

Adrian Schmidt

**MULTISKALIGE MODELLIERUNG
VON LITHIUM-IONEN-BATTERIEN**

SCHRIFTENREIHE DES INSTITUTS
FÜR ANGEWANDTE MATERIALIEN

BAND 109

Adrian Schmidt

Multiskalige Modellierung von Lithium-Ionen-Batterien

**Schriftenreihe
des Instituts für Angewandte Materialien
*Band 109***

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.

Multiskalige Modellierung von Lithium-Ionen-Batterien

von
Adrian Schmidt

Karlsruher Institut für Technologie
Institut für Angewandte Materialien

Multiskalige Modellierung von Lithium-Ionen-Batterien

Zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.) von der KIT-Fakultät für Maschinenbau des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) genehmigte Dissertation

von Adrian Schmidt, M.Sc.

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Mai 2022

Referent: Prof. Dr.-Ing. Marc Kamlah

1. Korreferentin: Prof. Dr.-Ing. Ellen Ivers-Tiffée

2. Korreferentin: Prof. Dr.-Ing. Martin Heilmaier

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



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



*The cover page is licensed under a Creative Commons
Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0):
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/deed.en>*

Print on Demand 2022 – Gedruckt auf FSC-zertifiziertem Papier

ISSN 2192-9963

ISBN 978-3-7315-1227-1

DOI 10.5445/KSP/1000149305

Kurzfassung

Großformatige Lithium-Ionen-Batterien enthalten eine Vielzahl gewickelter oder gestapelter Elektrodenlagen, die als mikroporöse Schichten ausgeprägt sind. Während des Lade- und Entladevorgangs laufen in den Zellen multiphysikalische Transport- und Transferprozesse auf unterschiedlichen Längenskalen ab. Diese Prozesse werden in der vorliegenden Arbeit über unterschiedliche Modellansätze abgebildet: ein Mikrostrukturmodell zur orts aufgelösten Simulation der elektrochemischen Prozesse innerhalb der porösen Elektroden sowie ein Multiskalenmodell (engl. *Multi-Scale-Multi-Domain*, MSMD) zur gekoppelten Simulation der thermischen und elektronischen Transportvorgänge entlang des Elektrodenstapels. Um trotz der abzubildenden multiskaligen Prozesse einen akzeptablen Rechenaufwand des MSMD-Modells zu erreichen, wird ein neuartiger Homogenisierungsansatz für die Elektrodenlagen entwickelt. Dieser bildet die Schichtstruktur der Zelle durch effektive, anisotrope Transportparameter ab, ohne sie geometrisch aufzulösen. Beide Modellansätze berücksichtigen den elektronischen und den ionischen Ladungstransport, deren Kopplung durch Ladungstransfer sowie die Lithiumdiffusion im Aktivmaterial der Elektroden und im Elektrolyten. Im MSMD-Modell werden zusätzlich der gekoppelte elektronische Transport in den Ableitern, die Wärmequellterme aller zuvor genannten Prozesse und der resultierende Wärmetransport betrachtet.

Die Modelle werden für eine existierende prismatische Zelle im normierten PHEV1 Format parametrisiert. Dabei werden Tomographieverfahren zur Ermittlung der Mikrostruktureigenschaften der Elektroden verwendet sowie elektrochemische Impedanzspektroskopie in Kombination mit der Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten und Kettenleitermodellierung zur Ermittlung der Ladungstransferparameter. Darüber hinaus werden die effektiven elektronischen Leitfähigkeiten der Elektroden sowie der Entropiekoeffizient der Zelle messtechnisch bestimmt. Das resultierende Modellverhalten wird gegen experimentelle Daten der untersuchten Zelle sowie gegen Experimentalzellmessungen validiert.

Mit den entwickelten Modellen wird sowohl die Abhängigkeit der elektrochemischen Verluste von der Elektrodenmikrostruktur detailliert untersucht als auch die Wechselwirkung lokaler elektrochemischer Prozesse mit der Potential- und Temperaturverteilung in großformatigen Zellen. Darüber hinaus werden zulässige Betriebsbedingungen für Lade- und Entladevorgänge der Zelle identifiziert sowie Potentiale hinsichtlich der Leistungs- und Energiedichtesteigerung durch modifizierte Zellkonfigurationen aufgezeigt.

Abstract

Large format lithium-ion batteries contain a large number of wound or stacked electrode layers, which are designed as microporous layers. During charging and discharging, multiphysical transport and transfer processes in the cells take place on various length scales. These processes are modeled in this thesis using different approaches: a microstructure model for spatially resolved simulation of the electrochemical processes within the porous electrodes and a multi-scale multi-domain (MSMD) model for coupled simulation of the thermal and electronic transport processes along the electrode stack. In order to reduce the computational costs of the MSMD model, caused by its multiscale nature, a novel homogenization approach for the electrode layers is developed. This approach represents the layered structure of the cell by effective, anisotropic transport parameters without resolving it geometrically. Both model approaches take the electronic and ionic charge transport, their coupling by charge transfer, and the lithium diffusion in the active material of the electrodes and in the electrolyte into account. The MSMD model considers the coupled electronic transport in the current collectors, the heat source terms of all previously mentioned processes and the resulting heat transport as well.

The models are parameterized for an existing prismatic cell in the standardized PHEV1 format. Tomography methods are used to determine the microstructural properties of the electrodes. Furthermore, electrochemical impedance spectroscopy, in combination with the distribution of relaxation times and transmission line modeling, is applied to yield the charge transfer parameters. In addition, the effective electronic conductivities of the electrodes and the entropy coefficient of the cell are measured.

The resulting model behavior is validated against experimental data of the examined cell as well as against experimental cell measurements. The developed models are used to investigate both the dependence of electrochemical losses on the detailed electrode microstructure and the interaction of local electrochemical processes with the potential and temperature distribution in large-format cells. In addition, permissible operating conditions for charging and discharging of the cell are identified, as well as potentials with regard to increasing power and energy density through modified cell configurations.

Danksagung

Zuallererst möchte ich mich bei Frau Prof. Ellen Ivers-Tiffée für die Möglichkeit bedanken, meine Dissertation an ihrem Institut anfertigen zu können. Die exzellente Ausstattung, die großartige Arbeitsatmosphäre sowie die vielen fachlichen und überfachlichen Eindrücke ermöglichten es mir, nicht nur ein fundiertes Fachwissen aufzubauen, sondern mich auch als Persönlichkeit weiterzuentwickeln. Vielen Dank für Ihr Vertrauen und Ihr Engagement mich stets zu fordern und zu fördern. Ebenso danke ich meinem Referenten Herrn Prof. Marc Kamlah für die Betreuung meiner Promotion, die ständige Gesprächsbereitschaft, das große Interesse an meiner Arbeit und die fortlaufende Unterstützung in angenehm ruhiger Art und Weise. Außerdem bedanke ich mich bei Herrn Prof. Martin Heilmaier für die Übernahme des zweiten Korreferats und die Bewertung meiner Arbeit recht herzlich.

Ein großer Dank gilt auch meinem Gruppenleiter Herrn Dr. Weber, der durch die vielen fachlichen Diskussionen, die unzähligen Ideen und seine unermüdliche Unterstützung in jeglicher Hinsicht entscheidend zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Die Finanzierung dieser Arbeit wurde maßgeblich durch die Projekte SiMET und AgiloBat ermöglicht, für deren hervorragende Rahmenbedingungen während meiner Promotion ich sehr dankbar bin.

Darüber hinaus möchte ich mich bei allen Kolleginnen und Kollegen für die gute Zusammenarbeit, die beständige Hilfsbereitschaft und den freundschaftlichen Umgang innerhalb sowie außerhalb des Instituts bedanken. Mein besonderer Dank gilt dabei Jochen Joos für die große Hilfe bei unzähligen fachlichen sowie überfachlichen Fragen und Niklas Russner für das beispiellose Lektorat dieser Arbeit. Des Weiteren bedanke ich mich herzlich bei allen technischen Angestellten des Instituts: Sarah van den Hazel und Annette Schucker für ihre unermüdliche Hilfsbereitschaft im Labor, Andrea Schäfer, Marika Schäfer und Elke Sénégas-Rouvière für die tatkräftige Unterstützung bei formalen Angelegenheiten, Torsten Johannsen und Christian Gabi für den stetigen technischen Support sowie Stefan Ziegler und seinen Kollegen der mechanischen Werkstatt für ihre außerordentliche Einsatzbereitschaft. Außerdem möchte ich allen von mir betreuten Studierenden für den großen Einsatz bei ihrer Abschlussarbeit und/oder Hiwitätigkeit danken.

Ein unermesslicher Dank gebührt meiner Familie, die mich während meiner Schul- und Studienzeit unterstützt haben und mir Anker und Rückgrat bei allen Herausforderungen des Lebens sind. Meinen Freunden danke ich für den Rückhalt und den Ausgleich während all dieser Jahre. Abschließend möchte ich von ganzem Herzen meiner Freundin Anja Schweizer danken. Danke, dass du immer an meiner Seite warst, mir Mut gemacht hast und diese teils sehr anstrengende Zeit erheblich erleichtert hast.

Karlsruhe, im Februar 2022

Adrian Schmidt

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	i
Abstract	iii
Danksagung	v
Symbolverzeichnis	xi
1 Einleitung	1
1.1 Motivation	1
1.2 Ausgangspunkt und Zielsetzung	2
1.3 Aufbau der Arbeit	4
2 Grundlagen	5
2.1 Lithium-Ionen-Batteriezellen	5
2.1.1 Funktionsweise	5
2.1.2 Zellkomponenten und Materialien	8
2.1.3 Zellkonzepte großformatiger Lithium-Ionen-Batterien	12
2.1.4 Verlustprozesse und deren mathematische Beschreibung	15
2.2 Modellierungsansätze	20
2.2.1 Verhaltensmodelle	22
2.2.2 Elektrochemische Modelle	23
2.2.3 Multi-Scale-Multi-Domain Modelle	26
2.2.4 Ableitung von Modellanforderungen	27
2.3 Experimentelle Charakterisierungs- und Analysemethoden	28
2.3.1 Mikrostrukturanalyse	28
2.3.2 Experimentalzellen	34
2.3.3 Lade,- Entlade- und OCV Kennlinien	36
2.3.4 Elektrochemische Impedanzspektroskopie	38
3 Modellentwicklung	43
3.1 Mikrostrukturgenerator	43

3.2	Mikrostrukturmodell	46
3.2.1	Partielle Homogenisierung	47
3.3	Erweitertes Homogenisiertes Modell	48
3.3.1	Weiterentwicklungen des EH-Modells	51
3.4	Multi-Scale-Multi-Domain Modell	53
3.4.1	Homogenisierungsansatz auf Zellebene	54
3.4.2	Implementierung und Modellkopplung	56
3.4.3	Simulierte Modellgrößen	58
3.5	Auswertung einzelner Überspannungen	60
4	Parametrierung	63
4.1	Untersuchte Zelle	63
4.2	Mikrostrukturelle Charakterisierung	65
4.2.1	Anodenmikrostruktur	65
4.2.2	Kathodenmikrostruktur	67
4.2.3	Separatormikrostruktur	68
4.3	Elektrochemische Charakterisierung	69
4.3.1	Gleichgewichtsspannung und Kennlinienfit	69
4.3.2	Effektive elektrische Leitfähigkeit	70
4.3.3	Ladungstransferparameter	71
4.3.4	Entropieterm	75
4.3.5	Festkörperdiffusion	76
4.3.6	Transportkoeffizienten des Elektrolyten	78
4.4	Thermische Materialeigenschaften	80
5	Ergebnisse	83
5.1	Validierung der Homogenisierung poröser Elektroden	84
5.1.1	Monodisperse kugelförmige Partikel mit kleinen Kontaktflächen	85
5.1.2	Monodisperse kugelförmige Partikel mit großen Kontaktflächen	88
5.1.3	Vergleich kugelförmiger und ellipsoider Partikel	91
5.1.4	Kathodenstruktur mit komplexen Partikelformen	94
5.1.5	Fazit	96
5.2	Validierung gegen Messdaten	97
5.2.1	Entladekurven der PHEV1-Zelle	97
5.2.2	Entladekurven von Experimentalzellen	100
5.3	Einflüsse der Kathodenmikrostruktur auf das Entladeverhalten	102
5.3.1	Variation der Porosität	103
5.3.2	Variation des Leitrußanteils	107
5.3.3	Variation der Partikelgröße	111

5.3.4	Laserstrukturierung	115
5.3.5	Fazit	119
5.4	Analytische Zusammenhänge von Mikrostrukturparametern	120
5.4.1	Kathodenmikrostruktur	121
5.4.2	Anodenmikrostruktur	125
5.5	Inhomogenitäten in großformatigen Zellen	128
5.6	Betriebsgrenzen der PHEV1-Zelle	135
5.6.1	Ladefall	135
5.6.2	Entladefall	138
5.7	Multiskalige Optimierung der PHEV1-Zelle	141
6	Zusammenfassung und Ausblick	147
	Literaturverzeichnis	153
A	Anhang	175
A.1	Ergänzende Informationen zur Modellparametrierung	175
A.2	Ergänzende Informationen zum Ergebniskapitel	181
A.3	Probenliste	196
A.4	Veröffentlichungen, Tagungsbeiträge und betreute studentische Arbeiten	197

Symbolverzeichnis

Symbole

Symbol	Bezeichnung	Einheit
A	Fläche	m^2
a	spezifische Oberfläche	μm^{-1}
ASR	Oberflächenwiderstand (engl. area specific resistance)	Ωm^2
C	Kapazität	A h
c	Konzentration	mol m^{-3}
c_p	spezifische Wärmekapazität	$\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
D	Diffusionskoeffizient	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
d	Dicke	m
E_A	Aktivierungsenergie	eV
F	Faraday-Konstante	A s mol^{-1}
f	molare Aktivität	1
f_d	Verlängerungsfaktor der Diffusionswege	–
h	Wärmeübergangskoeffizient	$\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$
i	Stromdichte	A m^{-2}
I	Strom	A
i_0	Austauschstromdichte	A m^{-2}
j	imaginäre Einheit	–
k	Reaktionsrate	m s^{-1}
N	Stoffstromdichte	$\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2}$
n	Anzahl	1
\tilde{q}	elektrischer Stromquellterm	A m^{-3}
q	Wärmequellterm	W m^{-3}
Q	Ladung	C
\dot{q}	Wärmestrom	W m^{-2}
r	Radius	m
R	Widerstand	Ω
R_g	universelle Gaskonstante	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$

S	Entropie	JK^{-1}
T	Temperatur	K
t	Zeit	s
t_+	Transportzahl	1
U	Spannung	V
x	x-Koordinate im kartesischen Koordinatensystem	m
x_{Li}	Lithiierungsgrad	—
y	y-Koordinate im kartesischen Koordinatensystem	m
Z	komplexe Impedanz	Ω
z	z-Koordinate im kartesischen Koordinatensystem	m
Z'/Z''	Real-/Imaginärteil der komplexen Impedanz	Ω

griechische Symbole

Symbol	Bezeichnung	Einheit
α	Symmetriefaktor oder Durchtrittsfaktor der Ladungstransferreaktion	1
β	Phasenverschiebung	deg
ξ	Fitparameter	—
ε	Volumenanteil	1
γ	Verteilungsdichtefunktion	Ωs
η	Überspannung	V
κ	Leitfähigkeit (thermisch oder elektrisch)	—
λ	Wärmeleitfähigkeit	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$
ω	Kreisfrequenz	Hz
Φ	Potential	V
φ	Winkelkoordinate im zylindrischen Koordinatensystem	1
ρ	Dichte	kg m^{-3}
σ	ionische oder elektronische Leitfähigkeit	S m^{-1}
τ	Tortuosität	1
$\tilde{\tau}$	Zeitkonstante	s

Indizes

	Bezeichnung
0	beim Nulldurchtritt
–	Anode
+	Kathode
3D	Größe des Mikrostrukturmodells
aktiv	an Aktivmaterial/Elektrolyt Grenzfläche
AM	Aktivmaterial
cc	Ableiter (engl. current collector)
ct	Ladungstransfer (engl. charge transfer)
diff	Diffusion
ec	elektrochemisch
eff	Effektivwert
EH	Größe des erweiterten homogenisierten Modells
ext	Umgebung (extern)
krit	kritisch
l	Elektrolyt (liquid)
max	Maximalwert
min	Minimalwert
mittel	Mittelwert
mono	monidispers
N	Nennwert
OCV	Größe im Gleichgewichtszustand (engl. open circuit voltage)
ohm	Ohmscher Anteil
φ	Winkelkoordinate im zylindrischen Koordinatensystem
p	Partikel
PH	Größe des partiell homogenisierten Modells
pol	Polarisation
ref	Referenzwert
s	Feststoff (solid)
sep	Separator
x	x-Koordinate im kartesischen Koordinatensystem
y	y-Koordinate im kartesischen Koordinatensystem
z	z-Koordinate im kartesischen Koordinatensystem
zelle	Auf die Vollzelle bezogene Größe

Abkürzungen

	Bezeichnung
μ -CT	Mikrocomputertomographie
AM	Aktivmaterial
BEV	vollelektrisches Fahrzeug (engl. battery electric vehicle)
CB	Leitruß (engl. carbon black)
COMSOL	COMSOL Multiphysics®
CV	cyclovoltammetry
DIN	deutsche Industrienorm
DMC	Dimethylcarbonat
DRT	Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten (engl. distribution of relaxation times)
DVA	differential voltage analysis
EC	Etylencarbonat
EH	erweitertes homogenisiertes (Modell)
EIS	elektrochemische Impedanzspektroskopie
EMC	Ethylmethylcarbonat
ESB	Ersatzschaltbild
FEM	Finite Elemente Methode
FIB	fokussierter Ionenstrahl (engl. focused ion beam)
GITT	galvanostatic intermittent titration technique
HEV	Hybridfahrzeug (engl. hybrid electric vehicle)
LCO	Kathodenmaterial LiCoO_2
Li	Lithium
MS	Mikrostruktur (Modell)
MSMD	Multi-Scale-Multi-Domain
NCA	Kathodenmaterial $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y})\text{O}_2$
NMC	Kathodenmaterial $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y})\text{O}_2$
OCV	Gleichgewichtsspannung (engl. open circuit voltage)
P2D	pseudo zweidimensionales (Modell)
PC	Propylencarbonat
PH	partiell homogenisiertes (Modell)
PHEV	Plug-in-Hybridfahrzeug (engl. plugin hybrid electric vehicle)
PITT	potentiostatic intermittent titration technique
PSD	Partikelgrößenverteilung (engl. particle size distribution)
PVdF	Bindermaterial Polyvinylidenfluorid
REM	Rasterelektronenmikroskop

SEI	Solid Elektrolyte Interface
SOC	Ladezustand (engl. state of charge)
SP	Single Particle (Modell)
TLM	Kettenleitermodell (engl. transmission line model)
Voxel	Bildpunkt im 3D Gitter (engl. volumetric pixel)
ZSW	Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung

1 Einleitung

1.1 Motivation

„The future of mobility is electric“, wie es im Dossier des Bundesministeriums für Wirtschaft und Energie steht [BMD19], zeigt das Ziel der Verkehrswende weg von verbrennerangetriebenen Fahrzeugen hin zu elektrischen Antriebssystemen. Denn die Reduktion der CO₂-Emissionen des Straßenverkehrs, welcher in Deutschland rund 20% der gesamten CO₂-Emissionen verursacht [UBA21], gilt als ein elementarer Baustein, um die steigenden nationalen und internationalen Klimaziele zu erreichen und damit letztendlich die Erderwärmung auf deutlich unter 2 °C gegenüber der vorindustriellen Zeit zu begrenzen [UN15].

Gleichzeitig impliziert die Aussage „The future of mobility is electric“ auch bestehenden Handlungsbedarf, da die Elektrifizierung des Straßenverkehrs noch nicht Teil der Gegenwart ist. Während im Juli 2021 die selbstgesetzte Grenze der Bundesregierung von einer Million zugelassenen Elektrofahrzeugen in Deutschland erreicht wurde [BMV21b], soll dieser Bestand laut dem Expertengremium der Bundesregierung *Nationale Plattform Zukunft der Mobilität* (NPM) bis zum Jahr 2030 auf 14 Millionen Elektrofahrzeuge vergrößert werden, um die im Juni 2021 erneut verschärften Klimaschutzziele im Verkehrssektor zu erreichen [BMV21a]. Weltweit wird im gleichen Zeitraum sogar ein Wachstum des Bestands an Elektrofahrzeugen um das 13- bis 21-fache prognostiziert [IEA21].

Schlüsseltechnologie für diese zukunftsweisenden elektrischen Antriebssysteme sind die verwendeten Batterien, wobei vorwiegend großformatige Lithium-Ionen-Batterien eingesetzt werden [Thi10]. Diese sind folglich steigenden Anforderungen hinsichtlich Kosten, Energie- und Leistungsdichte, Gewicht, zyklischer und kalendarischer Lebensdauer sowie Ladegeschwindigkeiten ausgesetzt. Zur Erfüllung dieser Anforderungen ist, neben experimenteller Batterieforschung, die modellbasierte Untersuchung von Batteriezellen und deren Komponenten unabdingbar. Die physikalische Modellierung ermöglicht zum einen die Zugänglichkeit interner Größen und Wechselwirkungen der Batterie, die nicht messtechnisch erfassbar sind. Zum anderen kann die äußere Geometrie sowie der interne Aufbau von Batterien virtuell variiert und optimiert werden, ohne durch produktionsseitige Machbarkeit oder Ressourcen limitiert zu sein [Gra16].

Eine wesentliche Herausforderung bei der Simulation von großformatigen Lithium-Ionen-Batterien ist die Modellierung der intern gekoppelten, multiphysikalischen Prozesse über ein weites Spektrum an Längenskalen [Gra16]. Dabei müssen einerseits die komplexen thermischen und elektrochemischen Transportpfade auf Dezimeterebene berücksichtigt werden, die inhomogene Temperatur- und Potentialverteilungen in der Zelle induzieren können [Guo13a]. Andererseits finden die damit gekoppelten elektrochemischen Prozesse in den partikulären Batterieelektroden auf Mikrometerebene statt. Für die modellbasierte Untersuchung dieser multiphysikalischen Wechselwirkungen über fünf Größenordnungen sind hocheffiziente Simulationsmethoden erforderlich.

