwischen die Aktivmaterialpartikel geschoben werden können. Die Porenphase setzt sich demnach aus dem Binder-Leitruß-Gemisch und dem Elektrolyt zusammen. Werden die effektiven Leitfähigkeiten als Eingangsgrößen für weiterführende Untersuchungen herangezogen, ist die entsprechend Kapitel 5.1.2 ermittelbare effektive Transporteigenschaft der Porenphase anteilig auf das Binder-Leitruß-Gemisch und den Elektrolyten mit deren jeweiligen spezifischen physikalischen Leitfähigkeiten aufzuteilen. Für genauere Informationen hierzu wird auf Kapitel 6.5 verwiesen.

## 6.2 Partikelsysteme mit homogener Größenverteilung

Zunächst werden sphäroide Partikelsysteme mit 1800 elastischen Partikeln gleicher Größe betrachtet, um den Einfluss eines zunehmenden Aspektverhältnisses auf die mechanische Systemantwort im Vergleich zur Kugellösung herauszuarbeiten. Sowohl abgeplattete, als auch verlängerte Ellipsoide mit Aspektverhältnissen im Bereich von  $\alpha_r = \beta_r = 0.5 \dots 2.0$  sind Gegenstand der Untersuchungen. Für jedes Aspektverhältnis werden fünf zufällige Systeme mit dem in Kapitel 3.4 präsentierten RCP generiert, um ein statistisch repräsentatives Ergebnis zu erhalten. Die initialen Boxlängen sind in alle Raumrichtungen gleich groß und haben im Mittel eine Länge von etwa  $L_x = L_y = L_z = 1.12 \cdot 10^{-4} \text{ m}$ . Jedes Partikelsystem wird in  $z$ -Richtung einachsrig um 20 % der Boxlänge  $L_z$  komprimiert.

Während der Kompression treten etliche mikrostrukturelle Änderungen auf, die mithilfe unterschiedlicher Betrachtungen und Kenngrößen untersucht werden. Hierzu zählen unter anderem die resultierende mechanische Spannung, die Orientierung von Partikeln beziehungsweise die Untersuchung einer möglichen Textur. Außerdem sind die Orientierung der sich ausbildenden Kontakte, die Koordinationszahl, das heißt die mittlere Anzahl an Kontakten je Partikel, die Porosität, die Porengrößenverteilung und die effektiven Transporteigenschaften von Poren- und Festphase einer Partikelstruktur von Interesse.

Da das Spannungs-Dehnungs-Verhalten der mechanischen DEM sehr sensitiv bezüglich der initialen Packungsdichte  $\phi_{\text{ini}}$  ist, müssen die initialen Packungsdichten der betrachteten Strukturen nahezu gleich groß sein. Um diesen Einfluss zu verdeutlichen zeigt Abbildung 6.1 vier zufällige Kugelsysteme mit leicht unterschiedlichen initialen Packungsdichten und vier verlängerte Ellipsoidsysteme mit nahezu gleichen initialen Packungsdichten wie die Kugelsysteme. Alle Strukturen bestehen aus 1500 Partikeln gleicher Größe mit elastischen NMC-Materialeigenschaften und werden um 2.5 % von  $L_z$  uniaxial in  $z$ -Richtung verdichtet. Es ist deutlich zu erkennen, dass schon eine Verringerung der initialen Packungsdichte von im Mittel  $\sim 0.45 \%$  eine Reduktion der makroskopischen

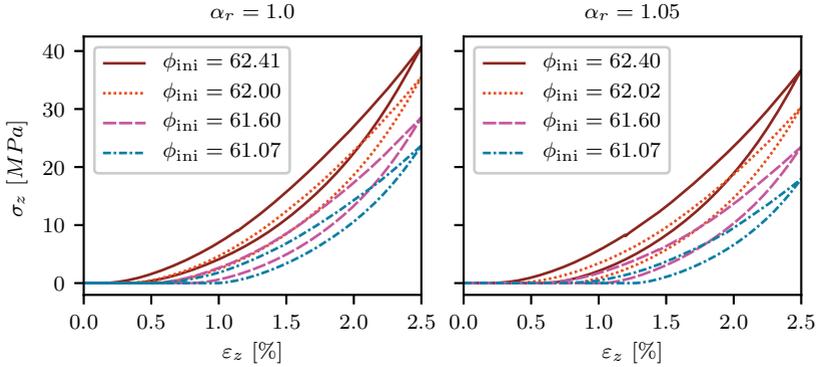


Abbildung 6.1: Einfluss der initialen Packungsdichte  $\phi_{ini}$  auf die makroskopische Spannungsantwort in  $z$ -Richtung  $\sigma_z$ : Spannungs-Dehnungs-Kurve für Kugelsysteme (links) und verlängerte Ellipsoidsysteme mit  $\alpha_r = 1.05$  (rechts)

Spannungsantwort nach sich zieht. Bei nur 2.5% Kompression liegt der Abfall der Spannung zur jeweils nächstkleineren Packungsdichte im Mittel bei 18.82%. Infolgedessen muss die initiale Packungsdichte der in den nachstehenden Untersuchungen herangezogenen Packungen aus Sphäroiden nahezu konstant sein. Der entsprechende Wert liegt für die je fünf Fälle pro Aspektverhältnis im Mittel bei  $\phi_{ini} \approx 55 \pm 0.06\%$ , siehe Abbildung 6.2. Jeder Punkt in Abbildung 6.2 repräsentiert den Mittelwert der fünf zufälligen Fälle mit der Standardabweichung als Fehlerbalken dargestellt. Die initiale Packungsdichte wird hier zu etwa 55% gewählt, um die Ausgangsporosität unverdichteter realer Kathoden widerzuspiegeln [8, 51].

### 6.2.1 Mechanische Spannungsantwort

Die resultierenden makroskopischen Spannungs-Dehnungs-Kurven bei einachsiger Kompression für die abgeplatteten und verlängerten Ellipsoidsysteme sind in Abbildung 6.3 gegenübergestellt. Jede Kurve repräsentiert erneut das Mittel

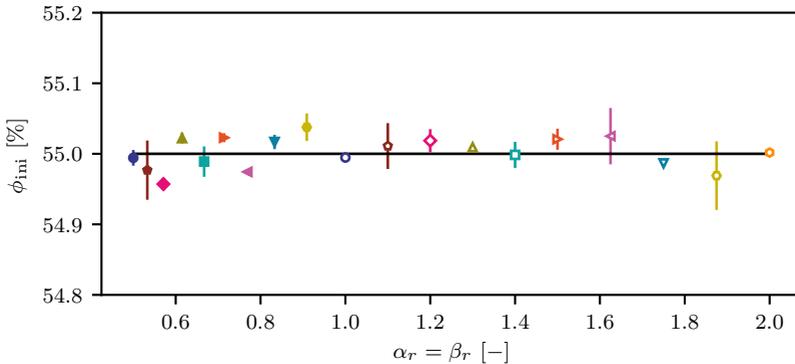


Abbildung 6.2: Initiale Packungsdichte  $\phi_{ini}$  der sphäroiden Ellipsoidsysteme mit 1800 Partikeln gleicher Größe

der fünf Fälle pro Aspektverhältnis. Da bei einer anfänglichen Packungsdichte von  $\phi_{ini} \approx 55.0\%$  bis etwa 7.5% Dehnung bei keinem System eine makroskopische Spannung in  $z$ -Richtung  $\sigma_z$  auftritt, beginnt die Abszisse erst bei einem Dehnungswert von  $\varepsilon_z = 7.5\%$ . Sowohl für verlängerte als auch für abgeplattete Ellipsoide ist ein nichtlinearer Zusammenhang zwischen der Reduktion der Dicke in  $z$ -Richtung und der Spannung in  $z$ -Richtung zu sehen. Ein nichtlinearer Zusammenhang zwischen Schichtdickenreduktion und Spannung konnte auch in experimentellen Untersuchungen beobachtet werden [8, 174].

Des Weiteren ist mit zunehmendem Aspektverhältnis ein deutlicher Rückgang der resultierenden Spannung bei gleicher Dehnung zu beobachten. Ein Unterschied zwischen der Kugelform und Ellipsoiden ist die Orientierung im Raum. Während Kugeln in jede Richtung den Radius  $r$  besitzen, verändert sich bei Ellipsoiden dieses Maß in Abhängigkeit des Halbachsenverhältnisses und der Rotation des körpereigenen Koordinatensystems in Bezug auf den umgebenden Raum. Es ist naheliegend, dass dieser Unterschied maßgeblich mit der zunehmend weicheren Spannungsantwort der Ellipsoide zusammenhängt, was im Folgenden diskutiert wird.

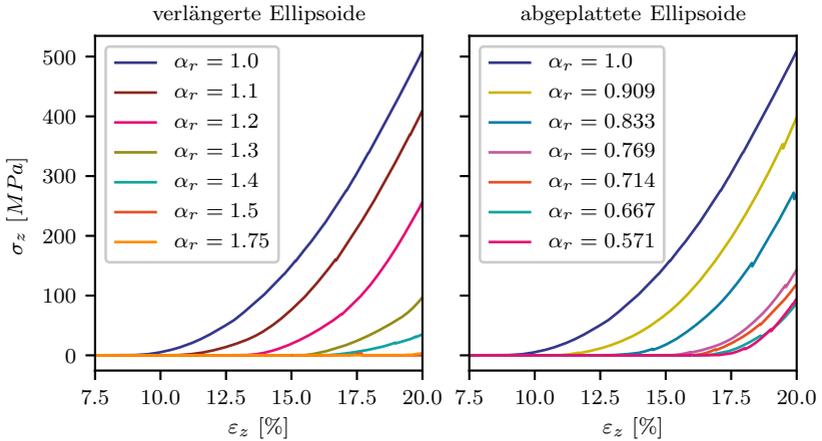


Abbildung 6.3: Spannungs-Dehnungs-Kurve für verlängerte (links) und abgeplattete (rechts) Ellipsoidsysteme mit 1800 Partikeln gleicher Größe

## 6.2.2 Partikelorientierung und Textur

Zur Quantifizierung einer möglichen Reorientierung der Ellipsoide bei uniaxialer Kompression wird eine Struktortensor-Analyse entsprechend Kapitel 3.4 durchgeführt. Im Falle der abgeplatteten Ellipsoide wird die Orientierung der kürzeren der drei Halbachsen analysiert, während für verlängerte Ellipsoide die längere der drei Halbachsen untersucht wird. Die resultierenden Momententensoren für die Orientierung der betrachteten Halbachse, zu Beginn (unverdichtet) und am Punkt der maximalen Kompression, zeigt Abbildung 6.4, wobei jede Darstellung erneut das Mittel der fünf Fälle je Aspektverhältnis darstellt (auf die erneute Wiederholung dieser Tatsache wird bei allen weiteren Abbildungen verzichtet). Der obere von jeweils zwei gleichfarbigen, übereinander platzierten Graphen zeigt die initiale Orientierung. Die nahezu perfekte Kugelform für alle Fälle bestätigt eine zufällige anfängliche Orientierung der Partikel innerhalb eines Systems. Die jeweils untere Darstellung zeigt die finale Ausrichtung der betrachteten Halbachse

am Punkt der maximalen Kompression. Infolge der sich ausbildenden Erdnussform der finalen Orientierung für abgeplattete Ellipsoide ( $\alpha_r = \beta_r < 1.0$ ) lässt sich ableiten, dass sich die kürzere Halbachse in  $z$ -Richtung ausrichtet. Für verlängerte Ellipsoide ( $\alpha_r = \beta_r > 1.0$ ) zeigt die finale Orientierung der längeren Halbachse eine Pillenform. Dies bedeutet, dass die  $z$ -Richtung weniger wahrscheinlich wird und die längere Halbachse bei Kompression in Richtung der  $xy$ -Ebene rotiert, das heißt sich senkrecht zur Kompressionsrichtung auszurichten anstrebt.

Aufgrund der anfänglich zufälligen Orientierung der Partikel sind die Werte auf der Hauptdiagonalen der Momententensoren nahezu gleich groß und besitzen die Größe  $N_{xx} = N_{yy} = N_{zz} \approx 0.3$ . Der in Abbildung 6.4 angegebene Wert  $|\Delta N_{zz}|$  beschreibt die Differenz von  $N_{zz}$  zwischen anfänglichem und maximalem Zustand und ist damit ein Maß für die Stärke der Reorientierung. Vergleicht man die  $|\Delta N_{zz}|$  für die unterschiedlichen Aspektverhältnisse, so ist zunächst festzustellen, dass sich abgeplattete Ellipsoide stärker reorientieren als verlängerte Ellipsoide. Des Weiteren ist ersichtlich, dass sowohl für abgeplattete als auch für verlängerte Formen das Maß der Reorientierung zunächst mit zunehmender Abweichung von der Kugelform bis zu einem gewissen Aspektverhältnis ansteigt, jedoch bei weiterer Zunahme des Aspektverhältnisses wieder rückläufig ist. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass ein zu großes Aspektverhältnis zu vermehrter gegenseitiger Behinderung der Partikel führt, wodurch die Bewegungsfreiheit und somit die Rotation eines Partikels zunehmend eingeschränkt wird.

Auch experimentelle Untersuchungen haben gezeigt, dass die Aktivmaterialpartikel abhängig von ihrer Form durch das Kalandrieren eine Textur ausbilden. In lichtmikroskopischen Querschnittsanalysen von Graphitanoden [52, 174] wurde zum Beispiel eine überwiegend ellipsoide Grundform von Graphitpartikeln in einer Graphitanode gefunden. Infolge des Kompaktierens konnte zudem beobachtet werden, dass sich die einzelnen Aktivmaterialpartikel entsprechend ihrer ellipsoiden Form parallel zum Stromableiter, das heißt senkrecht zur Kompressionsrichtung ausrichten [52]. Diese Beobachtung ist in Übereinstimmung mit der Texturentwicklung, die in den Simulationen beobachtet wird.

Um die beobachtete Reorientierung der Ellipsoide in Abbildung 6.4 mit dem Spannungsabfall bei zunehmendem Aspektverhältnis in Abbildung 6.3 in einen

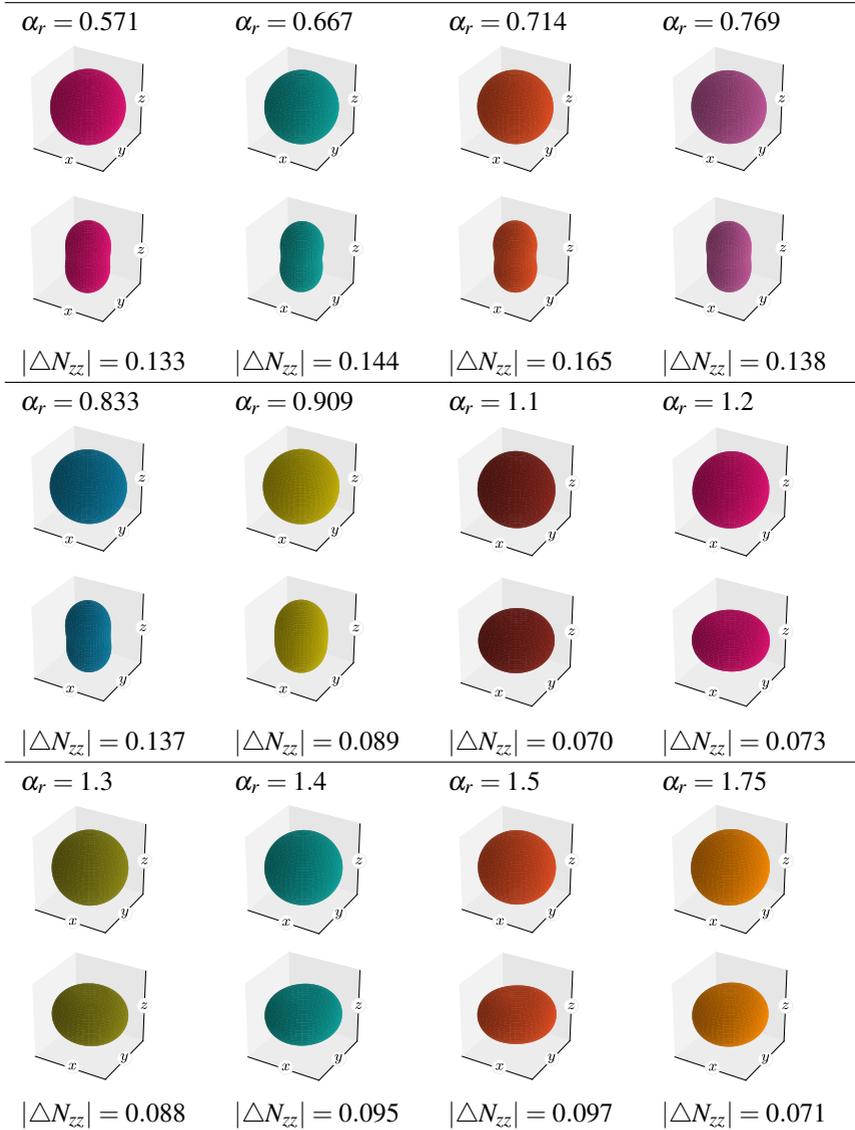


Abbildung 6.4: Initiale und finale Orientierung der längeren (verlängerte Ellipsoide) beziehungsweise kürzeren (abgeplattete Ellipsoide) Halbachse

Zusammenhang zu setzen, ist die theoretisch maximal mögliche Packungsdichte zu berücksichtigen. Für Kugeln ist die theoretisch dichteste Packung die kubisch flächenzentrierte Anordnung, in der jede Kugel von 12 benachbarten Kugeln berührt wird. Die Packungsdichte ergibt sich in diesem Fall zu  $\phi_{\text{sph}} \approx 0.7405$  [175]. Da Ellipsoide drei Rotationsfreiheitsgrade besitzen, ist die maximal mögliche Packungsdichte nicht nur von der Größe der drei Halbachsen, sondern auch von der Partikelorientierung abhängig und kann den Maximalwert der Packungsdichte von Kugeln überschreiten. Für Sphäroide mit  $\alpha_r = \beta_r$  ergeben sich zwei ausgeprägte Maxima in Höhe von  $\phi_{\text{ell}} \approx 0.7707$ , wenn  $\alpha_r = \beta_r \leq 1/\sqrt{3}$  (abgeplattete Ellipsoide) beziehungsweise  $\alpha_r = \beta_r \geq \sqrt{3}$  (verlängerte Ellipsoide). In diesem Fall steigt die Anzahl der benachbarten und in Berührung stehenden Ellipsoide von 12 auf 14 an [175]. Im Zwischenbereich, für  $\sqrt{3} > \alpha_r = \beta_r > 1/\sqrt{3}$ , reduziert sich die theoretisch maximale Packungsdichte bis auf den Wert  $\phi_{\text{sph}}$  für  $\alpha_r = \beta_r = 1.0$ , siehe Abbildung 6.5.

Da die initiale Packungsdichte aller betrachteten Ellipsoidsysteme nahezu gleich groß ist, siehe Abbildung 6.2, erklärt sich die weichere Spannungsantwort der Ellipsoide mit steigendem Aspektverhältnis dadurch, dass mit zunehmendem Aspektverhältnis ein Anstieg der theoretischen Packungsdichte einhergeht, sodass Ellipsoide durch Reorientierung eine dichtere Konfiguration finden können. In der dichteren Konfiguration bleiben die Überlappungen klein, sodass folglich kleinere Kontaktkräften vorherrschen, was sich wiederum in einer geringeren makroskopischen Spannung widerspiegelt. Im Umkehrschluss bedeutet dies, dass sich eine vergleichbare Packungsdichte in Partikelsystemen aus Ellipsoiden bereits bei einem geringeren Kompressionsdruck als in einem Kugelsystem einstellt.

An dieser Stelle ist eine interessante Beobachtung, die in experimentellen Untersuchungen des Kalandrierens [52, 174] von Elektroden gemacht wurde, zu nennen. Der Vergleich des Kalandrierens von NMC Kathoden und Graphitanoden hat gezeigt, dass für ein gleiches Maß an Verdichtung ein stark unterschiedlicher Kompaktierungsdruck notwendig ist. Letzterer ist für NMC-Kathoden mit

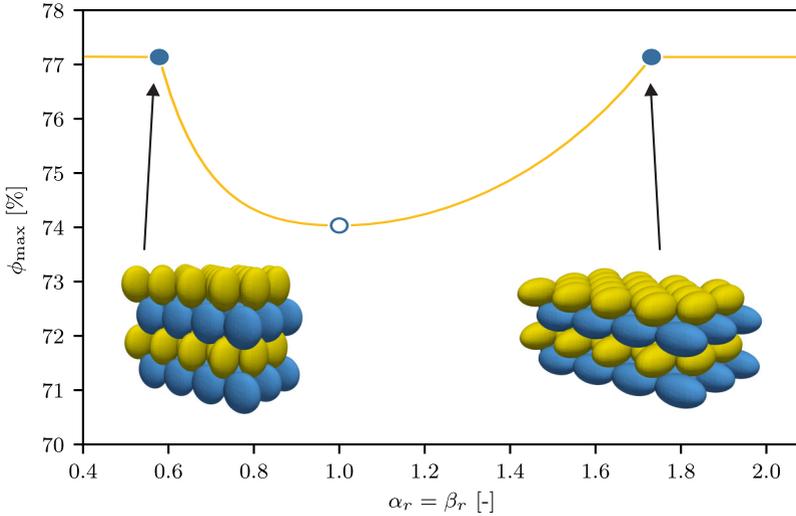


Abbildung 6.5: Theoretisch maximale Packungsdichte  $\phi_{\max}$  in Abhängigkeit des Aspektverhältnisses  $\alpha_r = \beta_r$  für sphäroide Partikelstrukturen mit gleichförmigen Partikeln, vergleiche [175]

nahezu sphärischen Aktivmaterialpartikeln nahezu doppelt so groß wie zur Kompaktierung von Graphitanoden [174]. Als wesentlicher Grund werden die unterschiedlichen Materialeigenschaften [51, 159, 176, 177], aber auch Partikelmorphologie und Partikelgrößen(-Verteilung) genannt. Ein ähnliches Verhalten wie in [174] wird in Untersuchungen des Kalandrierens von NMC Kathoden und Graphitanoden in [52] gefunden. Bei gleichem Kompaktierungsdruck können die Schichtdicke und die Porosität der Anoden deutlich stärker als die der Kathoden verringert werden. Zusammen mit der in dieser Studie beobachteten parallelen Ausrichtung der ellipsoiden Graphit-Aktivmaterialpartikel scheint ein wesentlicher Grund für die Unterschiede des notwendigen Kompaktierungsdrucks die Umordnungsfähigkeit der Partikel abhängig von ihrer Form zu sein. Diese Tatsache legen auch die Ergebnisse der Simulationen zur Untersuchung des Einflusses

der Partikelform auf die mechanische Spannungsantwort in Kapitel 6.2.1, zusammen mit der hier beobachteten Textur in Systemen aus Ellipsoiden, nahe. Betrachtet man die Spannungs-Dehnungs-Kurven für abgeplattete und verlängerte Ellipsoide in Abbildung 6.3 fällt ein weiterer Effekt auf. Während die Spannung im Falle von verlängerten Ellipsoiden mit den Aspektverhältnissen  $\alpha_r = \beta_r = 1.5, 1.75$  während der gesamten Kompression nahezu null bleibt, ist ein derart starker Rückgang der Spannung für abgeplattete Ellipsoide nicht zu beobachten. Für letztere ist ein Spannungsabfall ab einem Aspektverhältnis von  $\alpha_r = \beta_r = 0.769$  kaum mehr vorhanden. Vergleicht man die resultierende Textur in den Sphäroidsystemen mit der theoretisch favorisierten Partikelanordnung, so ist ersichtlich, dass sich verlängerte Ellipsoide infolge der Rotation der längeren Halbachse in die  $xy$ -Ebene in Richtung der dichtesten Partikelanordnung bewegen. In dieser Anordnung ist die längere Halbachse einer Lage entlang einer Richtung in der  $xy$ -Ebene ausgerichtet, während sich diese Richtung in der nächsten Lage um einen bestimmten Winkel um die  $z$ -Achse verdreht. Die längste Halbachse ist demnach immer in der  $xy$ -Ebene zu finden, siehe Abbildung 6.5. Die kürzere Halbachse abgeplatteter Ellipsoide ist in der theoretisch dichtesten Konfiguration ebenfalls stets in der  $xy$ -Ebene zu finden, während sich die favorisierte Richtung von Ebene zu Ebene um einen bestimmten Winkel verdreht. Die beobachtete Reorientierung der abgeplatteten Ellipsoide unter Kompression zeigt jedoch, dass sich die kürzere Halbachse entlang der  $z$ -Achse ausrichtet. Die sich somit einstellende Packungsstruktur ist im Hinblick auf die theoretisch dichteste Konfiguration ungünstiger, was in Einklang mit dem beobachteten geringeren Spannungsabfall bei abgeplatteten Ellipsoiden für  $\alpha_r = \beta_r < 0.769$  im Vergleich zu deren verlängerten Äquivalenten  $\alpha_r = \beta_r > 1.3$  ist.

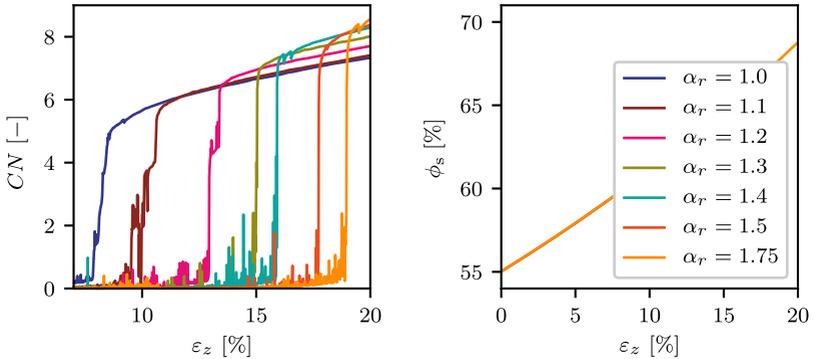


Abbildung 6.6: Koordinationenzahl  $CN$  (links) und Packungsdichte  $\phi_s$  (rechts) über Dehnung in  $z$ -Richtung  $\varepsilon_z$  für verlängerte Ellipsoide

### 6.2.3 Porosität, Koordinationenzahl und Kontaktevolution

Im jeweils rechten Teil von Abbildung 6.6 und Abbildung 6.7 ist die Packungsdichte über die Dehnung in  $z$ -Richtung für verlängerte beziehungsweise abgeplattete Packungen aus Ellipsoiden dargestellt. Erwartungsgemäß nimmt die Porosität zugunsten des Volumenanteils der Aktivmaterialpartikel bei steigender Kompaktierung ab [6, 8]. Da die initiale Packungsdichte für alle Systeme gleich groß ist und alle Systeme um 20 % der Boxlänge  $L_z$  komprimiert werden, die Überlappungen zwischen Partikeln jedoch klein bleiben, ergeben sich nahezu keine Unterschiede in der Porositätsentwicklung für unterschiedliche Aspektverhältnisse bei gleichen Dehnungszuständen.

Der jeweils linke Graph in Abbildung 6.6 und Abbildung 6.7 präsentiert den Anstieg der Koordinationenzahl während der Kompression in  $z$ -Richtung. Die Koordinationenzahl  $CN$ , die mittlere Anzahl an Kontakten je Partikel, berechnet sich aus der Summe aller Kontakte dividiert durch die Anzahl aller Partikel. Für die betrachteten Aspektverhältnisse geht dem Eintritt der makroskopischen Spannungsantwort in Abbildung 6.3 ein rapider Anstieg der Koordinationenzahl voraus. Dies ist wenig überraschend, da eine makroskopische Spannungsantwort erst

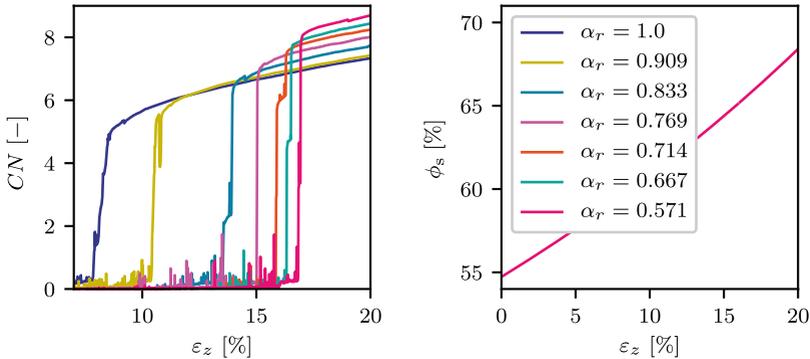


Abbildung 6.7: Koordinationszahl  $CN$  (links) und Packungsdichte  $\phi_s$  (rechts) über Dehnung in  $z$ -Richtung  $\varepsilon_z$  für abgeplattete Ellipsoide

auftreten kann, wenn sich ein stabiles Kräfte Netzwerk infolge einer Vielzahl von Kontakten einstellt. Interessant ist, dass die Koordinationszahl mit zunehmendem Aspektverhältnis stärker ansteigt. Diese Tatsache korreliert mit einer zunehmenden Reorientierung infolge der ansteigenden theoretisch maximalen Packungsdichte, in der die Anzahl an berührenden Nachbarpartikeln von 12 im Falle von Kugeln bis auf 14 für ellipsoide Partikel mit  $\alpha_r = \beta_r > \sqrt{3}$  beziehungsweise  $\alpha_r = \beta_r < 1/\sqrt{3}$  zunimmt, siehe Abbildung 6.5.

Mithilfe von Strukturtenoren, siehe Kapitel 3.5, kann weiter analysiert werden, ob sich die Kontaktflächen infolge der uniaxialen Kompression und der Reorientierung der Partikel in einer Vorzugsrichtung ausbilden. Da die Anzahl an Kontakten stark variiert wird der eigentliche Strukturtenor für die Analyse der Verteilung der Orientierung der Kontaktnormalen herangezogen. Aufgrund der anfänglich sehr geringen Anzahl an Kontakten wird zudem die vierte Ordnung des Strukturtenors für die Analyse verwendet, da heterogene Datensätze umso besser abgebildet werden können, je größer die Ordnung des Strukturtenors

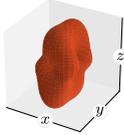
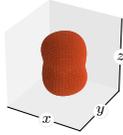
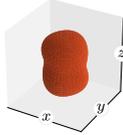
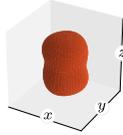
$\varepsilon_z = 17.6\%$	$\varepsilon_z = 18.4\%$	$\varepsilon_z = 19.2\%$	$\varepsilon_z = 20.0\%$
$CN = 0.182$	$CN = 7.88$	$CN = 8.19$	$CN = 8.38$
			
$F_{xxxx} = 0.471$	$F_{xxxx} = 0.834$	$F_{xxxx} = 0.830$	$F_{xxxx} = 0.818$
$F_{yyyy} = 0.662$	$F_{yyyy} = 0.811$	$F_{yyyy} = 0.809$	$F_{yyyy} = 0.810$
$F_{zzzz} = 1.506$	$F_{zzzz} = 1.190$	$F_{zzzz} = 1.175$	$F_{zzzz} = 1.171$

Abbildung 6.8: Orientierung der Kontaktnormalen  $n^{I,J}$  mit zunehmender Kompression für  $\alpha_r = \beta_r = 1.5$

gewählt wird. Der Strukturtensor vierter Ordnung wird auf Basis aller Kontaktnormalen eines Systems formuliert und mithilfe sphärischer Koordinaten visualisiert. Beispielhaft ist für ein verlängertes und ein abgeplattetes System die Entwicklung des Struktur tensors mit zunehmender Kompression in Abbildung 6.8 und Abbildung 6.9 dargestellt. Der Vergleich der Entwicklung des Struktur tensors für die verschiedenen Aspektverhältnisse zeigt einen klaren Trend: Infolge der uniaxialen Kompression sind initial, aber auch während der Kompression, mehr Kontaktnormalen in Kompressionsrichtung zu finden. Die Koordinationszahl und somit die Gesamtmenge an Kontakten steigt mit zunehmender Kompression an. Gleichzeitig nimmt der Anteil an Kontakten in vertikaler Richtung mit zunehmender Kompression tendenziell ab, während er in lateraler Richtung leicht ansteigt. Dieser Effekt stimmt qualitativ mit Beobachtungen der Kontaktentwicklung während des Kalandrierens von realen NMC-Kathoden und simulativen Untersuchungen [51, 122] überein. Die Orientierung der Kontaktnormalen ist insofern interessant, als dass davon auszugehen ist, dass die effektiven Transporteigenschaften, vor allem die der Festphase, mit der Anisotropie der Kontaktnormalen in Zusammenhang stehen. Für Ergebnisse der effektiven Leitfähigkeit der Festphase wird auf Kapitel 6.2.4 verwiesen.