1.2 Ausgangspunkt und Zielsetzung

Am Institut für angewandte Materialien - Werkstoffe der Elektrotechnik (IAM-WET)¹ ist die Lithium-Ionen-Batterie seit rund 10 Jahren Gegenstand der Forschungsarbeit. In dieser Zeit wurde eine große Expertise auf dem Gebiet der elektrochemischen Zellcharakterisierung aufgebaut, die das Rückgrat der Modellentwicklung der vorliegenden Arbeit bildet. Zum einen erlauben die wegweisenden Fortschritte bei den Tomographieverfahren FIB-REM-Tomographie [End11] und μ -CT [End14b] die dreidimensionale Analyse der Mikrostruktur von Batterieelektroden sowie die Quantifizierung charakteristischer Mikrostrukturparameter [End12]. Zum anderen ermöglicht die Kombination dieser Verfahren mit elektrochemischer Impedanzspektroskopie [Sch02, III13], Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten [Klo19, IT17] und Kettenleitermodellierung [III15] eine vielfältige Analyse der vorherrschenden Verlustprozesse in Batterieelektroden [Gan19, Wei20] und darüber hinaus die Bestimmung essenzieller Parameter zur Modellierung dieser Prozesse [Cos18, End14a].

Basierend auf der intensiven experimentellen Analyse und dem dadurch generierten Verständnis über die Vorgänge in Batterieelektroden entwickelte Moses Ender im Rahmen seiner Dissertation das „erweiterte homogenisierte Elektrodenmodell“ [End15], das mit Hilfe der Finite-Elemente-Methode die physikalischen Grundgleichungen der Transport- und Transferprozesse in einer Batterieelektrode löst und so deren elektrochemisches Verhalten simuliert. Dieses erweitert das etablierte „Newman“-Modell [New75] um die Berücksichtigung der Partikelgrößenverteilung von porösen Elektroden.

Auf Grundlage dieses Elektrodenmodells behandelt die vorliegende Arbeit das Ziel der multi-skaligen Modellierung großformatiger Zellen. Die betrachteten Skalen reichen dabei von den elektrochemischen Prozessen in der komplexen Mikrostruktur der Batterieelektroden auf der

¹ seit 01.01.2021 Institut für angewandte Materialien - Elektrochemische Technologien (IAM-ET)

Mikrometerebene bis hin zu elektronischen und thermischen Transportprozessen über die gesamte Zelle hinweg. Folglich unterteilt sich dieses Ziel in die Modellierungsaufgaben: (i) der adäquaten Beschreibung mikrostruktureller Prozesse in den Elektroden und (ii) deren Hochskalierung, um Wechselwirkungen mit größerskaligen Transportprozessen in großformatigen Zellen untersuchen zu können.

- (i) Zur adäquaten Untersuchung der mikrostrukturellen Prozesse soll ein Mikrostrukturmodell aufgebaut werden, welches die elektrochemischen Prozesse dreidimensional innerhalb der partikulären Batterieelektrode auflöst und so dezidierte Aussagen über die vorherrschenden Zusammenhänge auf der Mikrometerebene zulässt. Dabei soll die tomographische Expertise am Institut zur Einbindung realitätsnaher Elektrodenstrukturen genutzt werden.
- (ii) Die Hochskalierung der relevanten Wirkzusammenhänge aus (i) soll die gekoppelte Betrachtung der temperaturabhängigen elektrochemischen Transport- und Transferprozesse, der damit verbundenen Wärmequellterme sowie der Stromverteilung und des Wärmetransports in der Zelle ermöglichen. Die benötigten Modellvereinfachungen zum Erreichen einer hohen Modelleffizienz müssen dabei gegen den komplexen Ansatz aus (i) validiert werden. Während bestehende Ansätze in der Literatur entweder auf eine stark vereinfachte Beschreibung der elektrochemischen Prozesse zurückgreifen [Fan17, Kle19, Kim11] oder deren örtliche Verteilung vernachlässigen [Wu15, Mei19, Guo13b], soll das entwickelte Modell die orts aufgelöste und gleichzeitig physikochemische Modellierung der elektrochemisch-thermischen Prozesse ermöglichen.

Neben der Modellentwicklung liegt ein besonderes Augenmerk auf der Parametrierung und Validierung der entwickelten Modelle. Aufbauend auf der messtechnischen Ausstattung und Erfahrung am Institut soll das Modell für eine existierende großformatige Zelle parametrisiert werden sowie gegen experimentelle Zelldaten validiert werden.

Anhand aussagekräftiger Modellstudien soll außerdem die Fähigkeit des Modells als ein Werkzeug zur modellbasierten Batterieentwicklung gezeigt werden, welches (i) einen Einblick in die messtechnisch nicht zugänglichen Größen und Wechselwirkungen in der Zelle erlaubt, (ii) das Zellverhalten bei Variation der Zellkonfiguration auf unterschiedlichen Längenskalen und bei verschiedenen Randbedingungen präzisieren kann und so (iii) eine anwendungsspezifische Optimierung des Zelldesigns ermöglicht.

1.3 Aufbau der Arbeit

Im Anschluss an das Einleitungskapitel vermittelt Kapitel 2 die notwendigen Grundlagen zum Verständnis der Arbeit.

Kapitel 3 beschreibt die Entwicklung der verschiedenen Modelle, wobei zunächst auf die Mikrostrukturebene eingegangen wird und anschließend die sukzessive Hochskalierung der Prozesse bis auf Gesamtzelebene beschrieben wird.

In Kapitel 4 werden die Methoden zur Bestimmung der Modellparameter erläutert und der resultierende konsistente Parametersatz zur Beschreibung einer bestehenden großformatigen Zelle vorgestellt.

Kapitel 5 beschreibt die Anwendung der entwickelten Modelle in den sieben nachfolgend beschriebenen Modellstudien:

Die ersten zwei Studien widmen sich der Modellvalidierung. Abschnitt 5.1 beschreibt einen Modellvergleich der entwickelten Modelle, wodurch die homogenisierte Modellierung poröser Elektroden validiert wird. In Abschnitt 5.2 wird das Modell zur multiskaligen Beschreibung großformatiger Batteriezellen gegen experimentelle Daten validiert.

Die weiteren fünf Modellstudien adressieren Fragestellungen der Batterieentwicklung auf verschiedenen Größenordnungen. In Abschnitt 5.3 werden die Einflüsse der Kathodenmikrostruktur auf ihr Entladeverhalten untersucht. Abschnitt 5.4 leitet analytische Zusammenhänge von charakteristischen Mikrostrukturparametern der Elektroden zur Berücksichtigung von Mikrostrukturvariationen in homogenisierten Modellen her. In Abschnitt 5.5 werden die orts- und zeitabhängigen Wechselwirkungen von Temperatur, Potential, Ladezustand und Stromverteilung in großformatigen Zellen untersucht. Abschnitt 5.6 identifiziert Betriebsfenster, innerhalb derer die untersuchte Zelle ohne das Auftreten unzulässiger Betriebszustände geladen bzw. entladen werden kann. In Abschnitt 5.7 wird eine multiskalige Optimierung der untersuchten Zelle für verschiedene Leistungs- und Energieanforderungen durchgeführt.

Abschließend werden in Kapitel 6 die wesentlichen Ergebnisse dieser Arbeit zusammengefasst und ein Ausblick auf aufbauende Forschungsarbeiten gegeben.

2 Grundlagen

In diesem Kapitel sollen die Grundlagen für das Verständnis dieser Arbeit vermittelt werden. Im ersten Abschnitt wird auf Lithium-Ionen-Batteriezellen, deren Funktionsweise, Aufbau und verschiedene Zellkonzepte großformatiger Zellen eingegangen. Anschließend werden die zellinternen Verlustprozesse beschrieben und ein Überblick über die gängigen Modellierungsansätze für Lithium-Ionen-Batterien vorgestellt. Abschließend werden die in der vorliegenden Arbeit verwendeten experimentellen Methoden zur Modellparametrierung und -validierung erklärt.

2.1 Lithium-Ionen-Batteriezellen

Die Lithium-Ionen-Zelle dient als galvanisches Element zur Speicherung von elektrischer Energie. Im Gegensatz zu Primärzellen, die nur eine Abgabe der gespeicherten Energie erlauben, gehören die in dieser Arbeit betrachteten Zellen zu den Sekundärzellen, welche eine reversible Auf- und Entladung ermöglichen [Kor18]. Die dafür notwendigen Reaktionsprozesse, die verwendeten Materialien und Komponenten sowie die Unterscheidung verschiedener Zellkonzepte werden im Folgenden näher erläutert.

2.1.1 Funktionsweise

Der schematische Aufbau einer Lithium-Ionen-Zelle ist in Abbildung 2.1 dargestellt. Eine Lithium-Ionen-Zelle besteht aus zwei porösen, elektrochemisch aktiven Elektroden, die auf elektrisch leitfähige Schichten, den Ableitern, aufgebracht sind. Zwischen den Elektroden befindet sich ein poröser Separator, der die Elektroden elektronisch voneinander isoliert. Der Porenraum der Zelle ist im Betrieb mit Elektrolyt gefüllt, der die Ionenleitung zwischen den Elektrodenmaterialien ermöglicht. Die Kathode enthält zusätzlich Leitruß, auf den in Abschnitt 2.1.2.2 eingegangen wird. Die Speicherung von Lithium erfolgt durch Einlagerung in das Kristallgitter des Aktivmaterials der Elektroden. Dafür benötigen die Elektroden eine stabile Gitterstruktur mit einem Netzwerk aus freien Gitterplätzen, um Lithium reversibel ein- und wieder auslagern zu können. Der Vorgang des Ein- und Auslagerns wird als Interkalation bzw. Deinterkalation bezeichnet [Kur18].

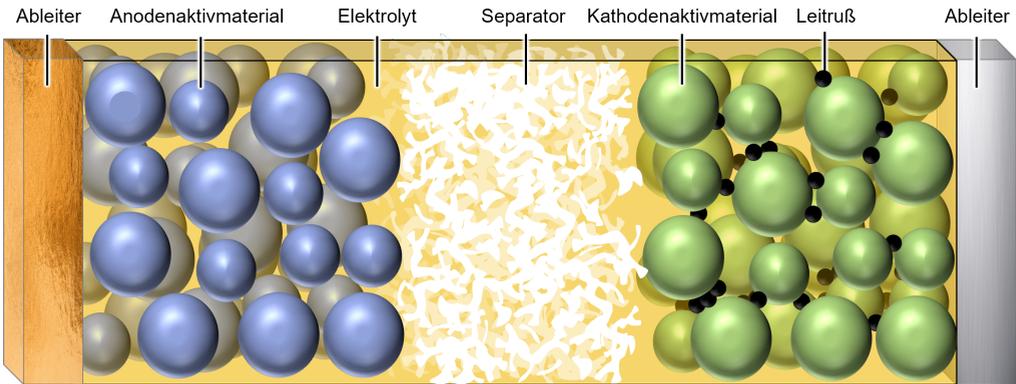


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau einer Lithium-Ionen-Zelle

Die Elektroden werden hinsichtlich ihrer Polarisation zwischen positiver und negativer Elektrode unterschieden. Beim Entladevorgang findet an den Grenzflächen der negativen Elektrode und des Elektrolyten die Oxidation des Lithiums statt, weswegen die negative Elektrode allgemein auch als Anode bezeichnet wird. Die positive Elektrode wird entsprechend als Kathode bezeichnet, da an deren Grenzfläche zum Elektrolyten die Reduktion des Lithiums stattfindet. Wie in der Literatur üblich werden die Elektroden in der vorliegenden Arbeit mit Bezug auf den Entladevorgang bezeichnet. [Kur18]

Die im Folgenden sequenziell beschriebenen Prozesse bei der Entladung der Batterie folgen der in Abbildung 2.2 dargestellten Nummerierung. Im vollständig geladenen Zustand befindet

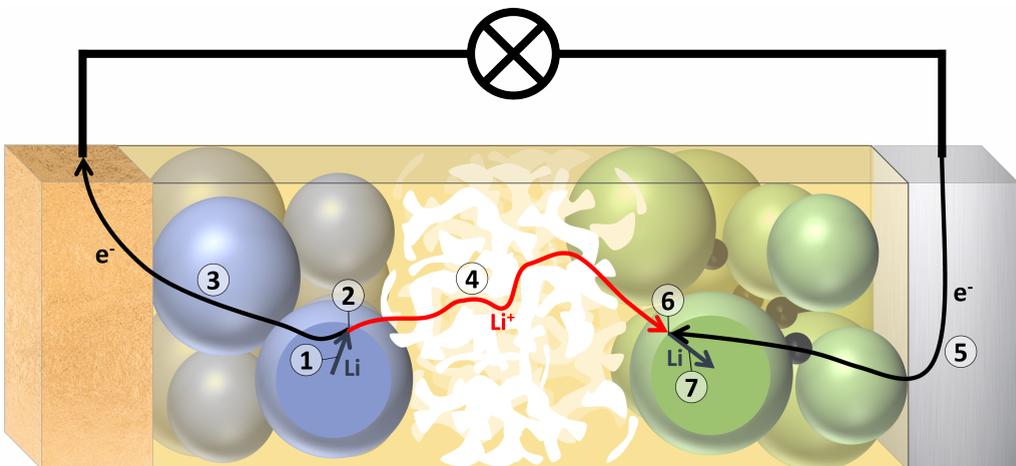


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der bei der Entladung ablaufenden Prozesse in einer Lithium-Ionen-Batterie. Die Nummerierung der Prozesse bezieht sich auf die Aufzählung im Text.

sich das gesamte für die Reaktion zur Verfügung stehende Lithium in der negativen Elektrode. Beim Entladeprozess diffundiert das Lithium innerhalb des Anodenaktivmaterials an die Grenzfläche zum Elektrolyten (1), wo die Deinterkalation des Lithiums stattfindet. Die dort stattfindende Ladungstransferreaktion ist in Gleichung 2.1 dargestellt, wobei [A] für die Formeleinheit des Wirtsgitters der Anode steht. Gleichung 2.1 beschreibt den Oxidationsprozess des elektrisch neutralen Lithiums zum Lithium-Ion (Li^+), welches anschließend im Elektrolyten solvatisiert. Das abgegebene Elektron fließt im Anodenmaterial zum Stromableiter in den äußeren Stromkreis (3), das Lithium-Ion im Elektrolyten an die Grenzfläche zum Kathodenmaterial (4). Zusammen mit einem Elektron, das vom äußeren Stromkreis durch das Kathodenmaterial zur Elektrolyt-Grenzfläche gelangt (5), findet hier die umgekehrte Ladungstransferreaktion statt (6), welche in Gleichung 2.2 mit [K] als Platzhalter für die Formeleinheit des Wirtsgitters der Kathode dargestellt ist. Das Lithium-Ion streift seine Solvathülle ab, wird zu elektrisch neutralem Lithium reduziert und interkaliert in das Wirtsgitter der Kathode. Innerhalb des Kathodenaktivmaterials erfolgt ein weiterer Transportschritt des Lithiums zu den freien Gitterplätzen im Inneren der Aktivmaterialstruktur (7). Bei der Ladung laufen die Prozesse entsprechend umgekehrt ab. [Kor18]



Durch die negative Energiebilanz bei der Oxidation des Lithiums an der Anode und der Reduktion an der Kathode wird beim oben beschriebenen Prozess Energie freigesetzt. Die Zellspannung, die sich dabei ausbildet, ist abhängig von den elektrochemischen Potentialen der Elektroden. Um eine hohe theoretische Zellspannung U_{OCV} (von engl. OCV = open circuit voltage) zu erreichen, muss nach Gleichung 2.3 das Anodenpotential Φ_{Anode} möglichst gering und das Kathodenpotential Φ_{Kathode} möglichst hoch sein. Beide werden durch die Wahl der Elektrodenmaterialien definiert. Das Elektrodenpotential wird in diesem Kontext gegenüber metallischen Lithium (Li) als Referenz gemessen und als *Potential vs. Li / V* angegeben. Es hängt im Allgemeinen vom Lithiumgehalt des jeweiligen Aktivmaterials ab. Die Zellspannung wird im Betrieb durch einen Maximalwert U_{max} und einen Minimalwert U_{min} begrenzt, um die Elektroden in einem elektrochemisch stabilen Betriebsbereich zu halten. [Kur18]

$$U_{\text{OCV}} = \Phi_{\text{Kathode}} - \Phi_{\text{Anode}} \quad (2.3)$$

2.1.2 Zellkomponenten und Materialien

Die Eigenschaften der Lithium-Ionen-Zelle werden maßgeblich von den eingesetzten Materialien beeinflusst. Für Elektrodenmaterialien ist die zuvor beschriebene Potentiallage entscheidend, sowie die spezifische Kapazität, welche für die gängigsten Elektrodenmaterialien in Abbildung 2.3 dargestellt sind. Außerdem sind intrinsische Sicherheitseigenschaften und elektrochemische Stabilitäten aller verwendeten Materialien relevant. Die gängigsten Materialsysteme für Anode, Kathode, Elektrolyt, Separator und Ableiter werden im Folgenden vorgestellt.

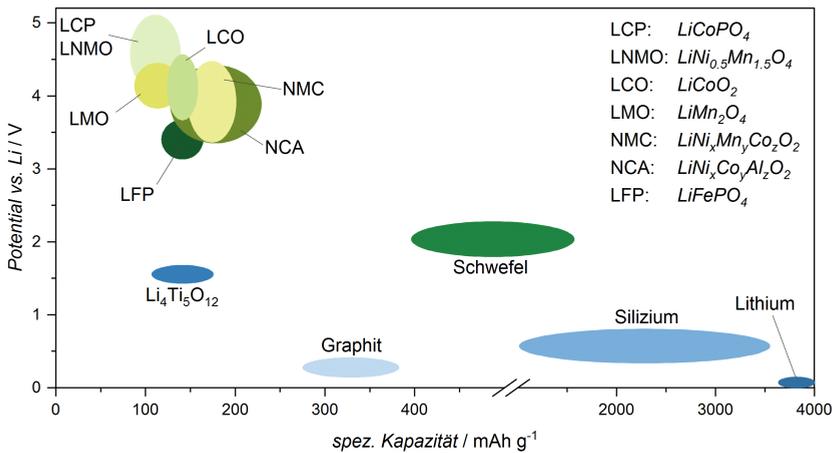


Abbildung 2.3: Übersicht über die spezifischen Kapazitäten und Spannungslagen von Kathoden- (grün) und Anodenaktivmaterialien (blau). [Bra19].

2.1.2.1 Anode

Die Auswahl geeigneter Anodenmaterialien wird maßgeblich durch ein möglichst niedriges Potential gegenüber Lithium bei gleichzeitig hoher spezifischer Kapazität definiert. Nach diesen Kriterien ist in Abbildung 2.3 metallisches Lithium das ideale Elektrodenmaterial. Jedoch bildet metallisches Lithium beim Laden durch unregelmäßige Lithiumabscheidung Dendriten auf der Anodenoberfläche aus, die den Separator durchstechen können und damit einen internen Kurzschluss der Zelle verursachen. Aus Sicherheitsgründen wird es deshalb in kommerziellen Zellen nicht verwendet, ist jedoch Gegenstand aktueller Forschung als Anodenmaterial in All-Solid-State Batterien [Niu19]. Das Material mit der nächstkleineren spezifischen Kapazität ist Silizium, welches als Interkalationsmaterial keine Dendriten ausbildet. Aufgrund einer sehr hohen Volumenausdehnung bei der Interkalation haben reine Siliziumanoden jedoch eine geringe Zyklenstabilität. Aus diesem Grund sind auch Siliziumanoden Gegenstand aktueller Forschung,

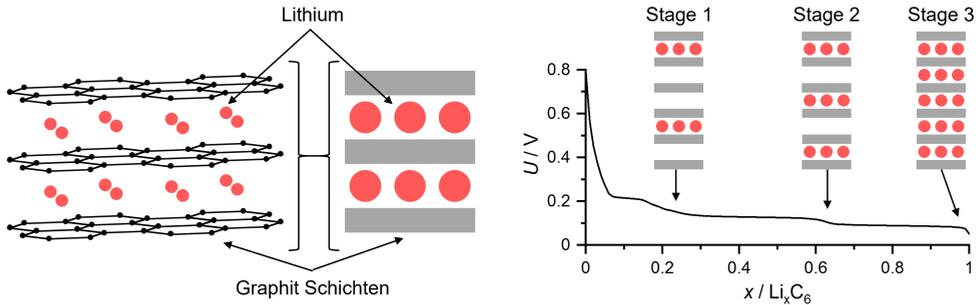


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung des Graphit-Staging bei Graphitanoden angelehnt an [III14] [Win98].

wobei Silizium als Zusatzmaterial bereits in kommerziellen Anoden Anwendung findet [Niu19]. Aufgrund von Vorteilen hinsichtlich Energiedichte, Reversibilität und Sicherheit wird in aktuell verfügbaren kommerziellen Lithium-Ionen-Zellen überwiegend natürliches Graphit als Anodenmaterial eingesetzt [Kor18]. Dieses ist in schichtweise angeordneten C_6 -Ringen aufgebaut, die in Abbildung 2.4 schematisch dargestellt sind. Das Lithium interkaliert zwischen diese Schichten und ändert damit stufenweise die Graphitgitterstruktur von einer hexagonalen Anordnung, über eine rhomboedrische hin zu einer Graphenstruktur. Diese Stufen zeigen sich auch in der Potentialkurve, die in Abbildung 2.4 über dem Lithiumgehalt des Graphits aufgetragen ist. Die Potentialkurve verläuft abfallend von 0.8 V auf 0.05 V, wobei der Wechsel zwischen den Stages (engl. für Stufen) auf die Änderung der Gitterstruktur zurückzuführen ist. Zur Sicherstellung der Bindung zwischen den Aktivmaterialpartikeln sowie für die Bindung zwischen der Elektrode und dem Ableiter werden dem Anodenmaterial Binder zugesetzt. Außerdem kann durch kohlenstoffbasierte Leitadditive die elektrischen Leitfähigkeit der Anode verbessert werden [Yos09].

Solid Electrolyte Interface (SEI) Bei den ersten Belastungszyklen, der sogenannten Formierung, wird durch das niedrige Potential des Graphits der Stabilitätsbereich des Elektrolyten unterschritten. Dieser wird an der Grenzfläche zum Graphit lokal zersetzt, wodurch sich eine passivierende Deckschicht, die sogenannte Solid Electrolyte Interface (SEI) ausbildet. Die SEI sorgt für eine Desolvatisierung der Lithium-Ionen vor der Interkalation in die Graphitstruktur. Die Passivierung der Graphitoberfläche und die Desolvatisierung der Lithium-Ionen sind für einen stabilen Betrieb der Zelle unabdingbar.

Sowohl bei der SEI-Bildung in den ersten Zyklen, als auch bei ihrer Umbildung während des weiteren Betriebs wird neben Lösungsmittelbestandteilen des Elektrolyten auch Lithium irreversibel gebunden. Dies führt zu einem Kapazitätsverlust der Zelle. Außerdem erhöht die SEI den

flächenspezifischen Widerstand beim anodenseitigen Ladungstransfer. Deshalb ist die Ausbildung einer möglichst dünnen und gleichzeitig stabilen SEI, durch geeignete Wahl der Betriebsbedingungen bei der Formierung sowie der Lösungsmittelzusammensetzung und Additivierung des Elektrolyten, Gegenstand aktueller Forschung [The16, Dan11].

2.1.2.2 Kathode

Komplementär zur Anode wird bei der Auswahl von Kathodenmaterialien auf ein möglichst hohes Potential gegenüber Lithium bei einer großen spezifischen Kapazität abgezielt. Dazu werden im Wesentlichen die in der oberen linken Ecke von Abbildung 2.3 abgebildeten Oxide oder Phosphate von Übergangsmetallen verwendet [Fer10]. Die Übergangsmetalloxide können formal als LiMO_2 bezeichnet werden, wobei M für ein oder mehrere Übergangsmetalle, meist Co, Ni oder Mn, steht. Diese sogenannten Schichtoxide ermöglichen eine zweidimensionale Interkalation von Lithium senkrecht zur Stapelrichtung der geschichtet vorliegenden Kristallstruktur. Einer der ersten und bekanntesten Vertreter der Schichtoxide ist Lithium-Cobalt-Oxid LiCoO_2 (LCO). Da LCO Defizite bei Stabilität und Sicherheit aufweist und der Rohstoff Cobalt in seinem Vorkommen stark limitiert und dadurch teuer ist, wurden Forschungen zum Ersatz von Cobalt im Aktivmaterial vorgenommen. Durch die Substitution eines Teils des Cobalts durch andere Übergangsmetalle wurden verbesserte Materialeigenschaften erzielt, wodurch in heutigen kommerziellen Kathoden oft $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y})\text{O}_2$ (NMC) oder $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y})\text{O}_2$ (NCA) eingesetzt wird [Man20]. Eine Besonderheit dieser Aktivmaterialien ist die Partikelstruktur aus agglomerierten nanoskaligen Primärpartikeln. Zur Verbesserung der schlechten intrinsischen elektronischen Leitfähigkeit dieser Aktivmaterialien werden im Produktionsprozess kohlenstoffbasierte Leitadditive wie Carbon Black (CB) zugemischt. Als Carbon Black werden kleine Kohlepartikel bezeichnet, welche sich zu Agglomeraten zusammenlagern und so ein elektrisch leitfähiges Netzwerk in der Kathodenstruktur ausbilden. Analog zur Anode werden der Kathode Binder, meist Polyvinylidenfluorid (PVDF), zugesetzt [Yos09]. Da dem Binder keine elektrochemische Funktion zukommt und tomographisch nur schwer von den Leitadditiven unterscheidbar ist (Kapitel 2.3.1.1), wird dieser im weiteren Verlauf der vorliegenden Arbeit nicht explizit diskutiert und der Leitrußphase zugeordnet. Außerdem gibt es Bestrebungen durch Mischsysteme, sogenannte Blends, die Vorteile einzelner Materialien und Stoffsysteme möglichst gut miteinander zu kombinieren [Dan11].

2.1.2.3 Elektrolyt

Der Elektrolyt dient zum Transport von Lithium-Ionen und muss zugleich elektronisch isolierend sein. Es existieren vier Gruppen von Elektrolyten: Festkörperelektrolyte, Polymerelektrolyte,

Gelelektrolyte und Flüssigelektrolyte [The16]. In dieser Arbeit werden lediglich Flüssigelektrolyte behandelt, welche in heutigen technischen Anwendung mit weitem Abstand am häufigsten Verwendung finden. Flüssigelektrolyte in Lithium-Ionen-Batterien bestehen im Wesentlichen aus organischem Lösungsmittel, wie Etylencarbonat (EC) oder Propylencarbonat (PC), in denen ein Leitsalz, meist LiPF_6 , gelöst ist [Ori19]. Durch den Zusatz weiterer Lösungsmittel, wie Ethylmethylcarbonat (EMC) oder Dimethylcarbonat (DMC) und verschiedener Additive können die gewünschten Eigenschaften des Elektrolyten eingestellt werden [Jow14]. Zu diesen Eigenschaften gehören eine gute ionische Leitfähigkeit und hohe Diffusivität für Lithium-Ionen, elektrochemische Stabilität im Betriebsbereich der Zelle und, wie zuvor beschrieben, die Ausbildung einer dünnen, stabilen SEI.

2.1.2.4 Separator

Der Separator sorgt für die elektronische Trennung der Elektroden. Er besteht aus einem porösen Material, dessen Poren mit Elektrolyt gefüllt sind, um die notwendige ionische Leitfähigkeit zwischen den Elektroden zu gewährleisten. Hierfür kommen wegen ihrer chemischen, mechanischen Eigenschaften und ihres geringen Preises vor allem mikroporöse Kunststofffolien zum Einsatz. Diese sollten einerseits zum Erreichen einer hohen ionischen Leitfähigkeit möglichst dünn und porös sein, andererseits sind zur sicheren Gewährleistung der elektronischen Trennung eine hohe Dicke und geringe Porosität vorteilhaft. Im Kontext dieses Zielkonfliktes haben sich Dicken von $20\mu\text{m}$ – $30\mu\text{m}$ und Porosität im Bereich von etwa 40% etabliert [Ste17]. Weitere Separatormaterialien sind Vliesstoffe, die vor allem in Experimentalzellen (Siehe Kapitel 2.3.2) eingesetzt werden. Darüber hinaus existieren neuere Entwicklungen von Materialsystemen aus Metalloxiden oder Geweben und Membranen mit einer keramischen Beschichtung [Kor18].

2.1.2.5 Ableiter

Die Stromableiter dienen dem Elektronentransport zwischen den Aktivmaterialien und den äußeren Anschlüssen der Zelle. Dazu sollten sie eine sehr gute elektrische Leitfähigkeit besitzen und gleichzeitig möglichst leicht sein, um das Gewicht der Zelle gering zu halten. Darüber hinaus sind eine ausreichende mechanische Festigkeit, eine gute Benetzbarkeit sowie Haftung für die Elektrodenmaterialien und eine ausreichende chemische und elektrochemische Stabilität Voraussetzung für ihren Einsatz. Der kathodenseitige Stromableiter ist eine typischerweise zwischen $15\mu\text{m}$ bis $20\mu\text{m}$ dicke Aluminiumfolie. An der Anode muss das wesentlich teurere und schwerere Kupfer verwendet werden, da Aluminium bei niedrigen elektrochemischen Potentialen zu parasitärer Lithium/Aluminium-Legierungsbildung neigt [Ste17]. Da Kupfer etwa die doppelte elektronische Leitfähigkeit und eine um den Faktor vier höhere mechanische Festigkeit im

Vergleich zu Aluminium aufweist, sind die Ableiterfolien anodenseitig meist dünner realisiert, wobei Dicken kleiner als $8\ \mu\text{m}$ fertigungstechnisch schwer handhabbar sind [Kor18].

2.1.2.6 Herstellung poröser Elektrodenschichten

Neben den verwendeten Materialien, hat auch der Herstellungsprozess einen entscheidenden Einfluss auf die Eigenschaften der Elektroden und soll daher im Folgenden kurz dargestellt werden.

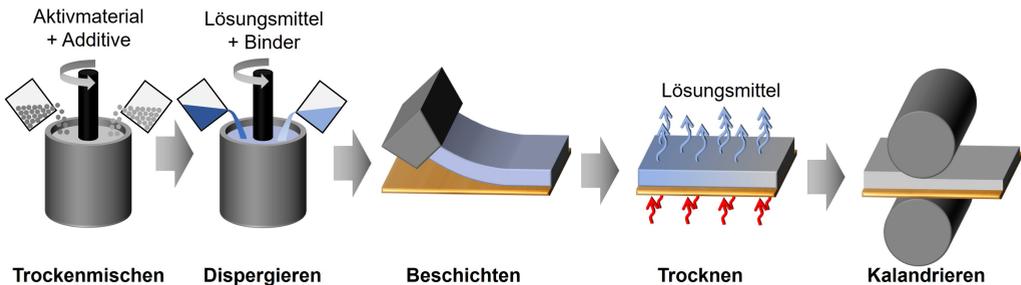


Abbildung 2.5: Prozesskette zur Herstellung poröser Elektrodenschichten.

Die Prozesskette zur Elektrodenfertigung nach Stand der Technik ist in Abbildung 2.5 dargestellt. Für Forschungsarbeiten zu alternativen Verfahren wird auf [Liu21] verwiesen. Die Prozesskette beginnt mit dem Mischen von Aktivmaterial, Leitadditiv und Binder, deren Zusammensetzung entsprechend der gewünschten Elektrodeneigenschaften auszuwählen sind. Dabei werden zunächst in einem Trockenmischverfahren Aktivmaterial und Additive zusammengeführt, die anschließend zusammen mit Binder und Lösungsmittel zu einem Slurry dispergiert werden. Der Elektrodenslurry wird als dünner Film auf die Ableiterfolien aufgetragen und getrocknet. Dabei entweicht das zugefügte Lösungsmittel und es verbleibt die poröse Feststoffmatrix. Beim nachfolgenden Kalandrieren wird die Elektrodenschicht verdichtet. Dadurch wird der interpartikuläre Kontakt der Partikel verbessert, und der elektrische Widerstand verringert. Gleichzeitig reduziert sich die Porosität der Elektrodenschicht, womit die volumetrische Energiedichte steigt. [Kai14]

2.1.3 Zellkonzepte großformatiger Lithium-Ionen-Batterien

Die Zellkomponenten aus Kapitel 2.1.2 werden für den Betrieb der Zelle in einem Gehäuse luftdicht verschlossen. Zum einen schützt das Gehäuse die Zelle vor Feuchtigkeit, um die Hydrolyse des Leitsalzes LiPF_6 zu Fluorwasserstoff (HF) zu verhindern. Zum anderen wird die Diffusion der flüchtigen Elektrolytlösungsmittel aus der Zelle verhindert. Gleichzeitig muss das Gehäuse die elektrische Kontaktierung der Ableiterfolien nach außen gewährleisten. Außerdem kommen

dem Gehäuse Nebenfunktionen wie der Schutz vor äußeren mechanischen Einwirkungen oder Anschlussmöglichkeiten für periphere Strukturelemente zu. Es existieren mehrere Gehäusety-
pen, die eine Unterscheidung der Zellkonzepte nach Abbildung 2.6 in Rundzellen, Pouchzellen
und prismatische Zellen ermöglichen. [Kor18]

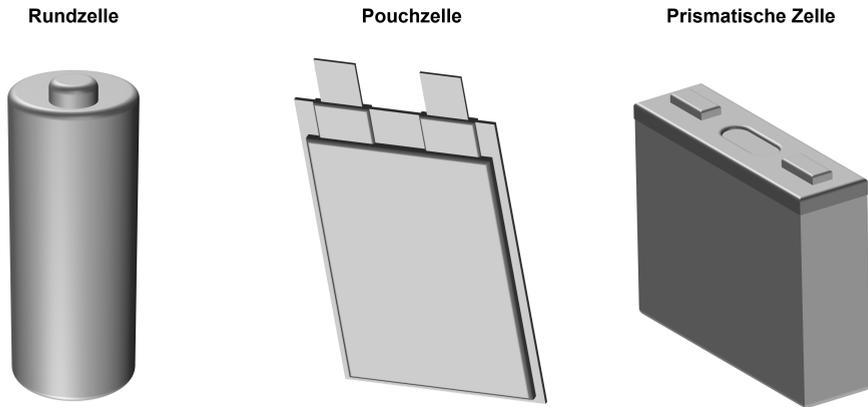


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der gängigsten Zellkonzepte großformatiger Lithium-Ionen-Batterien angelehnt an [Kor18].

Auch die innere Anordnung von Anoden-, Kathoden- und Separatorschichten varriert je nach Gehäusotyp. Die gängigen Zellschichtungen sind in Abbildung 2.7 dargestellt. Während Rundzellen in der Regel mit Rundwickel gefertigt werden, existieren für Pouchzellen und prismatische Zellen jeweils Umsetzungen mit gestapelten Schichten und Flachwickeln. Flachwickel werden in diesem Zusammenhang auch oft mit Jelly Roll (engl. für Biskuitrolle) bezeichnet. Auf die Gehäusety-
pen in Verbindung mit ihren zellinternen Schichtanordnung wird im Folgenden eingegan-
gen.

Die Markteinführung der zylindrischen Rundzelle für Consumer-Anwendungen erfolgte durch Sony im Jahr 1991. Die Rundzelle ist damit der erste Vertreter kommerziell verfügbarer Lithium-Ionen-Zellen. Das Gehäuse um den Rundwickel besteht, wie bei den anderen Zellkonzepten auch, aus Edelstahl oder Aluminium. Es existieren standardisierte Zellformate vom Typ 18650 oder 21700, wobei die ersten beiden Ziffern den Zelldurchmesser, die darauffolgenden Ziffern die Länge der Zelle in Millimeter angeben. Die Rundzelle vom Typ 18650 ist die weltweit am meisten verbreitete Zelle und kann aufgrund der hohen Stückzahl sehr kostengünstig produziert werden [And20]. Rundzellen werden insbesondere in Laptops, eBikes und Elektrowerkzeugen eingesetzt. Außerdem setzt der Elektroautohersteller Tesla in seinen Fahrzeugen auf Rundzellen und hat 2020 ein neues Zellformat vom Typ 4680 angekündigt, das ohne speziell ausgeformte Pole auskommt [Tsu20].

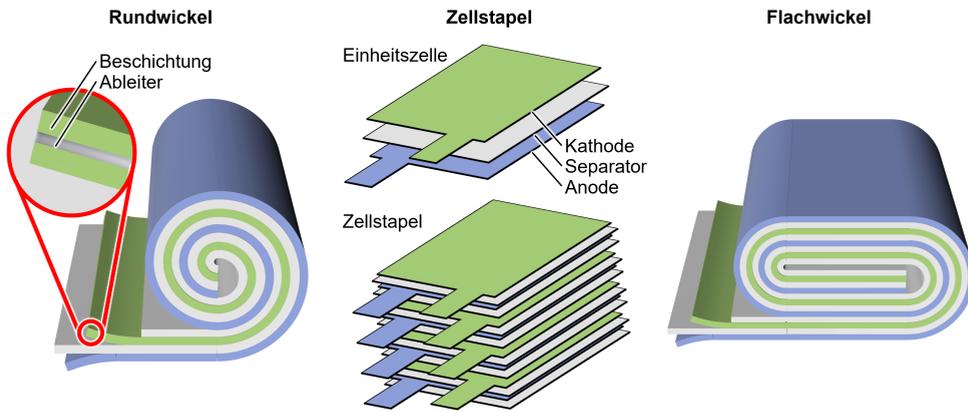


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der zellinternen Anordnung von Anoden-, Kathoden- und Separatorschichten angelehnt an [Kor18]. Der Schichtverbund der Elektroden aus Ableiter und doppelseitiger poröser Elektrodenbeschichtung ist dabei vereinfacht als eine Schicht dargestellt.

Pouch-Zellen (von engl. pouch = Tasche) für Consumer-Anwendungen wurden um das Jahr 2000 auf den Markt gebracht [Kor18]. Der Zellstapel oder Flachwickel wird dabei in eine flexible Verbundfolie aus mehreren laminierten Aluminium- und Polymerschichten eingeschweißt. Bei gestapelten Zellen existieren verschiedene Anordnungen der Ableitertabs (elektrische Anschlussfahnen der Zellpole). Während in Abbildung 2.6 die Pole der Pouchzelle auf der gleichen Falzseite aus dem Gehäuse geführt sind, können die Pole auch gegenüberliegend (Counter Tab Design) oder auf benachbarten Seiten (L-Shape Tab Design) angeordnet sein. Im Gegensatz zu den anderen Zellformaten sind infolge der flexiblen Außenhülle auch anwendungsspezifische Zellformen realisierbar. Aufgrund ihrer kompakten und formatflexiblen Bauweise werden Pouchzellen vor allem in Smartphones, Tablets und Wearables eingesetzt. Für Anwendungen in der Elektromobilität gibt es nach DIN/VDA SPEC 91252 standardisierte Größen, die in Tabelle 2.1 aufgeführt sind [DIN16]. Die Zellbezeichnungen verweisen dabei auf den Anwendungsbereich in Hybridfahrzeugen (HEV – engl. Hybrid Electric Vehicle), Plug-in-Hybridfahrzeugen (PHEV – engl. Plugin Hybrid Electric Vehicle) beziehungsweise vollelektrischen Fahrzeugen (BEV – engl. Battery Electric Vehicle).

Die ersten prismatischen Zellen stellte Sanyo Mitte der 1990er Jahre her. Den Zellstapel oder Flachwickel umgibt ein formstabiles Gehäuse aus tiefgezogenem Edelstahl oder Aluminium. Der Flachwickel in prismatischen Zellen kann liegend (vgl. Abbildung 4.1) oder stehend orientiert sein. Außerdem existieren Konzepte mit mehreren Flachwickeln in einem Zellgehäuse. Wie auch für die Pouchzellen sind für Anwendungen in der Elektromobilität in DIN/VDA SPEC 91252 standardisierte Größen definiert, die in Tabelle 2.1 aufgeführt sind [DIN16]. Der innere Aufbau einer PHEV1-Zelle mit Flachwickel wird in Kapitel 4.1 detaillierter vorgestellt.

Tabelle 2.1: Vorgegebene Zellformate für Pouchzellen und prismatische Zellen nach DIN/VDA SPEC 91252 [DIN].

Zelle	Prismatische Zellen			Pouchzellen ^a	
	Länge	Breite	Höhe ^b	Breite	Höhe ^b
HEV 1	120	12.5	85	161	141
HEV 2	120	12.1	80.5	- ^c	- ^c
PHEV 1	173	21	85	164.2	226
PHEV 2	148	26.5	91	164	232
BEV 1	173	32	115	99.7	301.5
BEV 2	173	45	115	329.2	161.4
BEV 3	173	32	125	- ^c	- ^c
BEV 4	173	45	125	- ^c	- ^c

^a Die Dicke (Breite) der Pouchzellen wird nicht vorgegeben.

^b Die Höhe der Zelle wird ohne Anschluss angegeben.

^c Diese Formate werden nur für prismatische Zellen definiert.

2.1.4 Verlustprozesse und deren mathematische Beschreibung

Die in Kapitel 2.1.1 beschriebenen Prozesse induzieren im Betrieb einer realen Zelle elektrochemische Verluste. Diese Verluste verringern beim Entladen die Zellspannung U_{zelle} relativ zur theoretischen Zellspannung U_{OCV} unter Gleichgewichtsbedingungen um die Summe aller hervorgerufenen Überspannungen η_{gesamt} nach Gleichung 2.4. [Sch17b]

$$U_{\text{zelle}} = U_{\text{OCV}} - \eta_{\text{gesamt}} \quad (2.4)$$

In Abbildung 2.8 ist die Reduzierung der theoretischen Zellspannung durch die verschiedenen Verlustanteile und die resultierende Entladespannung dargestellt. Durch die Überspannung wird die untere Spannungsgrenze (in der Abbildung $U_{\text{min}} = 2.8 \text{ V}$) früher erreicht, was die entnehmbare Ladungsmenge um den eingezeichneten Betrag ΔC reduziert [Wei20].

Die Detailansicht in Abbildung 2.8 zeigt eine deutlichere Unterscheidung der Überspannungsanteile sowie des Aufklingverhaltens der Verlustprozesse. Während sich die Überspannung der Diffusion im Aktivmaterial und im Elektrolyten erst im Verlauf der Entladung voll ausbildet, sind die Überspannungen von Ladungstransfer, SEI-Widerstand und Elektronentransport schon zu Beginn der Entladekurve voll ausgeprägt. Ein Sonderfall stellt die Elektrolytüberspannung dar, die gekoppelte Verlustprozesse aus Migration (der Bewegung von Ionen im elektrischen Feld)

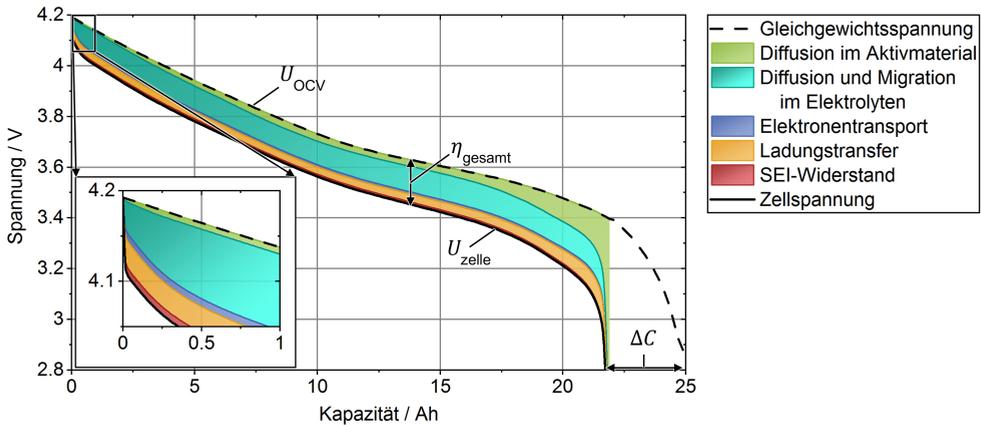


Abbildung 2.8: Schematischer Verlauf der theoretischen Zellspannung U_{OCV} , der Überspannungen und der sich daraus ergebenden Entladespannung U_{zelle} basierend auf Modellergebnissen nach Kapitel 3.5.

und Diffusion (der Bewegung von Teilchen aufgrund eines Konzentrationsgradienten) beinhaltet. Die Charakteristik dieser Verlustanteile zeigt sich dennoch im Aufklingverhalten: Während der Anteil der Migration schon zu Beginn der Entladekurve voll ausgebildet ist, klingt der Diffusionsanteil während der ersten 0.5 Ah langsam auf. Ursache für die unterschiedlichen Aufklingverhalten dieser Verluste sind unterschiedliche Zeitkonstanten $\tilde{\tau}$ der zugrundeliegenden physikalischen Prozesse, die in Abbildung 2.9 dargestellt sind. [Wei20]

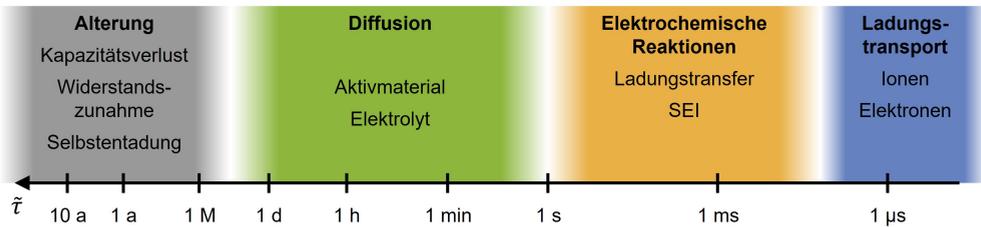


Abbildung 2.9: Darstellung verschiedener Verlustprozesse anhand ihrer charakteristischen Zeitkonstanten angelehnt an [Wei20].