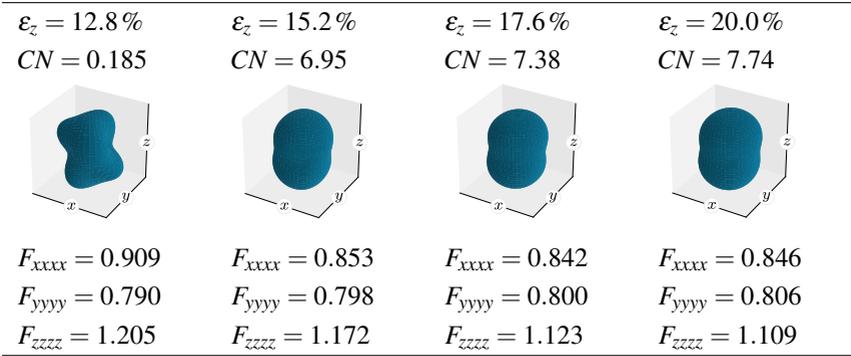


Abbildung 6.9: Orientierung der Kontaktnormalen  $n^{I,J}$  mit zunehmender Kompression für  $\alpha_r = \beta_r = 0.833$

## 6.2.4 Effektive Transportparameter

Mithilfe der in Kapitel 5 abgeleiteten Formulierungen zur Berechnung der effektiven Leitfähigkeiten in der Poren- und der Festphase einer granularen Struktur kann die Entwicklung der effektiven Transportparameter bei zunehmender Kompression untersucht werden. Zunächst wird die Porenphase betrachtet. Initial sind die Partikel innerhalb der Systeme willkürlich orientiert, siehe Abbildung 6.4, sodass für die unterschiedlichen Richtungen  $x$ ,  $y$  und  $z$  keine Unterschiede in der effektiven Porenleitfähigkeit zu beobachten sind. Infolgedessen wird zunächst die mittlere Leitfähigkeit entsprechend  $\hat{k}_{\text{eff}}^{\text{pore}} = 1/3 \left( k_{\text{eff},x}^{\text{pore}} + k_{\text{eff},y}^{\text{pore}} + k_{\text{eff},z}^{\text{pore}} \right)$  analysiert. Das Mittel der initialen effektiven mittleren Porenleitfähigkeit  $\bar{k}_{\text{eff}}^{\text{pore}} = \sum_{n=1}^5 \hat{k}_{\text{eff}}^{\text{pore}}$  der je fünf Fälle pro Aspektverhältnis zeigt Abbildung 6.10. Obwohl die Porosität aller Systeme nahezu gleich groß ist, siehe Abbildung 6.2, sind erhebliche Unterschiede zu erkennen. Ausgehend von der Leitfähigkeit für sphärische Systeme ( $\alpha_r = \beta_r = 1.0$ ) steigt die effektive Leitfähigkeit mit zunehmendem Aspektverhältnis für abgeplattete Ellipsoide zunächst an und fällt ab dem Maximum für  $\alpha_r = \beta_r = 0.615$  wieder ab. Für verlängerte Ellipsoide ist ein leichter Anstieg bis zu einem Aspektverhältnis von  $\alpha_r = \beta_r = 1.4$  zu beobachten, während für größere

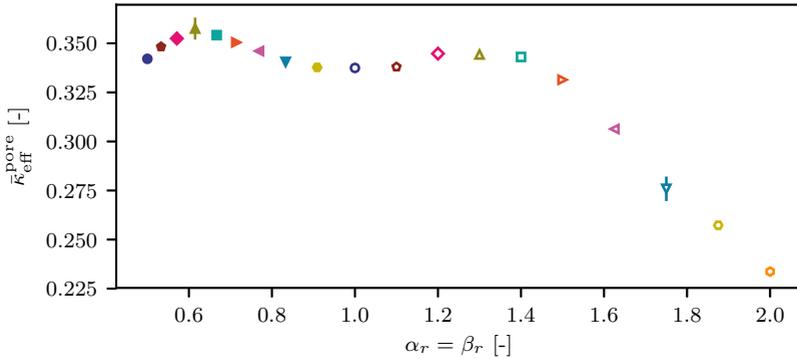


Abbildung 6.10: Effektive Porenleitfähigkeit  $\bar{k}_{\text{eff}}^{\text{pore}}$  über Aspektverhältnis  $\alpha_r = \beta_r$  der Initialkonfigurationen mit 1800 Partikeln gleicher Größe

Aspektverhältnisse eine deutliche Verschlechterung der effektiven Leitfähigkeit eintritt.

Es liegt nahe, dass die zuvor genannten Unterschiede in direktem Zusammenhang mit der unterschiedlichen Ausbildung der jeweiligen Porenstruktur stehen, sodass diese im Folgenden analysiert wird. Für die Berechnung der effektiven Porenleitfähigkeit wird in Kapitel 5.1.2 ein geometrischer Ansatz präsentiert, der die Porenphase mithilfe von Voronoizellen zerlegt. Jede Voronoizelle setzt sich aus mehreren Sub-Porenelementen zusammen, die wiederum verschiedenen Porenhälsen zugeordnet werden können. Für die Widerstandsberechnung eines Porenhalses müssen die Querschnittsflächen  $A_{\text{mean}}$  jedes beteiligten Sub-Porenelements bekannt sein, siehe Abbildung 5.7 und (5.19). Demzufolge kann die Porenstruktur mithilfe dieser Querschnittsflächen charakterisiert werden. Zu beachten ist jedoch, dass jede Querschnittsfläche entlang eines Inkrements der Länge  $\Delta L$  zu finden ist, wobei  $\Delta L$  nicht konstant ist, sondern individuell für jede Querschnittsfläche festgelegt wird, siehe Abbildung 5.7. Abhängig von der kleinsten und größten Querschnittsfläche eines Systems wird die mögliche Größe

der Querschnittsfläche in 200 gleichmäßige Segmente unterteilt. Um die Häufigkeit für ein Segment zu bestimmen, ist es aufgrund der variierenden Länge  $\Delta L$  nicht ausreichend die Anzahl der Flächen pro Segment zu summieren. Stattdessen kann die relative Häufigkeit  $p(A_{\text{mean},i}) = \Sigma \Delta L_i / \Sigma_p \Delta L_p$  ermittelt werden, indem die zugehörigen Inkrementlängen  $\Delta L_i$  der Flächen  $A_{\text{mean},i}$  eines Segments  $i$  aufsummiert und durch die Gesamtinkrementlänge  $\Sigma_p \Delta L_p$  geteilt werden. Diese Vorgehensweise führt für die untersuchten Systeme auf die gewichtete Querschnittsflächenverteilung für verlängerte Ellipsoide in Abbildung 6.11 beziehungsweise für abgeplattete Ellipsoide in Abbildung 6.12. In diesen Abbildungen ist die mittlere Querschnittsfläche bezogen auf die mittlere Querschnittsfläche des größten Segments auf der Abszisse logarithmisch aufgetragen, während die Werte auf der Ordinate die zugehörige oben motivierte relative Häufigkeit widerspiegeln.

Für Kugelsysteme liegt ein ausgeprägtes Maximum vor, welches sich mit ansteigendem Aspektverhältnis sowohl für abgeplattete als auch verlängerte Systeme reduziert, während gleichzeitig die Anzahl minimaler Querschnittsflächen ansteigt. Für größere Aspektverhältnisse zeigt die Porenstruktur eine unterschiedliche Entwicklung. Für abgeplattete Ellipsoide verschiebt sich das Maximum zunehmend zugunsten minimaler Querschnittsflächen, bis schließlich ein stetig abfallendes Profil mit einem Randmaximum bei minimaler Größe der Querschnittsfläche zu beobachten ist. Im Falle verlängerter Ellipsoide verlagert sich die Position des relativen Maximums in Richtung größerer Querschnittsflächen, während sich gleichzeitig ein Randmaximum bei minimaler Querschnittsflächengröße ausbildet. Durch den Abgleich mit den berechneten effektiven Porenleitfähigkeiten in Abbildung 6.10 lässt sich schlussfolgern, dass ein mittelgroßes Maximum vergleichbar zu dem für  $\alpha_r = \beta_r = 0.615$ , die in Bezug auf die effektive Porenleitfähigkeit günstigste Porenstruktur darstellt. Die Ausbildung eines Randmaximums und eines relativen Maximums deutet auf ein heterogenes Porensystem hin und erweist sich im Hinblick auf die Porenleitfähigkeit als besonders nachteilig.

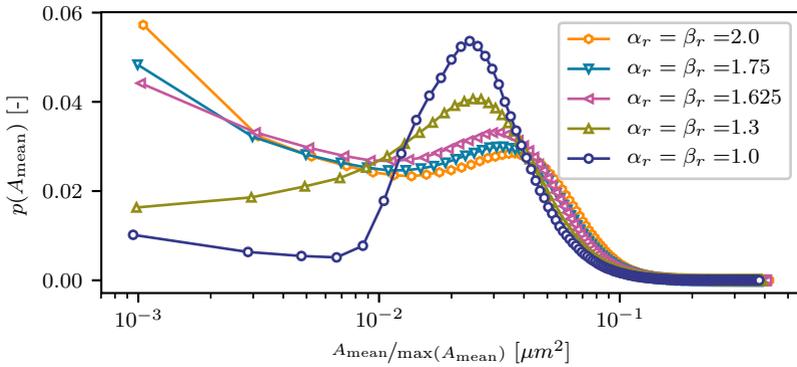


Abbildung 6.11: Relative Häufigkeit  $p(A_{\text{mean}})$  der normalisierten mittleren Querschnittsflächen  $A_{\text{mean}}/\max(A_{\text{mean}})$  für verlängerte Ellipsoidsysteme gleicher Größe bei  $\varepsilon_z = 0.0\%$

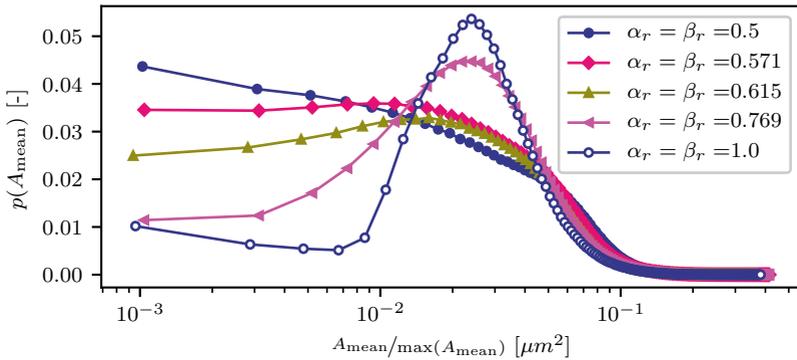


Abbildung 6.12: Relative Häufigkeit  $p(A_{\text{mean}})$  der normalisierten mittleren Querschnittsflächen  $A_{\text{mean}}/\max(A_{\text{mean}})$  für abgeplattete Ellipsoidsysteme gleicher Größe bei  $\varepsilon_z = 0.0\%$

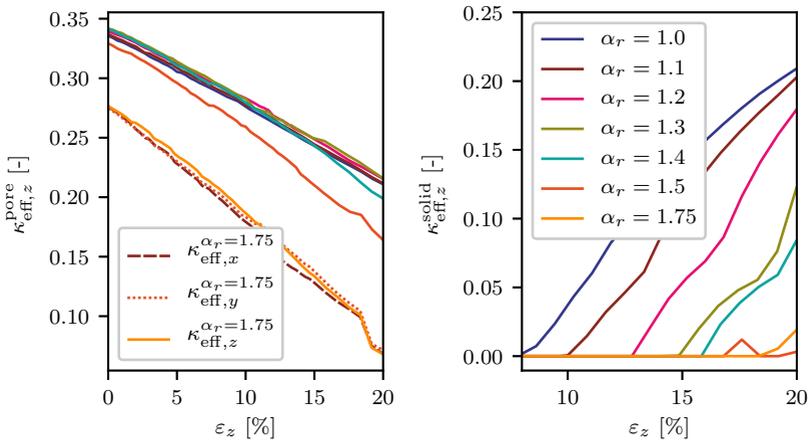


Abbildung 6.13: Effektive Porenleitfähigkeit  $\kappa_{\text{eff},z}^{\text{pore}}$  (links) und effektive Festphasenleitfähigkeit  $\kappa_{\text{eff},z}^{\text{solid}}$  (rechts) über Dehnung in  $z$ -Richtung  $\varepsilon_z$  für verlängerte Ellipsoide; der Übersichtlichkeit wegen ist die Legende auf beide Teilgraphen aufgeteilt

Von entscheidendem Interesse ist die Entwicklung der effektiven Porenleitfähigkeit unter Kompression, die für die verlängerten und abgeplatteten Ellipsoidsysteme jeweils im linken Teil von Abbildung 6.13 beziehungsweise Abbildung 6.14 dargestellt ist. Die Ausbildung einer Textur unter Kompression, siehe Abbildung 6.4, hat auf die effektive Porenleitfähigkeit in die unterschiedlichen Richtungen  $x, y$  und  $z$  keine wesentlichen Auswirkungen, sodass die effektive Porenleitfähigkeit in die verschiedenen Richtungen auch unter Kompression etwa gleich groß ist. Um dies exemplarisch zu zeigen, sind  $\kappa_{\text{eff},x}^{\text{pore}}$  und  $\kappa_{\text{eff},y}^{\text{pore}}$  für das Aspektverhältnis  $\alpha_r = \beta_r = 1.75$  im linken Teil von Abbildung 6.13 als gestrichelte Linien ergänzt. Der Übersichtlichkeit wegen ist für alle anderen Fälle nur  $\kappa_{\text{eff},z}^{\text{pore}}$  dargestellt. Angemerkt sei, dass die Legenden der beiden Teilgraphen sich auf beide Teilabbildungen beziehen.

Erwartungsgemäß reduziert sich die effektive Leitfähigkeit der Porenphase mit zunehmender Kompression, da das Porenvolumen abnimmt, siehe Abbildung 6.6

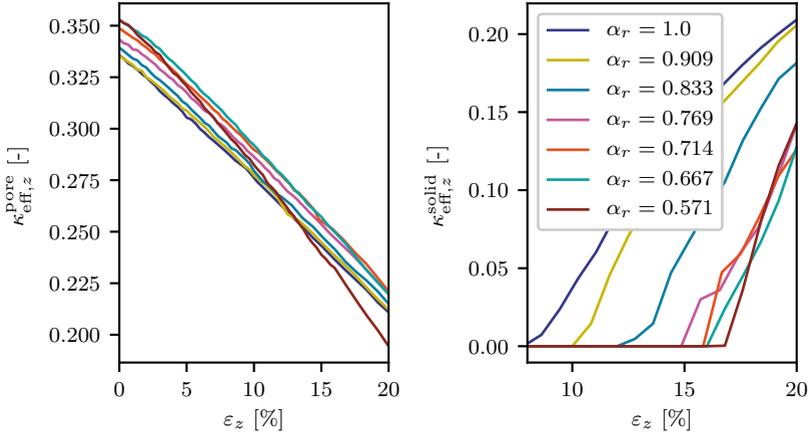


Abbildung 6.14: Effektive Porenleitfähigkeit  $\kappa_{\text{eff},z}^{\text{pore}}$  (links) und effektive Festphasenleitfähigkeit  $\kappa_{\text{eff},z}^{\text{solid}}$  (rechts) über Dehnung in  $z$ -Richtung  $\varepsilon_z$  für abgeplattete Ellipsoide; Legende bezieht sich auf beide Teilgraphen

und Abbildung 6.7. Während für moderate Aspektverhältnisse ein nahezu gleichartiger Rückgang zu beobachten ist, nimmt die effektive Porenleitfähigkeit für große Aspektverhältnisse stärker ab. Dieser Effekt ist bei verlängerten Ellipsoiden ausgeprägter vorhanden. Erneut wird auf eine Analyse der Porenstruktur zurückgegriffen, um diesen Rückgang zu erklären. Abbildung 6.15 zeigt die Verteilung der mit der Größe der mittleren Querschnittsfläche des größten Segments im unverdichteten Zustand normierten mittleren Querschnittsflächen am Punkt der maximalen Kompression  $\varepsilon_z = 20\%$ .

Durch den Vergleich von Abbildung 6.15 mit den initialen Porenstrukturen in Abbildung 6.11 und Abbildung 6.12 wird ersichtlich, dass sich die Porengröße tendenziell reduziert. Für sphärische Systeme, aber auch für die Aspektverhältnisse  $\alpha_r = \beta_r = 0.769, 1.3$  bleibt die Kurvenform mit einem Maximum erhalten, wobei sich das Maximum im Vergleich zu den jeweiligen unkomprimierten Fällen zu kleineren Querschnittsflächen und somit geringeren Porengrößen hin verschiebt.

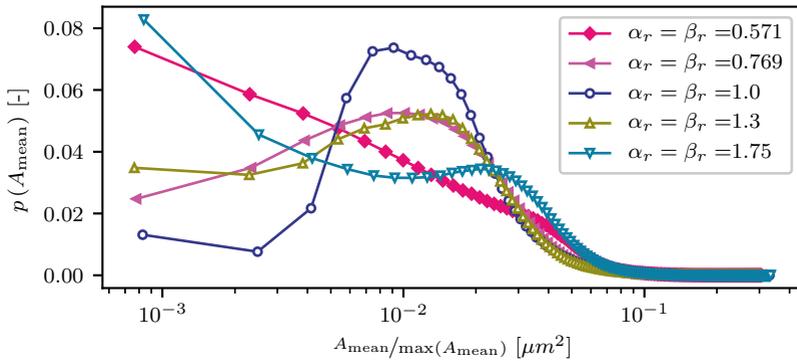


Abbildung 6.15: Relative Häufigkeit  $p(A_{\text{mean}})$  der normalisierten mittleren Querschnittsflächen  $A_{\text{mean}}/\max(A_{\text{mean}})$  für gleichförmige Ellipsoidsysteme bei  $\varepsilon_z = 20.0\%$

Der Anteil minimaler Poren steigt leicht an. Diese Veränderung scheint in Bezug auf die Leitfähigkeit keine negative Auswirkung zu haben, da für alle genannten Systeme ein Rückgang der effektiven Porenleitfähigkeit in gleichem Maße zu sehen ist, das heißt die Kurven nahezu parallel verlaufen. Für die Aspektverhältnisse  $\alpha_r = \beta_r = 0.571, 1.75$ , für die in Abbildung 6.13 und Abbildung 6.14 ein stärkerer Abfall der effektiven Porenleitfähigkeit beobachtet wurde, ersichtlich durch die größere negative Steigung der Kurven, tritt eine stärkere Änderung der Porenstruktur auf. In beiden Fällen nimmt der Anteil minimaler Poren stark zu. Für  $\alpha_r = \beta_r = 1.75$  wird das relative Maximum zu einer Art Plateau, bevor die Häufigkeit für größere Querschnittsflächen auf nahezu null abfällt. Für  $\alpha_r = \beta_r = 0.571$  zeigt der Kurvenverlauf ein Randmaximum bei minimaler Porengröße sowie einen stetigen Abfall auf nahezu null für größere Querschnittsflächen. Eine überproportional große Anzahl an kleinen Poren scheint somit eine deutlich schlechtere Leitfähigkeit zu bewirken. Dies liegt vermutlich daran, dass bei vielen kleinen Poren von deutlich verwundeneren Transportpfaden ausgegangen werden muss, die mit Hinblick auf die effektive Leitfähigkeit nachteilig sind.

Experimentell kann die Porenstruktur eines granularen Systems beispielsweise mithilfe einer Quecksilberporosimetrie analysiert werden. Bei dieser Technik kann aus dem aufgebrachtten Druck Rückschluss auf die Porengröße gezogen werden. Ein quantitativer Vergleich der auf Basis der Simulationen analysierten Porenhäule mit derartigen experimentellen Untersuchungen [8, 174] ist aus mehreren Gründen schwierig. Ein Grund hierfür ist, dass das Binder-Leitruß-Gemisch in den Simulationen nicht orts aufgelöst betrachtet, sondern als im Porenraum verteilt angenommen wird. Gleichzeitig basiert die Analyse der Porenstruktur der simulierten Partikelsysteme auf den mittleren Querschnittsflächen eines Sub-Porenelements. Allerdings lässt sich auf Basis dieser Flächen die Porenstruktur in dem Sinne charakterisieren, dass ein qualitativer Vergleich der Größenentwicklung von Poren unter Kompression möglich ist. Sowohl in den Simulationen als auch in experimentellen Analysen wurde beobachtet, dass sich die Porengrößen bei einachsiger Kompaktierung [8, 174] reduziert. Simulation und Experiment zeigen ein ausgeprägtes Maximum im Verlauf der Porenstruktur, das heißt eine favorisierte Porengröße, die sich bei zunehmender Kompression zu kleineren Querschnitten hin verschiebt [7].

Als Nächstes wird die effektive Leitfähigkeit der Festphase analysiert. Da die betrachteten Systeme zu Beginn überlappungsfrei sind und somit noch keine Leitpfade im System existieren, hat die effektive Festphasenleitfähigkeit  $\kappa_{\text{eff}}^{\text{solid}}$  in jeder Raumrichtung zu Beginn den Wert null. Erst bei ausreichender Kompression treten die Partikel eines Systems in Interaktion miteinander. Mit dem rapiden Anstieg der Koordinationszahl in Abbildung 6.6 beziehungsweise Abbildung 6.7 bilden sich perkolierte Leitpfade aus, sodass die effektive Leitfähigkeit der Festphase auf Werte größer null ansteigt, siehe Abbildung 6.13 und Abbildung 6.14, jeweils rechts. Mit zunehmender Kompression und demzufolge größer werdenden mechanischen Kontaktflächen verbessert sich die effektive Leitfähigkeit zusehends. Bei genauerer Betrachtung von Abbildung 6.13 und Abbildung 6.14 wird ersichtlich, dass der Anstieg der effektiven Festphasenleitfähigkeit in  $z$ -Richtung  $\kappa_{\text{eff},z}^{\text{solid}}$  mit zunehmendem Aspektverhältnis steiler ist. Eine Analyse des Verhältnisses zwischen mechanischer Kontaktfläche und

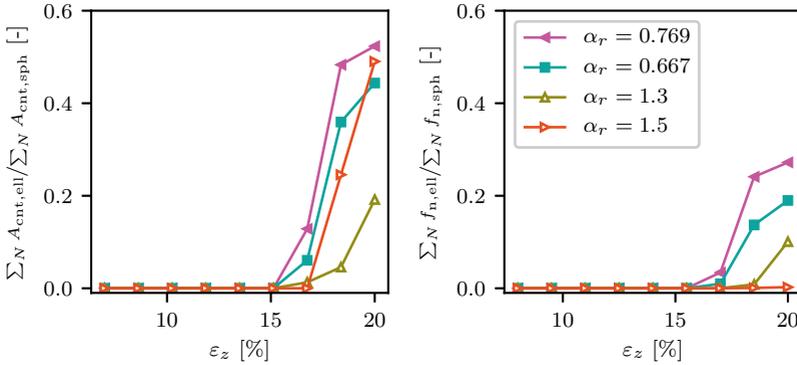


Abbildung 6.16: Normalisierte mechanische Kontaktfläche  $A_{\text{cnt,ell}}/A_{\text{cnt,sph}}$  (links) und normalisierte Normalkontaktkraft  $f_{n,\text{ell}}/f_{n,\text{sph}}$  (rechts) über Kompression in  $z$ -Richtung

Normalkontaktkraft zeigt, dass die Beziehung zwischen Normalkraft und zugehöriger Kontaktfläche mit ansteigendem Aspektverhältnis günstiger wird. Abbildung 6.16 veranschaulicht diesen Effekt. Im linken Teil von Abbildung 6.16 wurde die Summe aller mechanischen Kontaktflächen der ellipsoiden Systeme mit der Summe der mechanischen Kontaktflächen der sphärischen Systeme im jeweiligen Kompressionsschritt normalisiert und über die Kompression in  $z$ -Richtung aufgetragen. Das Verhältnis der Summe aller Normalkontaktkräfte der ellipsoiden Systeme zu der Summe aller Normalkontaktkräfte der sphärischen Partikelsysteme zeigt die rechte Grafik in Abbildung 6.16. Ein Vergleich der Entwicklung beider Verhältnisse verdeutlicht, dass das Verhältnis der mechanischen Kontaktflächen im Vergleich zum Verhältnis der Normalkontaktkräfte mit zunehmendem Aspektverhältnis überproportional stark ansteigt.

Die Analyse der theoretischen Beziehung zwischen der Normalkontaktkraft und der zugehörigen mechanischen Kontaktfläche spezieller Kontaktkonfigurationen in Abbildung 6.17 bestätigt ein in Bezug auf das sphärische System günstigeres

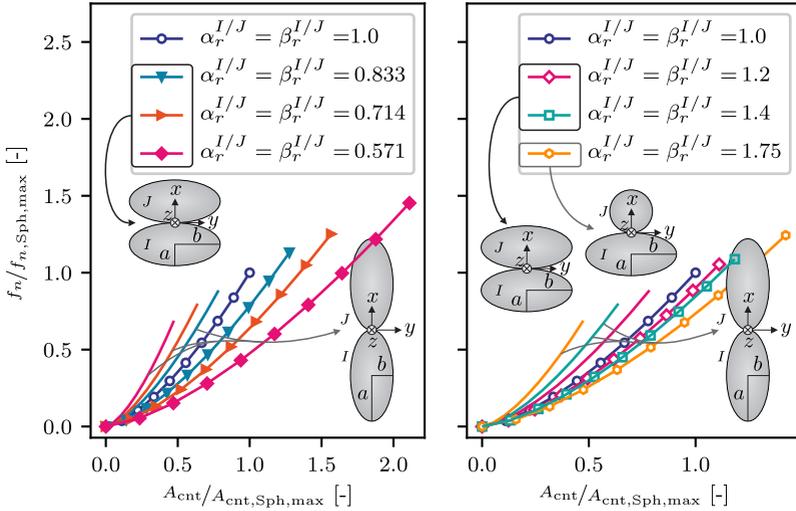


Abbildung 6.17: Theoretische Beziehung der normierten Normalkontaktkraft über die normierte mechanische Kontaktfläche für abgeplattete Ellipsoide (links, Linien: Äquator-Kontakt, Linien mit Markern: Polkontakt) und verlängerte Ellipsoide (rechts, Linien: Polkontakt, Linien mit Punkten: Äquatorkontakt)

Verhältnis im Falle abgeplatteter Ellipsoide, wenn sich diese an ihren Polen berühren. Für verlängerte Rotationsellipsoide ergibt sich ein geeigneteres Verhältnis im Falle eines Äquatorkontakts. Wie die Untersuchungen der Reorientierung von Partikeln gezeigt haben, bildet sich unter Kompression eine Textur in den ellipsoiden Systemen aus, in der ebendiese optimalen Kontaktsituationen bevorzugt auftreten, siehe Abbildung 6.4. Dieser Fakt erklärt den stärkeren Anstieg der normierten Kontaktflächen im Vergleich zu den normierten Normalkontaktkräften in Abbildung 6.16 und den dadurch begründeten stärkeren Anstieg der effektiven Festphasenleitfähigkeit in  $z$ -Richtung.

Zuletzt wird ein Vergleich der Festphasenleitfähigkeit in Kompressionsrichtung mit den dazu senkrechten Richtungen  $x$  und  $y$  angestellt. Beispielhaft zeigt Abbildung 6.18 für ein System aus abgeplatteten und aus verlängerten Ellipsoiden

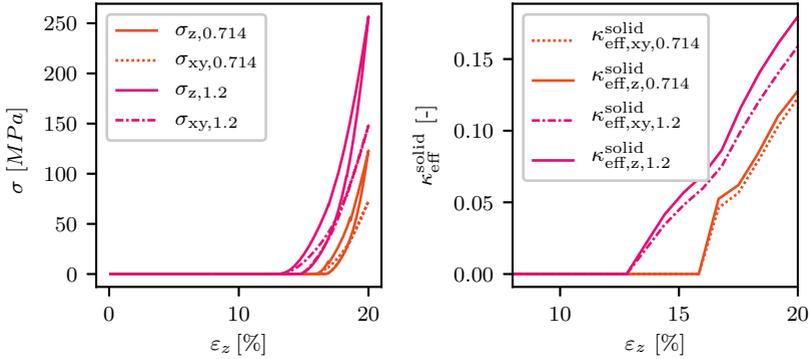


Abbildung 6.18: Makroskopische Spannung  $\sigma$  (links) und effektive Festphasenleitfähigkeit  $\bar{\kappa}_{\text{eff}}^{\text{solid}}$  (rechts) für Ellipsoidsysteme mit  $\alpha_r = \beta_r = 1.2, 0.714$  über Kompression  $\epsilon_z$

den Vergleich der mechanischen Spannung im linken Teil und der effektiven Leitfähigkeit der Festphase im rechten Teil. Für die Querrichtung ist jeweils der Mittelwert aus  $x$ - und  $y$ -Richtung abgebildet. Deutlich zu erkennen ist, dass die mechanische Spannung senkrecht zur Belastungsrichtung  $\bar{\sigma}_{xy} = 1/2 (\sigma_x + \sigma_y)$  mit 40.74% für  $\alpha_r = \beta_r = 0.714$  und 42.33% für  $\alpha_r = \beta_r = 1.2$  deutlich kleiner als in  $z$ -Richtung ist. Gleichwohl ist die effektive Transporteigenschaft der Festphase  $\bar{\kappa}_{\text{eff},xy}^{\text{solid}} = 1/2 (\kappa_{\text{eff},x}^{\text{solid}} + \kappa_{\text{eff},y}^{\text{solid}})$  mit 3.79% für  $\alpha_r = \beta_r = 0.714$  und 11.57% für  $\alpha_r = \beta_r = 1.2$  nur etwas schlechter als in Kompressionsrichtung. Ein Grund hierfür ist die periodische Konfiguration, sodass sich Transportpfade auch durch Aus- und Wiedereintritt über die Ränder in  $z$ -Richtung hin ausbilden können und somit die gute Kontaktierung in  $z$ -Richtung mitbenutzt werden kann [10, 113]. Gleichzeitig zeigt die Strukturtensor-Analyse in Kapitel 6.2.3 eine gute Kontaktierung der Partikel auch innerhalb der  $xy$ -Ebene, sodass von einer ausreichenden Anzahl an Leitpfaden in Querrichtung auszugehen ist. Da für den Batteriebetrieb und die bei einer Ladung oder einer Entladung stattfindenden Transportprozesse die  $z$ -Richtung die wesentliche Richtung ist, wird auf eine weiterführende Untersuchung der  $xy$ -Richtung an dieser Stelle verzichtet.

## 6.2.5 Einfluss der Partikeckigkeit

Als letzter Punkt in der Betrachtung der Partikelsysteme mit gleicher Größe wird der Einfluss der Partikeckigkeit untersucht. Dafür werden je drei zufällige Konfigurationen mit 1800 zylindrischen beziehungsweise boxartigen Partikeln mit initialen Packungsdichten von nahezu  $\phi_{\text{mi}} = 55\%$  mit dem RCP generiert. Das Volumen eines Partikels ist volumengleich zum Volumen eines Partikels in einem sphärischen Partikelsystem entsprechend Kapitel 6.2. Analog zu den Packungen aus Sphäroiden werden die superellipsoiden Zylinder- und Boxpartikelsysteme in  $z$ -Richtung einachsrig um 20 % der Boxlänge  $L_z$  komprimiert. Abbildung 6.19 zeigt im linken Teil die Spannungs-Dehnungs-Kurve der superellipsoiden Systeme in  $z$ -Richtung im Vergleich zum Kugelsystem mit volumengleichen Partikeln. Im rechten Teil sind die zugehörigen effektiven Transportfähigkeiten der Porenphase in  $z$ -Richtung dargestellt.

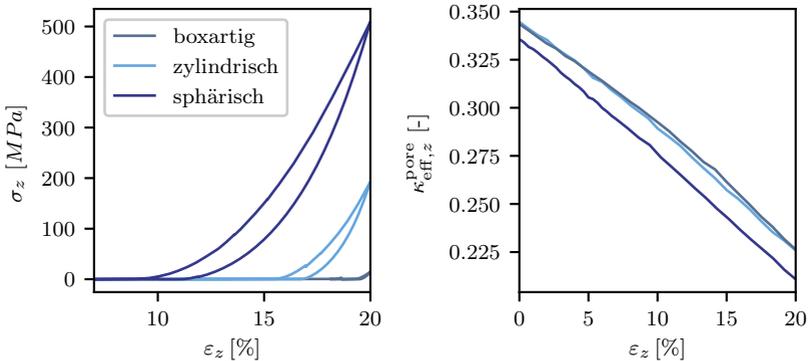


Abbildung 6.19: Spannungs-Dehnungs-Kurve (links) und effektive Porenleitfähigkeit  $\bar{\kappa}_{\text{eff}}^{\text{pore}}$  (rechts) in Abhängigkeit der Eckigkeit von Partikeln

Zylindrische und boxartige Partikelformen erweisen sich demnach sowohl in Bezug auf das Spannungs-Dehnungs-Verhalten, als auch hinsichtlich der effektiven Transporteigenschaften gegenüber kugelförmigen Partikelsystemen als vorteilhaft. Eine Analyse der Porenstruktur, entsprechend Abbildung 6.20, erklärt den

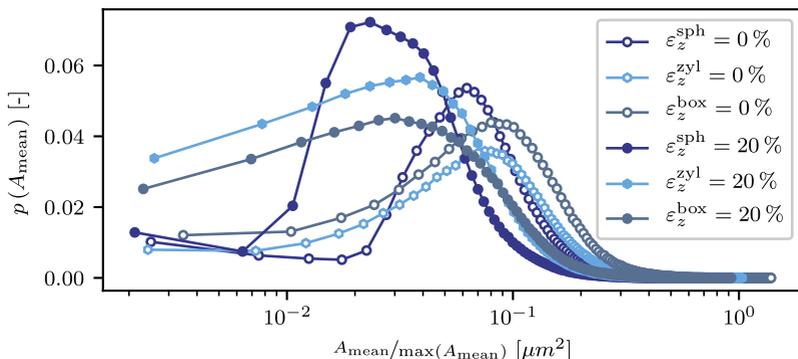


Abbildung 6.20: Relative Häufigkeit  $p(A_{\text{mean}})$  der normalisierten mittleren Querschnittsflächen  $A_{\text{mean}}/\max(A_{\text{mean}})$  für gleichförmige Superellipsoidsysteme initial  $\epsilon_z = 0.0\%$  und für  $\epsilon_z = 20.0\%$

besseren Transport in den zylindrischen und boxartigen Systemen. Die Struktur des Porenraums der Packungen aus Superellipsoiden zu Beginn und am Punkt der maximalen Kompaktion zeigt ein mittelgroßes Maximum der Querschnittsflächengröße. Bei einem Vergleich mit Kapitel 6.2.4 kommt diese Struktur der dort als optimalste Konfiguration identifizierten Verteilung sehr nahe. Eine weichere Spannungsantwort reduziert zudem die Wahrscheinlichkeit für plastische Verformungen oder Partikelbruch, sodass eine Packung mit etwas eckigeren Partikelformen einer Packung aus perfekten Kugel in diesen beiden Punkten überlegen zu sein scheint (wobei nur bedingt von der globalen Kompaktionskraft auf lokale, rissinduzierende Spannungen geschlossen werden kann).