Demnach sind der Ladungstransport von Elektronen im Aktivmaterial, dem Leitruß und den Ableitern sowie der Ladungstransport von Lithium-Ionen im Elektrolyten die schnellsten Prozesse. Ihre Zeitkonstanten liegen unterhalb des mit elektrochemischer Impedanzspektroskopie (Kapitel 2.3.4) experimentell auflösbarem Zeitbereich und werden daher im allgemeinen als ohmsche Verluste zusammengefasst. Die Reaktionsprozesse von SEI und Ladungstransfer bilden an der Grenzschicht zwischen Aktivmaterial und Elektrolyt elektrochemische Doppelschichten aus, die

sich in einem sehr schnellen, aber messbaren Zeitverhalten zeigen. Die Zeitkonstanten der Diffusionsprozesse im Aktivmaterial und im Elektrolyten können je nach Diffusionsgeschwindigkeit und -weg von wenigen Sekunden bis zu mehreren Tagen betragen [Hüf19]. Alterungsprozesse, die eine Verschlechterung der Leistungseigenschaften der Zelle verursachen, sind im Bereich von Monaten und Jahren messbar. Während sich andere Dissertationen mit unterschiedlichen Methoden zum Alterungsverhalten der Lithium-Ionen-Batterie beschäftigen [Wei20, Gan19, Dip21], wird in dieser Arbeit der Zustand einer ungealterten Zelle modellbasiert beschrieben. Die Zeitkonstanten der modellierten Verlustprozesse bewegen sich somit im Wesentlichen unterhalb weniger Stunden. Auf Grundlage der unterschiedlichen Zeitkonstanten kann messtechnisch zwischen einzelnen Verlustprozessen unterschieden werden, was in Kapitel 2.3.4 beschrieben wird.

Für die physikochemische Modellierung des Batterieverhaltens müssen die Verlustprozesse mathematisch beschrieben werden. Die Modellbildung basiert auf Differenzialgleichungen, die die physikalischen Prozesse unter gegebenen Bedingungen quantitativ beschreiben. Im Folgenden sollen auf die physikalischen Grundlagen der Verlustprozesse als auch auf deren mathematische Beschreibung eingegangen werden.

2.1.4.1 Stoff- und Ladungstransport im Feststoff

Im Aktivmaterial der Elektroden werden Elektronen (Ladungstransport) und Lithium (Stofftransport) von und zur Grenzfläche zwischen Aktivmaterial und Elektrolyt transportiert, wo die elektrochemische Reaktion stattfindet. Der Ladungstransport wird unter Annahme einer elektronischen Leitfähigkeit σ_s der Elektrodenmatrix mit dem Ohmschen Gesetz nach Gleichung 2.5 beschrieben [Kur20b]. Dabei entspricht Φ_s dem elektronischen Potential, dessen Gradient Treibkraft für den Ladungstransport ist und \vec{i}_s der resultierenden Stromdichte in der Elektrode. Der Index s steht für die feste Phase (von engl. solid = fest) in Abgrenzung zu l für die flüssige Phase (von engl. liquid = flüssig) der Elektrode. Das Ohmsche Gesetz gilt analog für den Ladungstransport in den Ableitern, im Leitruß und allen weiteren elektrisch leitfähigen Komponenten der Zelle.

$$\vec{i}_s = \sigma_s \nabla \Phi_s \quad (2.5)$$

Der Stofftransport im Feststoff erfolgt durch Diffusion der Lithiumatome im Kristallgitter der Elektroden. Die Diffusion wird mit dem Fick'schen Gesetz nach Gleichung 2.6 beschrieben, wobei c_s die Lithiumkonzentration im Aktivmaterial beschreibt, dessen Gradient analog zum Ohm'schen Gesetz Treibkraft für die Stoffstromdichte \vec{N}_s ist [Kur20a].

$$\vec{N}_s = D_s \nabla c_s \quad (2.6)$$

2.1.4.2 Ladungstransferreaktion

Die Ladungstransferreaktion beschreibt den Oxidationsprozess des elektrisch neutralen Lithiums zum Lithium-Ion, bzw. den umgekehrten Reduktionsprozess, an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt (Reaktionsgleichungen 2.1 und 2.2). Für die Modellbildung ist dabei die Stoffstromdichte, respektive die elektrische Stromdichte, über die Grenzfläche relevant, die sich aus der Bilanz an gleichzeitig ablaufenden Oxidations- und Reduktionsreaktionen (Hin- und Rückreaktion) ergibt.

Die Kinetik dieser Reaktion wird mit der Butler-Volmer-Gleichung (2.7) beschrieben. Diese stellt den Zusammenhang zwischen der Ladungstransferüberspannung η_{ct} und der Stromdichte i_{ct} des Ladungstransfers an der Grenzfläche her. Eine ausführliche und allgemeingültige Herleitung ausgehend von der freien Energie eines elektrochemischen Systems ist in [End14a] zu finden. In dieser Arbeit sollen hingegen die Butler-Volmer-Gleichung selbst und ihre Interpretation in Bezug auf die Ladungstransferreaktion der Lithium-Ionen-Batterie auf Grundlage von [Sch03, Tho18, End14a, Sch17a] vorgestellt werden.

$$i_{ct} = i_0 \cdot \left(\exp\left(\frac{(1-\alpha)F\eta_{ct}}{R_g T}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha F\eta_{ct}}{R_g T}\right) \right) \quad (2.7)$$

Die Butler-Volmer-Gleichung beinhaltet zwei Terme, die die oben genannten gleichzeitig ablaufenden Oxidations- und Reduktionsreaktionen beschreiben. Diese Exponentialfunktionen sind neben der Temperatur T , der Faraday-Konstante F und der universellen Gaskonstante R_g vor allem von der Überspannung η_{ct} und dem Durchtrittsfaktor α abhängig.

Die Überspannung η_{ct} berechnet sich nach Gleichung 2.8 aus der Potentialdifferenz zwischen Elektrode Φ_s und Elektrolyt Φ_l , der Gleichgewichtsspannung Φ_{OCV} und der Spannung $\Phi_{SEI} = ASR_{SEI} \cdot i_{ct}$, die an der SEI abfällt.

$$\eta_{ct} = \Phi_s - \Phi_l - \Phi_{OCV} - ASR_{SEI} \cdot i_{ct} \quad (2.8)$$

Der Durchtrittsfaktor α beschreibt die Symmetrie der Exponentialfunktionen und wird deshalb auch Symmetriefaktor genannt. Er wird unter den allgemein gängigen Annahmen von ausreichend linearen elektrochemischen Potentialverläufen der oxidierenden und reduzierenden Spezies mit gleicher Steigung zu $\alpha = 0.5$ angenommen [End14a].

Die Austauschstromdichte i_0 beschreibt die Stromdichten durch Oxidationsreaktion und Reduktionsreaktion im chemischen Gleichgewicht ($\eta_{ct} = 0$) [Kur20a]. Sie wird nach Gleichung 2.9 berechnet und berücksichtigt die Einflüsse der Reaktionskonstante k , die Aktivität der oxidierten Spezies c_1 sowie den Aktivitätskoeffizienten für das Kristallgitter der Elektrode und den Einfluss

schon belegter Gitterplätze durch $c_s^{1-\alpha} \cdot (1 - c_s/c_{s,\max})^\alpha$, wobei $c_{s,\max}$ die maximale Lithiumkonzentration im Kristallgitter ist.

$$i_0 = F \cdot k \cdot c_1^\alpha \cdot c_s^{1-\alpha} \cdot \left(1 - \frac{c_s}{c_{s,\max}}\right)^\alpha \quad (2.9)$$

2.1.4.3 Stoff- und Ladungstransport im Elektrolyt

Der Stofftransport in einem flüssigen Elektrolyten kann auf drei physikalischen Prozessen basieren, die in Gleichung 2.10 für eine einzelne gelöste Spezies i beschrieben wird.

$$\underbrace{\vec{N}_i}_{\text{Stoffstromdichte}} = \underbrace{-z_i u_i F c_i \nabla \Phi_1}_{\text{Migration}} - \underbrace{D_i \nabla c_i}_{\text{Diffusion}} + \underbrace{c_i \vec{v}}_{\text{Konvektion}} \quad (2.10)$$

mit:

- i – Indikator für die gelöste Spezies
- z_i – Ladungszahl der Spezies (=1 für Lithium-Ionen)
- u_i – Beweglichkeit der Spezies
- \vec{v} – Geschwindigkeitsfeld des Mediums

Demnach ergibt sich die Stoffstromdichte aus der Superposition von Migration, der Bewegung von Ionen im elektrischen Feld, Diffusion, der Bewegung von Teilchen aufgrund eines Konzentrationsgradienten und Konvektion, der Bewegung von Teilchen durch die Eigenbewegung des Mediums. Letzteres wird für Batterieelektrolyte vernachlässigt, da der in der porösen Matrix befindliche Elektrolyt als in Ruhe angenommen werden kann. Die Schwierigkeit hinsichtlich der Modellierung besteht darin den gekoppelten Ladungs- und Stofftransport der enthaltenen Ionen eines Batterieelektrolyten zu beschreiben. Dabei müssen zum einen die elektrostatische Anziehung gelöster Anionen und Kationen berücksichtigt werden. Zum anderen werden bei einer hohen Anzahl an gelösten Ionen ($\approx 1 \text{ mol L}^{-1}$) die wechselseitige Beeinflussung aller Ionen, sogenannte interionische Wechselwirkungen, relevant.

John Newman entwickelte die Theorie konzentrierter Elektrolytlösungen zur mathematischen Beschreibung der Transportvorgänge in Batterieelektrolyten [New04]. Die Theorie formuliert unter anderem die Massenerhaltungsgleichung (Gleichung 2.11) und die Ladungstransportgleichung (Gleichung 2.12) für binäre Elektrolytlösungen (Elektrolyte mit zwei gelösten Spezies, gültig für LiPF₆-basierte Elektrolyte) und erlaubt damit die Beschreibung der vom Elektrolyten geführten Stromdichte in Abhängigkeit seines Potentials und seines Konzentrationsgradienten.

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = \nabla \cdot \left(D_1 \nabla c_1 - \frac{\vec{i}_1 t_+}{F} \right) \quad (2.11)$$

$$\vec{i}_1 = -\sigma_1 \nabla \Phi_1 + \frac{2\sigma_1 R_g T}{F} \left(1 + \frac{\partial \ln f}{\partial \ln c_1} \right) (1 - t_+) \nabla \ln c_1 \quad (2.12)$$

Die enthaltenen Terme lassen den Diffusionscharakter $D_1 \nabla c_1$ und den Migrationscharakter $\sigma_1 \nabla \Phi_1$ des Ionen­transports erkennen, haben jedoch zusätzliche Koppelterme aufgrund der zuvor erwähnten Interaktion beider Spezies und der interionischen Wechselwirkung. Die Gleichungen beinhalten vier Transportgrößen, die den Elektrolyten charakterisieren:

Die ionische Leitfähigkeit σ_1 beschreibt den Zusammenhang zwischen dem ohmschen Spannungsabfall und dem Ionen­transport bei nicht vorhandenem Konzentrationsgefälle.

Der Diffusionskoeffizient D_1 beschreibt die kombinierte Diffusivität von Ionen und Leitsalz. Durch elektrostatische Anziehung agieren beide Spezies gekoppelt, was auch als Elektroneutralität bezeichnet wird. Der so definierte Diffusionskoeffizient wird deshalb auch als „gekoppelter Diffusionskoeffizient“ bezeichnet.

Die Transportzahl t_+ ist der Anteil des von Lithium-Ionen getragenen elektrischen Stroms am gesamten elektrischen Strom, ebenfalls unter Annahme eines nicht vorhandenen Konzentrationsgefälles. Sie wird beeinflusst vom Verhältnis der Diffusionskoeffizienten von Lithium-Anionen und Leitsalz-Kationen. Im Allgemeinen ist die Transportzahl weiter von der Ladungszahl der Spezies abhängig, die jedoch bei LiPF₆-basierten Elektrolyten (Kapitel 2.1.2.3) mit Li⁺ und PF₆⁻ jeweils 1 ist.

Der thermodynamische Faktor $(1 + \partial \ln f / \partial \ln c_1)$ verknüpft die gemittelte molare Aktivität von Lithium-Ionen und Leitsalz f mit der Konzentrationsverteilung im Elektrolyten. Er ist zurückzuführen auf die interionischen Wechselwirkungen und ist somit ein Maß für die „Nichtidealität“ eines Elektrolyten.

2.2 Modellierungsansätze

Die Transport- und Transferprozesse in einer Lithium-Ionen-Batterie erstrecken sich vom Ausbilden der SEI auf der Sub-Nanometerskala bis hin zum Wärme- und Ladungs­transport innerhalb der gesamten Zelle im Dezimeterbereich. Aufgrund dieser multiskaligen Prozesse, gekoppelt mit dem weiten Bereich an Zeitskalen (vergleiche Abbildung 2.9), hat sich eine Vielzahl an Modellansätzen zur Beschreibung unterschiedlicher Aspekte der Lithium-Ionen-Batterie entwickelt.

Diese lassen sich grundlegend unterscheiden in Impedanzmodelle, die das Frequenzverhalten der Batterie im Kleinsignalbereich in einem spezifischen Arbeitspunkt beschreiben, und Modellen im Zeitbereich, die das Lade- und Entladeverhalten einer Batterie berechnen. Impedanzmodelle werden im Kontext der elektrochemischen Impedanzspektroskopie in Kapitel 2.3.4 eingeführt und sind in [Sch17b, Wei20, Bra19, Cos18] ausführlich diskutiert. Dieses Kapitel soll dagegen den Kontext für Modellansätze im Zeitbereich erläutern, in den sich die entwickelten Modelle dieser Arbeit eingliedern.

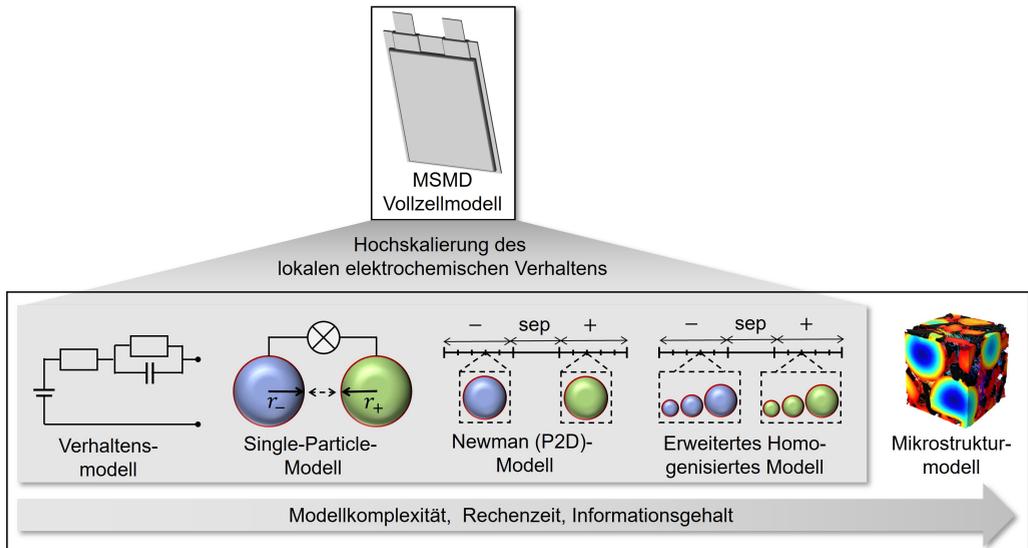


Abbildung 2.10: Modellansätze für Lithium-Ionen-Batterien. Unten: Modelle zur Simulation des lokalen elektrochemischen Zellverhaltens und deren Einordnung hinsichtlich Modellkomplexität, Rechenaufwand und Informationsgehalt. Oben: Hochskalierung zur Simulation großskaliger Transportprozesse.

Die dahingehend etablierten Modellansätze sind in Abbildung 2.10 dargestellt. Die im unteren Teilbild hinsichtlich ihrer Modellkomplexität und ihres Informationsgehalts eingeordneten Modelle beschreiben das Batterieverhalten auf der $100\mu\text{m}$ -Skala zwischen den Ableitern (vergleiche Abbildung 2.2). Die grau hinterlegten Modelle kommen außerdem als Submodelle in Multi-Scale-Multi-Domain (MSMD) Modellen zum Einsatz, die durch zusätzliche Berücksichtigung großskaliger Transportprozesse (im Dezimeterbereich) die Beschreibung großformatiger Batteriezellen ermöglichen. Darüber hinaus existieren Modelle für kleinere Größenskalen, wie beispielsweise Molekulardynamik-Modelle für die Reaktionskinetik der SEI-Bildung auf der Anodenoberfläche, und Modelle auf Basis von Deep Learning Algorithmen. Da sich die zuletzt genannten Ansätze grundsätzlich von den in dieser Arbeit verwendeten Modellen unterscheiden, wird von deren Vorstellung abgesehen und auf einschlägige Fachliteratur verwiesen.

[Gra16, Mur18, Che20, Att20]. Im Folgenden werden zunächst die in Abbildung 2.10 unten dargestellten Modelle vorgestellt. Anschließend wird die Hochskalierung dieser Modelle in Multi-Scale-Multi-Domain Modellen erläutert, bevor abschließend Anforderungen für eine adäquate Batteriemodellierung abgeleitet werden.

2.2.1 Verhaltensmodelle

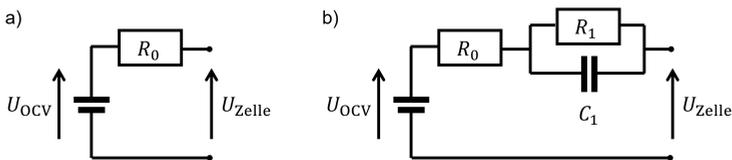


Abbildung 2.11: Typische Vertreter von Ersatzschaltbildmodellen: a) das Internal Resistance Model und b) das Thevenin-Modell.

Anstatt die internen physikalischen Prozesse der Zelle getrennt zu beschreiben, berechnen empirische Verhaltens- oder Ersatzschaltbildmodelle (ESB-Modelle) das Klemmenverhalten der Batterie durch eine Kombination von üblichen elektrischen Komponenten wie Widerständen und Kondensatoren. Die Parameter dieser Komponenten müssen im Allgemeinen ladezustands- und temperaturabhängig bestimmt werden. Trotzdem ist der Parametrierungsaufwand durch die beschränkte Zahl an Parametern vergleichsweise gering. Der sehr geringe Rechenaufwand von Ersatzschaltbildmodellen ermöglicht eine Berechnung auf Mikroprozessoren in Echtzeitsystemen. Sie werden deshalb unter anderem zur on-board Abschätzung des Batteriezustands in Batterie-Management-Systemen (BMS) eingesetzt. [Fot16]

Die einfachste Form des Ersatzschaltbildmodells ist das „Internal Resistance Model“ (von eng. internal resistance = Innenwiderstand) in Abbildung 2.11a. Es beinhaltet neben der Spannungsquelle U_{OCV} , zur Beschreibung der Batteriespannung im lastfreien Zustand, nur einen seriellen Widerstand R_0 . Das Internal Resistance Model beinhaltet somit kein Zeitverhalten und ist nur unter konstanter Strombelastung anwendbar. Durch Hinzufügen eines RC-Gliedes zum Innenwiderstandsmodell kann dessen Genauigkeit durch Berücksichtigung des Aufklingverhaltens der Verlustprozesse in der Batterie (vgl. Abbildung 2.8) erhöht werden. Solche Modelle werden als „Thevenin-Modelle“ bezeichnet und sind in Abbildung 2.11b dargestellt, wobei R_1 der Polarisationswiderstand und C_1 die entsprechende Kapazität sind. Durch Hinzufügen weiterer RC-Glieder kann die Genauigkeit der Ersatzschaltbildmodelle verbessert werden, womit jedoch auch deren Parametrierungs- und Rechenaufwand steigt. [Fot16]

Durch die reine Verhaltensmodellierung einer bestimmten Batterie erlauben Ersatzschaltbildmodelle keine Übertragung der Modellparameter auf andere Batterien sowie keine Rückschlüsse auf interne Vorgänge in der Batterie. Sie eignen sich somit nicht zur wissenschaftlichen Untersuchung des internen Zellverhaltens. Eine Ausnahme bilden Impedanzmodelle. Für die Beschreibung des linearisierten Verhaltens in einem spezifischen Arbeitspunkt der Zelle können physikalisch sinnvolle Ersatzschaltbildmodelle erstellt werden, die Rückschlüsse auf interne Zellvorgänge erlauben [Sch17b, Wei20, Bra19, Cos18] und in Kapitel 2.3.4 näher beschrieben werden.

2.2.2 Elektrochemische Modelle

Im Gegensatz zu Verhaltensmodellen modellieren elektrochemische Modelle die interne Dynamik der Lithium-Ionen-Batterie anhand der in Kapitel 2.1.4 vorgestellten mathematischen Beschreibungen der physikalischen Prozesse. Damit basieren elektrochemische Modelle auf einer Gruppe von gekoppelten nichtlinearen partiellen Differentialgleichungen, deren Lösung um ein vielfaches rechenintensiver ist als die zuvor beschriebenen Ersatzschaltbildmodelle. Es existieren verschiedene Modellformen, die unterschiedliche Annahmen beinhalten. Im Folgenden werden die in Abbildung 2.10 skizzierten elektrochemischen Modelle in Reihenfolge zunehmender Rechenkomplexität vorgestellt.

2.2.2.1 Single Particle Modell (SP Modell)

Das Single Particle Modell (von engl. single particle = einzelner Partikel) wurde erstmalig im Jahre 2000 von Zhang et al. vorgestellt [Zha00]. Wie in Abbildung 2.10 dargestellt, wird das Aktivmaterial der Elektroden zu je einem Partikel vereinfacht. Innerhalb der kugelsymmetrischen Partikel wird die Lithium-Diffusion im Aktivmaterial gelöst. An der Partikeloberfläche wird die Ladungstransferüberspannung durch Lösen der Butler-Volmer-Gleichung berechnet. Die Ladungstransferstromdichte ist dabei a priori bekannt, da der gesamte Lade- oder Entladestrom über die Oberfläche dieses einen Partikels fließt. Auf diese Weise wird die Ladungsbilanz von Aktivmaterial und Elektrolyt entkoppelt und das zu lösende Differenzialgleichungssystem vereinfacht. Inhomogene Stromverteilungen entlang der Elektrodendicke werden dabei vernachlässigt. Außerdem können weder Gradienten im elektrischen Potential des Aktivmaterials noch im Potential oder in der Konzentration des Elektrolyten entlang der Partikeloberfläche berücksichtigt werden.

Während die ursprüngliche Form des SP-Modells Gradienten der Elektrolytkonzentration und des Elektrolytpotentials vernachlässigt, existieren erweiterte Modellvarianten mit Berücksichtigung des homogenisierten Elektrolyttransports [Tan14]. Das Single Particle Modell zeigt aufgrund seiner starken Vereinfachung den kleinsten Rechenaufwand unter den elektrochemischen

Modellen. Es wird deshalb unter anderem als elektrochemisches Submodell in Kopplung mit anderen Modellen verwendet [Ami13, Guo11], für onboard Simulationen in Batterieanwendungen [San06] und für Lebensdauersimulationen [Nin04]. Die Modellergebnisse sind allerdings vor allem bei dicken Batterieelektroden oder hohen Stromstärken ungenau [Ram12]. Durch kontinuierliche Anpassung und Weiterentwicklung existieren verbesserte Modellvarianten, die den Gültigkeitsbereich des Single Particle Modells erweitern [Kha13, Guo11, Raj15, Jok16, Li20].

2.2.2.2 Pseudo Zweidimensionales Modell (P2D Modell)

Um die komplexe Geometrie von porösen Medien recheneffizient modellieren zu können, entwickelten Newman und Tiedemann im Jahr 1975 die Theorie poröser Elektroden [New75]. Auf dieser Basis stellten Doyle et al. 1993 das pseudo-zweidimensionale (P2D) Modell für Lithium-Ionen-Batterien vor [Doy93] und entwickelten es fortan weiter [Ful94, Doy96, Doy97]. In Abbildung 2.10 ist der Aufbau des P2D Modells schematisch dargestellt. Durch Homogenisierung der porösen Matrix sind die Transportprozesse entlang der Elektrodendicke unidirektional und die Modellgeometrie vereinfacht sich zu einem eindimensionalen Pfad. Dieser Pfad ist in Anode (−), Separator (sep) und Kathode (+) unterteilt und repräsentiert die superpositionierten Eigenschaften von poröser Matrix und Elektrolyt. Durch den Wegfall der partikulären Struktur bei der Homogenisierung entfallen die Diffusionswege des Lithiums im Aktivmaterial. Die Festkörperdiffusion wird deshalb in einem gekoppelten Modell für sphärische Partikel beschrieben, das überall entlang des Pfades gelöst wird. Zusätzlich zum eindimensionalen Pfad entlang der Elektrodendicke bildet die Diffusionslänge des Partikelmodells die pseudo-zweite Dimension zur Namensgebung des P2D Modells.

Durch die Kombination aus detaillierter elektrochemischer Modellierung bei geringer Rechenzeit ist das P2D Modell bis heute das etablierteste elektrochemische Modell für Lithium-Ionen-Batterien in zahlreichen Anwendungen [Jok16]. Darüber hinaus werden die Vorhersagen des P2D-Modells in Ermangelung zuverlässiger experimenteller Daten häufig als Benchmark zur Modellvalidierung anderer Modelle verwendet [Smi07, Dao12, Kle13]. Das P2D Modell wurde stetig angepasst und weiterentwickelt, sodass heute eine Vielzahl an anwendungsspezifischen Vereinfachungen und Erweiterungen existieren. Ein Überblick über Modellvarianten sind in [Ram12], [Jok16] und [Gra16] zu finden.

2.2.2.3 Erweitertes Homogenisiertes Modell (EH Modell)

Ender veröffentlichte 2015 das erweiterte Homogenisierte Elektrodenmodell [End15]. Es basiert auf dem P2D-Modell, ermöglicht aber die Berücksichtigung einer Partikelgrößenverteilung

anstelle gleich großer Partikel. Dadurch wird die elektrochemische Kopplung zwischen unterschiedlich großen Aktivmaterialpartikeln modelliert, die in technischen Elektroden unvermeidlich ist. Der Einfluss von Partikelgrößenverteilungen auf das Elektrodenverhalten wurde experimentell und simulativ in [Tra96, Buq05, End14a, Sch21b] gezeigt und die Idee der Implementierung einer Partikelgrößenverteilung in homogenisierte Batteriemodelle wurde von anderen Forschungsgruppen übernommen [Tal17, Lee16, Röd16].

Wie in Abbildung 2.10 dargestellt, homogenisiert das EH Modell die Elektrode analog zum P2D Modell zu einem eindimensionalen Pfad gekoppelt mit einem Partikelmodell. Die Partikelgrößenverteilung ist durch die Implementierung mehrerer Diffusionslängen im Partikelmodell berücksichtigt. Während das EH-Modell zur Simulation einer einzelnen Elektrode entwickelt wurde, ist in Abbildung 2.10 die Erweiterung zur Beschreibung beider Elektroden abgebildet, die zur Integration in einen MSMD-Ansatz notwendig ist und im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführt wurde. Das EH Modell bildet eine zentrale Grundlage für die Modellentwicklung dieser Arbeit und wird in Kapitel 3.3 eingehend erläutert.

2.2.2.4 Mikrostrukturmodelle

Mikrostrukturmodelle simulieren das Batterieverhalten unter räumlicher Auflösung der porösen Elektrodenstruktur. Erst seitdem 2010 die erste Rekonstruktion einer Lithium-Ionen-Elektrode durchgeführt wurde [Wil11], sind Mikrostruktursimulationen mit realen Elektrodengeometrien möglich. Darüber hinaus sind die Simulationen sehr rechenaufwändig und meist nur auf Hochleistungsrechnern realisierbar [Hut14, Rob14, Ste15]. Deshalb wurden Mikrostruktursimulationen erst in den letzten Jahren mit steigender Rechenleistung sowie Fortschritten bei den Tomographieverfahren relevant und werden nach wie vor wesentlich weniger verwendet als homogenisierte Batteriemodelle [Lan13, Le 20].

Neben Elektrodenstrukturen aus Tomographieverfahren, auf die in Kapitel 2.3.1.1 eingegangen wird, existieren Verfahren zur Generierung von synthetischen Modellgeometrien. Diese basieren auf einfachen Partikelgeometrien wie Kugeln [Gol12] und Ellipsoiden [Ste15], auf stochastischen Methoden [Fei18], oder auf die in Kapitel 3.1 vorgestellte Neuordnung tomographisch rekonstruierter Partikel [Joo21]. Dabei kann aufgrund der komplexen Modellgeometrie stets nur ein kleiner Ausschnitt der Elektrode simuliert werden. Dieser sollte groß genug gewählt werden, um alle Eigenschaften der gesamten Elektrode repräsentieren zu können und wird auch als repräsentatives Volumenelement (RVE) bezeichnet [Gra16].

Aufgrund der inhärent detaillierteren Abbildung mikrostruktureller Einflüsse auf das Batterieverhalten, eignen sich Mikrostrukturmodelle beispielsweise für die Bestimmung von effektiven

Elektrodeneigenschaften [Gol12], zur Strukturoptimierung [Lu20], und für die Untersuchung lokaler Inhomogenitäten [Pri21]. Darüber hinaus werden multiphysikalische Mikrostrukturmodelle beispielsweise zur Untersuchung von mikromechanischen Effekten [Rob14] und Fertigungseinflüssen [Pri19] eingesetzt.

Eine grundlegend andere Art von Mikrostrukturmodellen sind sogenannte Porennetzwerke oder Widerstandsnetzwerke. Diese Modelle approximieren die Konnektivität einer porösen Mikrostruktur durch ein Netzwerk von Röhren bzw. Widerständen unterschiedlicher Größe. Dadurch kann die Transportphysik effizient berechnet werden, was beispielsweise die Untersuchung der Wechselwirkung zwischen Struktur und Transporteigenschaften ermöglicht [Don09, Bir19, Bec21]. Eine vollständige elektrochemische Charakterisierung ist hingegen nicht möglich, weshalb auf eine tiefgehende Vorstellung dieses Ansatzes verzichtet wird.

2.2.3 Multi-Scale-Multi-Domain Modelle

Die bisher vorgestellten Modelle betrachten elektrochemische Prozesse in der Größenordnung von ca. $1\ \mu\text{m}$ (Festkörperdiffusion) bis ca. $100\ \mu\text{m}$ (Ionentransport). Multiskalenmodelle erweitern diesen Geltungsbereich durch Kopplung mit weiteren Submodellen, die zusätzliche Größenskalen und/oder multiphysikalische Effekte berücksichtigen. Es existieren verschiedene Modellkopplungen zur Nano-Skala, beispielsweise zur Berücksichtigung der Volumenausdehnung von Partikeln bei der Interkalation [Gol09] oder zu molekulardynamischen Simulationen der SEI [Röd19, Fra19]. In dieser Arbeit wird unter Multi-Scale-Multi-Domain (MSMD) Modellierung hingegen die Kopplung zum thermischen und elektrischen Transport in großformatigen Zellen auf der Dezimeter-Skala bezeichnet. Dieser Ansatz wurde 2011 von Kim et al. des National Renewable Energy Lab (NREL) vorgestellt [Kim11]. Die ursprüngliche Form des MSMD Modells unterteilt die Batterieprozesse in drei Ebenen, die in Abbildung 2.12 gezeigt sind. Die Zellebene für physikalische Prozesse auf der dm-Skala, die Elektrodenpaarebene für elektrochemische Prozesse auf der $100\ \mu\text{m}$ -Skala und die (Aktivmaterial-) Partikelebene für die Festkörperdiffusion auf der $1\ \mu\text{m}$ -Skala. Die unteren beiden Ebenen entsprechen somit dem P2D-Modell. Jede Ebene verwendet sein eigenes unabhängiges System an Variablen, das in diesem Bereich gelöst wird. Die Kopplung geschieht über Schnittstellenvariablen, die zwischen den Submodellen ausgetauscht werden.

Großformatige Zellen bestehen aus einer Vielzahl von elektrochemisch aktiven Schichten (vergleiche Abbildung 2.7). Sowohl zwischen als auch entlang dieser Schichten bilden sich Temperatur- und Potentialgradienten aus. Die Berechnung daraus resultierender Inhomogenitäten der elektrochemischen Prozesse erfordert die Implementierung mehrerer Modelle auf Elektrodenpaarebene entlang jeder Zellschicht. Das führt zu einem gekoppelten System aus partiellen

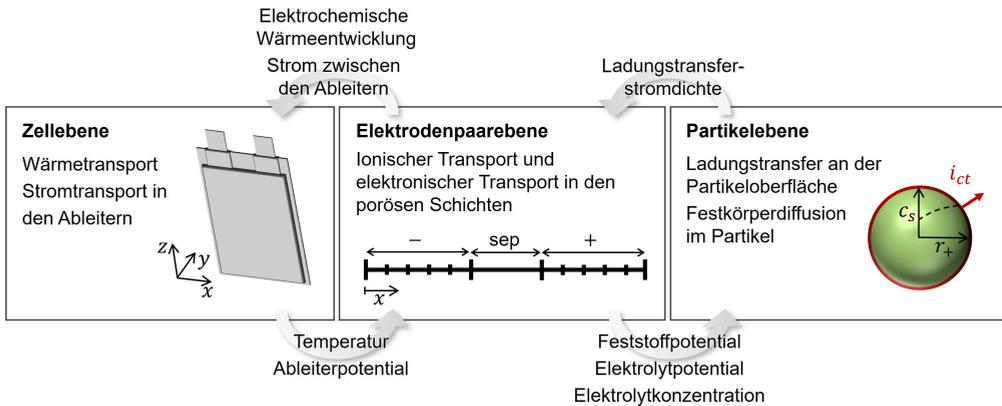


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung von MSMD Modellen zur Simulation von Batteriezellen.

thermo-elektrochemischen Differenzialgleichungen und damit zu einem sehr hohen Rechenaufwand. Aus diesem Grund haben sich seit 2011 die nachfolgenden Arten von Modellvereinfachungen für MSMD Modelle entwickelt. Fan et al. [Fan17] ersetzen das enthaltene P2D Modell durch das weniger rechenaufwändige SP-Modell, bzw. Kleiner et al. [Kle19] durch ein Verhaltensmodell. Für die Betrachtung der Temperaturverteilung einer Zelle in [Wu15, Mei19] oder mehrerer verschalteter Zellen in [Guo13a] wird das elektrochemische Verhalten der Zelle unter Vernachlässigung von Inhomogenitäten der elektrochemischen Stromdichte lediglich durch ein Elektrodenpaarmodell implementiert. Lin et al. [Lin18] und Gerver et al. [Ger11] reduzieren die Modellkopplung durch Substitution des elektrochemischen Modells mit einem nichtlinearen Widerstand, der mit einem hinterlegten P2D Modell parametrisiert wird. In [Kim11, Guo13b, Guo17] werden lineare bzw. nichtlineare Zustandsraumbeschreibungen zur mathematischen Reduzierung der Modellordnung genutzt. Auch für die Zellebene existieren verschiedene Umsetzungen für gestapelte Pouchzellen [Guo13b] sowie prismatische Zellen [Kim11], für zylindrische Modellgeometrien [Lee13, Guo14] und für Zellverbände [Guo13a]

2.2.4 Ableitung von Modellanforderungen

Aus den vorgestellten Modellierungsansätzen zur Beschreibung und Untersuchung des Batteriehaltens lassen sich folgende allgemeingültige Anforderungen an eine adäquate wissenschaftliche Batteriemodellierung ableiten, die entsprechend Maßgabe für die Modellentwicklung dieser Arbeit sind.

- Die zellinternen Teilprozesse sowie deren Kopplung sollten über physikalisch aussagekräftige Modellgleichungen beschrieben werden. Nur durch physikalische Modellierung

kann ein wissenschaftlicher Erkenntnisgewinn über die physikalischen Zusammenhänge in der Zelle und eine Übertragbarkeit der Ergebnisse auf andere Batterie-/Materialsysteme erreicht werden.

- Die räumlich und zeitlich multiskaligen Teilprozesse sowie deren multiphysikalischen Kopplungen erfordern Homogenisierungs- und Vereinfachungsannahmen zur Erreichung einer beherrschbaren Modellkomplexität. Die physikalische Detailtiefe des Modells ist dabei stets an die untersuchte Fragestellung anzupassen.
- Die erforderlichen Homogenisierungs- und Vereinfachungsannahmen zur Reduzierung der Modellkomplexität müssen hinsichtlich resultierender Modellfehler validiert werden, um so den Gültigkeitsbereich des Modells festzustellen.
- Die Vielzahl an physikalischen Modellparametern erfordert fundierte experimentelle Parametrierung. Nur durch quantitativ belastbare Modellparameter können aussagekräftige Modellergebnisse erzielt werden.
- Das resultierende Modellverhalten sollte gegen experimentelle Daten validiert werden, um sowohl die Modellbildung als auch die Parametrierung zu überprüfen. Nur so können realitätsnahe und quantitativ belastbare Ergebnisse gewährleistet werden.

2.3 Experimentelle Charakterisierungs- und Analysemethoden

Die in Kapitel 2.2 vorgestellten physikalischen Modelle beinhalten eine Vielzahl von Materialparametern. Diese experimentell zu bestimmen ist unabdingbar für realitätsnahe Simulationsergebnisse. Ebenso ist eine Validierung der Modellergebnisse gegen experimentelle Messdaten zwingend erforderlich. Aus diesem Grund wurden in der vorliegenden Arbeit experimentelle Charakterisierungsmethoden zur Parametrierung und Validierung angewandt, deren Grundlagen im Folgenden vorgestellt werden sollen.

2.3.1 Mikrostrukturanalyse

Physikalische Modelle von Lithium-Ionen-Batterieelektroden berücksichtigen den Einfluss der porösen Mikrostrukturen auf die interne Zelldynamik. Während Mikrostrukturmodelle die Elektrodenstruktur als Modellgeometrie verwenden, benötigen homogenisierte Elektrodenmodelle adäquate Parameter, um deren Eigenschaften zu beschreiben. Deshalb ist die detaillierte Analyse

der Mikrostruktur wichtige Grundlage der Modellparametrierung. Dazu werden Tomographieverfahren eingesetzt, die eine dreidimensionale Aufnahme der Elektrode ermöglichen. Die resultierenden Bilddaten müssen anschließend nachbearbeitet und analysiert werden. Beide Prozesse, Tomographieverfahren und Bilddatenauswertung, werden im Folgenden vorgestellt.

2.3.1.1 Tomographieverfahren

Tomographie bezeichnet bildgebende Verfahren, die die räumliche Struktur eines Objektes in Form dreidimensionaler Bilder erfassen [Jäh12]. Für Elektroden von Lithium-Ionen-Batterien werden in dieser Arbeit Mikroröntgentomographie und die FIB-REM-Tomographie eingesetzt.

Mikroröntgentomographie (μ -CT) Bei Röntgentomographieverfahren wird das Abbild eines Objektes mit Hilfe des Grad der Abschwächung durchdringender Röntgenstrahlung erstellt. Der Grad der Abschwächung entspricht dem entlang der Projektionsrichtung integrierten Absorptionskoeffizienten. In Abbildung 2.13 ist das Funktionsprinzip der Röntgentomographie schematisch dargestellt.

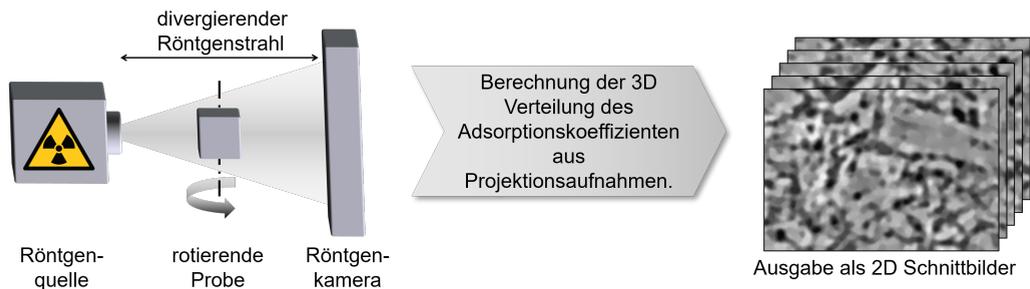


Abbildung 2.13: Schematische Darstellung der Bildaufnahme mit Mikroröntgentomographie.

Die abzubildende Probe befindet sich rotierbar gelagert zwischen der Röntgenquelle und der Röntgenkamera. Es erfolgt eine schrittweise durchgeführte Rotation der Probe um ihre Hochachse mit Aufzeichnung der durchdringenden Strahlung durch die Kamera. So werden mehrere hundert Absorptionsprofile aus verschiedenen Richtungen aufgenommen, aus denen die dreidimensionale Verteilung des Absorptionskoeffizienten berechnet wird. Die Ausgabe dieser 3D Verteilung zur Datenauswertung erfolgt durch eine Serie von 2D Schnittbildern. Die Notwendigkeit eines Computers zur Bildauswertung und ihre Anwendung auf Mikrostrukturrekonstruktionen geben dieser Tomographiemethode den Namen Mikro-Computertomographie (μ -CT) oder Mikroröntgentomographie. [Jäh12]

Hauptvorteil der Mikroröntgentomographie ist die zerstörungsfreie Rekonstruktion von vergleichsweise großen Volumina mit Kantenlängen von mehreren $100\mu\text{m}$. Jedoch ist die maximale Auflösung geräteabhängig auf $1\mu\text{m} - 200\text{nm}$ begrenzt. Nachteilig ist auch die schwierige Unterscheidung zwischen Materialphasen mit sehr ähnlichen oder stark unterschiedlichen Absorptionskoeffizienten [End14a].

FIB-REM-Tomographie Die Bildaufnahme der FIB-REM-Tomographie ist in Abbildung 2.14 dargestellt. Apparativ wird dabei ein fokussierter Gallium-Ionenstrahl (FIB von engl. focused ion beam) in ein Rasterelektronenmikroskop (REM) integriert, deren Strahlengänge in einem Winkel von 54° zueinander ausgerichtet sind. Das REM dient zur Bildaufnahme während mit Hilfe des Ionenstrahles die aufzunehmende Probe gezielt lokal verdampft wird. Für die Generierung von Rekonstruktionsdaten wird abwechselnd eine dünne Schicht der Probe abgetragen und das neue Schnittbild aufgenommen. Das Ergebnis ist eine Serie hintereinanderliegender Schnittbilder.

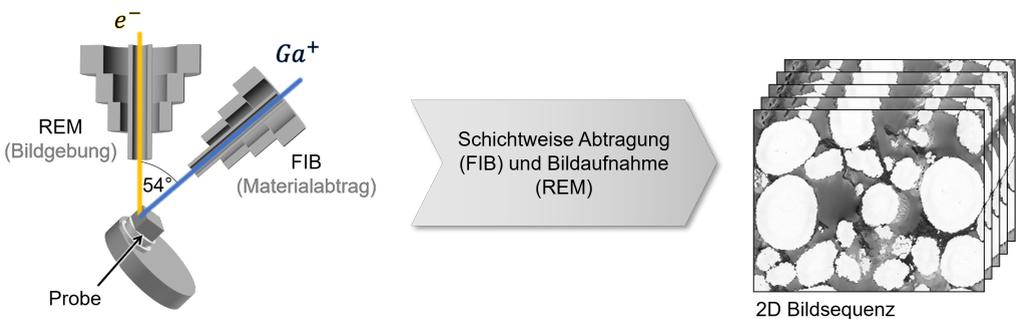


Abbildung 2.14: Schematische Darstellung des Materialabtrags und der Bildaufzeichnung mittels FIB-REM zur Aufnahme einer Schnittbildfolge, angelehnt an [Rus21].