## 6.3 Partikelsysteme mit heterogener Partikelgrößenverteilung

In der Realität sind die Aktivmaterialpartikel einer Elektrode nicht alle exakt gleich groß. In Anlehnung an die Charakterisierung der Größenverteilung von Partikeln einer realen NMC-Kathode [51] werden daher im Folgenden Partikelsysteme mit 1800 elastischen Partikeln und fünf repräsentativen Partikelklassen, die entsprechend einer Normalverteilung befüllt werden, mit dem RCP generiert, siehe Tabelle 6.1. Die Anzahl der Partikel je repräsentativem Radius einer Klasse wird anteilig der Wahrscheinlichkeit einer Normalverteilung mit dem Mittelwert  $\nu = 0.4675$  und der Standardabweichung  $\sigma = 0.786$  festgelegt.

$\bar{r}_1$	$\bar{r}_2$	$\bar{r}_3$	$\bar{r}_4$	$\bar{r}_5$
2.073	3.375	4.675	5.980	7.282

Tabelle 6.1: Repräsentative mittlere Partikelradien  $\bar{r}_i = \sqrt{a_i b_i c_i}$  in  $\mu\text{m}$  der fünf repräsentativen Klassen

Erneut werden für jedes Aspektverhältnis fünf zufällige Systeme mit Packungsdichten von  $\phi_{\text{ini}} = 55\%$  generiert, die in  $z$ -Richtung einachsiger um 20% der Boxlänge  $L_z$  komprimiert werden. Im Folgenden bezeichnet  $\alpha_r$  eine Partikelpackung mit Partikeln gleicher Größe, wohingegen  $\alpha_{r,d}$  für Partikelsysteme mit fünf repräsentativen Partikelklassen unterschiedlicher Partikelgröße steht.

### 6.3.1 Mechanische Spannungsantwort

Abbildung 6.21 zeigt den Vergleich der Spannungs-Dehnungs-Kurve (Be- und Entlastung) zwischen den Packungen mit Partikeln gleicher Größe (durchgezogene Linien) und den Systemen mit Partikelgrößenverteilung (gestrichelte Kurven).

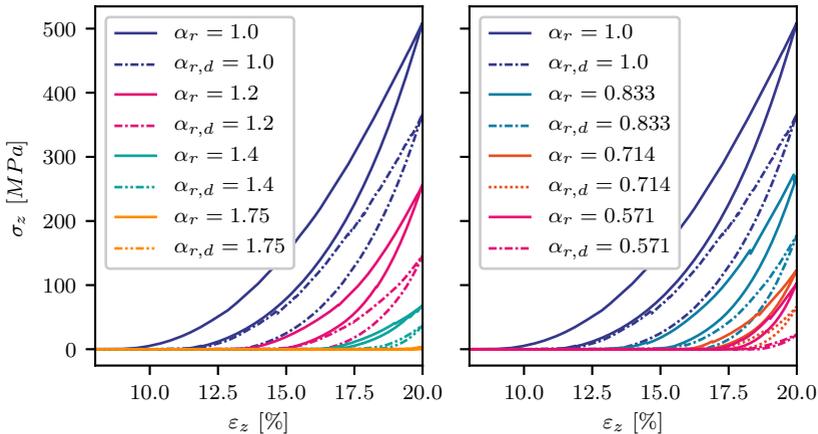


Abbildung 6.21: Makroskopische Spannung  $\sigma_z$  über Kompression  $\varepsilon_z$  für verlängerte (links) und abgeplattete (rechts) Ellipsoidsysteme (Linien,  $\alpha_r$ : Partikel gleicher Größe, gestrichelte Kurven,  $\alpha_{r,d}$ : Partikelgrößenverteilung)

Sowohl für verlängerte, als auch für abgeplattete Ellipsoidsysteme ist ein Rückgang der Spannung bei gleichen Dehnungswerten im Falle einer Partikelgrößenverteilung zu beobachten. Zur Erklärung dieses Unterschieds wird nachfolgend eine Analyse der Partikelorientierung vorgenommen.

### 6.3.2 Partikelorientierung und Textur

Zur Quantifizierung der Reorientierung der Ellipsoide in einem System mit einer Partikelgrößenverteilung wird eine Strukturtenso-Analyse entsprechend 3.4 herangezogen. Im Falle der abgeplatteten Ellipsoide wird die Orientierung der kürzeren der drei Halbachsen analysiert, während für verlängerte Ellipsoide die längere der drei Halbachsen untersucht wird. Die resultierenden Momententensoren für die Orientierung der betrachteten Halbachse zu Beginn und am Punkt der

maximalen Kompression zeigt Abbildung 6.22. Auch in Systemen mit Partikelgrößenverteilung hat der Richtungsvektor der betrachteten Halbachse initial eine willkürliche Ausrichtung. Dies repräsentiert die jeweils obere Darstellung der Orientierung in Abbildung 6.22. Sowohl die abgeplatteten als auch die verlängerten Systeme reorientieren sich analog zu den Beobachtungen in Kapitel 6.3.2. Infolgedessen richtet sich die kürzere Halbachse von abgeplatteten Ellipsoiden in  $z$ -Richtung aus, wohingegen die längere Halbachse bei verlängerten Ellipsoiden in Richtung der  $xy$ -Ebene rotiert.

Vergleicht man die in Abbildung 6.22 dargestellte Differenz der  $z$ -Komponente des Momententensors  $\Delta N_{zz}$  zwischen anfänglichem und maximalem Wert, so wird deutlich, dass sich Partikel in Systemen mit Größenverteilung weniger reorientieren als bei gleicher Größe aller Partikel. Untersucht man weiter die Reorientierung der fünf repräsentativen mittleren Partikelgrößen getrennt voneinander, siehe Abbildung 6.23, zeigt sich, dass insbesondere kleine Partikel eine geringere Reorientierung erfahren. Dies lässt vermuten, dass sich kleine Partikel ohne großen Widerstand in Zwischenräume zwischen größere Partikeln bewegen können, sodass eine treibende Kraft zur Reorientierung der kleinen Partikel ausbleibt. Je größer ein Partikel ist, desto stärker sind die wirkenden Kräfte für die Ausrichtung in eine energetisch günstigere Position.

### 6.3.3 Effektive Transportparameter

Einen Vergleich der effektiven Poren- und der effektiven Festphasenleitfähigkeit für Systeme mit uniformen Partikel und für Systeme mit einer Partikelgrößenverteilung, die ein mittleres Partikelvolumen aufweisen, das volumengleich zu dem der uniformen Partikel ist, zeigen Abbildung 6.24 und Abbildung 6.25. Im linken Bild ist jeweils die effektive Transportfähigkeit der Porenphase dargestellt, während die jeweils rechte Grafik die effektive Transporteigenschaft der Festphase zeigt. Durchgezogene Linien repräsentieren erneut die Systeme mit uniformen Partikeln, während gestrichelte Linien die Systeme mit den fünf repräsentativen Partikelklassen symbolisieren.

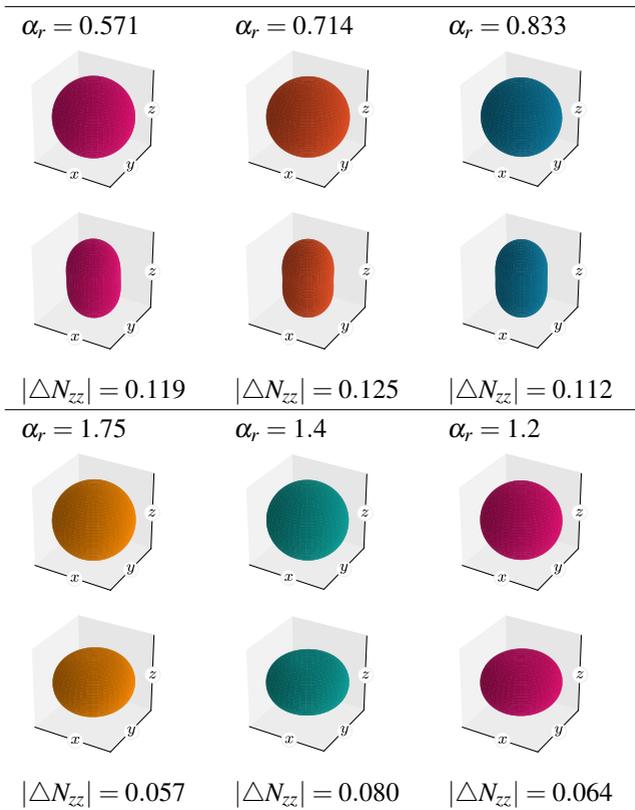


Abbildung 6.22: Initiale und finale Orientierung der längsten (verlängerte Ellipsoide) beziehungsweise kürzesten (abgeplattete Ellipsoide) Halbachse für Partikelsysteme mit Größenverteilung

Zunächst fällt auf, dass die effektive Porenleitfähigkeit in Systemen mit Partikelgrößenverteilung und moderaten Aspektverhältnissen etwas besser als im Falle gleich großer Partikel ist. Diese Beobachtung, die nicht intuitiv verständlich ist, wurde auch in anderen Untersuchungen bereits gemacht [178]. Während dies für abgeplattete Ellipsoide auch bei zunehmenden Aspektverhältnissen gilt, nimmt

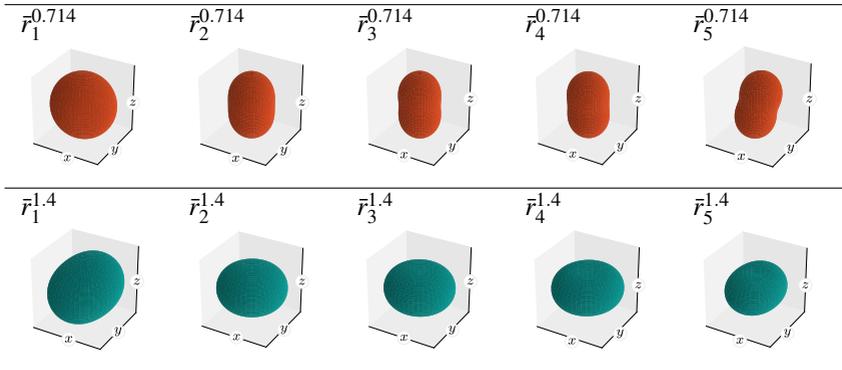


Abbildung 6.23: Finale Orientierung der längeren (verlängerte Ellipsoide) beziehungsweise kürzeren (abgeplattete Ellipsoide) Halbachse für die repräsentativen Partikelradien der Partikelsysteme mit Größenverteilung entsprechend Tabelle 6.1 (oben  $\alpha_{r,d} = \beta_{r,d} = 0.714$ , unten  $\alpha_{r,d} = \beta_{r,d} = 1.4$ )

dieser Unterschied für verlängerte Ellipsoide mit größer werdendem  $\alpha_r$  ab, so dass für  $\alpha_r = \beta_r = 1.75$  sogar eine Verschlechterung der effektiven Porenleitfähigkeit beobachtet wird.

In Bezug auf die effektive Festphasenleitfähigkeit zeigt Tabelle 6.2 die Unterschiede zwischen uniformen und größenverteilten Systemen. Ebenfalls sind in Tabelle 6.2 die Abweichungen der jeweiligen mechanischen Spannungsantwort am Punkt der maximalen Kompression aufgelistet. Ein Vergleich beider Verhältniswerte verdeutlicht, dass im Falle der Systeme mit Partikelgrößenverteilung ein günstigerer Zusammenhang zwischen Spannung und effektiver Festphasenleitfähigkeit in dem Sinne vorhanden ist, dass die Abnahme der Transporteigenschaft infolge durch mechanische Kompression geringer ist, als die der aufgenommenen Kompressionskraft.

Eine Analyse der Koordinationszahl, siehe Abbildung 6.26, erklärt diesen Effekt. In Systemen mit Partikeln gleicher Größe steigt die Koordinationszahl ab einem bestimmten Dehnungswert rapide an, siehe Abbildung 6.6 beziehungsweise Abbildung 6.7. Gleichzeitig mit dem Anstieg der Koordinationszahl ist in diesen Systemen auch ein Anstieg der makroskopischen Spannung auf Werte

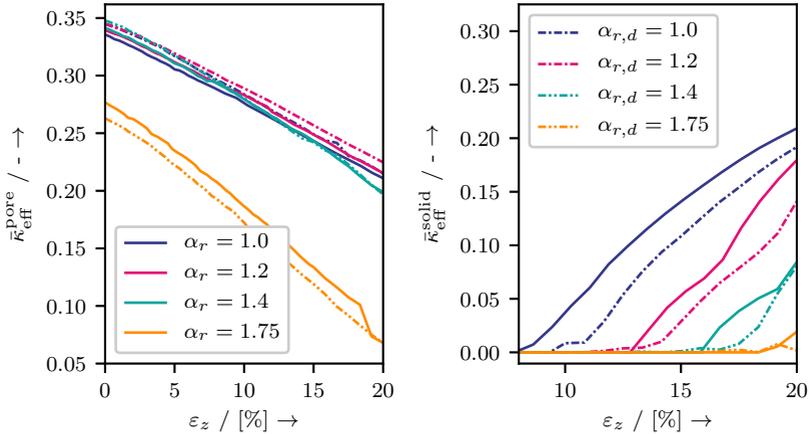


Abbildung 6.24: Effektive Transporteigenschaften der Porenphase (links) und der Festphase (rechts) über Kompression  $\varepsilon_z$  für verlängerte Ellipsoidsysteme; Legenden in den Graphen beziehen sich auf beide Abbildungen;  $\alpha_r$  kennzeichnet Systeme mit uniformen Partikeln;  $\alpha_{r,d}$  symbolisiert Systeme mit Partikelgrößenverteilung

$\alpha_r = \beta_r$	0.571	0.714	0.833	1.0	1.2	1.4	1.75
$\sigma_{zz}^{distri} / \sigma_{zz}^{mono}$	0.222	0.539	0.657	0.721	0.570	0.544	0.0
$\kappa_{solid,z}^{distri} / \kappa_{solid,z}^{mono}$	0.391	0.867	0.905	0.917	0.785	0.953	0.095

Tabelle 6.2: Verhältnis der Spannungen in  $z$ -Richtung in Systemen mit Partikelgrößenverteilung  $\sigma_{zz}^{distri}$  und mit uniformen Ellipsoiden  $\sigma_{zz}^{mono}$  sowie Verhältnis der effektiven Festphasenleitfähigkeit in  $z$ -Richtung in Systemen mit Partikelgrößenverteilung  $\kappa_{solid,z}^{distri}$  zu Systemen mit gleichförmigen Ellipsoiden  $\kappa_{solid,z}^{mono}$  jeweils am Punkt der maximalen Kompression  $\varepsilon_z = 20\%$

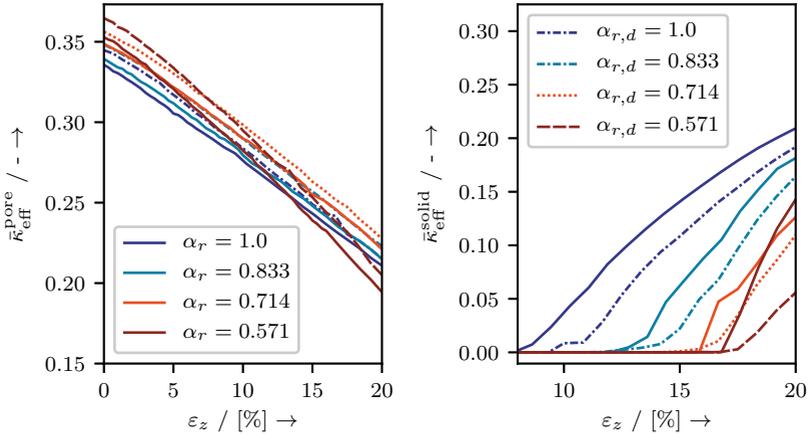


Abbildung 6.25: Effektive Transporteigenschaften der Porenphase (links) und der Festphase (rechts) über Kompression  $\varepsilon_z$  für abgeplattete Ellipsoidsystem; Legenden in den Graphen beziehen sich auf beide Abbildungen;  $\alpha_r$  kennzeichnet Systeme mit uniformen Partikeln;  $\alpha_{r,d}$  symbolisiert Systeme mit fünf Partikelklassen

größer null zu verzeichnen, vergleiche Abbildung 6.3. Bei Packungen mit einer Partikelgrößenverteilung gleicht der Kurvenverlauf der Koordinationszahl in Abbildung 6.26 einer S-Form. Mit zunehmender Kompression steigt die Koordinationszahl schon vor Auftreten einer wesentlichen makroskopischen Spannung auf Werte von etwa  $CN \approx 6$  an. Obwohl die Spannung der Systeme mit Größenverteilung deutlich unter den Werten der Systeme mit uniformen Partikeln bleibt, steigt die Koordinationszahl in größenverteilten Systemen verhältnismäßig stärker an. Dies ist so zu erklären, dass davon auszugehen ist, dass kleine Partikel in die Zwischenräume von größeren Partikeln wandern und sich infolgedessen Berührungsflächen ausbilden, an denen die Kontaktkräfte klein bleiben. Somit ist von kürzeren Leitpfaden auszugehen, die wiederum eine bessere effektive Festphasenleitfähigkeit bedingen. Darauf deutet auch die makroskopische Spannung in den Systemen mit fünf repräsentativen Partikelklassen hin, die sich auf Basis

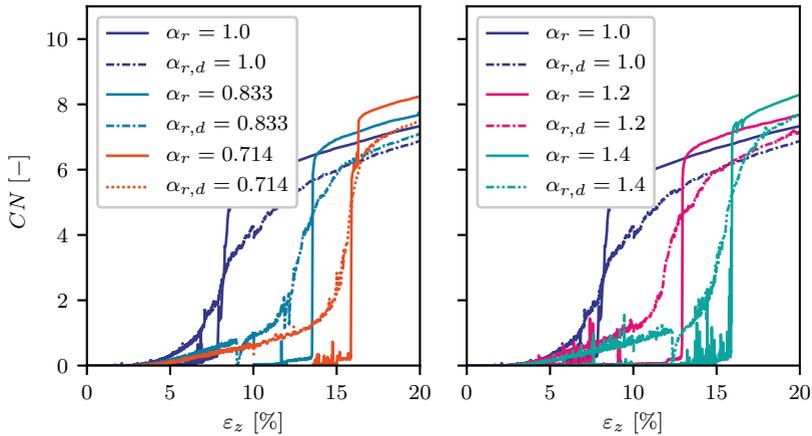


Abbildung 6.26: Koordinationszahl der Systeme mit gleichförmigen Partikeln (durchgezogene Linie) und mit Partikelgrößenverteilung (gestrichelte Linie) für abgeplattete (links) und verlängerte (rechts) Ellipsoide über die Kompression in  $z$ -Richtung  $\varepsilon_z$

der Kontaktkräfte bestimmen lässt. Dass die makroskopische Spannung in Systemen mit einer Partikelgrößenverteilung geringer ausfällt bedeutet, dass im Mittel kleinere interpartikuläre Kräfte vorliegen.

Die weichere Spannungsantwort der Partikelsysteme mit Größenverteilung reduziert zudem die Wahrscheinlichkeit für plastische Verformungen oder Partikelbruch. Trotz der weiterhin guten Festphasenleitfähigkeit und der in den meisten Fällen beobachteten, kontraintuitiven verbesserten ionischen Leitfähigkeit kann festgehalten werden, dass sich eine Partikelgrößenverteilung auf die effektiven Transporteigenschaften günstig auswirkt.

## 6.4 Elastoplastisches Materialverhalten

Zur Untersuchung des Einflusses plastischen Materialverhaltens werden den Partikelsystemen in Kapitel 6.2 und in Kapitel 6.3 elastoplastische Materialeigenschaften zugeordnet. Alle Systeme werden einachsig bis zu einer maximalen Spannung von  $\sigma_z = 1000 \text{ MPa}$  komprimiert und anschließend wieder vollständig entlastet. Neben der Spannungs-Dehnungs-Kurve werden die Porosität, die effektiven Transporteigenschaften, die Koordinationszahl und die Entwicklung rein elastischer sowie plastisch verformter Kontakte untersucht. Eine Übersicht der betrachteten Größen zeigt Abbildung 6.27. Hierin sind die Berechnungen mit elastoplastischen Materialeigenschaften als Linien dargestellt. Jedes System wird auch mit rein elastischen Eigenschaften untersucht, was als gestrichelte Linien eingezeichnet ist. Der Übersichtlichkeit wegen sind hier nur sphärische Systeme mit uniformen Partikeln und mit einer Partikelgrößenverteilung, sphäroide Systeme mit Partikeln gleicher Größe und  $\alpha_r = \beta_r = 0.714$  sowie sphäroide Systeme mit  $\alpha_{r,d} = \beta_{r,d} = 0.833$  und Partikelgrößenverteilung gezeigt. Für andere Aspektverhältnisse kann ein analoges Verhalten beobachtet werden.

Für alle Systeme zeigt der Vergleich der elastischen und der elastoplastischen Spannungs-Dehnungs-Kurven, dargestellt in Teilabbildung (a), eine deutlich ausgeprägtere Hysterese bei Entlastung im Falle von elastoplastischem Materialverhalten. Dieser Effekt ist den irreversiblen plastischen Deformationen zuzuschreiben, die bei zunehmender Belastung in den elastoplastischen Systemen auftreten. Infolgedessen fällt die Spannung schneller auf quasi null ab. Die verbleibende Packungsdichte der elastoplastischen Systeme, dargestellt in Teilabbildung (b), bei Erreichen eines nahezu spannungsfreien Zustands ist gegenüber den elastischen Systemen höher. Dies korreliert mit einer schlechteren effektiven Leitfähigkeit der Porenphase während Entlastung, dargestellt in Teilabbildung (d).

Ein Vergleich der Festphasenleitfähigkeit, dargestellt in Teilabbildung (c), zeigt, dass die Leitfähigkeit in elastoplastischen Systemen größer als in Systemen mit elastischen Eigenschaften ist. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass die Krümmung im Kontaktbereich infolge plastischer Verformung dauerhaft abnimmt, so dass sich größere Kontaktbereiche ausbilden, vergleiche Kapitel 4.1.6. In elastischen Systemen fällt die Festphasenleitfähigkeit  $\kappa_{\text{eff},z}^{\text{solid}}$  bei einer Spannung von

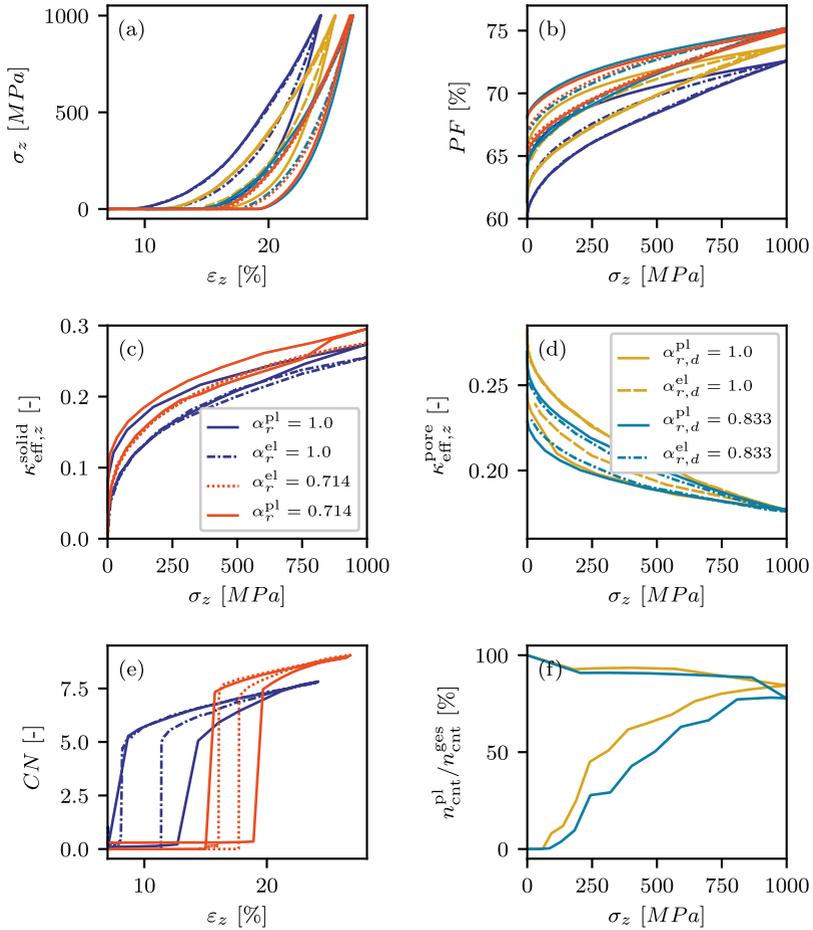


Abbildung 6.27: Elastisches vs. elastoplastisches Kontaktverhalten bei Kompression in  $z$ -Richtung: Spannungs-Dehnungs-Kurve (a), Packungsdichte (b), effektive Festphasenleitfähigkeit in  $z$ -Richtung (c), effektive Porenleitfähigkeit in  $z$ -Richtung (d); Koordinationszahl (e), prozentualer Anteil plastischer Kontakte der elastoplastischen Systeme (f)

nahezu null auf den Wert null ab, da keine Kontaktpfade mehr vorhanden sind. Dies korreliert mit dem Rückgang der Koordinationszahl  $CN$ , dargestellt in Teilabbildung (e), auf den Wert null. Des Weiteren ist für elastisches Materialverhalten die effektive Festphasenleitfähigkeit während Be- und Entlastung bei gleichem Spannungsniveau nahezu gleich groß. In elastoplastischen Systemen hingegen kann eine ausgeprägte Hysterese beobachtet werden. Ebenso reduziert sich die Koordinationszahl im Falle von elastoplastischem Materialverhalten bei einem Spannungsrückgang von  $\sigma_z \approx 0\text{MPa}$  nicht bis auf den Wert null. Auch für Spannungen von nahezu null ist noch eine geringe Anzahl an Kontakten im System vorhanden. Diese Tatsache ist den irreversiblen plastischen Deformationen und der veränderten Kraft-Kontaktflächen-Beziehung geschuldet, vergleiche Kapitel 4.1.6. Für elastoplastisches Materialverhalten ist abhängig von der maximalen Überlappung und damit dem Maß der plastischen Deformationen auch bei einer geringen Kontaktkraft noch eine relativ große Kontaktfläche vorhanden, siehe Abbildung 4.15.

Betrachtet man den prozentualen Anteil rein elastischer Kontakte zu Kontakten, die sich während ihrer Lashistorie plastisch verformt haben, dargestellt in Teilabbildung (f), so ist erkennbar, dass der Anteil rein elastischer Kontakte während der Belastung zugunsten bereits plastisch verformter Kontakte abnimmt. Am Punkt der maximalen Spannung haben sich etwa drei viertel aller Kontakte plastisch verformt. Während der Entlastung verschwinden die noch rein elastischen Kontakte zunehmend aus dem System, bis bei einer Spannung von nahezu null nur noch plastische Kontakte im System verbleiben.

Folglich wirken sich elastoplastische Materialeigenschaften im Hinblick auf die effektive Festphasenleitfähigkeit positiv aus, da größere Kontaktflächen während der Belastung zu einem geringeren elektronischen Widerstand an der mechanischen Kontaktfläche zwischen zwei Partikeln führen. Im Falle der Entlastung erreichen elastoplastische Systeme schneller eine quasi spannungsfreie Konfiguration, in der dennoch leitfähige Kontaktpfade vorliegen. Die absolute Porosität bleibt bei Erreichen der spannungsfreien Konfiguration geringer, sodass schlechtere effektive Transporteigenschaften der Porenphase resultieren. Somit bedingt Plastizität eine verbesserte elektronische, jedoch schlechtere ionische Transportfähigkeit in einem Partikelsystem.

## 6.5 Modellierungsansatz zur Simulation der elektrochemischen Zellperformance

Eine ganze Batteriezelle mikroskopisch aufzulösen und ihre Zelldynamik orts aufgelöst zu simulieren ist mit der derzeitigen Computer-Technologie aufgrund beschränkter Rechenkapazitäten nur eingeschränkt möglich. Lediglich kleine Volumina innerhalb einer Elektrode können mit einer solchen Methodik numerisch untersucht werden. Für die Modellierung und Simulation der Zellebene muss daher ein makroskopisches Modell mit geringerer Komplexität herangezogen werden, das in der Lage ist, die entscheidenden physikalischen Effekte der Mikroebene zu erfassen. Eine weitläufig bekannte Methodik zur Modellierung eines elektrochemischen Systems ist der mathematische Ansatz von NEWMAN ET AL. [179–181]. Grundlage der Modellierung bildet die Theorie poröser Elektroden [182], mithilfe derer die strukturellen Details der realen Struktur über die Modellgeometrie verschmiert werden. Anstelle mikroskopischer Größen werden volumengemittelte Größen betrachtet, die die wesentlichen geometrischen Informationen enthalten und von diesen beeinflusst sind. Die Elektroden einer LIB werden als Superposition zweier Kontinuen modelliert, dem Elektrolyt und der Festphase, die sich aus dem Aktivmaterial und dem Binder-Leitruß-Gemisch zusammensetzen. Infolgedessen beschreibt das Kontinuumsmodell stets das mittlere Verhalten innerhalb der Fest- und der Elektrolytphase in einem bestimmten Punkt des Modells [21].

Im Folgenden wird eine Halbzelle untersucht, um alleinig den Einfluss der porösen Kathode mit ihrer spezifischen Mikrostruktur, die von der Partikelform und -größe, den Materialeigenschaften und dem Maß der Kompaktierung abhängig ist, zu untersuchen. Somit besteht der simulative Aufbau einer Halbzelle aus dem Bereich der Kompositkathode und der Region des porösen Separators. Die Anode wird als Lithiummetall-Anode angenommen und wird hier ausschließlich als Randbedingung modelliert. Die strukturellen und materiellen Eigenschaften der wirklichen Geometrie werden mittels der entsprechenden Volumenanteile, der spezifischen Oberfläche und den effektiven Eigenschaften der Phasen erfasst und nicht orts aufgelöst betrachtet. Somit ergibt sich für die Halbzelle ein pseudo

zweidimensionales Modell, das eine makroskopische und eine mikroskopische Ebene besitzt. Die makroskopische Ebene repräsentiert die Zellebene und wird als eindimensionale Struktur mit einer Gesamtlänge entsprechend der Summe der Dicke des Separators  $L_{\text{sep}}$  und der Dicke der Kathode  $L_{\text{pos}}$  modelliert. In jedem Punkt der Kathode wird eine sekundäre Partikelebene angenommen, die die mikroskopische Aktivpartikelebene abbildet. Die Reaktionen zwischen der Elektrolytphase und der Festphase finden an der Oberfläche des Aktivmaterials statt und können mithilfe elektrochemischer Reaktionsgleichungen (Butler-Volmer Kinetik) beschrieben werden. Aufgrund der Theorie poröser Elektroden und der darin angenommenen Überlagerung der Fest- und der Elektrolytphase in jedem räumlichen Punkt der makroskopischen Ebene, superpositionieren sich auch die Ströme und Flüsse der beiden Phasen in jedem Punkt. Auf Zellebene wird daher die Annahme getroffen, dass der elektronische Strom über die Festphase stattfindet, während der Ionenstrom auf die Elektrolytphase beschränkt ist. Die Interkalation und Deinterkalation während Ladung und Entladung sowie der Lithiumtransport innerhalb der Festphase werden als in der sekundären Partikelebene stattfindende Prozesse modelliert.