Vor der Bildgebung wird der Porenraum der Elektroden mit Silikonharz infiltriert. Dieser stabilisiert die Elektrodenstruktur und hat gleichzeitig einen ausreichenden Materialkontrast zu Leitruß und Aktivmaterial. Darüber hinaus wird die Probe geschliffen und mit Gold besputtert, um ein Abfließen der Elektronen im REM zu ermöglichen [End11]. Im Vergleich zur Mikroröntgentomographie ermöglicht das FIB-REM-Verfahren sehr hohe Auflösungen im Größenbereich weniger nm. Dadurch sind die rekonstruierbaren Volumina mit ca. $50\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$ jedoch deutlich kleiner [End14a]. Darüber hinaus ist die FIB-REM-Tomographie aufgrund der Verdampfung des rekonstruierten Elektrodenvolumens disruptiv.

Die hohe Auflösung der FIB-REM-Tomographie ist vor allem für die Mikrostruktur von Kathoden mit den enthaltenen feinen Leitrußagglomeraten vorteilhaft. Das verhältnismäßig kleine Rekonstruktionsvolumen ist dazu meist ausreichend, kann nötigenfalls jedoch durch korrelative Rekonstruktionsmethoden erweitert werden [Cos18]. Da die Partikeldurchmesser von Anoden

etwa zehn mal größer sind als die der Kathodenmikrostruktur, ist eine Auflösung von 200 nm-500 nm für Anodenstrukturen im Allgemeinen ausreichend [End14b]. Deshalb werden Anodenrekonstruktionen meist mittels μ -CT durchgeführt.

2.3.1.2 Bilddatenauswertung

Das Ergebnis der Tomographieverfahren sind Stapel von Graustufenbildern, deren Auswertung beispielhaft anhand des FIB-REM-Datensatzes einer Kathodenstruktur in Abbildung 2.15 gezeigt ist. Zur Reduzierung von Randeffekten wird in einem ersten Schritt der sinnvoll auswertbare Ausschnitt dieser Graustufenbilder ausgewählt. Im Fall der FIB-REM-Tomographie können die Bilder aufgrund thermischer oder elektrischer Drifts gegeneinander verschoben sein und werden deshalb zueinander ausgerichtet. Zur dreidimensionalen Auswertung werden die zugeschnittenen und ausgerichteten Bilder zu einer 3D-Struktur zusammengesetzt. Die Bildpunkte repräsentieren damit einen Datenpunkt im 3D-Gitter und werden als Voxel (volumetric pixel) bezeichnet. Kubische Voxel ermöglichen eine einfachere Datenverarbeitung, weshalb die Datenaufnahme in dieser Arbeit mit gleicher Auflösung in alle drei Raumrichtungen durchgeführt wird. Die 3D-Daten werden anschließend gefiltert, um Bildartefakte zu reduzieren. Die eingesetzten Filter verändern die Bildpunkte in Abhängigkeit ihrer eigenen Graustufenwerte und der Werte ihrer Umgebung.

Bei der nachfolgenden Segmentierung wird jedem Datenpunkt eine der Phasen Leitruß, Pore oder Aktivmaterial zugeordnet. Die einfachste Methode ist die Vorgabe fester, global definierter Graustufen-Schwellenwerte, die sogenannte „Global Treshold“-Segmentierung. Dabei wird jeder Phase ein oberer und ein unterer Grenzwert zugeordnet und die Datenpunkte werden entsprechend ihrer Graustufenwerte einer Phase zugewiesen. Diese Segmentierungsmethode eignet

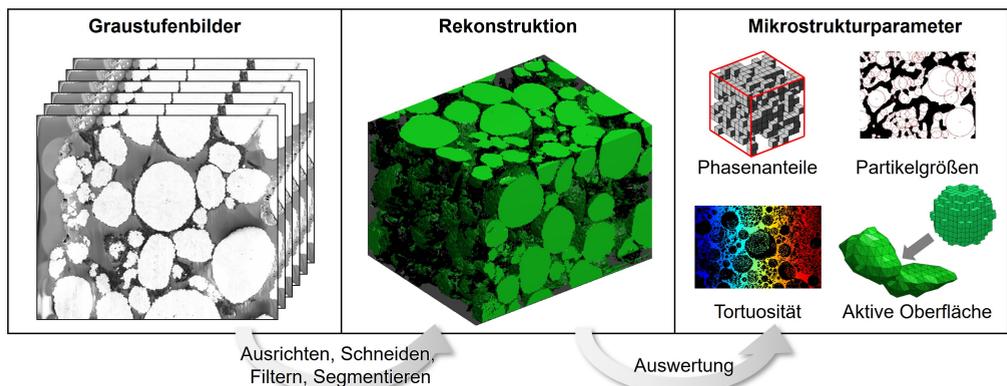


Abbildung 2.15: Bilddatenauswertung der Tomographiedaten zur Mikrostrukturrekonstruktion und Parameterbestimmung.

sich besonders für Datensätze mit gutem Kontrast und geringen Helligkeitsgradienten zwischen den Einzelbildern. Ist dies nicht der Fall, kann die Region-Growing-Methode eingesetzt werden. Dabei werden ausgehend von eindeutig zuweisbaren Bildpunkten die Nachbar-Datenpunkte überprüft und bei ähnlichem Graustufenwert zur Region hinzugefügt. Dies wird iterativ so lange wiederholt, bis sich die Ausdehnung der Region nicht mehr ändert. [Joo14]

Der segmentierte dreidimensionale Datensatz beinhaltet die örtliche Verteilung der in der Elektrodenstruktur enthaltenen Materialphasen und wird als Rekonstruktion bezeichnet. Sie kann als Modellgeometrie für Mikrostrukturmodelle oder zur Bestimmung von Mikrostrukturparametern genutzt werden, deren Berechnung im Folgenden erläutert wird.

Der Volumenanteil ε_i einer Phase i berechnet sich aus der Anzahl der Voxel n dieser Phase dividiert durch die Gesamtzahl der Voxel nach Gleichung 2.13.

$$\varepsilon_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} \quad (2.13)$$

Die Partikelgrößenverteilung wird auf Basis der Euklidischen Abstandstransformation (EDT von engl. euclidian distance transformation) berechnet. Dabei wird zunächst für jedes Voxel der Aktivmaterialphase der minimale Abstand zu einer anderen Materialphase bestimmt. Voxel, die lokale Maxima dieses Abstandswertes aufweisen, bilden die Mittelpunkte der Phase. Der Abstandswert dieser Mittelpunkte ist ein Maß für den maximalen Radius einer Kugel, die an dieser Stelle innerhalb des Aktivmaterials platziert werden kann, ohne eine andere Materialphase zu schneiden. Die auf diese Weise gefundenen Partikelgrößen sind in Abbildung 2.16 schematisch dargestellt. Eine detailliertere Beschreibung der EDT ist in [End14a] zu finden.

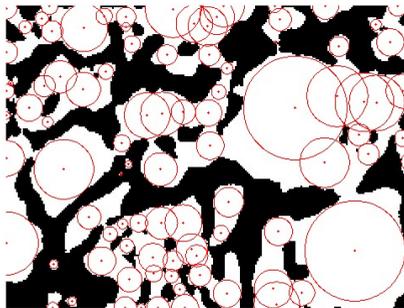


Abbildung 2.16: Schematische Darstellung der Partikelgrößenbestimmung durch die Euklid'sche Abstandstransformation aus [End14a].

Die EDT bestimmt somit den maximalen Abstand zu einem beliebigen nicht zur Materialphase gehörenden Voxel, was bei sphärischen Partikeln deren Kugelradius entspricht. Bei unregelmäßig geformten Partikeln dagegen ist die EDT ein Maß für die kleinste charakteristische Länge

der Partikel. Bei inneren Poren und Rissen in den Partikeln wird die kleinste charakteristische Länge in der zusammenhängenden Aktivmaterialphase bestimmt. Unter der Annahme, dass diese inneren Poren mit Elektrolyt gefüllt sind, entspricht dies der effektiven Diffusionslänge der Lithium-Ionen im Aktivmaterial. Das Ergebnis aus der EDT ist bei komplex geformten Partikeln somit weniger eine Partikelgrößenverteilung, sondern eine Diffusionslängenverteilung.

Die (volumen-)spezifische Oberfläche der Materialphasen wird durch die stufenweise Darstellung im Voxelgitter überschätzt. Zur Bestimmung der Oberfläche unter Berücksichtigung geglätteter Partikel wird der „Marching Cube“ Algorithmus angewandt, was in Abbildung 2.15 rechts dargestellt ist. Ein Würfel, der aus 8 Voxeln besteht, wird innerhalb der Struktur virtuell verschoben, um diese auf innere Phasengrenzflächen zu analysieren. Es existieren 256 mögliche Grenzflächenkonfigurationen innerhalb des Würfels, deren geglättete spezifische Oberfläche bekannt ist. Die gesamte Oberfläche der Mikrostruktur berechnet sich aus der Anzahl dieser Grenzflächenkonfigurationen durch Summieren ihrer spezifischen Oberflächen. Eine umfassende Beschreibung des Verfahrens und der möglichen Grenzflächenkonfigurationen ist in [End14b] gegeben.

Die Tortuosität τ ist ein Maß für die Güte der Transportpfade durch die poröse Mikrostruktur. Diese wird durch gewundene Transportpfade, innere Poren, Sackgassen und Pfadverengungen beeinflusst, was in Abbildung 2.17 dargestellt ist. Es existieren verschiedene Definitionen der Tortuosität, über die in [Tja18] ein umfassender Überblick gegeben wird. Die Tortuosität, wie sie in dieser Arbeit verwendet wird, ist über Gleichung 2.14 definiert und gibt einen Zusammenhang zwischen der intrinsischen Leitfähigkeit der Materialphase σ und der effektiven Leitfähigkeit σ_{eff} in der Mikrostruktur [Mac56]. Sie wird durch Lösen der Ladungsbilanz bei definierten

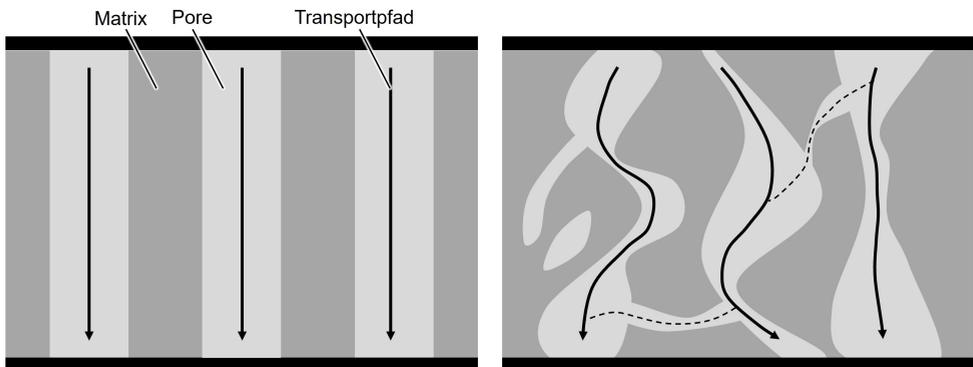


Abbildung 2.17: Schematische Darstellung unterschiedlicher Tortuosität der Porenphase durch gewundene Transportpfade, innere Poren, Sackgassen und Pfadverengungen.

Randpotentialen mit Hilfe einer Finite-Volumen-Simulation berechnet, was in [Joo11] genauer erläutert wird.

$$\sigma_{\text{eff}} = \frac{\varepsilon}{\tau} \sigma \quad (2.14)$$

2.3.2 Experimentalzellen

In Experimentalzellen lassen sich verschiedene Konfigurationen galvanischer Zellen auf Labormaßstab herstellen, die eine dezidierte Untersuchung bestimmter elektrochemischer Aspekte erlauben. Die Experimentalzellen dieser Arbeit wurden in einem kommerziell verfügbaren Zellgehäuse „ECC-PAT Core“ der Firma EL-Cell® aufgebaut, dessen Aufbau in Abbildung 2.18 gezeigt ist.

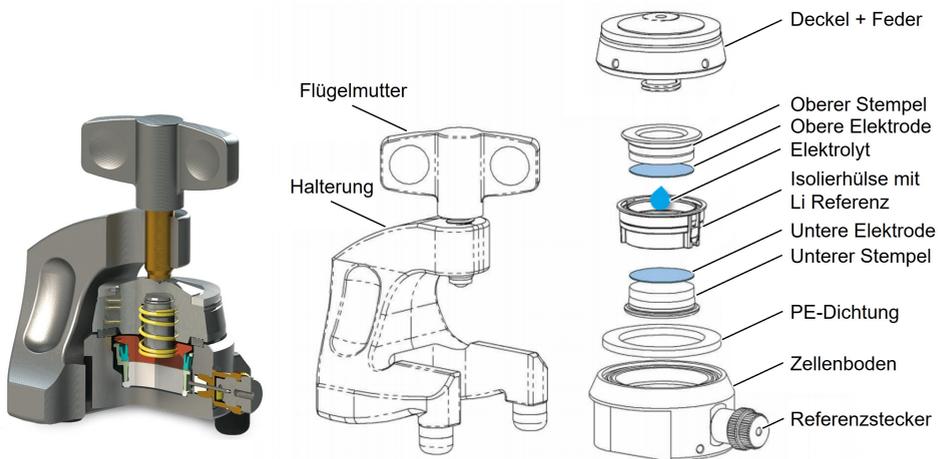


Abbildung 2.18: Rendering und Explosionszeichnung des Experimentalzellaufbaus im ECC-PAT Core Zellgehäuse [EC16].

Zentrale Komponente dieses Aufbaus ist die Isolierhülle mit Lithium-Referenzring, in die der Separator bereits eingespannt ist. In die Isolierhülle werden die Elektroden eingesetzt und der Elektrolyt eingefüllt. Der Zellstapel wird mit Stempeln von oben und unten fixiert, von einem Edelstahlgehäuse umschlossen und mit einer im Gehäusedeckel integrierten Feder verpresst. Die Halterung mit Flügelmutter drückt die Gehäusehälften zusammen und sorgt für eine luftdichte Versiegelung der Experimentalzelle.

Für den Einbau in das ECC-PAT Core Zellgehäuse müssen die Elektroden als kreisförmige Plättchen mit 18mm Durchmesser vorliegen. Während in kommerziellen Zellen beide Ableitseiten mit Aktivmaterial beschichtet sind (vgl. Abbildung 2.7), muss in Experimentalzellen der Ableiter zur Kontaktierung auf einer Elektrodenseite blank sein. Die Elektrodenpräparation beinhaltet daher das einseitige Ablösen der Aktivmaterialbeschichtung und das Austanzen von 18mm Plättchen. Eine ausführliche Beschreibung der Elektrodenpräparation ist in [Wei20] zu finden. Elektrodenpräparation und Zellaufbau finden in einer Glovebox unter Argonatmosphäre (Wasser- und Sauerstoffgehalt kleiner 0,1 ppm) statt, um Verunreinigungen oder Reaktionen mit Umgebungsluft zu verhindern. Ebenso darf keine Verunreinigung der verwendeten Werkzeuge und Materialien vorliegen, die daher mehrstufig ultraschallgereinigt und ausgeheizt werden. Erst nach vollständiger Assemblierung der Experimentalzellen können diese zur Vermessung aus der Glovebox ausgeschleust werden.

2.3.2.1 Varianten

Durch Wahl und Anordnung der Elektroden lassen sich Varianten von Experimentalzellen für unterschiedliche Untersuchungszwecke realisieren, die in Abbildung 2.19 schematisch dargestellt sind und im Folgenden erläutert werden.

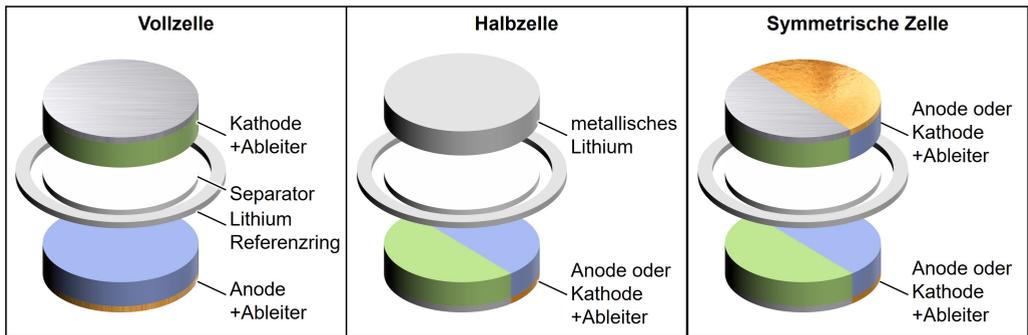


Abbildung 2.19: Anordnung der Elektroden für verschiedene Experimentalzellvarianten, wobei Halbzellen und symmetrische Zellen jeweils mit Anode oder Kathode aufgebaut werden können.

Experimentalvollzellen beinhalten wie eine konventionelle Lithium-Ionen-Zelle eine Anode und eine Kathode. Die integrierte Ringreferenz erlaubt eine experimentelle Separation von Anoden- und Kathodenpotential bei Gleichstrommessungen. So können beispielsweise die Verlustanteile von Anode und Kathode im Entladefall unterschieden werden. Da die Gesamtimpedanz von Experimentalzellen bei der elektrochemischen Impedanzspektroskopie (Kapitel 2.3.4) aufgrund ihrer kleinen Elektrodenfläche deutlich größer ist als die von konventionellen Zellen, wirken sich induktive Störeffekte im hochfrequenten Bereich weniger auf das Messergebnis aus. So können

hochfrequente Verlustprozesse besser untersucht werden. Eine Auftrennung von Impedanzanteilen der Elektroden ist aufgrund geometrischer Asymmetrien des Referenzrings jedoch nicht möglich [End17].

Halbzellen verwenden metallisches Lithium als Gegenelektrode. Durch die sehr hohe Kapazität und das konstante Potential des Lithiums bei geringen Stromraten eignen sich Halbzellen zur Bestimmung der Gleichgewichtsspannungskurve und zur Kapazitätsmessung von Elektroden. Bei hohen Stromraten sowie bei elektrochemischer Impedanzspektroskopie verfälscht hingegen die Überspannung der Lithium-Gegenelektrode das Messergebnis.

Bei symmetrischen Zellen werden zwei identische Elektroden gegeneinander aufgebaut. Die Zellen haben damit eine Spannung von 0V, besitzen keine nutzbare Kapazität und sind nicht zyklierbar. Elektrochemische Impedanzspektroskopie an symmetrischen Zellen eignen sich zur Identifikation der Verlustprozesse einzelner Elektroden ohne den Einfluss einer Gegenelektrode. Voraussetzung hierfür ist ein identischer Ladezustand beider Elektroden, der sich im aufgebauten Zustand der Zelle nicht nachträglich ändern lässt. Eine Vermessung mehrerer Ladezustände erfordert somit den Aufbau mehrerer Zellen.

2.3.3 Lade-, Entlade- und OCV Kennlinien

Das Verhalten von Lithium-Ionen-Batterien unter Last wird üblicherweise durch die Messung von Lade- und Entladekennlinien untersucht. Darunter versteht man die Messung des Verlaufs der Zellspannung bei vollständiger Ladung oder Entladung mit einem konstanten Strom. Der Strom wird über die C-Rate angegeben und ist nach Gleichung 2.15 definiert als das Verhältnis von Entladestrom I bezogen auf die Nennkapazität C_N der Zelle. Die Nennkapazität ist die entnehmbare Ladungsmenge der Zelle oder Elektrode unter Nennbedingungen hinsichtlich Entladestrom, Temperatur und Spannungsgrenzen.

$$C - Rate = \frac{I}{C_N} \left[\frac{1}{h} \right] \quad (2.15)$$

Häufig werden Lade- und Entladekennlinien über den Ladezustand (SOC von engl. state of charge) angegeben. Der SOC beschreibt die aus der Zelle entnehmbare Ladung $C_{entnehmbar}$ bezogen auf die Nennkapazität C_N nach Gleichung 2.16.

$$SOC = \frac{C_{entnehmbar}}{C_N} \quad (2.16)$$

Eine weitere charakteristische Größe für Lithium-Ionen-Batterien und Elektroden ist die Leerlauf- oder OCV Kennlinie. Sie bezeichnet die Zellspannung in Abhängigkeit des Ladezustands im unbelasteten Zustand. Für die Aufzeichnung von OCV-Kennlinien existieren zwei unterschiedliche Verfahren:

- Bei der stationären Messmethode wird der Zelle eine geringe Ladungsmenge entnommen und anschließend abgewartet, bis sich eine zeitlich konstante Zellspannung einstellt. Dieser Spannungswert ist die OCV Spannung für den zugehörigen Ladezustand. Der Vorgang wird wiederholt, bis der gesamte SOC-Bereich der Zelle charakterisiert ist. Problematisch bei dieser Messmethode ist die lange Messdauer verbunden mit Selbstentladungseffekten der Zelle. Deshalb haben sich quasi-stationäre Messmethoden zur Messung der Leerlaufkennlinie etabliert.
- Die quasi-stationäre OCV-Messung bezeichnet eine Konstantstrommessung mit sehr geringen Stromraten, sodass die Überspannungen durch Verlustprozesse vernachlässigbar werden (vgl. Abbildung 2.8). Die OCV-Kennlinien in dieser Arbeit werden durch Mittelung einer Lade- und Entladekurve mit einer C-Rate von C/40 ermittelt.

Für die Messung von OCV-Kennlinien von Einzelelektroden, werden üblicherweise Experimentalzellen im Halbzellsetup verwendet. Die resultierende Kennlinie wird über den Lithiierungsgrad angegeben. Der Lithiierungsgrad x_{Li} bezeichnet nach Gleichung 2.17 das Verhältnis aus aktueller Lithiumkonzentration c_s der Elektrode und maximaler Lithiumkonzentration der Elektrode $c_{s,max}$.

$$x_{Li} = \frac{c_s}{c_{s,max}} \quad (2.17)$$

Während manche Materialien, wie beispielsweise Graphit, über den gesamten Bereich des Lithiierungsgrades von 0 bis 1 elektrochemisch stabil sind, gibt es für die meisten Kathodenmaterialien eine Untergrenze des Lithiierungsgrades, unter welchem das Wirtsgitter des Kathodenmaterials irreversibel beschädigt wird.