Die verschiedenen Transportprozesse lassen sich mithilfe von vier Kontinuitätsgleichungen, die die elektronische und ionische Ladungserhaltung und die Massenerhaltung in der Fest- und der Elektrolytphase beschreiben, sowie die elektrochemische Reaktionskinetik erfassen. Entsprechend [21, 183] gelten die folgenden Beziehungen:

1. Ladungserhaltung in der Festphase

$$\nabla \cdot (\kappa_{s,\text{eff}}^{\text{eon}} \nabla \bar{\varphi}_s) = a_{se} F \bar{J}_{se} \quad (6.3)$$

2. Massenerhaltung in der Festphase

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = \frac{1}{y^2} \frac{\partial}{\partial y} \left( D_s y^2 \frac{\partial c_s}{\partial y} \right) \quad (6.4)$$

## 3. Ladungserhaltung in der Elektrolytphase

$$\nabla \cdot \left( \kappa_{e,\text{eff}}^{\text{ion}} \nabla \bar{\varphi}_e + \kappa_{D,\text{eff}}^{\text{ion}} \nabla \ln \bar{c}_e \right) + a_{se} F \bar{j}_{se} = 0 \quad (6.5)$$

## 4. Massenerhaltung in der Elektrolytphase

$$\frac{\phi_e \partial \bar{c}_e}{\partial t} = \nabla \cdot (D_{e,\text{eff}} \nabla \bar{c}_e) + a_{se} (1 - t_+^0) \bar{j}_{se} \quad (6.6)$$

## 5. Butler-Volmer Kinetik

$$\begin{aligned} \bar{j}_{se} &= -\frac{i_0}{F} \left[ \exp \left( \frac{\{1 - \alpha\} F}{RT} \bar{\eta} \right) - \exp \left( -\frac{\alpha F}{RT} \bar{\eta} \right) \right] \\ i_0 &= k_0 \bar{c}_e^{1-\alpha} (c_{s,\text{max}} - c_{s,\text{surf}})^{1-\alpha} c_{s,\text{surf}}^\alpha \\ \bar{\eta} &= (\bar{\varphi}_s - \bar{\varphi}_e) - E_{eq}(c_{s,\text{surf}}) \end{aligned} \quad (6.7)$$

In (6.3) erfasst  $\kappa_{s,\text{eff}}^{\text{eon}}$  die effektive elektronische Leitfähigkeit, die sich aus der Leitfähigkeit des Aktivmaterials und des Binder-Leitruß-Gemischs zusammensetzt. Die Variable  $\bar{\varphi}_s$  ist das makroskopische elektronische Potential und  $a_{se}$  die spezifische reaktive Oberfläche zwischen dem Aktivmaterial und dem Elektrolyten. Der Reaktionsterm  $\bar{j}_{se} F$  repräsentiert die Stromdichte infolge des Lithiumstroms  $\bar{j}_{se}$  an der Grenzfläche zwischen Fest- und Elektrolytphase, wobei  $F$  die Faraday'sche Konstante ist. Des Weiteren beschreibt  $c_s$  in (6.4) die Lithiumkonzentration in der Festphase und  $D_s$  den zugehörigen Diffusionskoeffizient des Aktivmaterials. Die Variable  $y$  ist die radiale Koordinate innerhalb der als sphärisch angenommenen Sekundärpartikel, die Werte zwischen  $0 \leq y \leq r_{\text{mean}}$  annimmt. Die effektive ionische Leitfähigkeit der Elektrolytphase repräsentiert der Term  $\kappa_{e,\text{eff}}^{\text{ion}}$ , wobei  $\kappa_{D,\text{eff}}^{\text{ion}}$  die effektive Diffusivität beschreibt. Die Variable  $\bar{\varphi}_e$  ist analog zu  $\bar{\varphi}_s$  das makroskopische ionische Potential. Die Variablen  $\bar{\varphi}_e$  und  $\bar{\varphi}_s$  hängen über die Überspannung  $\bar{\eta}$  zusammen. Letztere erfasst, ob die Potentialdifferenz zwischen Feststoff und Elektrolyt über oder unter dem Gleichgewichtspotential  $E_{eq}(c_{s,\text{surf}})$  liegt. Das Gleichgewichtspotential wiederum ist eine Funktion der Konzentration  $c_{s,\text{surf}}$  an der Oberfläche eines Partikels. Zu erläutern sind ebenfalls die makroskopische Konzentration von Lithium im Elektrolyt

$\bar{c}_e$ , der Volumenanteil des Elektrolyten  $\phi_e$  und der effektive Diffusionskoeffizient  $D_{e,\text{eff}}$ . Die Temperatur wird klassischerweise mit  $T$  und die Gaskonstante mit  $R$  gekennzeichnet. Zuletzt ist in (6.7) der Term  $k_0$  die effektive Reaktionskonstante und  $i_0$  die Austauschstromdichte, in der  $\alpha$ ,  $(1 - \alpha)$  Symmetriefaktoren sind, die eine favorisierte anodische oder kathodische Reaktion widerspiegeln. Typischerweise wird  $\alpha$  zu 0.5 gesetzt.

Die zuvor genannten Gleichungen (6.3)-(6.7) wurden in die Software COMSOL Multiphysics [184] implementiert, um das Zellverhalten einer Halbzelle zu untersuchen. Für detaillierte Informationen zur Herleitung von (6.3)-(6.7) sowie die im speziellen Fall einer Halbzellenbetrachtung für eine galvanostatische Entladung, das heißt eine Entladung bei konstantem Strom, zu setzenden Randbedingungen wird auf [21, 183] verwiesen.

## Parametrierung

Nachfolgend werden alle erforderlichen Modellparameter für die Simulation einer Halbzelle präsentiert, die zu Teilen aus den DEM Simulationen in Kapitel 6.1 gewonnen werden. Zu letzteren gehören die effektive Festphasen- und Elektrolytleitfähigkeit  $\kappa_{s,\text{eff}}^{\text{con}}$  und  $\kappa_{s,\text{eff}}^{\text{ion}}$ . Ebenso können anhand der Geometrie der RVE der volumetrische Aktivmaterialanteil  $\bar{\phi}_s$ , die mittlere Partikelgröße  $r_{\text{mean}}$  und die reaktive spezifische Oberfläche  $a_{se}$  bestimmt werden. Die für die Bestimmung dieser Eingangsgrößen auf Basis der DEM geltenden Zusammenhänge werden im Folgenden kurz erläutert.

Wie bereits in Kapitel 6.1 erwähnt, wird in den DEM Simulationen nur das Aktivmaterial als Partikel modelliert, wohingegen das Binder-Leitruß-Binder-Gemisch als gleichmäßig im Porenraum verteilt angenommen wird. Die aus der DEM resultierende effektive Transportfähigkeit der Porenphase  $k_{\text{eff}}^{\text{pore}}$  muss demnach anteilig des Vorkommens und der spezifischen physikalischen Leitfähigkeiten von Elektrolyt und Binder-Leitruß-Gemisch aufgeteilt werden. Entsprechend [8] wird der initiale volumetrische Binder-Leitruß-Anteil der Elektrode auf  $\phi_{CB} = 8.9\text{V}\%$  festgelegt. Die initiale Packungsdichte der DEM von  $\phi_s \approx 55.0\text{V}\%$  entspricht dem volumetrischen Anteil des Aktivmaterials  $\phi_{AM}$  (NMC). Demzufolge teilt sich die Porenphase  $\phi_p = 45.0\text{V}\%$  auf knapp 20% Binder-Leitruß-Gemisch und

etwa 80 % Elektrolyt auf, wobei der volumetrische Anteil der Elektrolytphase am Gesamtvolumen etwa  $\phi_e = 36.1 V\%$  beträgt.

Anknüpfend an die Ermittlung der Transportfähigkeit des Porenraums als ganzes in Kapitel 5.1.2 und [118] teilt sich innerhalb eines Porenelements die effektive Transportfähigkeit der Porenphase auf die elektronische Leitfähigkeit des Binder-Leitruß-Gemischs mit seinem volumetrischen Anteil  $\phi_{CB}$  und die ionische Leitfähigkeit des Elektrolyten mit dem volumetrischen Anteil  $\phi_e$  entsprechend

$$\begin{aligned}
 \Delta R_{m,CB}^n &= \frac{\phi_{CB}}{\phi_p} \kappa_{CB} \frac{\Delta L^n}{A_{\text{mean}}^n}, \\
 \Delta R_{m,e}^n &= \frac{\phi_e}{\phi_p} \kappa_e \frac{\Delta L^n}{A_{\text{mean}}^n} \\
 \rightarrow \Delta R_{m,\text{Phase}}^{I,J} &= \frac{\phi_{\text{Phase}}}{\phi_p} \kappa_{\text{Phase}} \sum_1^n \Delta R_m^n \\
 \rightarrow R_p^{I,J} &= \left[ \sum_1^m \frac{1}{\frac{\phi_{\text{Phase}}}{\phi_p} \kappa_{\text{Phase}} \Delta R_m^{I,J}} \right]^{-1} \\
 &= \frac{\phi_{\text{Phase}}}{\phi_p} \kappa_{\text{Phase}} \left[ \sum_1^m \frac{1}{\Delta R_m^{I,J}} \right]^{-1}
 \end{aligned} \tag{6.8}$$

auf, wobei sich das Volumen der Porenphase zu  $\phi_p = \phi_{CB} + \phi_e$  ergibt. Wird die Verteilung des Elektrolyten und des Binder-Leitruß-Gemischs als in der Elektrode homogen angenommen, kann der Term

$$\frac{\phi_{\text{Phase}} \kappa_{\text{Phase}}}{\phi_p}, \tag{6.9}$$

der den Anteil der jeweiligen Phase an der gesamten Porenphase multipliziert mit der spezifischen Leitfähigkeit der Phase beschreibt, aus dem entstehenden Gleichungssystem zur Berechnung des effektiven Widerstands ausgeklammert werden. Für diesen Fall ergibt sich die effektive elektronische Leitfähigkeit des Binder-Leitruß-Gemischs, das bei  $\phi_{CB} = 8.9 V\%$  als perkoliert angenommen

werden kann [185], direkt aus dem Produkt der spezifischen Leitfähigkeit des Materials,  $\kappa_{CB} \approx 100.0 Sm^{-1}$  [185], und der anteiligen effektiven Transportfähigkeit der Porenphase  $k_{\text{eff}}^{\text{pore}}$  zu

$$\kappa_{\text{eff}}^{CB} = \kappa_{\text{eff}}^{\text{pore}} \kappa_{CB} \frac{\phi_{CB}}{\phi_p} \quad . \quad (6.10)$$

Analog ergibt sich mithilfe der spezifischen Leitfähigkeit des Elektrolyten  $\kappa_e \approx 1.0 Sm^{-1}$  [186], hier  $\text{LiPF}_6$ , die effektive ionische Leitfähigkeit zu

$$\kappa_{e,\text{eff}}^{\text{ion}} = \kappa_{\text{eff}}^{\text{pore}} \kappa_e \frac{\phi_e}{\phi_p} \quad . \quad (6.11)$$

Die effektive elektronische Leitfähigkeit der gesamten Festphase  $\kappa_{s,\text{eff}}^{\text{eon}}$  resultiert aus der Summe der effektiven elektronischen Leitfähigkeit des Binder-Leitruß-Gemischs und der effektiven elektronischen Leitfähigkeit des Aktivmaterials. Letztere ergibt sich als Produkt der spezifischen Leitfähigkeit des Aktivmaterials  $\kappa_{AM}$  und der effektiven Transportfähigkeit der Festphase  $k_{\text{eff}}^{\text{solid}}$ , die aus der DEM resultiert

$$\kappa_{\text{eff}}^{AM} = \kappa_{\text{eff}}^{\text{solid}} \kappa_{AM} \quad . \quad (6.12)$$

Für die elektronische Leitfähigkeit des Aktivmaterials, hier NMC, wird  $\kappa_{AM} = 5.2 \cdot 10^{-6} Sm^{-1}$  [187] angenommen.

Die spezifische Oberfläche  $a_{se}$  eines RVE beschreibt das Verhältnis der freien Partikeloberfläche  $A_{\text{DEM}}$  zum Boxvolumen  $V_{\text{DEM}}$ . Während das Boxvolumen als Funktion der Längen  $L_x, L_y$  und  $L_z$  einfach bestimmt werden kann, wird die freie Partikeloberfläche hier aus der Summe der Oberflächen aller Partikel abzüglich der Kontaktflächen, über die Partikel miteinander in Kontakt stehen, berechnet. Neben den aus der DEM resultierenden Eingangsgrößen, die die effektiven elektronischen und ionischen Transporteigenschaften sowie die geometrischen Kennwerte der partikulären Kathode umfassen, sind weitere Funktionen und Parameter notwendig. Alle verwendeten Modellparameter sind in Tabelle 6.3 aufgelistet. Zu den erforderlichen Funktionsverläufen zählt die Gleichgewichtspotentialkurve (OCV), deren Verlauf entsprechend [188] festgelegt wird. Für die Verläufe

der Variablen  $\kappa_D^{\text{ion}}$  und  $\kappa_{D,\text{eff}}^{\text{ion}}$  beziehungsweise  $D_e$  und  $D_{e,\text{eff}}$  wird auf die funktionalen Zusammenhänge in [183] verwiesen. Die zu setzenden Randbedingungen bei einer Halbzellenbetrachtung mit galvanostatischer Entladung, das heißt einer Entladung mit konstantem Strom, sind in [21, 183] gegeben.

Parameter	Wert	Quelle
$T$ [K]	298	-
$c_{s,\text{ini}}$ [molm <sup>-3</sup> ]	18798	-
$c_{s,\text{max}}$ [molm <sup>-3</sup> ]	46994	[183]
$D_s$ , [m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]	$1.0 \cdot 10^{-14}$	[189]
$\rho_{\text{NMC}}$ [kgm <sup>-3</sup> ]	4580	[159]
$t_+^0$ [-]	0.23	[189]
$\alpha$ [-]	0.5	[190]
$k_0$ [mol <sup>-1</sup> m <sup>2.5</sup> s <sup>-1</sup> ]	$1.0 \cdot 10^{-10}$	[183]
$\phi_e^{\text{sep}}$ [-]	0.39	[191]
$\kappa_{CB}$ [Sm <sup>-1</sup> ]	100	[185]
$\kappa_e$ [Sm <sup>-1</sup> ]	1.0	[186]
$\kappa_{AM}$ [Sm <sup>-1</sup> ]	$5.2 \cdot 10^{-6}$	[187]
$L_{\text{sep}}$ [m]	$2.5 \cdot 10^{-5}$	[191]
$L_{\text{pos}}$ [m] (initial)	$11.2 \cdot 10^{-5}$	DEM
$\phi_s^{\text{pos}}$ [-] (initial)	0.550	DEM
$\phi_e^{\text{pos}}$ [-] (initial)	0.361	DEM
$\phi_{CB}^{\text{pos}}$ [-] (initial)	0.089	DEM
$a_{se}$ [m <sup>-1</sup> ] (initial, Kugeln)	$3.52 \cdot 10^6$	DEM
$r_{\text{mean}}$ [m]	$4.675 \cdot 10^{-6}$	DEM

Tabelle 6.3: Material- und Geometrieparameter

## Simulation

Für die Batteriehalbzellen-Simulationen werden als Eingangsgrößen die sich aus den DEM-Simulationen von sphärischen, ellipsoiden und superellipsoiden Partikelsystemen mit Partikeln gleicher Größe ergebenden Parameter verwendet. Die partikulären RVE der DEM werden dafür analog zu [8] jeweils bis zu einer makroskopischen Spannung von  $\sigma_z = 1000 \text{ MPa}$  verdichtet. Für sphärische und ellipsoide Partikelformen werden neben rein elastischen Berechnungen auch Partikelsysteme mit elastoplastischen Materialeigenschaften betrachtet.

Mithilfe der Eingangsgrößen der DEM für vier repräsentative Spannungszustände, unverdichtet,  $5 \text{ MPa}$ ,  $500 \text{ MPa}$  und  $1000 \text{ MPa}$ , werden Entladungen der Batteriehalbzellen mit 12 unterschiedlichen Entladeraten simuliert. In den verdichteten Zuständen wirkt sich die Reduktion der Porenphase ausschließlich auf den Anteil des Elektrolyten aus. Diese Annahme wird basierend auf der Art des Herstellungsprozesses festgelegt, in dem die trockene Elektrode zuerst verdichtet und anschließend mit Elektrolyt gesättigt wird. Die Stromdichten für die Entladeraten werden entsprechend einer Entladung mit konstantem Strom für  $C/20$ ,  $C/10$ ,  $C/5$ ,  $C/2$ ,  $1C$ ,  $2C$ ,  $3C$ ,  $4C$ ,  $5C$ ,  $6C$ ,  $8C$  und  $10C$  ermittelt. Eine  $C$ -Rate von  $1C$  entspricht einer Entladung einer Zelle innerhalb einer Stunde. Für eine  $C$ -Rate von  $xC$  ergibt sich die Entladezeit zu  $1/xh$ . Der zugehörige konstante Entladestrom  $i_{\text{app}}$  pro Fläche für  $xC$  berechnet sich entsprechend [183] zu

$$i_{\text{app}} = \frac{x}{3 \cdot 3600} (c_{s,\text{max}} - c_{s,\text{ini}}) r_{\text{mean}} a_{se} L_{\text{pos}} F \quad . \quad (6.13)$$

Bei einem makroskopischen Halbzellenpotential von  $3V$  gilt der Entladeprozess als abgeschlossen.

Ebenso sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass die Partikel der Pseudodimension, die an jedem Punkt der Elektrodenoberfläche sitzen, in der Modellbildung

als sphärisch und die Lithiumkonzentration darin als radialsymmetrisch angenommen wurden. Um diese Modellvorschrift zu erfüllen wird auf Basis der aktiven Oberfläche der DEM-Berechnungen der sphärischen und nicht-sphärischen Strukturen, ein äquivalenter Modellradius entsprechend

$$r_{\text{Modell}} = \frac{3(1 - \phi_p)}{a_{se}} \quad . \quad (6.14)$$

zurückgerechnet, der im Modell konsequent anstelle von  $r_{\text{mean}}$  angesetzt wird. Der oben stehende Zusammenhang zwischen aktiver Oberfläche, Festphasenanteil und Partikelradius ergibt sich infolge der Definition der aktiven Oberfläche als Summe der gesamten Oberfläche in einem System dividiert durch das Gesamtvolumen des Systems und unter der Annahme einer sphärischen Partikelform [21]. Diese Vorgabe muss zwingend erfüllt sein, da das Fick'sche Gesetz [21] in der Modellvorschrift in sphärischen Koordinaten formuliert ist und somit einen radialsymmetrischen Diffusionsweg von  $0 \leq y \leq r_{\text{Modell}}$  voraussetzt. Anschaulich bedeutet die Berechnung eines Kugelradius mit (6.14) aus der Oberfläche nicht-sphärischer Aktivmaterialpartikel bei festgehaltenem Aktivmaterialanteil, dass das Aktivmaterial auf mehr Kugeln als zuvor nicht-sphärische Partikel verteilt wird. Eine dadurch verursachte Verkürzung mittlerer Diffusionswege im Aktivmaterial könnte durch eine Reskalierung des Diffusionskoeffizienten kompensiert werden. Das Vorgehen, auf Basis der aktiven Oberfläche einen äquivalenten Modellradius zu berechnen, wurde in [192] verfolgt, um das thermische Verhalten innerhalb einer LIB mit sphärischen und ellipsoiden Partikeln zu simulieren. In [192] wurde der Vergleich zwischen einem auf der Mikrostrukturebene aufgelösten Modell mit einem homogenisierten Modell auf Basis der Theorie poröser Elektroden sowohl für sphärische Elektrodenstrukturen, als auch für verlängerte Sphäroide mit einem Halbachsenverhältnis von  $\alpha_r = \beta_r = 3.36$  aufgezeigt. Unter der Voraussetzung, dass die effektiven Eigenschaften und die geometrischen Feinheiten sorgfältig ermittelt werden, kann eine gute Übereinstimmung für das mittlere Verhalten zwischen mikroskopisch aufgelöstem Modell und homogenisiertem Ansatz gefunden werden. Da das lokale Verhalten innerhalb der partikulären Elektrodengeometrie im homogenisierten Ansatz nur im

Mittel abgebildet wird, können lokale Unterschiede mit dem homogenisierten Modell nicht aufgelöst werden. Diese Feinheiten sind im Folgenden nicht von Interesse. Das hier verwendete homogenisierte Modell soll lediglich dazu verwendet werden den mittleren Einfluss der Partikelform zu untersuchen.

## 6.5.1 Einfluss des Kalandrierens auf die Zellperformance

Zur Untersuchung des Einflusses des Kalandrierens auf die Zellperformance wird zunächst die spezifische Kapazität

$$Q_{\text{spez}} = \frac{i_{\text{app}} \cdot t}{L_{\text{pos}} \phi_s^{\text{pos}} \rho_{\text{NMC}} \cdot 3600} \quad (6.15)$$

in Abhängigkeit der  $C$ -Rate für ein sphärisches Partikelsystem analysiert, wobei  $t$  die Entladezeit in  $s$  ist. Abbildung 6.28 zeigt beispielhaft die vier Kompressionszustände während der Belastung, wobei die beiden Extrema durch die blaue Linie (unverdichteter Ausgangszustand) und die orangefarbige Linie (maximale Kompression,  $\sigma_z = 1000 \text{ MPa}$ ) repräsentiert werden.

Für eine sehr kleine  $C$ -Rate von  $C/20$  findet die Entladung nahezu unter Gleichgewichtsbedingungen statt, sodass unabhängig vom Verdichtungsgrad die maximale spezifische Kapazität erreicht wird. Für zunehmende  $C$ -Raten bis zu  $2C$  bleiben die Unterschiede in der spezifischen Kapazität  $Q_{\text{spez}}$  für die verschiedenen Kompressionszustände kleiner  $2.0\%$ , wobei sich die spezifische Kapazität auf etwa  $89.8 - 91.6\%$  ( $Q_{\text{spez}} = 149.9 - 146.9 \text{ Ahkg}^{-1}$ ) des maximalen Werts reduziert. Ein wesentlicher Einfluss des Kalandrierens und der daraus resultierenden, geringer werdenden Porosität auf eine Entladung jenseits des Gleichgewichtsbereichs kann erstmals für  $3C$  beobachtet werden. Bei maximaler Verdichtung und somit geringster Porosität (Porenvolumen  $\phi_p = 27.4\%$ , Elektrolytanteil am Porenvolumen  $\phi_e = 36.1\%$ ) ist ein deutlicher Abfall der Kapazität im Vergleich zu den mäßig verdichteten Zuständen zu beobachten. Dieser Trend setzt sich mit ansteigender  $C$ -Rate fort, wobei mit größer werdender  $C$ -Rate auch für

moderat verdichtete Konfigurationen ein Rückgang der spezifischen Kapazität eintritt. Dies ist einer zunehmend limitierten Transportfähigkeit von Lithium-Ionen bei geringerer Porosität geschuldet. Für sehr große  $C$ -Raten fällt die spezifische Kapazität wiederum unabhängig von der Porosität der Kathoden deutlich ab, da zwei ratenlimitierende Prozesse dominierend werden. Zum einen ist der Lithium-Ionen-Transport durch den Elektrolyt zunehmend gehemmt, da der Anteil an Elektrolyt nicht mehr ausreicht, um die Lithium-Ionen schnell genug durch den Elektrolyten zu transportieren. Zum anderen begrenzt die Reaktionsrate die Interkalation von Lithium in das Aktivmaterial und somit ebenfalls die erreichbare Kapazität.

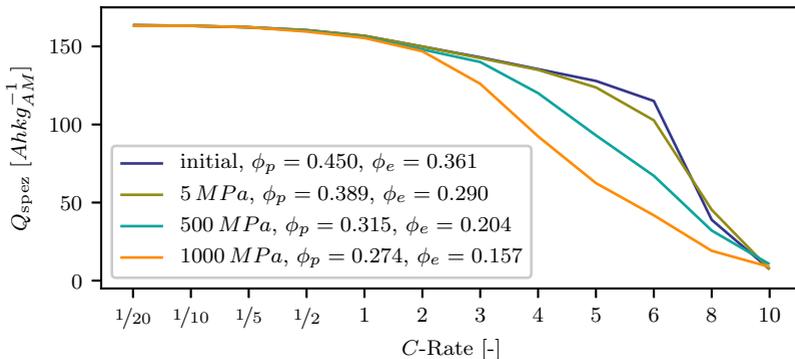


Abbildung 6.28: Spezifische Kapazität in Abhängigkeit der  $C$ -Rate für unterschiedliche Kompressionszustände

Eine wichtige Größe in Bezug auf die Performance einer Batteriezelle ist die Ratenfähigkeit. Die Ratenfähigkeit beschreibt die erreichbare relative Kapazität bei höheren  $C$ -Raten in Bezug auf die theoretisch maximale Kapazität bei einer Gleichgewichtsentladung, hier bezogen auf die Kapazität bei einer Entladerate mit  $C/20$ . Die Analyse der Ratenfähigkeit in Abhängigkeit der Porosität für unterschiedliche  $C$ -Raten zeigt der linke Teil von Abbildung 6.29. Es ist gut zu

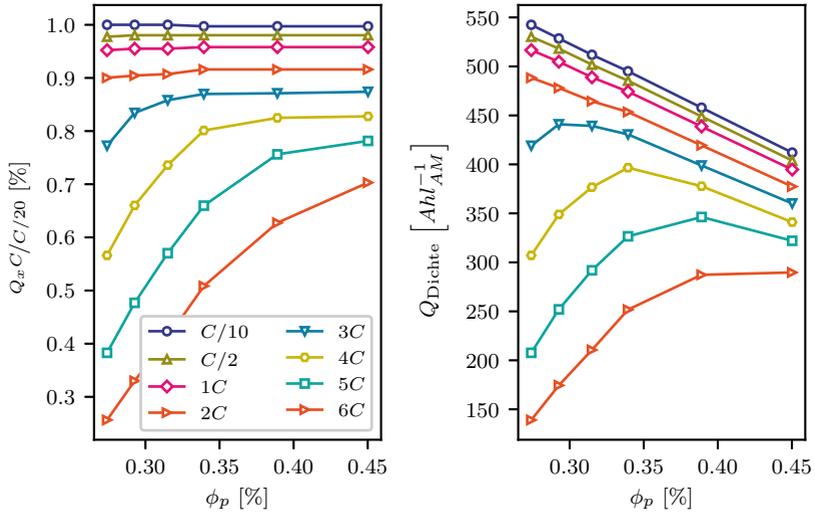


Abbildung 6.29: Ratenfähigkeit (links) und Kapazitätsdichte (rechts) über Gesamtporosität  $\phi_p = \phi_{CB} + \phi_e$  für unterschiedliche  $C$ -Raten

erkennen, dass die Ratenfähigkeit für moderate  $C$ -Raten bis zu  $2C$  nahezu porositätsunabhängig ist. Mit zunehmender  $C$ -Rate zeigt sich jedoch eine verstärkte Abhängigkeit der Ratenfähigkeit von der Porosität, die für hohe Kompaktierungsgrade ausgeprägter vorhanden ist. Dieser Trend setzt sich mit ansteigender  $C$ -Raten fort.

Mit zunehmender Kompression wird auch das Volumen der Elektrode kleiner, wobei zum einen aufgrund von kinetischen Effekten die spezifische Kapazität sinkt, insbesondere für ansteigende Entladeraten, aber gleichzeitig der Anteil des Aktivmassevolumens am Gesamtvolumen ansteigt. Die Kapazitätsdichte  $Q_{\text{Dichte}}$  erfasst diesen Effekt und lässt Rückschlüsse auf eine optimale Porosität im Hinblick auf eine maximale Kapazität zu. Sie berechnet sich als Kapazität bezogen

auf das Volumen  $V_{\text{pos}}$  einer Elektrode beziehungsweise als Kapazität pro Kathodenfläche bezogen auf die Dicke der Elektrode  $L_{\text{pos}}$ . Für die Kapazitätsdichte gilt

$$Q_{\text{Dichte}} = \frac{i_{\text{app}} \cdot t}{L_{\text{pos}} \cdot 3600} \quad (6.16)$$

mit der Entladezeit  $t$  in  $s$ . Die Kapazitätsdichte in Abhängigkeit der Porosität für unterschiedliche  $C$ -Raten ist im rechten Teil von Abbildung 6.29 dargestellt. Zwei gegenläufige Effekte können beobachtet werden. Mit größer werdender Entladerate, das heißt je stärker die Limitierung des ionischen Transports dominiert, desto mehr nimmt die Kapazität der Elektrode ab. Solange der Verlust der Kapazität durch das infolge zunehmender Kompaktierung reduzierte Volumen kompensiert werden kann, steigt die Kapazitätsdichte mit abnehmender Porosität an. Für moderate  $C$ -Raten bis zu  $2C$  im betrachteten Porositätsbereich ist dies der Fall, sodass ein linearer Anstieg der Kapazitätsdichte mit zunehmender Kompression zu beobachten ist. Verschlechtert sich der ionische Transport und folglich die Kapazität infolge der Kompaktierung stärker, als dies durch die Volumenreduktion kompensiert werden kann, reduziert sich die Kapazitätsdichte. Dieser Punkt ist durch den Knick im Kurvenverlauf für alle  $C$ -Raten größer  $2C$  zu erkennen. Für eine ansteigende  $C$ -Rate lässt sich somit feststellen, dass sich der absolute maximale Wert der Kapazitätsdichte reduziert, wobei sich das von der Porosität abhängige Maximum mit ansteigender  $C$ -Rate zu größeren Porositäten hin verschiebt.

Zuletzt wird das Ragone-Diagramm, siehe Abbildung 6.30, für den gravimetrischen Vergleich der spezifischen Leistung und der spezifischen Energie (links) beziehungsweise eine volumetrische Betrachtung der Leistungs- und der Energiedichte (rechts) ausgewertet. Die gravimetrische Energiedichte  $ED_{\text{gravi}}$ , das heißt die Energie in Bezug auf das Gewicht des Aktivmaterials in der Elektrode, berechnet sich aus dem Integral der Leistung über die gesamte Entladezeit dividiert durch die Masse des Aktivmaterialvolumens zu

$$ED_{\text{gravi}} = \frac{\int_0^t i_{\text{app}} \phi_s dt}{L_{\text{pos}} \phi_s^{\text{pos}} \rho_{\text{NMC}}} = \frac{i_{\text{app}} \bar{\phi}_s}{L_{\text{pos}} \phi_s^{\text{pos}} \rho_{\text{NMC}}} \quad (6.17)$$

Entsprechend folgt die gravimetrische Leistungsdichte, das heißt die mittlere Leistung in Bezug auf die Aktivmaterialmasse,  $LD_{\text{gravi.}}$  zu

$$LD_{\text{gravi.}} = \frac{ED_{\text{gravi.}}}{t} \quad (6.18)$$

Für die volumetrische Energiedichte  $ED_{\text{vol.}}$ , die Energie in Bezug auf das gesamte Elektrodenvolumen, gilt

$$ED_{\text{vol.}} = \frac{i_{\text{app}} \bar{\varphi}_s}{L_{\text{pos}}} \quad (6.19)$$

Schließlich berechnet sich die volumetrische Leistungsdichte, die mittlere Leistung in Bezug auf das Elektrodenvolumen,  $LD_{\text{vol.}}$  entsprechend

$$LD_{\text{vol.}} = \frac{ED_{\text{vol.}}}{t} \quad (6.20)$$

In diesen Zusammenhängen ist  $t$  die Entladezeit in  $s$  und  $\bar{\varphi}_s = \frac{\int_0^t \varphi_s dt}{t \cdot 3600}$  das zeitliche Mittel des elektronischen Potentials.

Anhand der gravimetrischen Betrachtung, siehe Abbildung 6.30 links, wird zunächst deutlich, dass die spezifische Energie für alle Kompaktierungsgrade mit zunehmender  $C$ -Rate abnimmt. Dies ist in Einklang mit dem beobachteten Abfall der spezifischen Kapazität in Abbildung 6.28 für komprimierte Zustände. Gleichzeitig steigt die spezifische Leistung, die angibt wie viel Leistung pro Kilogramm Batteriemasse [ $Wkg^{-1}$ ] abgegeben werden kann, mit zunehmender  $C$ -Rate und damit kürzer werdenden Entladezeiten an. Für eine feste  $C$ -Rate ist die spezifische Leistung nahezu konstant und somit quasi unabhängig von der Porosität beziehungsweise dem Maß der Kompression. Die spezifische Energie und die Entladezeiten reduzieren sich somit im gleichen Maße. Den in Bezug auf die spezifische Energie optimalen Zustand repräsentiert der jeweils oberste Punkt für eine gegebene  $C$ -Rate.

Anhand der volumetrischen Analyse, siehe Abbildung 6.30 rechts, zeigt sich bis einschließlich  $2C$ , dass die Energie- und die Leistungsdichte infolge einer Verdichtung des Systems ansteigen. Für die Energiedichte zeigt sich ab  $3C$  zunächst

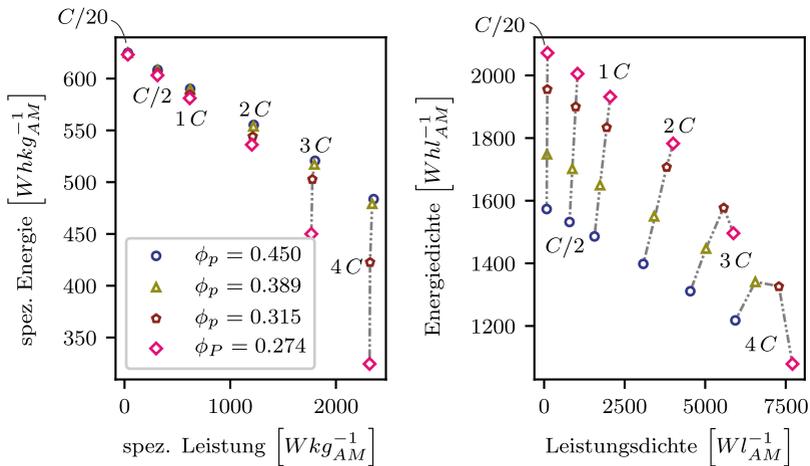


Abbildung 6.30: Ragone-Diagramm: gravimetrische Betrachtung der Energiedichte (spezifische Energie) über die Leistungsdichte (spezifische Leistung) (links) und volumetrische Betrachtung der Energiedichte über die Leistungsdichte (rechts) in Abhängigkeit der C-Rate und des Kompressionszustands

ein Anstieg bei größerer Kompaktierung bis für einen bestimmten Porositätswert ein Maximum erreicht wird. Bei weiterer Kompaktion nimmt die Energiedichte wieder ab. Das Optimum der Porosität für eine bestimmte C-Rate in Bezug auf die Energiedichte ergibt sich als Maximalwert der analysierten Kompressionszustände je C-Rate. Somit wird deutlich, dass sich für kleine C-Raten eine Verdichtung positiv auf die Energiedichte auswirkt, während die optimale Porosität mit ansteigender C-Rate zunimmt. Diese Beobachtung stützt die Annahme, dass sehr kleine C-Raten den Gleichgewichtszustand repräsentieren, in dem die ionische Transportfähigkeit der Halbzelle nicht ratenlimitierend ist. Demzufolge kann für maximal verdichtete Elektroden trotz der geringen Porosität und aufgrund der maximalen Volumenreduktion die maximale Energiedichte erreicht werden. Die Leistungsdichte erweist sich für eine C-Rate von C/20, die nahezu Gleichgewichtsbedingungen widerspiegelt, als porositätsunabhängig. Im Gegensatz zur

spezifischen Leistung zeigt sich mit größer werdender  $C$ -Rate eine Abhängigkeit vom Maß der Kompaktierung, wobei die Leistungsdichte mit zunehmender Verdichtung ansteigt. Zu beachten ist, dass die Optimierung der Energie- und Leistungsdichte gegenläufige Prozesse darstellen und eine dieser Größen nicht ohne Verschlechterung der anderen verbessert werden kann.

Diese Ergebnisse sind in guter qualitativer Übereinstimmung mit experimentellen Beobachtungen, die an NMC-Halbzellen gemacht wurden [8, 52]. Vergleicht man experimentelle und simulative Ergebnisse, so wurde in beiden Fällen ein Rückgang der spezifischen Kapazität bei ansteigender  $C$ -Rate beobachtet, der für geringe Porositäten früher auftritt [8, 52]. Ebenso konnte für Entladeraten jenseits der Gleichgewichtsbedingungen eine zunehmende Abhängigkeit der Ratenfähigkeit von der sich verringernden Porosität und mit ansteigender  $C$ -Rate beobachtet werden. Während die Kapazitätsdichte in den Simulationen für sehr geringe Porositäten und sehr kleine  $C$ -Raten ansteigt, ist in den Experimenten auch für eine  $C$ -Rate von  $C/20$  ein leichter Knick und somit ein Rückgang der Kapazitätsdichte bei sehr kleinen Porositäten zu beobachten. Ebenso konnte die in den Experimenten vorhandene leichte Reduktion der Energiedichte bei sehr großer Kompaktierung in den Simulationen nicht beobachtet werden [8, 52]. Ein möglicher Grund könnte sein, dass es durch die starke Kompaktierung der NMC-Kathoden zu Partikelbruch kommt, wodurch zwar neue reaktive Oberfläche gebildet wird, jedoch leitfähige Pfade unterbrochen werden. Ebenso wurde das Binder-Leitruß-Gemisch in der Modellierung nicht ortsaufgelöst betrachtet, sondern als homogen im Porenraum verteilt angenommen. In der Realität ist diese Tatsache nicht zwingend erfüllt [193]. Denkbar ist eine zusätzliche lokale Behinderung des Ionentransports durch die Binder-Leitruß-Phase [194, 195], sodass die in den Simulationen ermittelte ionische Transporteigenschaft die wirkliche Transportfähigkeit vermutlich überschätzt.

Aufgrund der dennoch guten qualitativen Übereinstimmung wird das Modell in den folgenden Abschnitten zur Untersuchung des Einflusses des Aspektverhältnisses und der Materialeigenschaften sowie der Eckigkeit der Partikelform auf die elektrochemische Performance der Halbzelle herangezogen.

## 6.5.2 Einfluss des Aspektverhältnisses eines Ellipsoids auf die Zellperformance

Zur Untersuchung des Einflusses des Aspektverhältnisses auf die Zellperformance werden die Ergebnisse der Halbzellen-Simulation von sphärischen Systemen mit denen für sphäroide Partikelsysteme verglichen. Die sphäroiden Partikelsysteme besitzen im unverdichteten Zustand die gleiche Ausgangsporosität wie die sphärischen Systeme, das heißt den gleichen Anteil an Aktivmaterial und infolgedessen die gleiche theoretische Kapazität.

Abbildung 6.31 zeigt die vier Kompressionszustände mit ansteigender Kompaktierungsrate von oben nach unten beispielhaft für die Aspektverhältnisse  $\alpha_r = \beta_r = 0.714, 0.833, 1.0, 1.2, 1.4, 1.5$ . Für eine sehr kleine  $C$ -Rate von  $C/20$  findet die Entladung quasi unter Gleichgewichtsbedingungen statt, sodass unabhängig vom Aspektverhältnis die maximale spezifische Kapazität erreicht wird. Für unverdichtete Systeme ist mit zunehmender  $C$ -Rate ein Rückgang der spezifischen Kapazität zu beobachten, wobei die Unterschiede in Abhängigkeit der Aspektverhältnisse klein bleiben. Für  $C$ -Raten größer  $3C$  erweisen sich unverdichtete Systeme mit sphäroiden Partikeln in Bezug auf die spezifische Kapazität zunehmend als etwas besser im Vergleich zu Kugelsystemen, wobei für  $10C$  aufgrund der stark ansteigenden Limitierung des Lithium-Ionen-Transports im Elektrolyten für alle Systeme unabhängig von der Partikelform ein kompletter Verlust der spezifischen Kapazität auftritt. Während in unverdichteten Systemen aus abgeplatteten Ellipsoiden das größere Aspektverhältnis minimal besser ist, kehrt sich dieser Fakt für verlängerte Systeme um. Für  $8C$  wird für  $\alpha_r = \beta_r = 1.5$  die kleinste spezifische Kapazität unter allen betrachteten Systemen im unverdichteten Zustand beobachtet. Diese Tatsache ist darin begründet, dass die spezifische Oberfläche mit zunehmendem Aspektverhältnis ansteigt, sodass durch die größere reaktive Oberfläche eine bessere Interkalationsfähigkeit von Lithium-Ionen gewährleistet wird. Die effektive ionische Transportfähigkeit ist für moderate Aspektverhältnisse ebenfalls größer als für Kugelsysteme, siehe Abbildung 6.10, sodass sich der ionische Transport im Elektrolyt verbessert. Für  $\alpha_r = \beta_r = 1.5$  ist die effektive ionische Transportfähigkeit jedoch etwas schlechter als für ein sphärisches

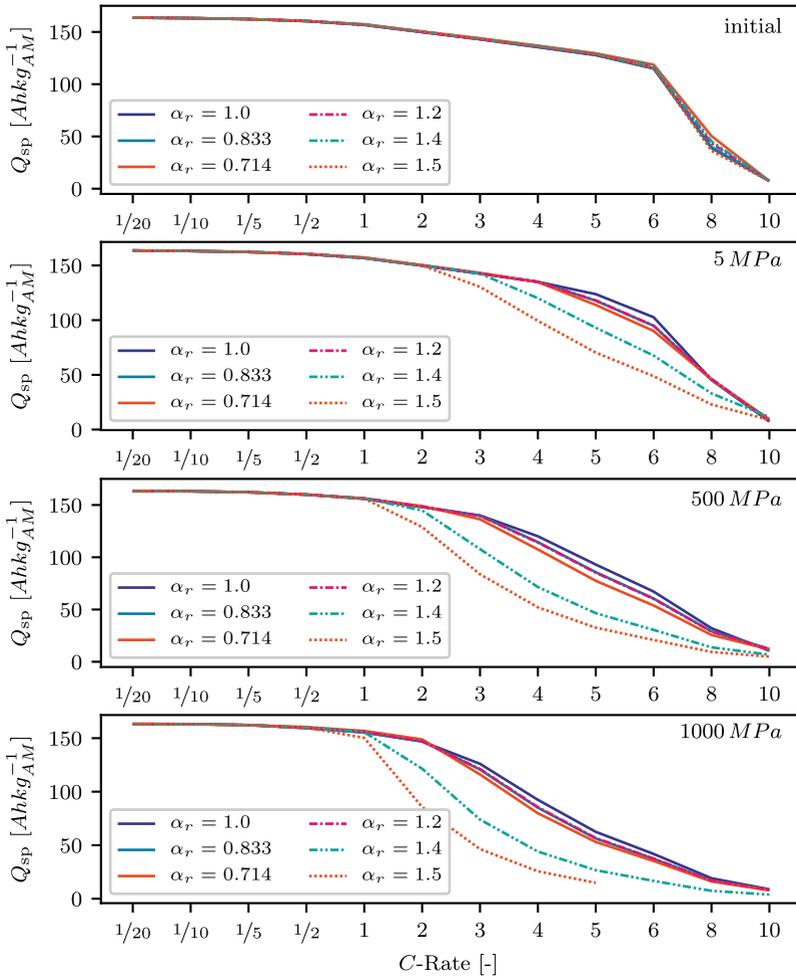


Abbildung 6.31: Spezifische Kapazität in Abhängigkeit der C-Rate, des Kompressionszustands und des Aspektverhältnisses  $\alpha_r = \beta_r$

Partikelsystem, siehe Abbildung 6.10. Zwar kann die größere reaktive Oberfläche diese Tatsache bei moderaten  $C$ -Raten ausgleichen, je größer die  $C$ -Rate jedoch wird, desto eher wirkt sich die Limitierung des Lithium-Ionen-Transports auf die spezifische Kapazität aus. Dennoch sind die Unterschiede zwischen den initialen Konfigurationen zunächst noch relativ gering.

Bereits bei geringen makroskopischen Spannungen treten größere Unterschiede in der Entwicklung der spezifischen Kapazität bei zunehmender  $C$ -Rate abhängig vom Aspektverhältnis auf. Während die spezifische Kapazität für bis zu  $2C$  unabhängig vom Aspektverhältnis nahezu gleich groß ist, ist für größere  $C$ -Raten mit zunehmendem Aspektverhältnis ein größer werdender Rückgang der spezifischen Kapazität zu beobachten, der bei ansteigender Abweichung von der Sphärizität früher und stärker auftritt. Mit zunehmender Kompaktierung setzt sich dieser Trend fort, wobei die Auffächerung der spezifischen Kapazität abhängig vom Aspektverhältnis bereits bei kleineren  $C$ -Raten einsetzt. Am Punkt der maximalen Kompression, für  $\sigma_z = 1000 \text{ MPa}$ , ist insbesondere bei den Sphäroidsystemen mit  $\alpha_r = \beta_r = 1.4, 1.5$  eine deutliche Verschlechterung der spezifischen Kapazität ab  $1C$  beziehungsweise  $C/2$  zu beobachten, sodass  $Q_{\text{sp}}$  bei  $4C$  nur noch etwa ein Fünftel beziehungsweise ein Zehntel des theoretischen Maximalwerts aufweist. Für sphärische Systeme beziehungsweise moderate Aspektverhältnisse beträgt die spezifische Kapazität bei  $4C$  immerhin noch  $37.7 - 48.5\%$  des theoretischen Maximums. Diese Entwicklung ist zwei gegenläufigen Prozessen geschuldet, die Abbildung 6.32 verdeutlicht.

Wie bereits in Kapitel 6.2 festgestellt, ist die Spannungsantwort in den Ellipsoidsystemen aufgrund der höheren theoretisch maximalen Packungsdichte bei gleicher Kompression geringer als in Kugelsystemen. Dieser Effekt ist im Falle von verlängerten Ellipsoiden ausgeprägter, da die sich einstellende Textur der Konfiguration der theoretisch maximalen Packungsdichte näher kommt. Vergleicht man Zustände gleichen Spannungsniveaus, so bedeutet dies im Umkehrschluss, dass Systeme aus Sphäroiden bei gleichem  $\sigma_z$  mit zunehmendem Aspektverhältnis dichter gepackt sind, als dies in einem Kugelsystem der Fall ist. Diese Tatsache spiegelt Abbildung 6.32 wider. Die Zustände gleicher Kompaktierung sind durch gleichfarbige Punkte markiert. Während die Porosität und damit der Elektrolytanteil in der Ausgangssituation in allen Systemen gleich groß ist,

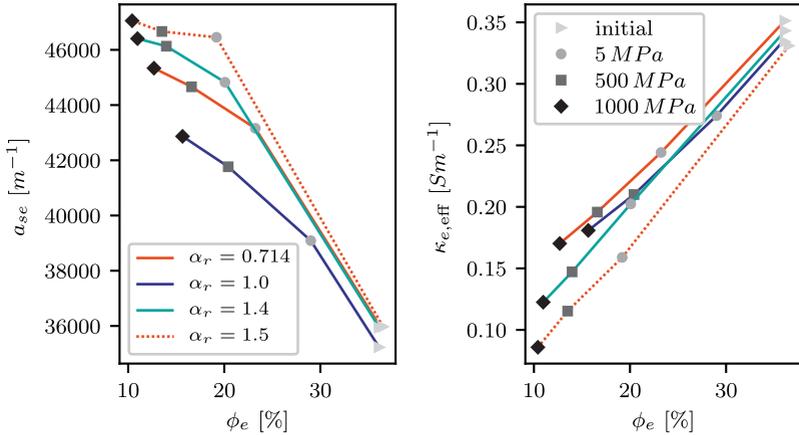


Abbildung 6.32: Spezifische Oberfläche  $a_{se}$  (links) und ionische Transportfähigkeit  $\kappa_{e,\text{eff}}$  (rechts) über volumetrischen Anteil des Elektrolyten bei Kompaktierung

nimmt letzterer für das größte Aspektverhältnis bei maximaler Kompaktierung den kleinsten Wert an. Demzufolge reduziert sich die effektive ionische Transportfähigkeit mit zunehmendem Aspektverhältnis und für verlängerte Ellipsoide stärker, wobei der prozentuale Rückgang der effektiven ionischen Transporteigenschaft wesentlich größer als der prozentuale Anstieg der spezifischen Oberfläche ist. Dieser Effekt wird durch die bereits initialen Unterschiede der effektiven ionischen Transportfähigkeit und deren stärkerem Rückgang bei großen Aspektverhältnissen, siehe Abbildung 6.13 und Abbildung 6.14, begünstigt.

Gegenläufig zur Abnahme der effektiven ionischen Transportfähigkeit ist die Vergrößerung der spezifischen Oberfläche bei ansteigender Kompression. Zwar reduziert sich die Größe der absoluten freien Oberfläche infolge der Ausbildung von interpartikulären Kontakten, jedoch nicht in dem Maße, indem sich das gesamte Volumen reduziert, sodass die spezifische Oberfläche ansteigt. Da Kugeln bei gegebenem Volumen aus allen möglichen Körpern die kleinste Oberfläche aufweisen ist die spezifische Oberfläche von Ellipsoiden bereits initial größer.

Obwohl für Zustände gleichen Spannungsniveaus die effektive ionische Transportfähigkeit sphäroider Systeme stets schlechter als in Kugelsystemen ist, wird dieser Nachteil infolge der größeren spezifischen Oberfläche von Ellipsoiden teilweise kompensiert. Infolgedessen lässt sich für moderate Aspectverhältnisse nur eine geringere Verschlechterung der spezifischen Leitfähigkeit beobachten. Diese Verschlechterung tritt mit zunehmender Kompression aufgrund der stärker werdenden Limitierung des Lithium-Ionen-Transports bereits bei kleineren  $C$ -Raten auf. Für sehr große  $C$ -Raten dominiert der limitierte Lithium-Ionen-Transport das Reaktionsgeschehen, sodass sich die spezifische Kapazität unabhängig vom Aspectverhältnis auf minimale Werte verringert.

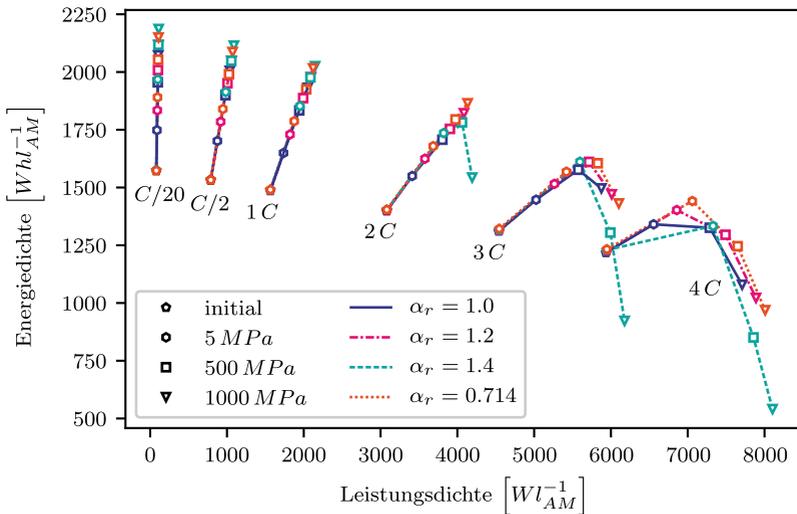


Abbildung 6.33: Ragone-Diagramm (volumetrische Betrachtung): Energiedichte über Leistungsdichte in Abhängigkeit der  $C$ -Rate und des Aspectverhältnisses  $\alpha_r = \beta_r = 1.0, 1.2, 1.5$

Abbildung 6.33 zeigt das Ragone-Diagramm basierend auf den Energie- und Leistungsdichten. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind beispielhaft nur die

Aspektverhältnisse  $\alpha_r = \beta_r = 0.714, 1.0, 1.2, 1.4$  für  $C/20, C/2, 1C, 2C, 3C$  und  $4C$  dargestellt, um den Einfluss eines ansteigenden Aspektverhältnisses und einer zunehmenden  $C$ -Rate auf die Energie- und Leistungsdichte zu zeigen. Für eine  $C$ -Rate von  $C/20$ , was quasi Gleichgewichtsbedingungen entspricht, ist die Leistungsdichte nahezu kompressionsunabhängig. Mit ansteigender  $C$ -Rate zeigt sich eine zunehmende Abhängigkeit der Leistungsdichte vom Maß der Kompaktierung, wobei sich eine größere Kompression vorteilhaft auswirkt. Für eine  $C$ -Rate von bis zu  $1C$  ist auch für die Energiedichte ein Anstieg mit zunehmender Kompression zu verzeichnen. Eine zunehmende Elliptizität bewirkt hierbei einen größeren Anstieg der Energiedichte bei gleichem Kompaktierungszustand.

Für eine  $C$ -Rate von  $2C$  ist für Kugeln und  $\alpha_r = \beta_r = 0.714, 1.2$  weiterhin ein Anstieg der Energie- und der Leistungsdichte bei stärkerer Kompression vorhanden, während für  $\alpha_r = \beta_r = 1.4$  bereits für  $\sigma_z = 500 \text{ MPa}$  ein minimaler Rückgang und für  $\sigma_z = 1000 \text{ MPa}$  ein deutlicher Abfall der Energiedichte bei gleichzeitiger Zunahme der Leistungsdichte eintritt. Vergleicht man beide Größen bei  $3C$ , kann nun auch für Kugeln und  $\alpha_r = \beta_r = 0.714, 1.2$  bei maximaler Kompression ein Rückgang der Energiedichte bei gleichzeitiger Zunahme der Leistungsdichte beobachtet werden. Die in Bezug auf die Energiedichte optimale Porosität verschiebt sich somit hin zu kleineren Werten. Dieser Trend setzt sich für  $4C$  fort.

Für abgeplattete Ellipsoide mit einem Aspektverhältnis von  $\alpha_r = \beta_r = 0.833$  gleicht der Verlauf der Kurven nahezu dem Verlauf von  $\alpha_r = \beta_r = 1.2$ , weshalb  $\alpha_r = \beta_r = 0.833$  der Übersichtlichkeit wegen in Abbildung 6.33 nicht dargestellt ist. Im Gegensatz zu  $\alpha_r = \beta_r = 1.4$  ist für  $\alpha_r = \beta_r = 0.714$  keine derart große Verschlechterung der Energiedichte mit ansteigender Kompression bei großen  $C$ -Raten zu verzeichnen. Stattdessen steigt die Energiedichte auch bei großen  $C$ -Raten noch auf maximale Werte an. Dies ist in Übereinstimmung mit dem beobachteten Verhalten der spezifischen Kapazität, welche sich für abgeplattete Ellipsoide mit ansteigendem Aspektverhältnis bei größeren  $C$ -Raten weniger stark verringert, als im Falle verlängerter Ellipsoide, siehe Abbildung 6.31.

Infolge der zuvor diskutierten Beobachtungen kann geschlussfolgert werden, dass sich im Falle verlängerter Ellipsoide ein moderates Aspektverhältnis im Hinblick auf die Leistungs- und die Energiedichte generell positiv auswirkt. Abgeplattete Ellipsoide sind gegenüber verlängerten Ellipsoiden insbesondere bei

hohen  $C$ -Raten von Vorteil, da hier größere Aspektverhältnisse nochmals eine Steigerung der Energie- und Leistungsdichte zulassen. Für alle Aspektverhältnisse gilt, dass sich das Optimum in Bezug auf die Energiedichte bei zunehmender Entladerate zu größeren Porositätswerten hin verschiebt.

### 6.5.3 Einfluss der mechanischen Materialeigenschaften auf die Zellperformance

Ob das Materialverhalten einen wesentlichen Einfluss auf die Performance einer Zelle hat, wird im Folgenden durch den Vergleich einer Halbzellen-Simulation für Partikelsysteme mit rein elastischen beziehungsweise elastoplastischen Materialeigenschaften entsprechend Kapitel 6.4 untersucht. Gegenübergestellt werden die Packungen mit gleichförmigen sphärischen Partikeln beziehungsweise mit Ellipsoiden mit  $\alpha_r = \beta_r = 0.714$ . Ausgehend vom makroskopisch spannungsfreien Zustand können die Partikelsysteme zunächst relativ einfach komprimiert werden, wobei keine oder nur sehr kleine interpartikuläre Kontakte auftreten. Demzufolge treten noch keine plastischen Deformationen in den Systemen auf, sodass die geometrischen Eigenschaften und damit die effektiven Transporteigenschaften in den Systemen für beide Materialeigenschaften nahezu gleich groß sind. Für die spezifischen Kapazitäten können somit keine Unterschiede beobachtet werden. Abbildung 6.34 zeigt daher nur die Kompressionszustände der Belastung für  $\sigma_z = 500\text{MPa}$ , den Zustand der maximalen Kompression  $\sigma_z = 1000\text{MPa}$ , den Entlastungsfall für  $\sigma_z = 500\text{MPa}$  und den Punkt der vollständigen Entlastung  $\sigma_z \approx 0\text{MPa}$ .

Analog zu den Spannungs-Dehnungs-Kurven für elastisches und elastoplastisches Verhalten, siehe Abbildung 6.27, sind die spezifischen Kapazitäten über die  $C$ -Rate bei Belastung ebenfalls nahezu gleich groß. Für  $\sigma_z = 500\text{MPa}$  und  $\sigma_z = 1000\text{MPa}$  bleiben die Unterschiede der spezifischen Kapazität für beide Materialeigenschaften marginal.

Während der Entlastung tritt im Falle von elastoplastischem Materialverhalten eine wesentlich größere Hysterese in den Spannungs-Dehnungs-Kurven auf, die sich in der spezifischen Kapazität widerspiegelt. Dieser Effekt ist in den beiden

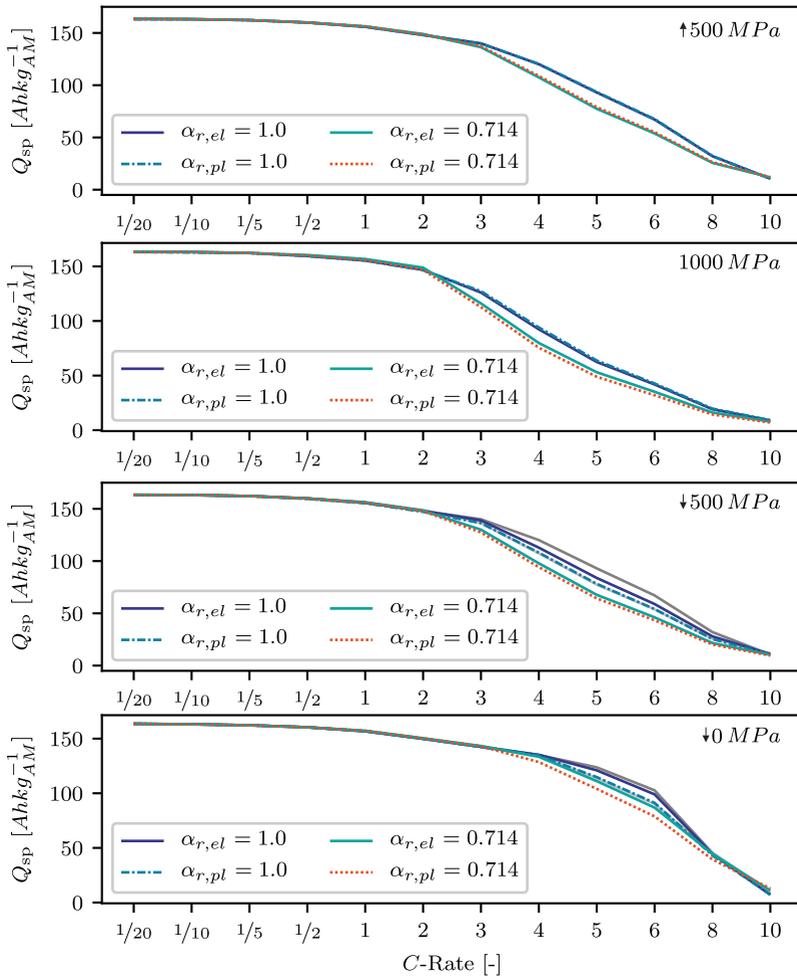


Abbildung 6.34: Spezifische Kapazität in Abhängigkeit der C-Rate, des Kompressionszustands und der Materialeigenschaften

unteren Grafiken von Abbildung 6.34 zu sehen, in denen die spezifische Kapazität für eine Entlastung bei  $\sigma_z = 500 \text{ MPa}$  und  $\sigma_z \approx 0 \text{ MPa}$  dargestellt ist. Infolge des schnelleren Spannungsabfalls in elastoplastischen Systemen verbleibt bei vollständiger Entlastung eine geringere Porosität im System, vergleiche Abbildung 6.4. Letztere bedingt einen erschwerten Lithium-Ionen-Transport, wodurch die elastoplastischen Systeme bei größeren  $C$ -Raten eine etwas schlechtere spezifische Kapazität aufweisen. Gleichzeitig bilden sich infolge plastischer Deformation größere Kontaktbereiche aus, die zu einer stärkeren Reduktion der freien Oberfläche führen.

Für den Zustand der Entlastung sind in hellgrau und dunkelgrau für  $\alpha_r = \beta_r = 0.714$  und  $\alpha_r = \beta_r = 1.0$  die jeweiligen spezifischen Kapazitäten des gleichen Spannungsniveaus während der Belastung hinterlegt. Es ist gut zu erkennen, dass in den elastischen Systemen eine fast vollständige Regeneration eintritt, während diese in elastoplastischen Systemen nicht vorhanden ist. Gründe hierfür sind, wie bereits erläutert, der größere Spannungsabfall, die daraus resultierende geringere Porosität und somit schlechtere effektive ionische Transportfähigkeit der elastoplastischen Konfigurationen.

Generell ist der Einfluss von elastoplastischen Materialeigenschaften auf die spezifische Kapazität eher gering. Erwähnt sei an dieser Stelle, dass sehr große Spannungen nicht nur zu plastischen Deformationen, sondern auch zum Bruch einzelner Partikel führen können, was in dieser Arbeit nicht berücksichtigt wird. Es ist anzunehmen, dass die Berücksichtigung von Partikelbruch zu größeren Unterschieden in der Zelleistung führen kann.

## 6.5.4 Einfluss der Eckigkeit auf die Zellperformance

Zuletzt wird der Einfluss der Partikeleckigkeit untersucht. Dafür werden die Packungen mit gleichförmigen zylindrischen und boxartigen Partikeln entsprechend Kapitel 6.2.5 mit der Halbzellen-Simulation des Kugelsystems verglichen, siehe Abbildung 6.35.

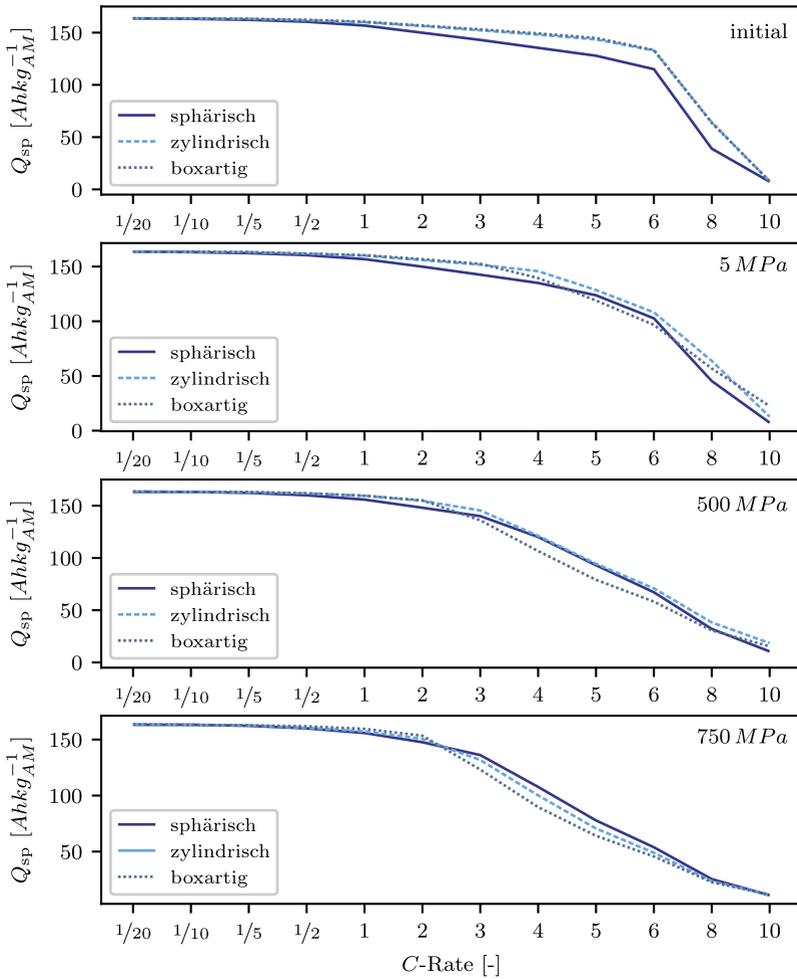


Abbildung 6.35: Spezifische Kapazität in Abhängigkeit der C-Rate, des Kompressionszustands und der Partikeleckigkeit

Betrachtet man die unverdichteten Zustände, so können für eine quasi Gleichgewichtsentladung mit  $C/20$  keine Unterschiede in der spezifischen Kapazität beobachtet werden. Mit größer werdender  $C$ -Rate zeigt sich jedoch bereits ab  $C/5$  eine etwas größere spezifische Kapazität als im Kugelsystem. Dieser Trend setzt sich bis zu einer Entladung von  $10C$  fort, wobei boxartige Strukturen aufgrund einer gleich guten ionischen Transportfähigkeit, aber einer größeren spezifischen Oberfläche gegenüber zylindrischen Partikeln ein nochmals etwas besseres Verhalten aufweisen. Wird die  $C$ -Rate zu groß, dominieren, wie auch bei Packungen aus Ellipsoiden oder für elastoplastisches Materialverhalten, Überspannungseffekte das Entladeverhalten, sodass sich die spezifische Kapazität auf ein Minimum reduziert.