2.3.3.1 Kennlinienfit

In Lithium-Ionen-Batterien ist im Allgemeinen nicht die komplette Kapazität der Einzelelektroden nutzbar. Dies liegt beispielsweise am Lithiumverlust durch SEI-Bildung während der Formierung (vgl. Kapitel 2.1.2.1) oder durch Alterungseffekte, die in [Wei20] umfassend beschrieben sind. Mittels Kennlinienfit können die aktiven Bereiche der Einzelelektroden im Spannungsbereich der Vollzelle identifiziert werden, was in Abbildung 2.20 dargestellt ist [Wei20].

Grundlage für den Kennlinienfit sind die OCV-Kennlinien der Einzelelektroden und der Vollzelle. Die Vollzellspannung ergibt sich aus der Differenz der beiden Elektrodenpotentiale nach

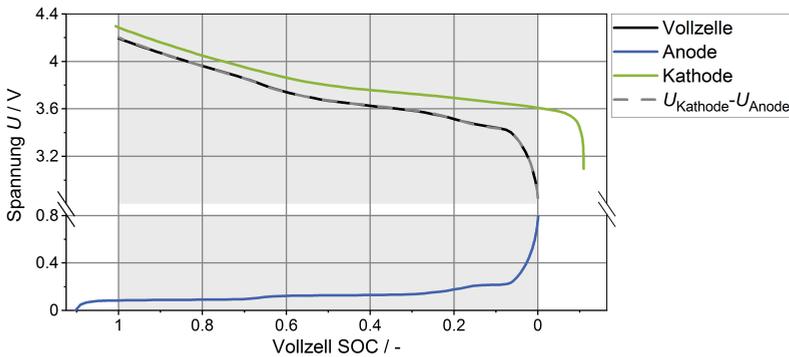


Abbildung 2.20: Durch Kennlinienfit ermittelter aktiver Spannungsbereich der Elektroden (in grau). Die Differenz aus Kathoden- und Anodenpotential entspricht näherungsweise der Vollzellkennlinie.

Gleichung 2.3. Folglich werden die Kennlinien der Elektroden so lange gestaucht, gestreckt oder verschoben, bis die Differenz der gemessenen Elektrodenkennlinien der Kennlinie der Vollzelle entspricht. Der aktive Kapazitätsbereich der Elektroden ergibt sich durch Projektion der Vollzell-Kennlinie auf die jeweilige Elektroden-Kennlinie und ist in Abbildung 2.20 grau hinterlegt dargestellt. Um die Charakteristika der Einzelkennlinien für den Fitprozess besser sichtbar zu machen, wird häufig auch deren Ableitung (DVA von Differential Voltage Analysis) verwendet [Blo05, Hon11, Kat18].

2.3.4 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Das Messverfahren der elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS) erlaubt eine Auftrennung und Quantifizierung einzelner Verlustprozesse anhand ihrer unterschiedlichen Zeitkonstante (vgl. Abbildung 2.9). Dabei wird der Batterie eine kleine, sinusförmige Wechselspannung aufgeprägt und der resultierende Wechselstrom gemessen, bzw. bei Anregung mit einem Wechselstrom die Spannungsantwort gemessen.

Wie in Abbildung 2.21a dargestellt, hat das Antwortsignal der Batterie im Allgemeinen die gleiche Frequenz ω wie das Eingangssignal, jedoch variiert die Amplitude \hat{I} sowie die Phasenverschiebung β . Aus dem Verhältnis von Eingangs- und Ausgangssignal wird die komplexe Impedanz der Batterie nach Gleichung 2.18 berechnet.

$$Z(\omega) = \frac{U(t)}{I(t)} = \frac{\hat{U} \cdot \sin(\omega t)}{\hat{I} \cdot \sin(\omega t + \beta)} = \frac{\hat{U} \cdot e^{j\omega t}}{\hat{I} \cdot e^{j(\omega t + \beta)}} = \frac{\hat{U}}{\hat{I}} \cdot e^{j\beta} = Z' + jZ'' \quad (2.18)$$

Die komplexe Impedanz für mehrere Frequenzen kann in einem Nyquist-Diagramm aufgetragen werden, das in Abbildung 2.21b dargestellt ist. Da elektrochemische Systeme wie Batterien

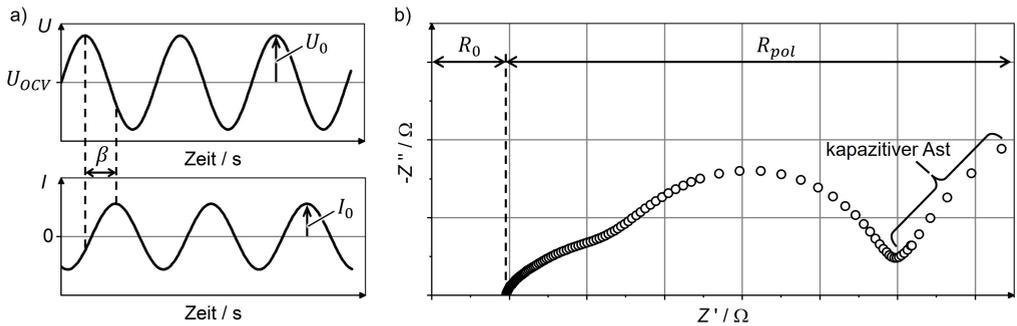


Abbildung 2.21: a) Schematische Darstellung von Anregungsspannung und Antwortstrom bei der EIS. Der Verlauf von Stromanregung und Spannungsmessung ist analog. b) Impedanzspektrum im Nyquist-Diagramm.

im Allgemeinen ein kapazitives Verhalten zeigen, wird üblicherweise der negative Imaginärteil ($-Z''$) über dem Realteil (Z') aufgetragen. Der mittlere Frequenzbereich ist gekennzeichnet durch die Überlagerung mehrerer Halbkreise, die auf die Polarisationsverluste durch Ladungstransferreaktion, SEI-Widerstand und Kontaktwiderstand zurückzuführen sind. Bei kleinen Frequenzen, typischerweise kleiner als 1 Hz, steigt der Imaginärteil stark an, was auch als kapazitiver Ast des Spektrums bezeichnet wird. Hier werden vor allem Verlustprozesse mit hohen Zeitkonstanten wie Diffusionsprozesse im Aktivmaterial und im Elektrolyt angeregt. Ohm'sche Verluste sind am Schnittpunkt mit der x-Achse (R_0 , Abbildung 2.21b) erkennbar. Durch mehrere EIS-Messungen bei variierenden Betriebsbedingungen lassen sich außerdem die Abhängigkeit der im Spektrum erkennbaren Verlustprozesse von Ladezustand und Temperatur bestimmen.

Die allgemeinen Voraussetzungen an ein System zur Durchführung einer Impedanzspektroskopie sind Linearität, Kausalität und Zeitinvarianz. Während Kausalität bei Batteriesysteme inhärent gegeben ist, stellen Linearität und Zeitinvarianz Anforderungen an die Messbedingungen. Linearität ist für Batterien nur für kleine Anregungsamplituden gegeben und zur Wahrung der Zeitinvarianz muss die Batterie während der Messdauer in einem konstanten Ladezustand und bei einer konstanten Temperatur gehalten werden. Beide Anforderungen limitieren den Frequenzbereich der EIS für kleine Frequenzen. Große Periodendauern führen zu großen Ladungsmengen, die bei der Anregung ausgetauscht werden, somit zu einer Veränderung des Ladezustandes und zur Verletzung der Linearitätsbedingung. Außerdem wird bei langen Messzeiten, beispielsweise durch Selbstentladung der Batterie, die Zeitinvarianz verletzt.

Prozesse ähnlicher charakteristischer Frequenz können im Nyquist-Diagramm aufgrund überlagerter Halbkreise nur unzureichend unterschieden werden. Um die einzelnen Prozesse besser trennen zu können, werden die Spektren in dieser Arbeit zusätzlich als Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten (DRT) dargestellt. Anschließend werden die Verlustprozesse durch TLM-Fit quantifiziert. Beide Analyseverfahren werden im Folgenden vorgestellt.

2.3.4.1 Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten (DRT)

Eine andere Darstellungsform für Impedanzspektren ist die Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten (DRT von eng. Distribution of Relaxation Times). Sie basiert auf der Beschreibung der Polarisationsimpedanz durch eine Verkettung unendlich vieler RC-Glieder unterschiedlicher Zeitkonstanten nach Gleichung 2.19. Dabei entspricht $\tilde{\tau}$ der Zeitkonstante, oder auch Relaxationszeit, und $\gamma(\tilde{\tau})$ der Verteilungsdichtefunktion dieser Relaxationszeiten. Eine ausführliche Herleitung der DRT ist in [IT17] gegeben.

$$Z(\omega) = R_0 + R_{\text{pol}} \int_0^{\infty} \frac{\gamma(\tilde{\tau})}{1 + j\omega\tilde{\tau}} d\tilde{\tau} \quad (2.19)$$

Bei der DRT wird die Verteilungsdichtefunktion der Relaxationszeiten über der logarithmisch aufgetragenen Frequenz dargestellt. Diese Darstellungsform erlaubt eine bessere Trennung von Verlustprozesse ähnlicher Zeitkonstanten, deren Halbkreise sich im Nyquist-Diagramm überlagern.

2.3.4.2 Kettenleitermodell-Fit (TLM-Fit)

Zur Impedanzmodellierung von Lithium-Ionen-Batterien werden Kettenleitermodelle (TLM von engl. Transmission Line Model) eingesetzt. Diese beschreiben die Verlustprozesse einer Elektrode unter Berücksichtigung der porösen Mikrostruktur durch eine Verschaltung differentieller Ersatzschaltbildelemente. Eine ausführliche Beschreibung der Ersatzschaltbildelemente sowie eine Herleitung des in dieser Arbeit verwendeten TLM-Modells sind in [III14] zu finden. Hier soll dagegen die Verwendung von Kettenleitermodellen zur Auswertung von Impedanzdaten erläutert werden. Der Aufbau des Kettenleitermodells für eine poröse Elektrode ist in Abbildung 2.22 dargestellt.

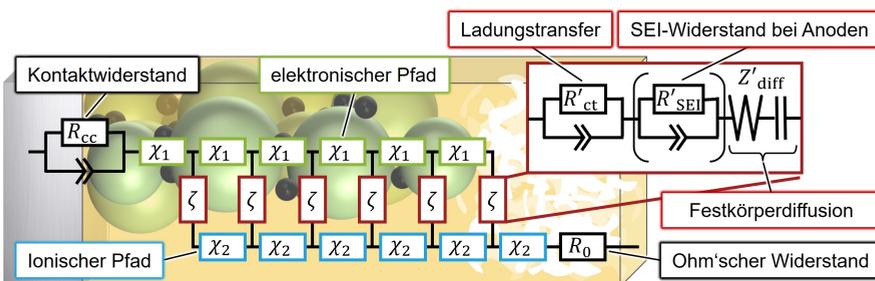


Abbildung 2.22: Aufbau des Kettenleitermodells für poröse Elektroden. Bei der Kathoden-Modellierung entfällt das RQ-Element des SEI-Widerstands.

Darin beschreibt χ_1 den inkrementellen Widerstand durch Elektronenleitung im Aktivmaterial und χ_2 den der Ionenleitung im Elektrolyten. Die enthaltenen RQ-Elemente (in Abbildung 2.22 symbolisiert durch einen Doppelpfeil mit in Reihe geschaltetem Widerstand) dienen der Beschreibung von Doppelschichtprozessen, wie beispielsweise dem Ladungstransfer. Der ionische und elektronische Pfad sind durch parallel geschaltete Sprossen miteinander verbunden, die die Ladungstransferreaktion, die Festkörperdiffusion und, für den Fall der Anode, den SEI-Durchtritt modellieren. Die Festkörperdiffusion wird über ein „Finite-Length-Warburg-Element“ in Verbindung mit einem Kondensator dargestellt. Das Warburg-Element beschreibt einen Diffusionsprozess mit limitierter Diffusionslänge und der Kondensator, auch differenzielle Kapazität C_{diff} genannt, berücksichtigt die Änderung der Gleichgewichtsspannung durch kleine Ladezustandsänderungen. Gestrichene Werte (R' bzw. Z') bedeuten eine Normierung der Widerstände bzw. Impedanzen auf die Elektroden Dicke d ($R' = R \cdot d$).

Die Gesamtimpedanz des Modells berechnet sich aus Gleichung 2.20. Die Impedanz der Sprosse ζ setzt sich aus den Impedanzanteilen von Ladungstransfer Z_{ct} , SEI-Durchtritt Z_{SEI} (nur bei Anoden) sowie der Festkörperdiffusion Z_{diff} zusammen und ist normiert auf die Elektroden Dicke d . $\tilde{\tau}$ bezeichnet die Zeitkonstante des zugehörigen RQ-Elements bzw. des Warburg-Elements.

Durch die physikalische Interpretation der Ersatzschaltbildelemente können diese mit experimentell bestimmbar Materialparametern beschrieben werden. Der ionische Widerstand berücksichtigt die ionische Leitfähigkeit σ_1 des Elektrolyten sowie die Porosität ϵ_1 und die Tortuosität τ_1 der Porenphase nach Gleichung 2.21. A bezeichnet dabei die Grundfläche der modellierten Elektrode. Der elektronische Widerstand berechnet sich nach Gleichung 2.22 aus der effektiven Leitfähigkeit der Elektrode $\sigma_{\text{s,eff}}$, die nach Kapitel 4.3.2 direkt bestimmt werden kann.

$$Z(\omega) = R_0 + \frac{R_{\text{cc}}}{1 + j\omega\tilde{\tau}_{\text{cc}}} + \frac{\chi_1\chi_2}{\chi_1 + \chi_2} \left(L + \frac{2\kappa}{\sinh\left(\frac{d}{\kappa}\right)} \right) + \kappa \frac{\chi_1^2\chi_2^2}{\chi_1 + \chi_2} \coth\left(\frac{d}{\kappa}\right) \quad (2.20)$$

mit:

$$\kappa = \sqrt{\frac{\zeta}{\chi_1 + \chi_2}}$$

$$\zeta = (Z_{\text{ct}} + [Z_{\text{SEI}}] + Z_{\text{diff}}) \cdot d$$

$$Z_{\text{ct}} = \frac{R_{\text{ct}}}{1 + j\omega\tilde{\tau}_{\text{ct}}}$$

$$Z_{\text{SEI}} = \frac{R_{\text{SEI}}}{1 + j\omega\tilde{\tau}_{\text{SEI}}}$$

$$Z_{\text{diff}} = R_{\text{diff}} \frac{\tanh((j\omega\tilde{\tau}_{\text{diff}})^n)}{(j\omega\tilde{\tau}_{\text{diff}})^n} + \frac{1}{j\omega C_{\text{diff}}}$$

$$\chi_1 = \frac{1}{\sigma_1} \frac{\tau_1}{\epsilon_1} \frac{1}{A} \quad (2.21)$$

$$\chi_2 = \frac{1}{\sigma_{s,\text{eff}}} \frac{1}{A} \quad (2.22)$$

Der Ladungstransferwiderstand erlaubt durch Kopplung mit der linearisierten Form der Butler-Volmer-Gleichung (Gleichung 2.23) Rückschlüsse auf die Austauschstromdichte i_0 an der aktiven Elektrodenoberfläche A_{aktiv} [Cos21]. Der SEI-Widerstand charakterisiert den Durchtrittswiderstand ASR_{SEI} nach Gleichung 2.24 und die differentielle Kapazität berechnet sich aus der Gleichgewichtsspannungskurve entsprechend Gleichung 2.25.

$$R_{\text{ct}} = \frac{1}{i_0} \frac{R_g T}{F} \frac{1}{A_{\text{aktiv}}} \quad (2.23)$$

$$R_{\text{SEI}} = \frac{ASR_{\text{SEI}}}{A_{\text{aktiv}}} \quad (2.24)$$

$$C_{\text{diff}} = \frac{dQ}{dU_{\text{OCV}}} \quad (2.25)$$

Zur Quantifizierung der Modellelemente wird das Modell an gemessene Impedanzdaten angefitet. Dabei müssen a priori bekannte Materialparameter bereits ins TLM implementiert werden und der Modellfit erlaubt die Ermittlung der verbleibenden Materialparameter.

3 Modellentwicklung

Für die vorliegende Arbeit wurden verschiedene Modelle zur Beschreibung des Batterieverhaltens auf unterschiedlichen Längenskalen entwickelt, die im Folgenden vorgestellt werden. Die Modellentwicklung gliedert sich in zwei Bereiche. Der erste Bereich behandelt die orts aufgelöste Simulation partikulärer Elektrodenstrukturen. Dazu wird zunächst ein Mikrostrukturgenerator zur Erzeugung virtueller Kathodenstrukturen auf Basis tomographisch rekonstruierter Partikelgeometrien eingeführt. Neben Rekonstruktionen realer Elektrodenstrukturen (Kapitel 2.3.1.1), werden diese als Modellgeometrie für das nachfolgend vorgestellte Mikrostrukturmodell verwendet. Der zweite Bereich verfolgt das Ziel der elektrochemisch-thermischen Simulation großformatiger Batteriezellen. Zu diesem Zweck wurde das erweiterte homogenisierte Elektrodenmodell von Moses Ender (Kapitel 2.2.2.3) weiterentwickelt, um eine homogenisierte und damit recheneffiziente Simulation des Batterieverhaltens zu ermöglichen. Diese Weiterentwicklungen werden in Abschnitt 3.3 vorgestellt. Darauf aufbauend wird die Hochskalierung des EH-Modells in einem Multi-Scale-Multi-Domain Ansatz zur Modellierung großformatiger Batteriezellen beschrieben. Abschließend wird die Auswertung einzelner Überspannungsanteile der vorgestellten Modelle erläutert.

3.1 Mikrostrukturgenerator

Das im nachfolgenden Unterkapitel vorgestellte Mikrostrukturmodell benötigt 3D Elektrodenstrukturen als Modellgeometrie. Tomographisch erzeugte Datensätze (Kapitel 2.3.1.1) sind zum einen kosten- und zeitaufwändig und zum anderen an mit etablierten Verfahren herstellbare Mikrostrukturen gebunden, was eine breite Parametervariation verhindert. Daher wurde im Rahmen einer studentischen Arbeit (Anhang A.4.3) ein Strukturgenerator zur Erzeugung virtueller Kathodenmikrostrukturen entwickelt und die ausführliche Beschreibung in [Joo21] veröffentlicht. Im Folgenden wird lediglich die grundlegende Funktionsweise erläutert.

Der Strukturgenerator basiert auf einer stochastischen Neuordnung tomografisch rekonstruierter Partikelgeometrien und Leitrußfragmente. Das Ergebnis sind numerisch generierte und zu

gleich real getreue Mikrostrukturen mit einstellbaren Eigenschaften. Ausgehend von einer bestehenden FIB-REM Tomographie teilt sich die Strukturerstellung in drei Schritte auf, die in Abbildung 3.1 dargestellt sind.

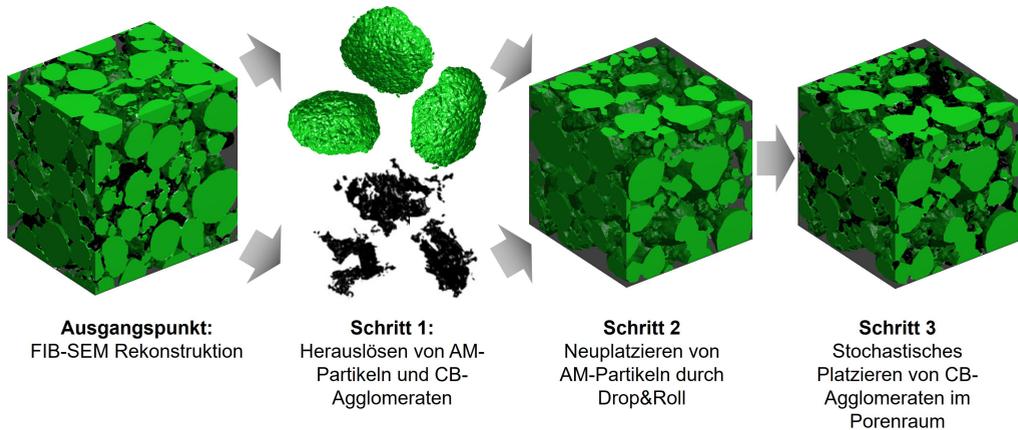


Abbildung 3.1: Ablauf der Strukturerstellung durch Neuordnung von tomografisch rekonstruierten Partikelgeometrien und Leitrußfragmenten.

Im ersten Schritt werden die einzelnen Aktivmaterialpartikel (AM-Partikel) und Leitruß-Agglomerate (CB-Agglomerate von engl. Carbon Black) aus der Rekonstruktion herausgelöst. Da die AM-Partikel größtenteils in direktem Kontakt zueinander stehen, ist dazu ein Trennalgorithmus notwendig. Die Trennung der Partikel erfolgt über die morphologischen Funktionen *erode* und *dilate* (engl. für erodieren und ausweiten). Durch Erodieren werden die Partikel um eine bestimmte Anzahl an Voxel geschrumpft, sodass die Verbindungen zwischen den Partikeln aufgetrennt werden. Der anschließende *dilate*-Operator vergrößert die Partikel auf etwas weniger als ihre ursprüngliche Größe, um eine erneute Überlappung der Partikel zu verhindern. Wie stark die Partikel für eine vollständige Trennung geschrumpft werden müssen, hängt vom Grad ihrer Überlappung ab. Für kleine Partikel und geringe Überlappungen ist ein Schrumpfen von wenigen Voxeln vorteilhaft, um die Veränderung der Partikelgeometrie gering zu halten. Aus diesem Grund wurde für die Trennung ein iterativer Prozess implementiert, welcher verschiedene *erode* und *dilate* Stufen durchläuft und die erfolgreich getrennten Partikel als jeweils eigene Materialphase abspeichert.