Werden superellipsoide Strukturen komprimiert, dann kann ihre größere spezifische Oberfläche die im Vergleich zum Kugelsystem bei gleichem Spannungsniveau schlechtere ionische Transportfähigkeit nur bis zu einer begrenzten Entladerate ausgleichen. Somit ist ein Kreuzen der spezifischen Kapazitätskurven von superellipsoiden Systemen und Kugelsystemen beobachtbar. Für ein Spannungsniveau von  $\sigma_z = 5\text{MPa}$  ist dieser Wechsel für boxartige Strukturen zwischen  $4C$  und  $5C$  zu finden. Je mehr die Packungen aus boxartigen Partikeln komprimiert werden, desto früher dominiert die limitierte ionische Transportfähigkeit das Entladeverhalten. Demnach verschiebt sich der Wechsel zwischen größerer und kleinerer spezifischer Kapazität im Vergleich zum Kugelsystem bei ansteigender Kompression zu geringeren  $C$ -Raten hin. Zylindrische Strukturen sind bei einer gleichen Spannung nicht ganz so dicht gepackt, wie Packungen aus boxartigen Partikeln. Infolgedessen ist das Kreuzen mit der spezifischen Kapazitätskurve von Kugeln erst bei einer Spannung von  $\sigma_z = 750\text{MPa}$  zu verzeichnen. Abbildung 6.36 zeigt das Ragone-Diagramm basierend auf den Energie- und Leistungsdichten der zylindrischen, boxartigen, sphärischen und ellipsoiden ( $\alpha_r = \beta_r = 1.2$ ) Partikelsysteme. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind beispielhaft nur die  $C$ -Raten  $C/20$ ,  $C/2$ ,  $1C$ ,  $2C$ ,  $3C$  und  $4C$  dargestellt. Für eine  $C$ -Rate von  $C/20$  ist für keine der betrachteten Partikelformen eine Abhängigkeit der Leistungsdichte von der Porosität zu beobachten. Mit ansteigender  $C$ -Rate nimmt die Leistungsdichte für alle Partikelstrukturen bei zunehmender Verdichtung zu. Die

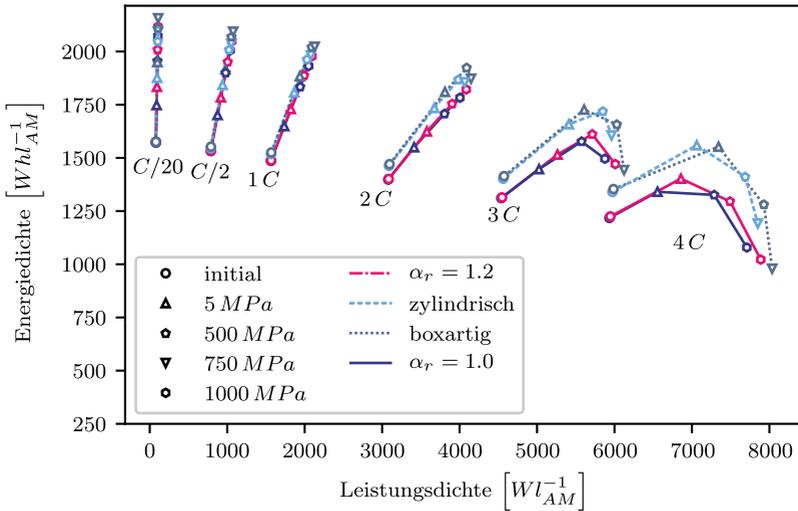


Abbildung 6.36: Ragone-Diagramm (volumetrische Betrachtung): Energiedichte über Leistungsdichte in Abhängigkeit der C-Rate und der Partikelform (sphärisch, ellipsoid, boxartig und zylindrisch)

Energiedichten sind, ähnlich wie in Abbildung 6.33 für ellipsoide Formen festgestellt, bei gleichem Spannungsniveau infolge der stärkeren Volumenreduktion größer als für sphärische Systeme. Generell gilt, dass für Entladeraten jenseits des Gleichgewichtsbereichs die Energie- aber auch die Leistungsdichte von Systemen aus boxartigen oder zylindrischen Partikeln größer als für Kugelpackungen ist. Für beide Fälle, boxartig und zylindrisch, tritt auch eine deutliche Verbesserung der Energiedichte und eine geringe Verbesserung der Leistungsdichte im Vergleich zum Ellipsoidsystem auf. Für C-Raten ab  $2C$  ist eine Verschlechterung der Energiedichte für sehr stark kalandrierte Konfigurationen zu beobachten, wobei sich das Porositäts optimum in Bezug auf die Energiedichte mit zunehmender C-Rate hin zu größeren Porositäten verschiebt.

Auf dieser Basis kann festgestellt werden, dass ellipsoide und superellipsoide Partikelsysteme aufgrund ihrer größeren spezifischen Oberfläche eine verbesserte Interkalationsfähigkeit für Lithium-Ionen aufweisen. Zusammen mit der dichten Packung bei zunehmender Kompression wirkt sich dies bei kleinen  $C$ -Raten insbesondere auf die Energiedichte positiv aus. Für größer werdende  $C$ -Raten bewirkt eine zunehmende Eckigkeit der Partikelform einen deutlichen Anstieg der Energiedichte und auch eine Verbesserung der Leistungsdichte. Ebenso wirkt sich eine moderate Elliptizität im Falle verlängerter Ellipsoide und eine größere Elliptizität für abgeplattete Ellipsoide geringfügig positiv auf die Energie- und die Leistungsdichte aus, insbesondere für stärker verdichtete Strukturen. Für alle Partikelsysteme ist das Porositätsoptimum in Bezug auf eine maximale Energiedichte bei  $C$ -Raten größer  $2C$  nicht mehr bei den am stärksten verdichteten Konfigurationen zu finden. Stattdessen verschiebt sich das Optimum zu mäßig kalandrierten Zuständen und demzufolge größeren Porositäten hin. Zu beachten ist jedoch, dass sich die Energiedichte auch bei optimaler Wahl von Partikelform und Porosität für ansteigende  $C$ -Raten zugunsten einer ansteigenden Leistungsdichte verringert.

## 7 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, den Einfluss der Form und des mechanischen Materialverhaltens von Aktivmaterialpartikeln auf die strukturellen Änderungen während des Kalandrierens sowie auf die elektrochemische Performance einer Lithium-Ionen-Halbzelle zu untersuchen. Dafür wurden in Kapitel 2 zunächst der Aufbau und die Funktionsweise einer LIB erläutert und der Stand der Wissenschaft dargelegt. Darauf aufbauend wurden in Kapitel 3 alle notwendigen Beziehungen für die Implementierung einer DEM-Formulierung für Superellipsoide präsentiert und ein computerbasierter Algorithmus zur Generierung zufälliger Packungen aus Superellipsoiden formuliert. Kapitel 4 behandelte die Herleitung und Verifikation einer kontinuierlichen elastoplastischen Normalkontaktkraftformulierung für den mechanischen Kontakt zweier triaxialer Ellipsoide. Zur Berechnung der effektiven Transporteigenschaften der Poren- und der Festphase wurden in Kapitel 5 Ansätze zur Bestimmung des geometrischen Einzelwiderstands an der mechanischen Kontaktfläche zwischen zwei Ellipsoiden und des geometrischen Widerstands eines Porenhalses in einem (super-)ellipsoiden Partikelsystem präsentiert. Basierend auf den Einzelwiderständen wurde gezeigt, wie die effektiven Transporteigenschaften mit einer Widerstand-Netzwerk-Methode bestimmt werden können. Schließlich wurden in Kapitel 6 aufbauend auf den analytischen Beziehungen der vorherigen Kapitel DEM-Simulationen durchgeführt, um den Einfluss der Partikelmorphologie und der mechanischen Materialeigenschaften auf die Mechanik und die effektiven Transportparameter zu untersuchen. Ebenso wurde der Entladevorgang von Batteriehalbzellen simuliert, wobei die resultierenden effektiven Eigenschaften der DEM-Simulationen und die Strukturgrößen der RVE als Eingangsgrößen genutzt wurden. Dies erlaubte, die Mikrostruktur einer Kathode und die elektrochemische Performance der

Batteriehalbzelle in Zusammenhang zu bringen. Im Einzelnen wurden in der vorliegenden Dissertation die folgenden Zielsetzungen erfüllt:

- Für die Simulation des Kalandrierens von LIB-Kathoden wurde in dieser Arbeit die DEM herangezogen. Die Kathode einer LIB wurde als periodisches RVE modelliert und stellte somit einen Ausschnitt einer Kathode dar. Zu diesem Zweck wurde eine modifizierte Formulierung des RCP-Packungsalgorithmus abgeleitet, um zufällige, hochverdichtete und spannungsfreie Initialkonfigurationen aus Superellipsoiden unterschiedlicher Form und Größe zu generieren.
- Das Kalandrieren während der Batterieherstellung wurde als uniaxiale Kompression der RVE simuliert. Eine variierende Partikelform wurde durch Anwendung der impliziten Superellipsoidgleichung realisiert, sodass sphärische, ellipsoide, zylindrische und boxartige Formen analysiert wurden. Mechanische Simulationen mit elastischen und elastoplastischen Materialeigenschaften wurden betrachtet, um den Einfluss der Plastizität zu untersuchen. In diesem Zusammenhang wurde ein kontinuierliches elastoplastisches Normalkontaktkraftmodell für den mechanischen Kontakt zweier Ellipsoide sowie eine formelmäßige Beziehung zur Beschreibung der veränderten Kontaktkraft-Kontaktflächen-Beziehung für elastoplastisches Materialverhalten hergeleitet und erfolgreich verifiziert.
- Die effektiven Transporteigenschaften wurden im Nachgang der mechanischen Simulationen ermittelt. Für die Bestimmung der effektiven Transporteigenschaften wurde eine Berechnungsvorschrift zur Bestimmung des geometrischen Einzelwiderstands zwischen zwei Partikeln in der Festphase ellipsoider Systeme in mechanischem Kontakt sowie des geometrischen Widerstands eines Porenhalses in (super-)ellipsoiden Packungen formuliert und verifiziert.
- Der bisher ausschließlich für sphärische Partikel formulierte Code *kitGran* wurde um das mechanische Verhalten von Kugeln und Superellipsoiden erweitert. Ebenso wurden alle drei vorherigen Punkte in *kitGran* implementiert.

- Die effektiven Transportparameter der Fest- und der Porenphase wurden gemeinsam mit den geometrischen Eigenschaften eines RVE als Eingangsgrößen für ein homogenisiertes Batteriehalbzellen-Modell herangezogen, mithilfe dessen der Zusammenhang zwischen der partikulären Elektrodenstruktur und der resultierenden Performance einer Halbzelle untersucht wurde. Im Speziellen wurde zunächst der Einfluss der Partikelform und der mechanischen Materialeigenschaften auf das mechanische Verhalten und die Strukturänderungen in Kathoden während des Kalandrierens identifiziert.
- Des Weiteren wurde der Einfluss der Partikelform, der mechanischen Materialeigenschaften und des Kalandrierens auf die resultierenden effektiven Transporteigenschaften von Kathoden untersucht.
- Schließlich wurde auch der Einfluss der Partikelform, der mechanischen Materialeigenschaften und der Kompaktierung auf die resultierende elektrochemische Performance einer Batteriehalbzelle ausgewertet.

## **Ergebnisse der mechanischen DEM-Simulationen**

Anhand der mechanischen DEM-Simulationen wurde zunächst beobachtet, dass die Partikelform einen entscheidenden Einfluss auf die makroskopische Spannungsantwort bei uniaxialer Dehnung hat. Packungen aus Ellipsoiden zeigten aufgrund ihrer höheren theoretisch maximalen Packungsdichte ein deutlich weiches Verhalten als sphärische Strukturen. Dieses Verhalten war mit ansteigendem Aspektverhältnis und bei verlängerten Ellipsoiden ausgeprägter vorhanden, da sich die Texturbildung in den verlängerten Sphäroidsystemen im Hinblick auf die dichteste Textur als günstiger herausstellte. Für moderate Aspektverhältnisse wurde das höchste Maß der Reorientierung gefunden, während ein ansteigendes Aspektverhältnis diese wieder reduzierte. Die Ursache hierfür wurde einer zunehmenden gegenseitigen Behinderung von Partikeln bei größer werdendem Halbachsenverhältnis zugeschrieben.

Aus der sich einstellenden Textur wurde ein positiver Effekt auf die Entwicklung der effektiven Festphasenleitfähigkeit in den Ellipsoidsystemen beobachtet. In

letzteren stieg die effektive Festphasenleitfähigkeit im Vergleich zu den perfekt sphärischen Systemen schneller an. Die Ursache hierfür wurde auf eine größere Kontaktfläche zwischen Ellipsoiden im Vergleich zu Kugeln bei gleicher Kontaktkraft zurückgeführt. Auch für elastoplastisches Materialverhalten wurde eine günstige Auswirkung auf die effektive Festphasenleitfähigkeit gefunden, deren Ursache in den größeren mechanischen Kontaktflächen infolge irreversibler plastischer Dehnungen zu finden war.

Für Systeme mit einer Partikelgrößenverteilung traten bei gleichen Packungsdichten kleinere makroskopische Spannungsantworten auf. Eine Analyse der Texturbildung in diesen Systemen zeigte, dass die treibende Kraft zur Umordnung kleinster Partikel ausblieb, sodass diese annähernd zufällig verteilt waren. Es lag nahe, dass dies seine Ursache darin hatte, dass sich kleine Partikel ohne großen Widerstand in Zwischenräume von größeren Partikel bewegten. Bei gleichem Spannungsniveau wurde so eine nochmals etwas höhere effektive Festphasenleitfähigkeit gefunden, die kürzeren Leitpfaden zugeordnet wurde.

Ausgehend von der sich einstellenden Textur wurde keine Auswirkung auf die effektive Porenraumleitfähigkeit beobachtet. Generell wurden die höchsten Werte der effektiven Transportfähigkeit der Porenphase für Ellipsoide mit moderaten Aspektverhältnissen und in unverdichteten Strukturen gefunden. Eine Partikelgrößenverteilung wurde zusätzlich als geringfügig vorteilhaft festgestellt. Auch eine ansteigende Eckigkeit der Partikelform, das heißt zylindrische und boxartige Partikelformen, erwiesen sich im Vergleich zu sphärischen Partikelsystemen als besser.

Für Sphäroide wurde ab einem bestimmten Grenzaspektverhältnis ein rückläufiges Verhalten der effektiven Porenraumleitfähigkeit beobachtet. Insbesondere bei verlängerten Ellipsoiden trat mit steigendem Aspektverhältnis ein linearer Abfall der effektiven Porenraumleitfähigkeit bis auf Werte deutlich unter denen der Kugelsysteme ein. Dieser Effekt wurde durch Verdichtung verstärkt, sodass sich die effektive Porenraumleitfähigkeit in sphäroiden Systemen mit großen Aspektverhältnissen stärker reduzierte, als für geringfügige Abweichungen der Ellipsoidform von der Kugelform und für perfekte Kugeln. Die Variation der Leitfähigkeitseigenschaften wurde auf Unterschiede in der Porenraumstruktur zurückgeführt.

Ein zusätzlich elastoplastisches Materialverhalten bedingte während Belastung keine wesentlichen Unterschiede im Hinblick auf die effektive Porenraumleitfähigkeit. Wurden die Systeme wieder vollständig entlastet, trat eine ausgeprägtere Hysterese der Spannungs-Dehnungs-Kurve für elastoplastisches Materialverhalten auf. Der schnellere Spannungsabfall führte zu einer geringeren verbleibenden Porosität und einer infolgedessen schlechteren effektiven Porenraumleitfähigkeit. Ihre Ursache hatte diese Entwicklung in den irreversiblen plastischen Deformationen.

Hohe mechanische Spannungen können neben irreversiblen plastischen Deformationen auch Partikelbruch bedingen. Letzteres wurde beispielsweise in experimentellen Untersuchungen des Kalandrierens von NMC-Kathoden beobachtet [8, 196]. Wenngleich durch Partikelbruch neue reaktive Oberfläche generiert werden kann, so können elektronische Leitpfade unterbrochen werden. Die Untersuchung von Partikelbruch bedarf einer weiterführenden Betrachtung im Rahmen einer zukünftigen Arbeit. Beispielsweise könnte auf Basis der experimentellen Bruchspannung einzelner NMC-Partikel in Abstimmung mit den an einem Partikel wirkenden Kräften ein Kriterium für das Brechen von Partikeln entwickelt werden. Dieses könnte ohne großen Aufwand in den bestehenden DEM-Code eingebaut werden. Für diesen Fall müssten ebenfalls die resultierenden Unterbrechungen der Transportpfade in der Berechnung der effektiven Eigenschaften berücksichtigt werden.

Neben Aktivmaterial, Carbon-Black und Elektrolyt ist ein weiterer Bestandteil der Elektrode der viskose Binder, der für die Batterieherstellung benötigt wird. Um das mechanische Verhalten des Binders einzubinden, muss dessen viskoelastisches Materialverhalten berücksichtigt werden. Viskoelastische Eigenschaften bewirken ein ratenabhängiges Spannungs-Dehnungs-Verhalten und eine ausgeprägte Hysterese bei Kompaktierung. Dieses Verhalten kann sich auch auf die effektiven Transporteigenschaften, insbesondere die elektronische Leitfähigkeit, auswirken. Eine zukünftige Arbeit könnte an dieser Stelle ansetzen und eine Gesetzmäßigkeit zur Berücksichtigung der viskoelastischen Kontaktkraft auf Basis bekannter rheologischer Modelle und anhand von experimentellen Untersuchungen oder FE-Analysen ableiten.

Zwei weitere Punkte für eine weitergehende Untersuchung in zukünftigen Arbeiten bieten sich an. In dieser Arbeit wurde das Kalandrieren während der Batterieherstellung mittels der mechanischen DEM simuliert. Der Fokus war auf das Kalandrieren gerichtet, da in diesem Schritt, wie gezeigt wurde, wesentliche Änderungen in der Mikrostruktur auftreten, die die resultierenden Transporteigenschaften und dadurch das Zellverhalten maßgeblich beeinflussen. Während des Betriebs einer Batterie schwellen Aktivmaterialpartikel bei der Einlagerung von Lithium an und reduzieren ihr Volumen wieder bei dessen Abgabe. Auch wenn die Umstrukturierung der Mikrostruktur in diesem Schritt vermutlich vergleichsweise geringer ausfällt, so werden sich dennoch die effektiven Transporteigenschaften durch das An- und Abswellen der Partikel verändern. Ein Anschwellen von Aktivmaterial könnte beispielsweise zu größeren Kontaktflächen führen, das heißt zu einer besseren Leitfähigkeit über die Festphase. Gleichzeitig wäre damit zu rechnen, dass die effektive Porenraumleitfähigkeit schlechter würde. Kennt man die Volumenänderung in Abhängigkeit der Lithiumkonzentration, so könnte das Partikelschwellen als Partikel- beziehungsweise Radienvergrößerung oder -Verkleinerung modelliert und so die Auswirkung auf die Änderungen der Transportparameter während des Betriebs untersucht werden.

Von Interesse wäre auch eine orts aufgelöste Betrachtung des Binder-Leitruß-Gemischs. Es ist möglich, dass sich das Binder-Leitruß-Gemisch infolge des Kalandrierens in die Poren zwischen Partikel schiebt und diese teilweise oder ganz verschließt. Dies könnte sich negativ auf die effektive Porenraumleitfähigkeit auswirken. Ungeklärt ist in diesem Zusammenhang die Modellierung des Binder-Leitruß-Gemischs, da letzteres nicht als einzelnes Partikel agiert, sondern Agglomerate ausbildet. In diesem Zusammenhang gestaltet sich auch die Identifikation von Leitpfaden und folglich die Bestimmung der effektiven Festphasenleitfähigkeit als schwieriger. Diese Fragestellung sollte in einer zukünftigen Arbeit betrachtet werden.

## Ergebnisse der Batteriehalbzellen-Simulationen

Anhand der Batteriehalbzellen-Simulationen wurde unabhängig von der Partikelform zunächst festgestellt, dass sich eine Verdichtung auf die spezifische Kapazität einer Halbzelle jenseits der Gleichgewichtsbedingungen negativ auswirkt. Für eine quasi Gleichgewichtsentladung waren keine wesentlichen Unterschiede zwischen unverdichtetem und verdichtetem Zustand zu beobachten. Erst mit ansteigender  $C$ -Rate wurde der Einfluss der Kompression sichtbar. Während sich die spezifische Kapazität in unverdichteten Systemen erst bei einer Entladerate größer  $6C$  deutlich verschlechterte, trat in verdichteten Systemen bereits bei kleineren  $C$ -Raten eine erhebliche Reduktion ein. Diese Tatsache war auch in experimentellen Untersuchungen zu beobachten [8] und wurde einer verminderten ionischen Transportfähigkeit, die aus der Reduktion der Porenphase bei Verdichtung resultierte, zugeschrieben.

Ein Vergleich ellipsoider und sphärischer Partikel zeigte, dass Packungen aus Ellipsoiden im unverdichteten Zustand für  $C$ -Raten größer  $4C$  eine geringfügig größere spezifische Leitfähigkeit als sphärische Strukturen hatten. Der Grund hierfür war die größere spezifische reaktive Oberfläche und die geringfügig bessere ionische Transportfähigkeit der Ellipsoidsysteme im Vergleich zum Kugelsystem im unverdichteten Zustand. Mit steigender Verdichtung reduzierte sich die spezifische Kapazität ellipsoider Systeme im Vergleich zu perfekten Kugeln stärker, da Ellipsoide bei gleichem Spannungsniveau dichter gepackt waren, sodass die Porosität und infolgedessen die effektive ionische Transportfähigkeit geringer ausfielen. Der Rückgang der spezifischen Kapazität bei Kompression für  $C$ -Raten jenseits des Gleichgewichtszustands war bei verlängerten Ellipsoiden aufgrund der nochmals dichteren Packung und der generell schlechteren ionischen Transportfähigkeit im Vergleich zu abgeplatteten Ellipsoiden stärker ausgeprägt. Für boxartige und zylindrische Strukturen erhöhte sich aufgrund der zunehmenden Eckigkeit die spezifische Oberfläche nicht nur im Vergleich zu Kugeln, sondern auch zu Ellipsoiden nochmals deutlich. Zusammen mit der guten ionischen Transportfähigkeit zeigte sich daher mit ansteigender  $C$ -Rate eine größere spezifische Kapazität als in Kugelsystemen. Erst bei ansteigender Kompression und der dichter werdenden Packung der Superellipsoide im Vergleich zu

Kugeln trat für größere  $C$ -Raten ein Abfall der spezifischen Kapazität aufgrund der zunehmenden Limitierung des Ionentransports bis unter das Niveau für Kugeln ein. Der Wechsel zwischen größerer und kleinerer spezifischer Kapazität im Vergleich zum Kugelsystem verschob sich mit stärkerer Verdichtung und infolgedessen abnehmenden ionischen Transporteigenschaften zu kleineren  $C$ -Raten hin. Während der Einfluss der Partikelform auf die spezifische Kapazität ausgeprägt vorhanden war, spielte elastoplastisches Materialverhalten in Bezug auf die elektrochemische Performance einer Halbzelle eine untergeordnete Rolle.

Ein Vergleich der Leistungs- und der Energiedichten zeigte, dass sich nicht-sphärische Partikelformen tendenziell positiv auf die Energie- und die Leistungsdichte auswirken. Während boxartige und zylindrische Strukturen eine deutlich verbesserte Energiedichte, aber auch Leistungsdichte bewirkten, wurde für verlängerte Ellipsoide mit geringen Aspektverhältnissen und abgeplattete Ellipsoide mit ansteigendem Aspektverhältnis ein leichte Erhöhung der Energie- und der Leistungsdichte für stärker verdichtete Zustände beobachtet. Für verlängerte Ellipsoide war dieses Verhalten für relativ große Aspektverhältnisse wieder rückläufig, sodass insbesondere bei großen  $C$ -Raten eine Verschlechterung im Vergleich zum Kugelsystem eintrat. Während die Energiedichte bei kleinen  $C$ -Raten unabhängig von der Partikelform mit zunehmender Verdichtung anstieg, verschob sich das Kalandrierungs-Optimum mit ansteigender  $C$ -Rate zu kleineren Porositäten hin. Generell nahm die maximale Energiedichte, auch bei optimaler Wahl der Porosität, mit steigender  $C$ -Rate ab. Während die Leistungsdichte für Gleichgewichtsbedingungen quasi porositätsunabhängig war, zeigte sich bei zunehmender Entladerate eine Abhängigkeit vom Kompressionszustand. Für dichtere Strukturen wurde tendenziell eine Erhöhung der Leistungsdichte gefunden, wobei sich die Zunahme der Leistungsdichte bei ansteigender Kompression reduzierte.

Für die Anwendung des Batteriehalbzellen-Modells auf superellipsoide Partikelformen wurde in dieser Arbeit ein mittlerer Modellradius auf Basis der spezifischen Oberfläche der DEM ermittelt. Dies war für die Anwendung des in sphärischen Koordinaten formulierten zweiten Fick'schen Gesetzes zur Beschreibung der Diffusion von Lithium innerhalb der Aktivmaterialpartikel zwingend erforderlich. In der Realität ist der Diffusionsweg innerhalb nicht-sphärischer Partikel

unterschiedlich lang und vom betrachteten Ort abhängig. Auch die Konzentration von Lithium-Ionen innerhalb eines nicht-sphärischen Aktivmaterialpartikels kann lokal unterschiedlich groß sein. Dieser Effekt wurde in dieser Arbeit nicht berücksichtigt und bedarf weiterer Untersuchungen.

Mithilfe der Ergebnisse dieser Arbeit wurde eine wesentliche Verknüpfung zwischen der Partikelform, den strukturellen Änderungen bei mechanischer Kompaktierung und den zu erwartenden effektiven Transporteigenschaften aufgezeigt. Ebenso wurde der Einfluss der sich einstellenden Mikrostruktur mit ihren effektiven Transporteigenschaften auf die Performance einer Halbzelle untersucht. Es bestünde somit die Möglichkeit die Materialauswahl und die Materialprozessierung der Kathodenmaterialien, im Speziellen des Aktivmaterials, anhand der gewonnenen Erkenntnisse zu optimieren. Darüber hinaus könnte das Maß der Kompaktierung mit Hinblick auf die elektrochemischen Kenngrößen der Elektrodenmikrostruktur und auf den Einsatzzweck der Batterie gezielter eingestellt werden.



# Abkürzungsverzeichnis

DEM	Diskrete-Elemente-Methode
EMT	Theorie des effektiven Mediums
FE	Finite-Elemente
FEM	Finite-Elemente-Methode
LIB	Lithium-Ionen-Batterie
NMC	Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt-Oxid
PVDF	Polyvinylidendifluorid
RCP	Random-Close-Packing Algorithmus
RVE	Repräsentatives Volumenelement
SHE	Standardwasserstoffelektrode



# Symbolverzeichnis

$A, B$	Konstanten
$a, b, c$	Halbachsen eines Ellipsoids / Superellipsoids
$a^R$	Leitachse im modifizierten RCP
$a_c, b_c$	Halbachsen der Kontaktellipse
$A_{c,EL}$	Elastische Kontaktfläche
$A_{c,EL,PL}$	Elastisch-plastische Kontaktfläche
$A_{c,PL}$	Perfekt plastische Kontaktfläche
$A_{c,real}$	Reale Kontaktfläche
$A_{dom}$	Querschnittsfläche des betrachteten Gebiets
$A_{mean}$	Mittlere Querschnittsfläche eines Subporenhalselements
$a_{se}$	Spezifische Oberfläche
$A_{UL}$	Kontaktfläche bei Entlastung
$\alpha$	Eingeschlossener Winkel der Hauptkrümmungssysteme eines elliptischen Kontakts
$\alpha, (1 - \alpha)$	Symmetriefaktoren
$\alpha, \beta, \varphi$	Eulerwinkel
$\alpha_r$	Aspektverhältnis der Halbachsen $a$ und $b$ eines Ellipsoids
$B(x, y)$	Betafunktion
$\beta$	Faktor

$\beta_r$	Aspektverhältnis der Halbachsen $a$ und $c$ eines Ellipsoids
$C$	Entladerate ( $C$ -Rate)
$c_c$	Äquivalenter Kontaktradius der Kontaktellipse
$\bar{c}_e$	Lithiumkonzentration im Elektrolyt
$c_r$	Kontraktionsrate
$c_s$	Lithiumkonzentration in der Festphase
$c_{s,surf}$	Lithiumkonzentration an der Oberfläche
<b>D</b>	Deviatorischer Tensor
$D_{eff}$	Effektiver Diffusionskoeffizient
$D_{e,eff}$	Effektiver Diffusionskoeffizient
$D_s$	Diffusionskoeffizient des Aktivmaterials
$\delta_*$	Maximale Überlappung eines elastoplastischen Kontakts
$\delta_C$	Abstand zweier Partikelzentren
$\delta_n$	Überlappung in Normalenrichtung
$\bar{\delta}_n$	Gewichtete Überlappung des RCP
$\delta_n^k$	Anteilige Überlappung des Körpers $k$
$\delta_p$	Plastische Überlappung eines elastoplastischen Kontakts
$\delta_{p_{max}}$	Überlappung an der elastisch-plastisch – perfekt plastischen Grenze
$\delta_t$	Überlappung in Tangentialrichtung
$\delta_{UL}$	Überlappung im Entlastungsfall eines elastoplastischen Kontakts
$\delta_\gamma$	Überlappung an der elastisch – elastisch-plastischen Grenze
$e$	Exzentrizität der Kontaktellipse

---

$E, F, G$	Koeffizienten der ersten Fundamentalform
$E(\phi, e), F(\phi, e)$	Elliptische Integrale
$E^k$	Elastizitätsmodul des Materials des Körpers $k$
$E_e$	Effektiver Elastizitätsmodul
$E_{eq}(c_{s,\text{surf}})$	Gleichgewichtspotential
$ED_{\text{gravi.}}$	Gravimetrische Energiedichte
$ED_{\text{vol.}}$	Volumetrische Energiedichte
$\varepsilon_{\text{max}}$	Fitparameter
$\varepsilon_{\text{por}}$	Porosität
$\varepsilon_z$	Dehnung in $z$ -Richtung
$\bar{\eta}$	Überspannung
$\eta_{\text{in}}$	Innere Packungsdichte des RCP
$\eta_{\text{out}}$	Äußere Packungsdichte des RCP
$F$	Faraday'sche Konstante
$\mathbf{F}$	Strukturtensor
$\mathbf{f}$	Flussdichte
$f(\mathbf{x})$	Superellipsoidgleichung in lokalen Koordinaten
$\nabla_{\mathbf{x}}f(\mathbf{x})$	Gradient der Superellipsoidgleichung in lokalen Koordinaten
$\nabla_{\mathbf{X}}F(\mathbf{X})$	Gradient der Superellipsoidgleichung in globalen Koordinaten
$f_1, f_2$	Korrekturfaktoren zur Berücksichtigung der Exzentrizität der Kontaktellipse
$\mathbf{F}_{c,p}^{\text{con}}$	Kontaktkräfte des Partikels $p$

$F_H$	Elastische Kontaktkraft in Normalenrichtung nach HERTZ
$F_n$	Plastische Kontaktkraft in Normalenrichtung
$F_n^d$	Pseudo-viskose Dämpfungskraft
$F_R$	Coulomb'sche Reibkraft
$F_t$	Tangentialkraft
$\Delta F_t$	Tangentiales Kraftinkrement im betrachteten Zeitschritt
$F_z$	Wärmeflussdichte
$G^k$	Schubmodul des Materials des Körpers $k$
$G_e$	Effektiver Schubmodul
$g_{\max}$	Fitparameter
$\Gamma(x)$	Gammafunktion
$\mathbf{H}_{\mathbf{x}}f(\mathbf{x})$	Hessematrix der Superellipsoidgleichung in lokalen Koordinaten
$\mathbf{H}_{\mathbf{X}}F(\mathbf{X})$	Hessematrix der Superellipsoidgleichung in globalen Koordinaten
$\text{adj}(\mathbf{H}[F(\mathbf{X})])$	Adjunkte der Hessematrix der Superellipsoidgleichung in globalen Koordinaten
$\mathbf{i}$	Stromdichte
$i, j, k$	Basen der Imaginäranteile eines Quaternions
$I^{I,J}$	Strom zwischen den Knoten $I$ und $J$
$i_0$	Austauschstromdichte
$i_{\text{app}}$	Angelegte Stromdichte
$I_{\text{eff}}$	Effektiver Strom

$\mathbf{i}_p$	Lokale Massenträgheitsmomente des Partikel $p$
$\mathbf{J}^{-1}(\mathbf{Z}^n)$	Jacobimatrix
$J_2$	Deviatorischer Spannungstensor
$\bar{j}_{se}$	Lithiumfluss an der Grenzfläche
$K_t$	Kontaktsteifigkeit in Tangentialrichtung
$K_n$	Kontaktsteifigkeit in Normalenrichtung
$\mathbf{K}_1^k, \mathbf{K}_2^k$	Hauptkrümmungsrichtungen des Körpers $k$
$\mathbf{K}_{1,2}$	Richtung der Hauptkrümmungen in einem Punkt einer Fläche
$k$	Fließgrenze im Scherversuch
$k_0$	Effektive Reaktionskonstante
$\kappa$	Krümmung im Punkt einer Fläche
$\kappa^k$	Leitfähigkeit des Körpers $k$
$\kappa_{1,2}$	Hauptkrümmungen im Punkt einer Fläche
$\kappa_{AM}$	Leitfähigkeit des Aktivmaterials
$\kappa_{CB}$	Leitfähigkeit der Binder-Leitruß-Phase
$\kappa_{D,\text{eff}}^{\text{ion}}$	Effektive Diffusivität des Elektrolyts
$\kappa_e$	Leitfähigkeit des Elektrolyten
$\kappa_{e,\text{eff}}^{\text{ion}}$	Effektive ionische Leitfähigkeit des Elektrolyts
$\kappa_{\text{eff}}$	Effektive Leitfähigkeit
$\kappa_{el}$	Elektrische Leitfähigkeit
$\kappa_{\text{emt}}^{\text{eff}}$	Effektive Leitfähigkeit entsprechend der Theorie des effektiven Mediums
$\kappa_{\text{hs}1}^{\text{eff}}, \kappa_{\text{hs}2}^{\text{eff}}$	Effektive Leitfähigkeitsgrenzen nach Hashin und Shtrikman

$\kappa_{s,\text{eff}}^{\text{eon}}$	Effektive elektronische Leitfähigkeit der Festphase
$\kappa_{th}$	Thermische Leitfähigkeit
$L, M, N$	Koeffizienten der zweiten Fundamentalform
$L(x, y, z, \lambda)$	Lagrange-Funktion
$L_{\text{dom}}$	Länge des betrachteten Gebiets
$LD_{\text{gravi.}}$	Gravimetrische Leistungsdichte
$L_p$	Globaler Drehimpuls des Partikel $p$
$LD_{\text{vol.}}$	Volumetrische Leistungsdichte
$\lambda_{\text{max}}$	Fitparameter
$m, n$	Blockparameter eines Superellipsoids
$m_e$	Effektive Masse
$m_p$	Masse des Partikels $p$
$\mu$	Reibkoeffizient
$\mathbf{n}$	Normalenvektor
$\mathbf{N}$	Gewichteter Momententensor
$N^k$	Potentiaknoten $k$
$\nu^k$	Querkontraktionszahl des Materials des Körpers $k$
$\omega_p$	Winkelgeschwindigkeit des Partikels $p$
$p$	Partikel $p$

---

$p(r)$	Kontaktdruckverteilung entlang des Kontaktradius (sphärische Kontaktfläche)
$p(x, y)$	Kontaktdruckverteilung entlang der Kontaktellipse
$p_0$	Maximaler Kontaktdruck im Kontaktsprung
$p_{\max}$	Kontaktdruck am Übergang der elastisch-plastischen Phase in das perfekt plastische Regime
$p_Y$	Kontaktdruck am Übergang der rein elastischen Phase in das elastisch-plastische Regime
$\nabla\varphi$	Potentialgradient
$\varphi^k$	Potential des Knotens $k$
$\bar{\varphi}_e$	Makroskopisches ionisches Potential
$\bar{\varphi}_s$	Makroskopisches elektronisches Potential
$\phi$	Korrekturfaktor
$\phi$	Orientierung eines Partikels mittels Eulerwinkel in $x$ -Konvention
$\phi_{CB}$	Volumenanteil des Binder-Leitruß-Gemischs
$\phi_e$	Volumenanteil des Elektrolyten
$\phi_p$	Volumenanteil der Porenphase
$\phi_s$	Volumenanteil der Festphase (Aktivmaterialanteil)
$q$	Quaternion
$\mathbf{q}$	Wärmestromdichte
$\bar{q}$	Zu $q$ konjugiertes Quaternion
$Q^{I,J}$	Resultierender Wärmefluss zwischen den Knoten $I$ und $J$
$Q_{\text{Dichte}}$	Kapazitätsdichte
$Q_{\text{spez}}$	Spezifische Kapazität
$R$	Allgemeine Gaskonstante

$\hat{r}^{I,J}$	Mittlerer Radius zweier Körper $I$ und $J$ in Kontakt
$R^{I,J}$	Widerstand zwischen den Knoten $I$ und $J$
$R_{\text{solid}}^{I,J}$	Festphasenwiderstand der mechanischen Kontaktfläche zwischen den Partikeln $I$ und $J$
$R_{th}^{I,J}$	Thermischer effektiver Transportwiderstand
$R_{\text{pore}}^{I,J}$	Porenhalswiderstand zwischen den Poren $I$ und $J$
$R^k$	Radius des Kugelkontaktpartners $k$
$R_a, R_b$	Äquivalente Toroidradien eines elliptischen Kontakts
$R_c$	Äquivalente Kugelradius eines elliptischen Kontakts
$R_e$	Effektiver Kontaktradius
$R_{\text{eff}}$	Effektiver Transportwiderstand
$R_{e,p}$	Effektiver plastischer Kontaktradius
$R_{e,p,\text{max}}$	Modifizierter effektiver plastischer Kontaktradius
$r_H$	Radius der Hüllkugel eines nicht-sphärischen Partikels
$\Delta R_m^{I,J}$	Widerstand eines Porenhalssubelements
$\Delta R_m^n$	Teilwiderstand eines Porenhalssubelements
$\rho$	Spezifischer Widerstand
$s_{\text{in}}$	Innere Formparameter
$s_{\text{out}}$	Äußere Formparameter
$\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$	Hauptspannungen
$\bar{\sigma}_{ij}$	Mittlere Spannung eines Repräsentativen Volumenelements
$\sigma_{v,M}$	Von-Mises Vergleichsspannung
$T$	Temperatur

---

$\nabla T$	Temperaturgradient
$\Delta t$	Zeitinkrement
$T^k$	Temperatur des Knoten $k$
$\mathbf{t}_p$	Wirkende Drehmomente am Partikel $p$ in lokalen Koordinaten
$\theta_1, \theta_2$	Winkel der Hauptkrümmungsrichtung
$\tau_{\text{por}}$	Tortuosität
$\ddot{\mathbf{u}}$	Beschleunigung
$U^{I,J}$	Spannung zwischen den Knoten $I$ und $J$
$v_A$	Aufprallgeschwindigkeit eines Festkörpers
$v_t$	Tangentiale Geschwindigkeitskomponente
$w_D$	Aufprallgeschwindigkeit eines Festkörpers
$\mathbf{x}$	Ortsvektor eines Körpers in lokalen Koordinaten
$\mathbf{X}_0^k$	Ortsvektor des Körpers $k$ in globalen Koordinaten
$\mathbf{X}_C$	Kontaktpunkt zweier Partikel
$\mathbf{X}_C^k$	Kontaktpunkt des Körpers $k$
$Y$	Fließgrenze im einachsigen Zugversuch



# Literaturverzeichnis

- [1] C. Thornton and Z. Ning, “A theoretical model for the stick/bounce behaviour of adhesive, elastic-plastic spheres,” *Powder Technology*, vol. 99, no. 2, pp. 154–162, 1998.
- [2] R. Korthauer, Ed., *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*. Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- [3] P. Bieker and M. Winter, “Was braucht man für eine Super-Batterie?” *Chemie in unserer Zeit*, vol. 50, no. 1, pp. 26–33, 2015.
- [4] Umweltbundesamt.: Nationales Treibhausgasinventar 2020. Stand: 04.12.2020. [Online]. Available: [https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/361/bilder/dateien/2020\\_thg\\_crf\\_plus\\_1a\\_details\\_ci.pdf](https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/361/bilder/dateien/2020_thg_crf_plus_1a_details_ci.pdf)
- [5] M. Armand and J. Tarascon, “Building better batteries,” *Nature*, vol. 451, no. 7179, pp. 652–657, 2008.
- [6] W. Haselrieder, S. Ivanov, D. Christen, H. Bockholt, and A. Kwade, “Impact of the Calendering Process on the Interfacial Structure and the Related Electrochemical Performance of Secondary Lithium-Ion Batteries,” *ECS Transactions*, vol. 50, no. 26, pp. 59–70, 2013.
- [7] D. Schmidt, M. Kleinbach, M. Kamlah, and V. Knoblauch, “Investigations on the Microstructure-Property Relationship of NCM-Based Electrodes for Lithium-Ion Batteries,” *Practical Metallography*, vol. 55, no. 11, pp. 741–761, 2018.

- [8] D. Schmidt, M. Kamlah, and V. Knoblauch, “Highly densified NCM-cathodes for high energy Li-ion batteries: Microstructural evolution during densification and its influence on the performance of the electrodes,” *Journal of Energy Storage*, vol. 17, pp. 213–223, 2018.
- [9] A. Kwade, W. Haselrieder, R. Leithoff, A. Modlinger, F. Dietrich, and K. Droeder, “Current status and challenges for automotive battery production technologies,” *Nature Energy*, vol. 3, no. 4, pp. 290–300, 2018.
- [10] J. Ott, B. Völker, Y. Gan, R. M. McMeeking, and M. Kamlah, “A micromechanical model for effective conductivity in granular electrode structures,” *Acta Mechanica Sinica*, vol. 29, no. 5, pp. 682–698, 2013.
- [11] P. Kurzweil and O. K. Dietlmeier, *Elektrochemische Speicher*. Springer Fachmedien Wiesbaden, 2018.
- [12] Porsche AG. Stand: 17.03.2020. [Online]. Available: <https://www.porsche.com/germany/models/taycan/taycan-models/taycan-4s/>
- [13] A. M. Dreizler, N. Bohn, H. Geßwein, M. Müller, J. R. Binder, N. Wagner, and K. A. Friedrich, “Investigation of the influence of Nanostructured  $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$  Lithium-Ion Battery Electrodes on Performance and Aging,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 165, no. 2, pp. A273–A282, 2018.
- [14] M. Janzen, “SEM-Aufnahmen von kommerziellen Elektroden am IAM-WBM (KIT), 26. Juni 2017 und 17. Mai 2018.”
- [15] M. Ender, “Mikrostrukturelle Charakterisierung, Modellentwicklung und Simulation poröser Elektroden für Lithiumionenzellen,” Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, 2014.
- [16] L. Almar, J. Joos, A. Weber, and E. Ivers-Tiffée, “Microstructural feature analysis of commercial Li-ion battery cathodes by focused ion beam tomography,” *Journal of Power Sources*, vol. 427, pp. 1–14, 2019.

- [17] M. Ender, J. Joos, T. Carraro, and E. Ivers-Tiffée, “Three-dimensional reconstruction of a composite cathode for lithium-ion cells,” *Electrochemistry Communications*, vol. 13, no. 2, pp. 166–168, 2011.
- [18] D. Bruggeman, “Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen,” *Annalen der Physik*, vol. 416, no. 7, pp. 636–664, 1935.
- [19] V. Wenzel, H. Nirschl, and D. Nötzel, “Challenges in Lithium-Ion-Battery Slurry Preparation and Potential of Modifying Electrode Structures by Different Mixing Processes,” *Energy Technology*, vol. 3, no. 7, pp. 692–698, 2015.
- [20] Y. Zhao, P. Stein, Y. Bai, M. Al-Siraj, Y. Yang, and B. Xu, “A review on modeling of electro-chemo-mechanics in lithium-ion batteries,” *Journal of Power Sources*, vol. 413, pp. 259–283, 2019.
- [21] Plett, G., *Battery Management Systems, Volume I: Battery Modeling*, ser. Artech House power engineering series. London: Artech House, 2015.
- [22] H. Zheng, G. Liu, X. Song, P. Ridgway, S. Xun, and V. Battaglia, “Cathode Performance as a Function of Inactive Material and Void Fractions,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 157, no. 10, 2010.
- [23] W. Haselrieder, S. Ivanov, H. Tran, S. Theil, L. Froböse, B. Westphal, M. Wohlfahrt-Mehrens, and A. Kwade, “Influence of formulation method and related processes on structural, electrical and electrochemical properties of LMS/NCA-blend electrodes,” *Progress in Solid State Chemistry*, vol. 42, no. 4, pp. 157–174, 2014.
- [24] M. Indrikova, S. Grunwald, F. Golks, A. Netz, B. Westphal, and A. Kwade, “The Morphology of Battery Electrodes with the Focus of the Conductive Additives Paths,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 162, no. 10, pp. A2021–A2025, 2015.

- [25] P. Cundall and O. Strack, "A discrete numerical model for granular assemblies," *Géotechnique*, vol. 29, no. 1, pp. 47–65, 1979.
- [26] C. O'Sullivan, *Particulate Discrete Element Modelling*. London: CRC Press, 2011.
- [27] K. Johnson, *Contact Mechanics*. Cambridge (England): Cambridge University Press, 1985.
- [28] H. Zhu, Z. Zhou, R. Yang, and A. Yu, "Discrete particle simulation of particulate systems: Theoretical developments," *Chemical Engineering Science*, vol. 62, no. 13, pp. 3378–3396, 2007.
- [29] D. Hong and J. McLennan, "Molecular dynamics simulations of hard sphere granular particles," *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, vol. 187, no. 1-2, pp. 159–171, 1992.
- [30] G. Delaney, S. Inagaki, and T. Aste, "Fine tuning DEM simulations to perform virtual experiments with three-dimensional granular packings," in *World Scientific Lecture Notes in Complex Systems*. WORLD SCIENTIFIC, 2007, pp. 169–185.
- [31] T. S. T. Pöschel, *Computational Granular Dynamics: Models and Algorithms*. Springer Berlin Heidelberg, 2005.
- [32] G. S. P. Gibbon, "Quantum Simulations Complex Many-body Systems: From Theory to Algorithms," *Lecture Notes NIC Series*, vol. 10, pp. 467–506, 2002, edited by J. Grotendorst, D. Marx, and A. Muramatsu John von Neumann Institute for Computing, Jülich.
- [33] T. Belytschko, Y. Krongauz, D. Organ, M. Fleming, and P. Krysl, "Meshless methods: An overview and recent developments," *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, vol. 139, no. 1-4, pp. 3–47, 1996.
- [34] J. Latham and A. Munjiza, "The modelling of particle systems with real shapes," *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*.

- 
- Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 362, no. 1822, pp. 1953–1972, 2004.
- [35] M. Neumann, A. Wagner, N. Bohn, M. Osenberg, A. Hilger, I. Manke, J. Binder, and V. Schmidt, “Characterization of hierarchically structured electrodes with different thicknesses by means of experiments and image analysis,” *Materials Characterization*, vol. 155, 2019.
- [36] P. Cleary, “DEM prediction of industrial and geophysical particle flows,” *Particology*, vol. 8, no. 2, pp. 106–118, 2010.
- [37] H. Kruggel-Emden, S. Rickelt, S. Wirtz, and V. Scherer, “A study on the validity of the multi-sphere Discrete Element Method,” *Powder Technology*, vol. 188, no. 2, pp. 153–165, 2008.
- [38] H. Goldstein and C. Safko, *Classical Mechanics*. Addison Wesley, 2002.
- [39] G. Lu, J. Third, and C. Müller, “Discrete element models for non-spherical particle systems: From theoretical developments to applications,” *Chemical Engineering Science*, vol. 127, pp. 425–465, 2015.
- [40] J. Matuttis, *Understanding the Discrete Element Method: Simulation of Non-Spherical Particles for Granular and Multi-body Systems*. Hoboken: John Wiley & Sons, 2014.
- [41] D. Evans and S. Murad, “Singularity free algorithm for molecular dynamics simulation of rigid polyatomics,” *Molecular Physics*, vol. 34, no. 2, pp. 327–331, 1977.
- [42] A. Barr, “Superquadrics and angle-preserving transformations,” *IEEE Computer Graphics and Applications*, vol. 1, no. 1, pp. 11–23, 1981.
- [43] J. Williams and R. O’Connor, “A linear complexity intersection algorithm for discrete element simulation of arbitrary geometries,” *Engineering Computations*, vol. 12, no. 2, pp. 185–201, 1995.

- [44] P. Cundall, “Formulation of a three-dimensional distinct element model—Part I. A scheme to detect and represent contacts in a system composed of many polyhedral blocks,” *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences & Geomechanics Abstracts*, vol. 25, no. 3, pp. 107–116, 1988.
- [45] F. Fraige, P. Langston, and G. Chen, “Distinct element modelling of cubic particle packing and flow,” *Powder Technology*, vol. 186, no. 3, pp. 224–240, 2008.
- [46] Z. Ning, R. Boerefijn, M. Ghadiri, and C. Thornton, “Distinct element simulation of impact breakage of lactose agglomerates,” *Advanced Powder Technology*, vol. 8, no. 1, pp. 15–37, 1997.
- [47] M. Moscardini, Y. Gan, R. Annabattula, and M. Kamlah, “A Discrete Element Method to simulate the mechanical behavior of ellipsoidal particles for a fusion breeding blanket,” *Fusion Engineering and Design*, vol. 121, pp. 22–31, 2017.
- [48] D. Markauskas, R. Kačianauskas, A. Džiugys, and R. Navakas, “Investigation of adequacy of multi-sphere approximation of elliptical particles for DEM simulations,” *Granular Matter*, vol. 12, no. 1, pp. 107–123, 2010.
- [49] J. Peters, M. Hopkins, R. Kala, and R. Wahl, “A poly-ellipsoid particle for non-spherical discrete element method,” *Engineering Computations*, vol. 26, no. 6, pp. 645–657, 2009.
- [50] A. Popp and P. Wriggers, Eds., *Contact Modeling for Solids and Particles*. Basel: Springer International Publishing, 2018.
- [51] C. Sangrós-Giménez, B. Finke, C. Schilde, L. Froböse, and A. Kwade, “Numerical simulation of the behavior of lithium-ion battery electrodes during the calendaring process via the discrete element method,” *Powder Technology*, vol. 349, pp. 1–11, 2019.

- [52] D. Schmidt, “Elektrodenmikrostruktur und elektrochemische Performance bei Lithium-Ionen-Zellen,” Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, 2020.
- [53] H. Kruggel-Emden, E. Simsek, S. Rickelt, S. Wirtz, and V. Scherer, “Review and extension of normal force models for the Discrete Element Method,” *Powder Technology*, vol. 171, no. 3, pp. 157–173, 2007.
- [54] M. Allen and D. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*. Oxford: Oxford University Press, 2017.
- [55] L. Verlet, “Computer Experiments on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules,” *Phys. Rev.*, vol. 159, pp. 98–103, 1967.
- [56] D. Rapaport, *The Art of Molecular Dynamics Simulation*. Cambridge (England): Cambridge University Press, 2013.
- [57] H. Kruggel-Emden, S. Wirtz, E. Simsek, and V. Scherer, “Modeling of Granular Flow and Combined Heat Transfer in Hoppers by the Discrete Element Method (DEM),” *Journal of Pressure Vessel Technology*, vol. 128, no. 3, pp. 439–444, 2005.
- [58] S. Limtrakul, A. Boonsrirat, and T. Vatanatham, “DEM modeling and simulation of a catalytic gas–solid fluidized bed reactor: a spouted bed as a case study,” *Chemical Engineering Science*, vol. 59, no. 22-23, pp. 5225–5231, 2004.
- [59] H. Hertz, “Über die Berührung fester elastischer Körper (On the contact of elastic solids),” *Journal für die reine und angewandte Mathematik*, vol. 92, pp. 156–171, 1881.
- [60] J. Lee and H. Herrmann, “Angle of repose and angle of marginal stability: molecular dynamics of granular particles,” *Journal of Physics A: Mathematical and General*, vol. 26, no. 2, pp. 373–383, 1993.

- [61] Y. Tsuji, T. Tanaka, and T. Ishida, “Lagrangian numerical simulation of plug flow of cohesionless particles in a horizontal pipe,” *Powder Technology*, vol. 71, no. 3, pp. 239–250, 1992.
- [62] N. Brilliantov, F. Spahn, J. Hertzsch, and T. Pöschel, “Model for collisions in granular gases,” *Physical Review E*, vol. 53, no. 5, pp. 5382–5392, 1996.
- [63] S. Thakur, J. Morrissey, J. Sun, J. Chen, and J. Ooi, “Micromechanical analysis of cohesive granular materials using the discrete element method with an adhesive elasto-plastic contact model,” *Granular Matter*, vol. 16, no. 3, pp. 383–400, 2014.
- [64] M. Pasha, S. Dogbe, C. Hare, A. Hassanpour, and M. Ghadiri, “A linear model of elasto-plastic and adhesive contact deformation,” *Granular Matter*, vol. 16, no. 1, pp. 151–162, 2014.
- [65] O. Walton and R. Braun, “Viscosity, granular-temperature, and stress calculations for shearing assemblies of inelastic, frictional disks,” *Journal of Rheology*, vol. 30, no. 5, pp. 949–980, 1986.
- [66] S. Luding, “Cohesive, frictional powders: contact models for tension,” *Granular Matter*, vol. 10, no. 4, pp. 235–246, 2008.
- [67] O. Walton, S. Johnson, M. Nakagawa, and S. Luding, “Simulating the Effects of Interparticle Cohesion in Micron-Scale Powders,” in *AIP Conference Proceedings*, vol. 1145. AIP, 2009, pp. 897–900.
- [68] L. Vu-Quoc and X. Zhang, “An elastoplastic contact force–displacement model in the normal direction: displacement–driven version,” *Proceedings of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 455, no. 1991, pp. 4013–4044, 1999.
- [69] P. Müller and J. Tomas, “Compression Behavior of Moist Spherical Zeolite 4A Granules,” *Chemical Engineering & Technology*, vol. 35, no. 9, pp. 1677–1684, 2012.

- [70] C. Hardy, C. Baronet, and G. Tordion, "The elasto-plastic indentation of a half-space by a rigid sphere," *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, vol. 3, no. 4, pp. 451–462, 1971.
- [71] S. Mesarovic and N. Fleck, "Spherical indentation of elastic–plastic solids," *Proceedings of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 455, no. 1987, pp. 2707–2728, 1999.
- [72] G. Sinclair, P. Follansbee, and K. Johnson, "Quasi-static normal indentation of an elasto-plastic half-space by a rigid sphere—II. Results," *International Journal of Solids and Structures*, vol. 21, no. 8, pp. 865–888, 1985.
- [73] P. Follansbee and G. Sinclair, "Quasi-static normal indentation of an elasto-plastic half-space by a rigid sphere—I: Analysis," *International Journal of Solids and Structures*, vol. 20, no. 1, pp. 81–91, 1984.
- [74] R. Hill, B. Storåkers, and A. Zdunek, "A theoretical study of the Brinell hardness test," *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*, vol. 423, no. 1865, pp. 301–330, 1989.
- [75] E. Kral, K. Komvopoulos, and D. Bogy, "Elastic-Plastic Finite Element Analysis of Repeated Indentation of a Half-Space by a Rigid Sphere," *Journal of Applied Mechanics*, vol. 60, no. 4, pp. 829–841, 1993.
- [76] M. Yu, B. Moran, and L. Keer, "A Direct Analysis of Two-Dimensional Elastic-Plastic Rolling Contact," *Journal of Tribology*, vol. 115, no. 2, pp. 227–236, 1993.
- [77] M. Yu, B. Moran, and L. Keer, "A Direct Analysis of Three-Dimensional Elastic-Plastic Rolling Contact," *Journal of Tribology*, vol. 117, no. 2, pp. 234–243, 1995.

- [78] L. Kogut and I. Etsion, “Elastic-Plastic Contact Analysis of a Sphere and a Rigid Flat,” *Journal of Applied Mechanics*, vol. 69, no. 5, pp. 657–662, 2002.
- [79] R. Jackson and I. Green, “A Finite Element Study of Elasto-Plastic Hemispherical Contact Against a Rigid Flat,” *Journal of Tribology*, vol. 127, no. 2, pp. 343–354, 2005.
- [80] C. Thornton, S. Cummins, and P. Cleary, “On elastic-plastic normal contact force models, with and without adhesion,” *Powder Technology*, vol. 315, pp. 339–346, 2017.
- [81] C. Thornton, “Coefficient of Restitution for Collinear Collisions of Elastic-Perfectly Plastic Spheres,” *Journal of Applied Mechanics*, vol. 64, no. 2, pp. 383–386, 1997.
- [82] L. Vu-Quoc and X. Zhang, “An accurate and efficient tangential force–displacement model for elastic frictional contact in particle-flow simulations,” *Mechanics of Materials*, vol. 31, no. 4, pp. 235–269, 1999.
- [83] D. Tabor, *Hardness of Metals*. Oxford: Oxford University Press, 1951.
- [84] L. Li, C. Wu, and C. Thornton, “A theoretical model for the contact of elastoplastic bodies,” *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science*, vol. 216, no. 4, pp. 421–431, 2001.
- [85] Y. Jeng and P. Wang, “An Elliptical Microcontact Model Considering Elastic, Elastoplastic, and Plastic Deformation,” *Journal of Tribology*, vol. 125, no. 2, pp. 232–240, 2003.
- [86] J. Jamari and D. Schipper, “An elastic–plastic contact model of ellipsoid bodies,” *Tribology Letters*, vol. 21, no. 3, pp. 262–271, 2006.
- [87] J. Jamari and D. Schipper, “Plastic deformation and contact area of an elastic–plastic contact of ellipsoid bodies after unloading,” *Tribology International*, vol. 40, no. 8, pp. 1311–1318, 2007.

- [88] J. Horng, “Studies of tribological behavior and separation between surfaces at initial boundary lubrication,” *Wear*, vol. 216, no. 1, pp. 8–14, 1998.
- [89] L. Lin and J. Lin, “An Elliptical Elastic-Plastic Microcontact Model Developed for an Ellipsoid in Contact With a Smooth Rigid Flat,” *Journal of Tribology*, vol. 129, no. 4, pp. 772–782, 2007.
- [90] J. Chung, “Elastic–plastic contact analysis of an ellipsoid and a rigid flat,” *Tribology International*, vol. 43, no. 1-2, pp. 491–502, 2010.
- [91] H. Ghaednia, X. Wang, S. Saha, Y. Xu, A. Sharma, and R. Jackson, “A Review of Elastic–Plastic Contact Mechanics,” *Applied Mechanics Reviews*, vol. 69, no. 6, 2017.
- [92] V. Becker and M. Kamlah, “A Theoretical Model for the Normal Contact Force of Two Elastoplastic Ellipsoidal Bodies,” *Journal of Applied Mechanics*, vol. 88, no. 3, 2021.
- [93] L. Hale, “Principles and Techniques for Designing Precision Machines,” Ph.D. dissertation, University of California, 1999.
- [94] V. Popov, *Kontaktmechanik und Reibung*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2009.
- [95] R. D. Mindlin and H. Deresiewicz, “Elastic Spheres in Contact Under Varying Oblique Forces,” *Journal of Applied Mechanics*, vol. 20, no. 3, pp. 327–344, sep 1953.
- [96] N. Maw, J. Barber, and J. Fawcett, “The oblique impact of elastic spheres,” *Wear*, vol. 38, no. 1, pp. 101–114, 1976.
- [97] A. Di Renzo and F. Di Maio, “Comparison of contact-force models for the simulation of collisions in DEM-based granular flow codes,” *Chemical Engineering Science*, vol. 59, no. 3, pp. 525–541, 2004.

- [98] A. Di Renzo and F. Di Maio, "An improved integral non-linear model for the contact of particles in distinct element simulations," *Chemical Engineering Science*, vol. 60, no. 5, pp. 1303–1312, 2005.
- [99] J. Schäfer, S. Dippel, and D. Wolf, "Force Schemes in Simulations of Granular Materials," *Journal de Physique I*, vol. 6, no. 1, pp. 5–20, 1996.
- [100] A. Stevens and C. Hrenya, "Comparison of soft-sphere models to measurements of collision properties during normal impacts," *Powder Technology*, vol. 154, no. 2-3, pp. 99–109, 2005.
- [101] H. Kruggel-Emden, S. Wirtz, and V. Scherer, "A study on tangential force laws applicable to the discrete element method (DEM) for materials with viscoelastic or plastic behavior," *Chemical Engineering Science*, vol. 63, no. 6, pp. 1523–1541, 2008.
- [102] D. Li, T. Muta, L.-Q. Zhang, M. Yoshio, and H. Noguchi, "Effect of synthesis method on the electrochemical performance of  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ ," *Journal of Power Sources*, vol. 132, no. 1-2, pp. 150–155, 2004.
- [103] S. Myung, M. Cho, H. Hong, T. Kang, and C. Kim, "Electrochemical evaluation of mixed oxide electrode for Li-ion secondary batteries:  $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$  and  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ," *Journal of Power Sources*, vol. 146, no. 1-2, pp. 222–225, 2005.
- [104] Y. Chen, C. Wang, X. Zhang, and A. Sastry, "Porous cathode optimization for lithium cells: Ionic and electronic conductivity, capacity, and selection of materials," *Journal of Power Sources*, vol. 195, no. 9, pp. 2851–2862, 2010.
- [105] T. Ferguson and M. Bazant, "Nonequilibrium Thermodynamics of Porous Electrodes," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 159, no. 12, pp. A1967–A1985, 2012.

- 
- [106] Z. Hashin and S. Shtrikman, "A Variational Approach to the Theory of the Effective Magnetic Permeability of Multiphase Materials," *Journal of Applied Physics*, vol. 33, no. 10, pp. 3125–3131, 1962.
- [107] T. Choy, *Effective Medium Theory: Principles and Applications*. Oxford: Oxford University Press, 2015.
- [108] J. Carson, S. Lovatt, D. Tanner, and A. Cleland, "Thermal conductivity bounds for isotropic, porous materials," *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 48, no. 11, pp. 2150–2158, 2005.
- [109] B. Tjaden, S. Cooper, D. Brett, D. Kramer, and P. Shearing, "On the origin and application of the Bruggeman correlation for analysing transport phenomena in electrochemical systems," *Current Opinion in Chemical Engineering*, vol. 12, pp. 44–51, 2016.
- [110] T. Harriehausen and D. Schwarzenau, *Moeller Grundlagen der Elektrotechnik*. Springer Fachmedien Wiesbaden, 2020.
- [111] C. Argento and D. Bouvard, "Modeling the effective thermal conductivity of random packing of spheres through densification," *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 39, no. 7, pp. 1343–1350, 1996.
- [112] L. Schneider, C. Martin, Y. Bultel, D. Bouvard, and E. Siebert, "Discrete modelling of the electrochemical performance of SOFC electrodes," *Electrochimica Acta*, vol. 52, no. 1, pp. 314–324, 2006.
- [113] J. Ott, "Modeling the Microstructural and Micromechanical Influence on Effective Properties of Granular Electrode Structures with regard to Solid Oxide Fuel Cells and Lithium Ion Batteries," Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, 2015.
- [114] H. Zhang, Q. Zhou, H. Xing, and H. Muhlhaus, "A DEM study on the effective thermal conductivity of granular assemblies," *Powder Technology*, vol. 205, no. 1-3, pp. 172–183, 2011.

- [115] J. Gan, Z. Zhou, and A. Yu, "Particle scale study of heat transfer in packed and fluidized beds of ellipsoidal particles," *Chemical Engineering Science*, vol. 144, pp. 201–215, 2016.
- [116] J. Gan, Z. Zhou, and A. Yu, "Effect of particle shape and size on effective thermal conductivity of packed beds," *Powder Technology*, vol. 311, pp. 157–166, 2017.
- [117] M. Tanemura, T. Ogawa, and N. Ogita, "A new algorithm for three-dimensional voronoi tessellation," *Journal of Computational Physics*, vol. 51, no. 2, pp. 191–207, 1983.
- [118] O. Birkholz, Y. Gan, and M. Kamlah, "Modeling the effective conductivity of the solid and the pore phase in granular materials using resistor networks," *Powder Technology*, vol. 351, pp. 54–65, 2019.
- [119] O. Birkholz, M. Neumann, V. Schmidt, and M. Kamlah, "Statistical investigation of structural and transport properties of densely-packed assemblies of overlapping spheres using the resistor network method," *Powder Technology*, vol. 378, pp. 659–666, 2021.
- [120] J. van der Linden, G. Narsilio, and A. Tordesillas, "Machine learning framework for analysis of transport through complex networks in porous, granular media: A focus on permeability," *Physical Review E*, vol. 94, no. 2, 2016.
- [121] O. Stenzel, O. Pecho, L. Holzer, M. Neumann, and V. Schmidt, "Predicting effective conductivities based on geometric microstructure characteristics," *AIChE Journal*, vol. 62, no. 5, pp. 1834–1843, 2016.
- [122] A. Stershic, S. Simunovic, and J. Nanda, "Modeling the evolution of lithium-ion particle contact distributions using a fabric tensor approach," *Journal of Power Sources*, vol. 297, pp. 540–550, 2015.
- [123] C. Kloss, C. Goniva, A. Hager, S. Amberger, and S. Pirker, "Models, algorithms and validation for opensource DEM and CFD-DEM," *Prog. Comput. Fluid Dyn. Int. J.*, vol. 12, no. 2, pp. 140–152, 2012.

- 
- [124] C. Sangrós-Giménez, C. Schilde, L. Froböse, S. Ivanov, and A. Kwade, “Mechanical, Electrical, and Ionic Behavior of Lithium-Ion Battery Electrodes via Discrete Element Method Simulations,” *Energy Technology*, vol. 8, no. 2, 2019.
- [125] J. Cai, W. Wei, X. Hu, and D. Wood, “Electrical conductivity models in saturated porous media: A review,” *Earth-Science Reviews*, vol. 171, pp. 419–433, 2017.
- [126] A. Jaklič, A. Leonardis, and F. Solina, *Segmentation and Recovery of Superquadrics*. Dordrecht: Springer Netherlands, 2000.
- [127] B. Graf, “Quaternions and dynamics,” 2008, Stand: 15.03.2018. [Online]. Available: <https://arxiv.org/abs/0811.2889>
- [128] F. Zhao and B. van Wachem, “A novel Quaternion integration approach for describing the behaviour of non-spherical particles,” *Acta Mechanica*, vol. 224, no. 12, pp. 3091–3109, 2013.
- [129] W. Harris, “Curvature of ellipsoids and other surfaces,” *Ophthalmic and Physiological Optics*, vol. 26, no. 5, pp. 497–501, 2006.
- [130] R. Goldman, “Curvature formulas for implicit curves and surfaces,” *Computer Aided Geometric Design*, vol. 22, no. 7, pp. 632–658, 2005.
- [131] D. Struik, *Grundzüge der Mehrdimensionalen Differentialgeometrie*. Springer Berlin Heidelberg, 1922.
- [132] E. Zeidler, Ed., *Springer-Handbuch der Mathematik II*. Springer Fachmedien Wiesbaden, 2012.
- [133] M. Spivak, *Comprehensive Introduction to Differential Geometry, vol. 3*. Houston: Publish or Perish, 1999.
- [134] S. Plimpton, “Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics,” *Journal of Computational Physics*, vol. 117, no. 1, pp. 1–19, 1995.

- [135] C. Ericson, *Real-Time Collision Detection*. London: CRC Press, 2004.
- [136] A. Podlozhnyuk, S. Pirker, and C. Kloss, “Efficient implementation of superquadric particles in Discrete Element Method within an open-source framework,” *Computational Particle Mechanics*, vol. 4, no. 1, pp. 101–118, 2016.
- [137] P. Blanchard and E. Brüning, *Direkte Methoden der Variationsrechnung*. Springer-Verlag Wien, 2014.
- [138] G. Houlsby, “Potential particles: a method for modelling non-circular particles in DEM,” *Computers and Geotechnics*, vol. 36, no. 6, pp. 953–959, 2009.
- [139] R. Schaback and H. Werner, *Newton-Verfahren*. Springer Berlin Heidelberg, 1992.
- [140] A. Beutelspacher and B. Petri, *Der Goldene Schnitt*. Spektrum-Akademischer Verlag, 1997.
- [141] L. Keer, N. Ahmadi, and T. Mura, “Tangential loading of elastic bodies in contact,” *Computers & Structures*, vol. 19, no. 1-2, pp. 93–101, 1984.
- [142] Q. Zheng, Z. Zhou, and A. Yu, “Contact forces between viscoelastic ellipsoidal particles,” *Powder Technology*, vol. 248, pp. 25–33, 2013.
- [143] W. Jodrey and E. Tory, “Simulation of random packing of spheres,” *SIMULATION*, vol. 32, no. 1, pp. 1–12, 1979.
- [144] W. Jodrey and E. Tory, “Computer simulation of close random packing of equal spheres,” *Physical Review A*, vol. 32, no. 4, pp. 2347–2351, 1985.
- [145] V. Becker, O. Birkholz, Y. Gan, and M. Kamlah, “Modeling the influence of particle shape on mechanical compression and effective transport properties in granular Lithium-ion battery electrodes,” *Energy Technology*, vol. 9, no. 6, pp. 2 000 886 (1–21), 2020.

- 
- [146] M. Satake, "Fabric tensor in granular materials," *Proc., IUTAM Symp. On Deformation and Failure of Granular Materials, Delft, The Netherlands*, pp. 63–68, 1982.
- [147] K. Kanatani, "Distribution of directional data and fabric tensors," *International Journal of Engineering Science*, vol. 22, no. 2, pp. 149–164, 1984.
- [148] J. Berger, *Technische Mechanik für Ingenieure*. Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag, 1998.
- [149] D. Gross, W. Hauger, J. Schröder, and W. Wall, *Technische Mechanik 3*. Springer Verlag Berlin Heidelberg, 2012.
- [150] S. Whitmore and I. Hughes, "Closed-form Integrator for the Quaternion (Euler Angle) Kinematic Equations," US Patent, 2000.
- [151] S. Dassault-Systemes, "Abaqus 6.12 documentation," *Providence, Rhode Island, US*, vol. 261, 2012.
- [152] M. Yamasaki and Y. Sasaki, "Determining Young's modulus of timber on the basis of a strength database and stress wave propagation velocity I: an estimation method for Young's modulus employing Monte Carlo simulation," *Journal of Wood Science*, vol. 56, no. 4, pp. 269–275, 2010.
- [153] S. Paul, M. Ali, and R. Chatterjee, "Prediction of Compressional Wave Velocity Using Regression and Neural Network Modeling and Estimation of Stress Orientation in Bokaro Coalfield, India," *Pure and Applied Geophysics*, vol. 175, no. 1, pp. 375–388, 2017.
- [154] H. Thomas and V. Hoersch, "Stress due to the pressure of one elastic solid upon another," *University of Illinois, Engineering Experimental Station, Bulletin No. 212*, no. 212, 1930.
- [155] A. Sackfield and D. Hills, "Some useful results in the classical Hertz contact problem," *The Journal of Strain Analysis for Engineering Design*, vol. 18, no. 2, pp. 101–105, 1983.

- [156] R. Müller, *Modellierung, Analyse und Simulation elektrischer und mechanischer Systeme mit Maple™ und MapleSim™*. Springer Fachmedien Wiesbaden, 2020.
- [157] A. Bower, N. Fleck, A. Needleman, and N. Ogbonna, “Indentation of a Power Law Creeping Solid,” *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 441, no. 1911, pp. 97–124, 1993.
- [158] C. Thornton, S. Cummins, and P. Cleary, “An investigation of the comparative behaviour of alternative contact force models during elastic collisions,” *Powder Technology*, vol. 210, no. 3, pp. 189–197, 2011.
- [159] E. Cheng, K. Hong, N. Taylor, H. Choe, J. Wolfenstine, and J. Sakamoto, “Mechanical and physical properties of  $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$  (NMC),” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 37, no. 9, pp. 3213–3217, 2017.
- [160] D. Antartis, S. Dillon, and I. Chasiotis, “Effect of porosity on electrochemical and mechanical properties of composite Li-ion anodes,” *Journal of Composite Materials*, vol. 49, no. 15, pp. 1849–1862, 2015.
- [161] H. Zheng, L. Tan, G. Liu, X. Song, and V. Battaglia, “Calendering effects on the physical and electrochemical properties of  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$  cathode,” *Journal of Power Sources*, vol. 208, pp. 52–57, 2012.
- [162] H. Herwig, “Fouriersches Wärmeleitungsgesetz (Fourier’s law of heat conduction),” in *Wärmeübertragung A-Z*. Springer Berlin Heidelberg, 2000, pp. 67–69.
- [163] A. Al-Futaisi and T. Patzek, “Extension of Hoshen–Kopelman algorithm to non-lattice environments,” *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, vol. 321, no. 3-4, pp. 665–678, 2003.
- [164] J. Hoshen and R. Kopelman, “Percolation and cluster distribution. I. Cluster multiple labeling technique and critical concentration algorithm,” *Physical Review B*, vol. 14, no. 8, pp. 3438–3445, 1976.

- [165] T. Metzger, A. Irawan, and E. Tsotsas, “Remarks on the paper “Extension of Hoshen–Kopelman algorithm to non-lattice environments” by A. Al-Futaisi and T.W. Patzek, *Physica A* 321 (2003) 665–678,” *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, vol. 363, no. 2, pp. 558–560, 2006.
- [166] H. Lamb, *Hydrodynamics*. Cambridge (England): Cambridge University Press, 1932.
- [167] H. Carslaw and J. Jaeger, *Conduction of Heat in Solid*. Oxford: Oxford University Press, 1986.
- [168] B. Marinho, M. Ghislandi, E. Tkalya, C. Koning, and G. de With, “Electrical conductivity of compacts of graphene, multi-wall carbon nanotubes, carbon black, and graphite powder,” *Powder Technology*, vol. 221, pp. 351–358, 2012.
- [169] C. Rycroft. Voro++: A three-dimensional Voronoi cell library in C++. Stand: 20.05.2019. [Online]. Available: <https://escholarship.org/uc/item/8sf4t5x8>
- [170] B. Schling, *The Boost C++ Libraries*. Los Angeles: XML Press, 2011.
- [171] J. Kaiser, V. Wenzel, H. Nirschl, B. Bitsch, N. Willenbacher, M. Baunach, M. Schmitt, S. Jaiser, P. Scharfer, and W. Schabel, “Prozess- und Produktentwicklung von Elektroden für Li-Ionen-Zellen,” *Chemie Ingenieur Technik*, vol. 86, no. 5, pp. 695–706, 2014.
- [172] C. Thornton and S. Antony, “Quasi–static deformation of particulate media,” *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 356, no. 1747, pp. 2763–2782, 1998.
- [173] J. Christoffersen, M. Mehrabadi, and S. Nemat-Nasser, “A Micromechanical Description of Granular Material Behavior,” *Journal of Applied Mechanics*, vol. 48, no. 2, pp. 339–344, 1981.

- [174] C. Meyer, H. Bockholt, W. Haselrieder, and A. Kwade, “Characterization of the calendring process for compaction of electrodes for lithium-ion batteries,” *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 249, pp. 172–178, 2017.
- [175] A. Donev, F. Stillinger, P. Chaikin, and S. Torquato, “Unusually dense crystal packings of ellipsoids,” *Physical Review Letters*, vol. 92, no. 25, 2004.
- [176] F. Scarpa, S. Adhikari, and A. Phani, “Effective elastic mechanical properties of single layer graphene sheets,” *Nanotechnology*, vol. 20, no. 6, pp. 1–10, 2009.
- [177] J. Tsai and J. Tu, “Characterizing mechanical properties of graphite using molecular dynamics simulation,” *Materials & Design*, vol. 31, no. 1, pp. 194–199, 2010.
- [178] D. Chung, M. Ebner, D. Ely, V. Wood, and R. García, “Validity of the Bruggeman relation for porous electrodes,” *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, vol. 21, no. 7, pp. 1–16, 2013.
- [179] J. Newman, “Engineering Design of Electrochemical Systems,” *Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 60, no. 4, pp. 12–27, 1968.
- [180] J. Newman and W. Tiedemann, “Porous-electrode theory with battery applications,” *AIChE Journal*, vol. 21, no. 1, pp. 25–41, 1975.
- [181] M. Doyle, T. Fuller, and J. Newman, “Modeling of Galvanostatic Charge and Discharge of the Lithium/Polymer/Insertion Cell,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 140, no. 6, pp. 1526–1533, 1993.
- [182] W. van Schalkwijk and B. Scrosati, Eds., *Advances in Lithium-Ion Batteries*. Springer Science & Business Media New York, 2002.
- [183] O. Birkholz and M. Kamlah, “Electrochemical Modeling of Hierarchically Structured Lithium-Ion Battery Electrodes,” *Energy Technology*, vol. 9, no. 6, pp. 2000910 (1–21), mar 2021.

- [184] COMSOL Multiphysics 5.4 Documentation. Stand: 08.06.2019. [Online]. Available: [https://doc.comsol.com/5.4/doc/com.comsol.help.comsol/COMSOL\\_ReferenceManual.pdf](https://doc.comsol.com/5.4/doc/com.comsol.help.comsol/COMSOL_ReferenceManual.pdf)
- [185] D. Guy, B. Lestriez, R. Bouchet, and D. Guyomard, "Critical Role of Polymeric Binders on the Electronic Transport Properties of Composites Electrode," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 153, no. 4, pp. A679–A688, 2006.
- [186] L. Valøen and J. Reimers, "Transport Properties of LiPF<sub>6</sub>-Based Li-Ion Battery Electrolytes," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 152, no. 5, pp. A882–A891, 2005.
- [187] H. Noh, S. Youn, C. Yoon, and Y. Sun, "Comparison of the structural and electrochemical properties of layered Li[Ni<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Mn<sub>z</sub>]O<sub>2</sub> (x = 1/3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8 and 0.85) cathode material for lithium-ion batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 233, pp. 121–130, 2013.
- [188] A. Mistry, D. Juarez-Robles, M. Stein, K. Smith, and P. Mukherjee, "Analysis of Long-Range Interaction in Lithium-Ion Battery Electrodes," *Journal of Electrochemical Energy Conversion and Storage*, vol. 13, no. 3, 2016.
- [189] J. Landesfeind and H. A. Gasteiger, "Temperature and Concentration Dependence of the Ionic Transport Properties of Lithium-Ion Battery Electrolytes," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 166, no. 14, pp. A3079–A3097, 2019.
- [190] J. Newman and K. Thomas-Alyea, *Electrochemical Systems*. Hoboken: John Wiley & Sons, 2012.
- [191] J. Landesfeind, J. Hattendorff, A. Ehrl, W. Wall, and H. Gasteiger, "Tortuosity Determination of Battery Electrodes and Separators by Impedance Spectroscopy," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 163, no. 7, pp. A1373–A1387, 2016.

- [192] A. Latz and J. Zausch, “Multiscale modeling of lithium ion batteries: thermal aspects,” *Beilstein Journal of Nanotechnology*, vol. 6, pp. 987–1007, 2015.
- [193] 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, and A. Latz, “Influence of Conductive Additives and Binder on the Impedance of Lithium-Ion Battery Electrodes: Effect of Morphology,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 167, no. 1, 2020.
- [194] A. Mistry, K. Smith, and P. Mukherjee, “Secondary-Phase Stochastics in Lithium-Ion Battery Electrodes,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 10, no. 7, pp. 6317–6326, 2018.
- [195] R. Morasch, J. Landesfeind, B. Suthar, and H. Gasteiger, “Detection of Binder Gradients Using Impedance Spectroscopy and Their Influence on the Tortuosity of Li-Ion Battery Graphite Electrodes,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 165, no. 14, pp. A3459–A3467, 2018.
- [196] C. Sangrós-Giménez, L. Helmers, C. Schilde, A. Diener, and A. Kwade, “Modeling the Electrical Conductive Paths within All-Solid-State Battery Electrodes,” *Chemical Engineering & Technology*, vol. 43, no. 5, pp. 819–829, 2020.





# Schriftenreihe des Instituts für Angewandte Materialien

---

ISSN 2192-9963

---

- Band 1 Prachai Norajitra  
**Divertor Development for a Future Fusion Power Plant.**  
ISBN 978-3-86644-738-7
- Band 2 Jürgen Prokop  
**Entwicklung von Spritzgießsonderverfahren zur Herstellung von Mikrobautteilen durch galvanische Replikation.**  
ISBN 978-3-86644-755-4
- Band 3 Theo Fett  
**New contributions to R-curves and bridging stresses – Applications of weight functions.**  
ISBN 978-3-86644-836-0
- Band 4 Jérôme Acker  
**Einfluss des Alkali/Niob-Verhältnisses und der Kupferdotierung auf das Sinterverhalten, die Strukturbildung und die Mikrostruktur von bleifreier Piezokeramik ( $K_{0,5}Na_{0,5}$ )NbO<sub>3</sub>.**  
ISBN 978-3-86644-867-4
- Band 5 Holger Schwaab  
**Nichtlineare Modellierung von Ferroelektrika unter Berücksichtigung der elektrischen Leitfähigkeit.**  
ISBN 978-3-86644-869-8
- Band 6 Christian Dethloff  
**Modeling of Helium Bubble Nucleation and Growth in Neutron Irradiated RAFM Steels.**  
ISBN 978-3-86644-901-5
- Band 7 Jens Reiser  
**Duktilisierung von Wolfram. Synthese, Analyse und Charakterisierung von Wolframlaminaten aus Wolframfolie.**  
ISBN 978-3-86644-902-2
- Band 8 Andreas Sedlmayr  
**Experimental Investigations of Deformation Pathways in Nanowires.**  
ISBN 978-3-86644-905-3

- Band 9 Matthias Friedrich Funk  
**Microstructural stability of nanostructured fcc metals during cyclic deformation and fatigue.**  
ISBN 978-3-86644-918-3
- Band 10 Maximilian Schwenk  
**Entwicklung und Validierung eines numerischen Simulationsmodells zur Beschreibung der induktiven Ein- und Zweifrequenzrandschichthärtung am Beispiel von vergütetem 42CrMo4.**  
ISBN 978-3-86644-929-9
- Band 11 Matthias Merzkirch  
**Verformungs- und Schädigungsverhalten der verbundstrang-gespresten, federstahldrahtverstärkten Aluminiumlegierung EN AW-6082.**  
ISBN 978-3-86644-933-6
- Band 12 Thilo Hammers  
**Wärmebehandlung und Recken von verbundstrang-gespresten Luftfahrtprofilen.**  
ISBN 978-3-86644-947-3
- Band 13 Jochen Lohmiller  
**Investigation of deformation mechanisms in nanocrystalline metals and alloys by in situ synchrotron X-ray diffraction.**  
ISBN 978-3-86644-962-6
- Band 14 Simone Schreijäg  
**Microstructure and Mechanical Behavior of Deep Drawing DC04 Steel at Different Length Scales.**  
ISBN 978-3-86644-967-1
- Band 15 Zhiming Chen  
**Modelling the plastic deformation of iron.**  
ISBN 978-3-86644-968-8
- Band 16 Abdullah Fatih Çetinel  
**Oberflächendefektausheilung und Festigkeitssteigerung von niederdruckspritzgegossenen Mikrobiengebalken aus Zirkoniumdioxid.**  
ISBN 978-3-86644-976-3
- Band 17 Thomas Weber  
**Entwicklung und Optimierung von gradierten Wolfram/EUROFER97-Verbindungen für Divertorkomponenten.**  
ISBN 978-3-86644-993-0

- Band 18     Melanie Senn  
**Optimale Prozessführung mit merkmalsbasierter Zustandsverfolgung.**  
ISBN 978-3-7315-0004-9
- Band 19     Christian Mennerich  
**Phase-field modeling of multi-domain evolution in ferromagnetic shape memory alloys and of polycrystalline thin film growth.**  
ISBN 978-3-7315-0009-4
- Band 20     Spyridon Korres  
**On-Line Topographic Measurements of Lubricated Metallic Sliding Surfaces.**  
ISBN 978-3-7315-0017-9
- Band 21     Abhik Narayan Choudhury  
**Quantitative phase-field model for phase transformations in multi-component alloys.**  
ISBN 978-3-7315-0020-9
- Band 22     Oliver Ulrich  
**Isothermes und thermisch-mechanisches Ermüdungsverhalten von Verbundwerkstoffen mit Durchdringungsgefüge (Preform-MMCs).**  
ISBN 978-3-7315-0024-7
- Band 23     Sofie Burger  
**High Cycle Fatigue of Al and Cu Thin Films by a Novel High-Throughput Method.**  
ISBN 978-3-7315-0025-4
- Band 24     Michael Teutsch  
**Entwicklung von elektrochemisch abgeschiedenem LIGA-Ni-Al für Hochtemperatur-MEMS-Anwendungen.**  
ISBN 978-3-7315-0026-1
- Band 25     Wolfgang Rheinheimer  
**Zur Grenzflächenanisotropie von SrTiO<sub>3</sub>.**  
ISBN 978-3-7315-0027-8
- Band 26     Ying Chen  
**Deformation Behavior of Thin Metallic Wires under Tensile and Torsional Loadings.**  
ISBN 978-3-7315-0049-0

- Band 27 Sascha Haller  
**Gestaltfindung: Untersuchungen zur Kraftkegelmethode.**  
ISBN 978-3-7315-0050-6
- Band 28 Nicht erschienen
- Band 29 Gunnar Picht  
**Einfluss der Korngröße auf ferroelektrische Eigenschaften dotierter  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  Materialien.**  
ISBN 978-3-7315-0106-0
- Band 30 Esther Held  
**Eigenspannungsanalyse an Schichtverbunden mittels inkrementeller Bohrlochmethode.**  
ISBN 978-3-7315-0127-5
- Band 31 Pei He  
**On the structure-property correlation and the evolution of Nanofeatures in 12-13.5% Cr oxide dispersion strengthened ferritic steels.**  
ISBN 978-3-7315-0141-1
- Band 32 Jan Hoffmann  
**Ferritische ODS-Stähle – Herstellung, Umformung und Strukturanalyse.**  
ISBN 978-3-7315-0157-2
- Band 33 Wiebke Sittel  
**Entwicklung und Optimierung des Diffusionsschweißens von ODS Legierungen.**  
ISBN 978-3-7315-0182-4
- Band 34 Osama Khalil  
**Isothermes Kurzzeitermüdungsverhalten der hoch-warmfesten Aluminium-Knetlegierung 2618A (AlCu2Mg1,5Ni).**  
ISBN 978-3-7315-0208-1
- Band 35 Nicht erschienen
- Band 36 Christoph Hage  
**Grundlegende Aspekte des 2K-Metallpulverspritzgießens.**  
ISBN 978-3-7315-0217-3
- Band 37 Bartłomiej Albiński  
**Instrumentierte Eindringprüfung bei Hochtemperatur für die Charakterisierung bestrahlter Materialien.**  
ISBN 978-3-7315-0221-0

- Band 38     Tim Feser  
**Untersuchungen zum Einlaufverhalten binärer alpha-Messinglegierungen unter Ölschmierung in Abhängigkeit des Zinkgehaltes.**  
ISBN 978-3-7315-0224-1
- Band 39     Jörg Ettrich  
**Fluid Flow and Heat Transfer in Cellular Solids.**  
ISBN 978-3-7315-0241-8
- Band 40     Melanie Syha  
**Microstructure evolution in strontium titanate Investigated by means of grain growth simulations and x-ray diffraction contrast tomography experiments.**  
ISBN 978-3-7315-0242-5
- Band 41     Thomas Haas  
**Mechanische Zuverlässigkeit von gedruckten und gasförmig abgeschiedenen Schichten auf flexiblem Substrat.**  
ISBN 978-3-7315-0250-0
- Band 42     Aron Kneer  
**Numerische Untersuchung des Wärmeübertragungsverhaltens in unterschiedlichen porösen Medien.**  
ISBN 978-3-7315-0252-4
- Band 43     Manuel Feuchter  
**Investigations on Joule heating applications by multiphysical continuum simulations in nanoscale systems.**  
ISBN 978-3-7315-0261-6
- Band 44     Alexander Vondrous  
**Grain growth behavior and efficient large scale simulations of recrystallization with the phase-field method.**  
ISBN 978-3-7315-0280-7
- Band 45     Tobias Kennerknecht  
**Fatigue of Micro Molded Materials – Aluminum Bronze and Yttria Stabilized Zirconia.**  
ISBN 978-3-7315-0293-7
- Band 46     Christopher Scherr  
**Elektrochemisches Verhalten von Lithium-Schwefel-Zellen mit unterschiedlicher Kathodenstruktur.**  
ISBN 978-3-7315-0296-8

- Band 47     Konstantin Frölich  
**Der Decal-Prozess zur Herstellung katalysatorbeschichteter Membranen für PEM-Brennstoffzellen.**  
ISBN 978-3-7315-0334-7
- Band 48     Benedikt Haspel  
**Werkstoffanalytische Betrachtung der Eigenschaften von mittels neuartiger RTM-Fertigungsprozesse hergestellten glasfaserverstärkten Polymerverbunden.**  
ISBN 978-3-7315-0337-8
- Band 49     Marco Berghoff  
**Skalenübergreifende Modellierung und Optimierung vom atomistischen kristallinen Phasenfeldmodell bis zur mesoskopischen Phasenfeldmethode.**  
ISBN 978-3-7315-0416-0
- Band 50     Michael Selzer  
**Mechanische und Strömungsmechanische Topologieoptimierung mit der Phasenfeldmethode.**  
ISBN 978-3-7315-0431-3
- Band 51     Michael Mahler  
**Entwicklung einer Auswertemethode für bruchmechanische Versuche an kleinen Proben auf der Basis eines Kohäsivzonenmodells.**  
ISBN 978-3-7315-0441-2
- Band 52     Christoph Bohnert  
**Numerische Untersuchung des Verformungs- und Bruchverhaltens von einkristallinem Wolfram auf mikroskopischer Ebene.**  
ISBN 978-3-7315-0444-3
- Band 53     Stefan Guth  
**Schädigung und Lebensdauer von Nickelbasislegierungen unter thermisch-mechanischer Ermüdungsbeanspruchung bei verschiedenen Phasenlagen.**  
ISBN 978-3-7315-0445-0
- Band 54     Markus Klinsmann  
**The Effects of Internal Stress and Lithium Transport on Fracture in Storage Materials in Lithium-Ion Batteries.**  
ISBN 978-3-7315-0455-9

- Band 55    Thomas Straub  
**Experimental Investigation of Crack Initiation in Face-Centered Cubic Materials in the High and Very High Cycle Fatigue Regime.**  
ISBN 978-3-7315-0471-9
- Band 56    Maren Lepple  
**Kupfer- und Eisenoxide als Konversions-Elektrodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien: Thermodynamische und Elektrochemische Untersuchungen.**  
ISBN 978-3-7315-0482-5
- Band 57    Stefan Andreas Slaby  
**Charakterisierung und Bewertung der Zug- und Ermüdungseigenschaften von Mikrobauteilen aus 17-4PH Edelstahl. Ein Vergleich von mikropulverspritzgegossenem und konventionell hergestelltem Material.**  
ISBN 978-3-7315-0484-9
- Band 58    Kumar Ankit  
**Phase-field modeling of microstructural pattern formation in alloys and geological veins.**  
ISBN 978-3-7315-0491-7
- Band 59    Kuo Zhang  
**Characterization and Modeling of the Ratcheting Behavior of the Ferritic-Martensitic Steel P91.**  
ISBN 978-3-7315-0503-7
- Band 60    Nicht erschienen
- Band 61    Fabian Lemke  
**Untersuchung des Sinterverhaltens von SrTiO<sub>3</sub> unter Berücksichtigung der Defektchemie.**  
ISBN 978-3-7315-0510-5
- Band 62    Johannes Kümmel  
**Detaillierte Analyse der Aufbauschneidenbildung bei der Trockenerspannung von Stahl C45E mit Berücksichtigung des Werkzeugverschleißes.**  
ISBN 978-3-7315-0518-1
- Band 63    László Hagymási  
**Modellierung der Stoffübertragung beim Niederdruckcarbonitrieren mit Ammoniak und Acetylen.**  
ISBN 978-3-7315-0568-6

- Band 64 Reza Eslami  
**A novel micro-mechanical model for prediction of multiaxial high cycle fatigue at small scales.**  
ISBN 978-3-7315-0583-9
- Band 65 Sebastian Schulz  
**Phase-field simulations of multi-component solidification and coarsening based on thermodynamic datasets.**  
ISBN 978-3-7315-0618-8
- Band 66 Markus Stricker  
**Die Übertragung von mikrostrukturellen Eigenschaften aus der diskreten Versetzungsdynamik in Kontinuumsbeschreibungen.**  
ISBN 978-3-7315-0658-4
- Band 67 Luis Straßberger  
**Untersuchung und Modellierung des viskoplastischen Verformungsverhaltens oxidpartikelverstärkter Stähle.**  
ISBN 978-3-7315-0674-4
- Band 68 Mark Wobrock  
**Microplasticity of idealized single crystalline Ag cantilevers characterized with methods of high resolution.**  
ISBN 978-3-7315-0682-9
- Band 69 Amritesh Kumar  
**Micromechanical study on the deformation behaviour of directionally solidified NiAl-Cr eutectic composites.**  
ISBN 978-3-7315-0694-2
- Band 70 Johannes Hötzer  
**Massiv-parallele und großskalige Phasenfeldsimulationen zur Untersuchung der Mikrostrukturentwicklung.**  
ISBN 978-3-7315-0693-5
- Band 71 Thomas Hupfer  
**Herstellung von LATP für den Einsatz als Festkörperelektrolyt und dessen Eigenschaften.**  
ISBN 978-3-7315-0702-4
- Band 72 Florentin Pottmeyer  
**Schädigungsverhalten von in CFK-Laminaten eingebetteten Inserts unter bauteilnahen Beanspruchungen.**  
ISBN 978-3-7315-0719-2

- Band 73    Andres Höweling  
**Untersuchung der Hochvoltstabilität und Tiefentladung von dotierten  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Hochvoltspinnellen.**  
ISBN 978-3-7315-0728-4
- Band 74    Tabea Gisela Schwark  
**Deformation and Fracture Properties of the Soft Magnetic Composite Somaloy 700 3P on Different Length Scales.**  
ISBN 978-3-7315-0759-8
- Band 75    Klaudia Lichtenberg  
**Metallmatrixverbunde mit Verstärkungselementen aus metallischem Glas  $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{20}\text{Ta}_{20}$  – Herstellung und Charakterisierung.**  
ISBN 978-3-7315-0782-6
- Band 76    Claudio Findeisen  
**Charakterisierung und Modellierung von instabilen Metamaterialien.**  
ISBN 978-3-7315-0869-4
- Band 77    Nilescha Mishra  
**Influence of strain on the functionality of ink-jet printed thin films and devices on flexible substrates.**  
ISBN 978-3-7315-0853-3
- Band 78    Simon Werner Bonk  
**Plastische Verformungsmechanismen in hochgradig kaltgewalzten, ultrafeinkörnigen Wolframblechen.**  
ISBN 978-3-7315-0878-6
- Band 79    Tim Gräning  
**Herstellung, Charakterisierung und Optimierung von austenitischen ODS Stählen.**  
ISBN 978-3-7315-0732-1
- Band 80    Peter Rupp  
**Herstellung, Prüfung und Modellierung neuartiger hybrider Aluminiumschaum-CFK-Sandwichverbunde.**  
ISBN 978-3-7315-0880-9
- Band 81    Benjamin Sebastian Ehreiser  
**Einfluss mechanischer Lasten auf die Herstellung von Stahl-Glaskeramik-Verbunden.**  
ISBN 978-3-7315-0954-7

- Band 82 Hans Giel  
**Weiterentwicklung experimenteller Methoden zur Ermittlung thermodynamischer Werkstoffdaten von Lithium-Ionen-Batterien.**  
ISBN 978-3-7315-0981-3
- Band 83 Anna Trauth  
**Characterisation and Modelling of Continuous-Discontinuous Sheet Moulding Compound Composites for Structural Applications.**  
ISBN 978-3-7315-0950-9
- Band 84 Jonas Johannes Hüther  
**The Impact of Recycling on the Fibre and the Composite Properties of Carbon Fibre Reinforced Plastics.**  
ISBN 978-3-7315-0983-7
- Band 85 Nicolas A. Mayer  
**Thermodynamik von Kobaltoxid Anodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien und ihr elektrochemisches Verhalten.**  
ISBN 978-3-7315-0996-7
- Band 86 Ulrich Führer  
**Untersuchung und Modellierung des Haltezeiteinflusses auf die zyklische Entfestigung ferritisch-martensitischer Stähle.**  
ISBN 978-3-7315-0837-3
- Band 87 Ebru Cihan  
**Structure evolution in tribological interfaces studied by multilayer model alloys.**  
ISBN 978-3-7315-0999-8
- Band 88 Markus Sudmanns  
**Entwicklung einer Kontinuumsbeschreibung für die Versetzungsmobilität in Versetzungsnetzwerken.**  
ISBN 978-3-7315-1001-7
- Band 89 Tao Zhang  
**Phase-field Modeling of Phase Changes and Mechanical Stresses in Electrode Particles of Secondary Batteries.**  
ISBN 978-3-7315-1002-4

- Band 90 Markus Ganser  
**On the Electro-Chemo-Mechanical Coupling in Solid State Batteries and its Impact on Morphological Interface Stability.**  
ISBN 978-3-7315-1047-5
- Band 91 Michael Kellner  
**Modellierung mehrkomponentiger Materialsysteme für die Phasenfeldmethode und Analyse der simulierten Mikrostrukturen.**  
ISBN 978-3-7315-1044-4
- Band 92 Felix Schröckert  
**Herstellung dünner Folien aus Lithium-Lanthan-Titanat zur Anwendung als Festkörperelektrolyt.**  
ISBN 978-3-7315-1008-6
- Band 93 Ephraim Schoof  
**Chemomechanische Modellierung der Wärmebehandlung von Stählen mit der Phasenfeldmethode.**  
ISBN 978-3-7315-1050-5
- Band 94 Alexander Valentin Brabänder  
**Registrierende Härtemessung an neutronenbestrahlten Materialien bei hohen Temperaturen.**  
ISBN 978-3-7315-1097-0
- Band 95 Denny Schmidt  
**Einfluss der Kompaktierung auf die Elektrodenmikrostruktur und elektrochemische Performance bei Lithium-Ionen-Zellen.**  
ISBN 978-3-7315-1098-7
- Band 96 Svenja Dittrich  
**Entwicklung von Siebdruckpasten zur Herstellung von Glaslotfügungen für die Festoxidbrennstoffzelle.**  
ISBN 978-3-7315-1085-7
- Band 97 Michael Dippon  
**Bestimmung der Betriebsgrenzen für das Schnellladen von Lithium-Ionen Batterien.**  
ISBN 978-3-7315-1123-6

- Band 98 Patricia Haremski  
**Diffusionseigenschaften von Nickel in einer Festoxid-Brennstoffzelle.**  
ISBN 978-3-7315-1124-3
- Band 99 Florian Wankmüller  
**Mehrskalige Charakterisierung der Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC).**  
ISBN 978-3-7315-1142-7
- Band 100 Niklas Russner  
**Modellgestützte Analyse des Stackbetriebs von Festoxidzellen.**  
ISBN 978-3-7315-1144-1
- Band 101 Theo Fett, Karl G. Schell, Ethel C. Bucharsky, Gabriele Rizzi, Pascal Hettich, Susanne Wagner, Michael J. Hoffmann  
**Consequences of hydroxyl generation by the silica/water reaction - Part I: Diffusion and Swelling.**  
ISBN 978-3-7315-1148-9
- Band 102 Theo Fett, Karl G. Schell, Ethel C. Bucharsky, Gabriele Rizzi, Susanne Wagner, Michael J. Hoffmann  
**Consequences of hydroxyl generation by the silica/water reaction - Part II: Global and local Swelling  
Part III: Damage and Young's Modulus.**  
ISBN 978-3-7315-1159-5
- Band 103 Johannes Dornheim  
**Modellfreies Lernen optimaler zeitdiskreter Regelungsstrategien für Fertigungsprozesse mit endlichem Zeithorizont.**  
ISBN 978-3-7315-1158-8
- Band 104 Markus Muth  
**Grundlagenuntersuchungen an intrinsisch gefertigten lasttragenden FVK/Metall-Hybridträgern.**  
ISBN 978-3-7315-1161-8
- Band 105 Oleg Birkholz  
**Modeling transport properties and electrochemical performance of hierarchically structured lithium-ion battery cathodes using resistor networks and mathematical half-cell models.**  
ISBN 978-3-7315-1172-4

Band 106 Verena Irene Becker  
Modellierung der Mechanik und der effektiven Transporteigenschaften von partikulären Kathoden sowie deren Einfluss auf die elektrochemische Performance von Lithium-Ionen-Batterien.  
ISBN 978-3-7315-1174-8

KARLSRUHER INSTITUT FÜR TECHNOLOGIE (KIT)  
SCHRIFTENREIHE DES INSTITUTS FÜR ANGEWANDTE MATERIALIEN

In der vorliegenden Arbeit werden Kathoden von Lithium-Ionen-Batterien numerisch untersucht. Von Interesse ist der Einfluss des Kalandrierens einer Elektrode auf die mechanisch induzierten Änderungen in der Mikrostruktur und die resultierende Performance einer Zelle. Im Vordergrund der Untersuchungen steht der Einfluss variierender Partikelformen sowie plastischer Materialeigenschaften.

In the present work, lithium-ion battery cathodes and battery half-cells are numerically investigated. Of main interest is the influence of the calendaring of an electrode during its manufacture on the mechanically induced changes in the microstructure and the resulting performance characteristics of a cell. In particular, the influence of varying particle shape and plastic material properties is considered.

ISSN 2192-9963  
ISBN 978-3-7315-1174-8