Da zur Trennung notwendigerweise mehr Voxel erodiert werden als im *dilate* Schritt wieder aufgefüllt werden, entsteht ein Band von Voxeln undefinierter Phasenzugehörigkeit am Rand des

jeweiligen Partikel. Die Zuordnung dieser Voxel erfolgt ebenfalls durch einen iterativen Algorithmus. Dazu wird jedes Voxel einzeln betrachtet und zu der meist vorkommenden Phase seiner Nachbarvoxel zugeordnet. Sind alle angrenzenden Voxel ebenfalls ohne Phasenzuordnung, bleibt das Voxel zunächst undefiniert. Der Vorgang wird wiederholt, bis alle Voxel zugeordnet sind. Nach erfolgreicher Trennung und Randauffüllung werden die einzelnen Partikel in einer Datenbank zur späteren Strukturerstellung abgespeichert.

Die Trennung des Leitrußes erfolgt in ähnlicher Weise, jedoch werden in der Leitrußbibliothek zusammenhängende Agglomerate aus nanoskaligen CB-Partikeln abgespeichert. Die Größe der Agglomerate kann im Trennprozess frei vorgegeben werden.

Für den zweiten Schritt, die Neuplatzierung der AM-Partikel, müssen zunächst die Zielparameter der zu erstellenden Struktur, wie Dimension, Partikelgrößen und Leitrußgehalt, festgelegt werden. Die Platzierung der Aktivmaterialpartikel erfolgt nach dem Drop and Roll Prinzip, was in Abbildung 3.2 darstellt ist.

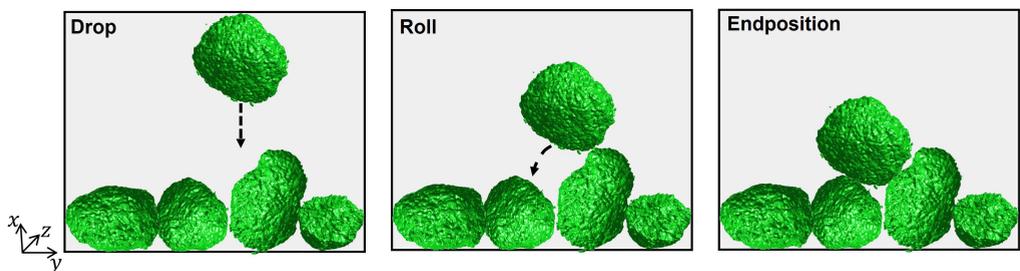


Abbildung 3.2: Drop and Roll Verfahren zur Positionierung von Aktivmaterialpartikeln.

Der Strukturgenerator lässt die Partikel nacheinander von oben in eine, dem gewählten Volumen entsprechende Box fallen. Ausgehend von einer zufällig gewählten Startposition werden die Partikel schrittweise in negative x-Richtung verschoben. Kommt es zu einer Kollision mit einem anderen Partikel, wird der zu platzierende Partikel um den schon platzierten Partikel „gerollt“, was in diesem Fall einer schrittweisen, kollisionsfreien Verschiebung in negative x-Richtung ohne Rotation mit beliebigen y- und z-Komponenten entspricht. Ist keine kollisionsfreie Verschiebung möglich oder berührt der Partikel den Boden der Box, hat der Partikel seine Endposition erreicht.

Der dritte Schritt, die Platzierung der Leitruß-Agglomerate, erfolgt stochastisch verteilt im verbleibenden Porenraum nach der Aktivmaterialplatzierung. Das Anschmiegen des Leitrußes an die Aktivmaterialpartikel bei der Herstellung der Elektroden wird über eine Überlappungsbedingung bei der Leitrußpositionierung nachgestellt. Das heißt, es werden nur solche Positionen für

ein Leitruß-Agglomerat akzeptiert, die eine definierte Voxelüberlappung mit den Aktivmaterialpartikeln aufweisen. Bei der Positionierung wird nur der Teil des Agglomerates in die Struktur übernommen, der in der Porenphase liegt. Das Aktivmaterial bleibt unberührt. Auf diese Weise werden Leitrußfragmente hinzugefügt, bis der erzielte Leitrußanteil erreicht ist. Die erzeugten Mikrostrukturen entsprechen sowohl in ihrem optischen Erscheinungsbild als auch in ihren charakteristischen Parametern tomographisch erzeugten Rekonstruktionen [Joo21]. Damit können Mikrostrukturvariationen quantitativ belastbar untersucht werden, ohne sie aufwendig herzustellen und zu rekonstruieren, was in Kapitel 5.3 gezeigt wird.

3.2 Mikrostrukturmodell

Die Erstellung der Modellgeometrie basiert auf dem von Niklas Russner entwickelten Verfahren zum Aufbau eines Mikrostrukturmodells von Brennstoffzellen-Elektroden [Rus21]. Das Verfahren wurde im Rahmen dieser Arbeit für Lithium-Ionen-Batterieelektroden adaptiert und um eine automatisierte Modellerstellung erweitert. Der Ablauf der Modellerstellung ist in Abbildung 3.3 dargestellt.

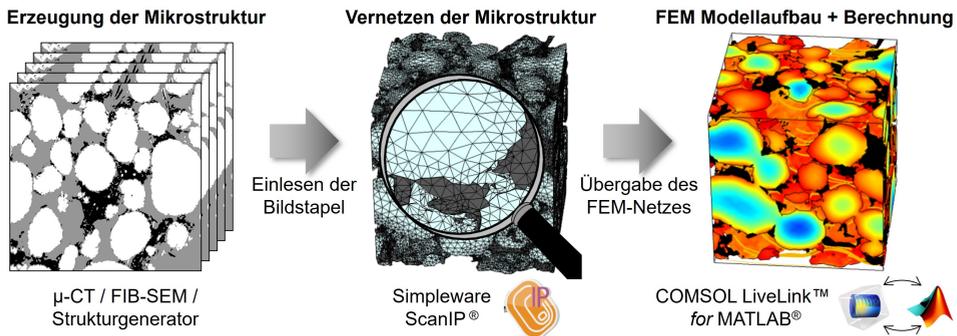


Abbildung 3.3: Verfahren zum Aufbau eines Mikrostrukturmodells für eine Lithium-Ionen-Batterieelektrode angelehnt an [Rus21].

Die rekonstruierte oder generierte Mikrostruktur wird als Abfolge von 2D Graustufenbildern in das Softwarepaket ScanIP® importiert und in ein dreidimensionales Netz aus Finiten Elementen überführt. Das FEM-Netz (FEM von Finite Elemente Methode) dient als Modellgeometrie für das Simulationsmodell in der Simulationssoftware COMSOL Multiphysics® (COMSOL). Die Zuweisung der Materialphasen und Funktionsflächen sowie die Definition der Modellgleichungen und Randbedingungen erfolgt skriptgesteuert durch die MATLAB-Schnittstelle COMSOL-Livelink™ for MATLAB®.

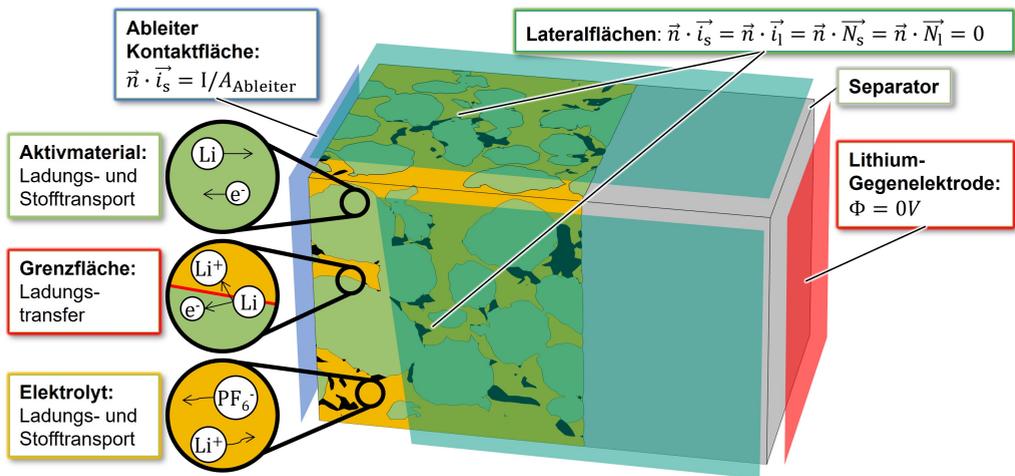


Abbildung 3.4: Aufbau des Mikrostrukturmodells für eine Lithium-Ionen-Batterieelektrode, applizierte Randbedingungen und implementierte Transport- und Transferprozesse.

Der Aufbau des Mikrostrukturmodells ist in Abbildung 3.4 dargestellt. Die Differentialgleichungen zur Berechnung der Transport- und Transferprozesse aus Kapitel 2.1.4 können den entsprechenden Phasen direkt zugeordnet werden. Es werden die Lithium-Diffusion und der Ladungstransport im Aktivmaterial (Gleichung 2.5 und 2.6), die Transportprozesse im Elektrolyten (Gleichung 2.11 und 2.12) sowie der Ladungstransfer an deren Grenzfläche (Gleichung 2.7) berücksichtigt. Diese Physiken sind im Modell durch die COMSOL Modulbausteine „Batteries&Fuel Cells“ und „Transport of Diluted Species“ implementiert, welche die zugehörigen Grundgleichungen bereits beinhalten. Die angelegten Randbedingungen sind entsprechend einem Halbzellsetup gewählt. An der Grenzfläche zum Stromableiter wird der Lade-/ Entladestrom I appliziert. Auf der Gegenseite des Separators wird eine idealisierte Lithium-Gegenelektrode mit einem Potential von $0V$ definiert. Die übrigen Ränder sind frei von Ladungsflüssen i_s und i_l wie auch Stoffflüssen N_s und N_l angenommen.

3.2.1 Partielle Homogenisierung

Für die Validierung des P2D Modells in Kapitel 5.1 wurde ein partiell homogenisiertes 3D Modell (PH Modell) entwickelt, das eine Zwischenstufe zwischen Mikrostrukturmodell und homogenisierten Modellen realisiert. Das PH-Modell ist eine Abwandlung des Mikrostrukturmodells und modelliert Leitruß und Elektrolyt als kombinierte Phase, die dementsprechend eine ionische und elektronische Leitfähigkeit aufweist. Die effektiven Leitfähigkeiten in Gleichung 3.3 und 3.4 werden entsprechend ihrer jeweiligen Volumenanteile (Gleichung 3.1 und 3.2) und ihrer Tortuositäten bestimmt. Da die Homogenisierung nur innerhalb der Elektrolyt- und CB-Phase

stattfindet, sind diese Größen auf das Referenzvolumens $V_1 + V_{CB}$ bezogen und mit dem Index *PH* gekennzeichnet. Die Tortuositäten der Elektrolyt- und CB-Phase innerhalb dieses Referenzvolumens sind mit den in Kapitel 2.3.1.2 beschriebenen Methoden nicht bestimmbar. Sie werden daher mit der Bruggeman-Näherung abgeschätzt [Bru35], da dies die etablierteste Näherungsfunktion für die Tortuosität poröser Strukturen ist [Chu13].

$$\varepsilon_{l,PH} = \frac{V_1}{V_1 + V_{CB}} \quad (3.1)$$

$$\varepsilon_{CB,PH} = \frac{V_{CB}}{V_1 + V_{CB}} \quad (3.2)$$

$$\sigma_{l,PH} = \sigma_l \frac{\varepsilon_{l,PH}}{\tau_{l,PH}} = \sigma_l \cdot \varepsilon_{l,PH}^{1.5} \quad (3.3)$$

$$\sigma_{s,PH} = \sigma_{s,CB} \frac{\varepsilon_{CB,PH}}{\tau_{CB,PH}} = \sigma_{s,CB} \cdot \varepsilon_{CB}^{1.5} \quad (3.4)$$

Da die Homogenisierung des CB zu einer Vergrößerung der aktiven Oberfläche führt, wird die Ladungstransferstromdichte entsprechend dem Verhältnis der spezifischen aktiven Flächen von Mikrostrukturmodell A_{aktiv} und PH-Modell $A_{aktiv,PH}$ skaliert, um den gleichen Gesamtstrom zu erhalten.

$$i_{ct,PH} = i_{ct} \frac{A_{aktiv}}{A_{aktiv,PH}} \quad (3.5)$$

3.3 Erweitertes Homogenisiertes Modell

Das in Kapitel 2.2.2.3 eingeführte erweiterte homogenisierte Modell nach Moses Ender [End15] beschreibt die Elektrochemie einer Batterieelektrode unter Berücksichtigung ihrer Partikelgrößenverteilung. Es wurde im Rahmen dieser Arbeit weiterentwickelt und bildet die Grundlage für das in Kapitel 3.4 vorgestellte MSMD-Modell. Im Folgenden wird zunächst das EH-Modell vorgestellt, bevor auf dessen Weiterentwicklungen eingegangen wird.

Das EH-Modell modelliert in seiner ursprünglichen Form das elektrochemische Verhalten einer einzelnen Elektrode. Der schematische Modellaufbau ist in Abbildung 3.5a dargestellt. Analog zum P2D-Modell (Kapitel 2.2.2.2) wird die poröse Mikrostruktur von Elektrode und Separator zu einem 1D-Pfad homogenisiert. Der Bereich der modellierten Elektrode hat entsprechend eine ionische und eine elektronische Leitfähigkeit und führt folglich eine ionische Stromdichte i_l und eine elektronische Stromdichte i_s . Der Index *s* steht hierbei für die poröse Feststoffmatrix der Elektrode, und *l* für den Elektrolyten. Der Separator ist hingegen elektronisch isolierend, auf Grund dessen i_s in diesem Bereich entfällt. Die ionische und elektronische Stromdichte wird

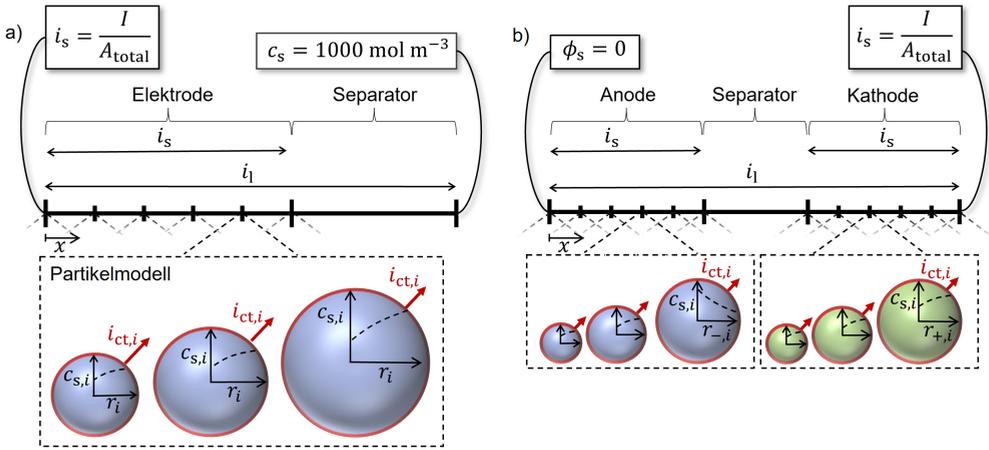


Abbildung 3.5: Schematischer Modellaufbau a) des EH-Modells aus [End14a] zur Beschreibung einer porösen Elektrode und b) des in dieser Arbeit weiterentwickelten EH-Modells zur Beschreibung eines Elektrodenpaares.

über die Ladungstransferstromdichte i_{ct} miteinander gekoppelt, die zusammen mit der Lithiumkonzentration im Feststoff c_s im Partikelmodell berechnet werden. Als Randbedingungen wird die Lithium-Konzentration am äußeren Rand des Separators auf 1000 mol m^{-3} festgesetzt und der angelegte Lade-/Entladestrom als elektronische Stromdichte an der Ableiter-Kontaktfläche der Elektrode vorgegeben.

Die Transporteigenschaften der porösen Elektroden entlang des 1D Pfads werden durch effektive Leitfähigkeitsparameter einbezogen, die sich nach Gleichung 3.6, 3.7 und 3.8 berechnen. Dabei steht ε für den Volumenanteil und τ für die Tortuosität der jeweiligen Phase.

$$\sigma_{s,\text{eff}} = \sigma_s \frac{\varepsilon_s}{\tau_s} \quad (3.6)$$

$$\sigma_{l,\text{eff}} = \sigma_l \frac{\varepsilon_l}{\tau_l} \quad (3.7)$$

$$D_{l,\text{eff}} = D_l \frac{\varepsilon_l}{\tau_l} \quad (3.8)$$

Die Gleichungen für den Ladungstransport reduzieren sich ausgehend von Gleichung 2.5 und 2.12 auf eine Dimension zu Gleichung 3.9 und 3.10.

$$i_s = \sigma_{s,\text{eff}} \frac{\partial \Phi_s}{\partial x} \quad (3.9)$$

$$i_l = -\sigma_{l,\text{eff}} \frac{\partial \Phi_l}{\partial x} + \frac{2\sigma_{l,\text{eff}} R_g T}{F} \left(1 + \frac{\partial \ln f}{\partial \ln c_l} \right) (1 - t_+) \frac{\partial \ln c_l}{\partial x} \quad (3.10)$$

Die Kopplung der Stromdichten i_l und i_s über die Ladungstransferstromdichte erfolgt durch den Quellterm \tilde{q}_{ct} (Gleichung 3.11) der entsprechend positiv in die Ladungsbilanz im Elektrolyten 3.12 und negativ in die elektronische Ladungsbilanz 3.13 eingeht. Dabei entspricht a_{aktiv} der volumenspezifischen Aktivmaterial-Elektrolyt-Grenzfläche der Elektrode in μm^{-1} .

$$\tilde{q}_{ct} = i_{ct} \cdot a_{aktiv} \quad (3.11)$$

$$\frac{\partial i_l}{\partial x} = \tilde{q}_{ct} \quad (3.12)$$

$$\frac{\partial i_s}{\partial x} = -\tilde{q}_{ct} \quad (3.13)$$

Die Stoffbilanz im Elektrolyten leitet sich entsprechend aus Gleichung 2.11 ab, bezieht sich jedoch nur noch auf die anteilige Elektrolytkonzentration $\varepsilon_1 c_1$ in der homogenisierten Elektrode:

$$\frac{\partial \varepsilon_1 c_1}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{l,eff} \frac{\partial \varepsilon_1 c_1}{\partial x} \right) - \frac{i_l}{F} \frac{\partial t_+}{\partial x} + \tilde{q}_{ct} (1 - t_+) \quad (3.14)$$

Die Ladungstransferstromdichte $i_{ct,i}$ der einzelnen Partikel i berechnet sich aus Butler-Volmer Gleichung 2.7. Deren gewichtete Summe über alle Partikel der Partikelgrößenverteilung n_p unter Berücksichtigung der spezifischen aktiven Oberflächen der Einzelpartikel $a_{aktiv,i}$ bildet die gesamte Ladungstransferstromdichte nach Gleichung 3.15.

$$i_{ct} = \frac{1}{a_{aktiv}} \sum_{i=1}^{n_p} a_{aktiv,i} i_{ct,i} \quad (3.15)$$

Die Festkörperdiffusion berechnet sich nach Gleichung 3.16, die sich unter Annahme kugelsymmetrischer Partikel durch Transformation des Fick'schen Gesetzes (Gleichung 2.6) in Kugelkoordinaten ergibt. Die Randbedingung der Diffusionsgleichung ist die Ladungstransferstromdichte an der Partikeloberfläche. Da das Oberflächen-Volumen-Verhältnis eines kugelförmigen Partikel ($3/r$) nicht dem der modellierten Elektrodenstruktur $a_{aktiv,i}/\varepsilon_{s,i}$ entspricht, muss die Ladungstransferstromdichte entsprechend skaliert werden.

$$\frac{\partial c_{s,i}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial r} \left(D_s \frac{\partial c_{s,i}}{\partial r} \right) + \frac{2D_s}{r_i} \frac{\partial c_{s,i}}{\partial r} \quad (3.16)$$

$$-D_s \frac{\partial c_{s,i}}{\partial r} \Big|_{r=r_i} = \frac{i_{ct,i}}{F} \cdot \frac{a_{aktiv,i} r_i}{3 \varepsilon_i} \quad (3.17)$$

3.3.1 Weiterentwicklungen des EH-Modells

Das EH-Modell ermöglicht die Berechnung der Transport- und Transferprozesse einer einzelnen Batterieelektrode. Zur Integration des EH-Modells in das MSMD-Modell in Kapitel 3.4 ist jedoch die Modellierung eines Elektrodenpaares nötig. Darüber hinaus muss die Wärmeentwicklung der elektrochemischen Prozesse berechnet werden. Aus diesem Grund wurde das EH-Modell im Rahmen dieser Arbeit weiterentwickelt, was im Folgenden vorgestellt wird.

3.3.1.1 Umstrukturierung der Implementierung und Erweiterung auf Elektrodenpaar-Modellierung

Als erster Schritt wurde durch softwareseitige Umstrukturierung des Modells ein kompakterer Modellaufbau erreicht, wobei die Identität der Simulationsergebnisse vor und nach der Umstrukturierung durch vergleichende Simulationsstudien überprüft wurde. Der kompakte Modellaufbau ermöglicht die nachfolgend beschriebenen Modellerweiterungen sowie die im weiteren Verlauf der Arbeit beschriebene Integration in den MSMD-Ansatz. Darauf aufbauend wurde das EH-Modell auf die Beschreibung von zwei Elektroden in Abbildung 3.5b angepasst, um die Modellierung der lokalen elektrochemischen Prozesse beider Elektroden im MSMD-Modell zu ermöglichen. Der 1D Pfad wurde um eine zusätzliche poröse Elektrode erweitert, was die Implementierung einer weiteren Partikelgrößenverteilung erfordert. Die Bilanzierung des Lithiumaustausches beider Elektroden ermöglicht die Berücksichtigung des in Kapitel 2.3.3.1 vorgestellten Kennlinienfits. Darüber hinaus wurden die Randbedingungen entsprechend Abbildung 3.5 zur Vorgabe des elektronischen Potentials am Anodenableiter und der elektronischen Stromdichte am Kathodenableiter geändert.

3.3.1.2 Auswertung der Wärmeentwicklung im EH-Modell

Die gesamte volumetrische Wärmeentwicklung q_{ec} setzt sich nach Gleichung 3.18 zusammen aus der Wärme durch Ionenleitung im Elektrolyten q_l und Elektronenleitung im Feststoff $q_{s,Ohm}$, die Ladungstransferreaktion an deren Grenzfläche q_{ct} , Diffusionsverluste im Aktivmaterial $q_{s,diff}$ sowie der reversiblen Wärmeentwicklung durch Entropieänderung des Aktivmaterials $q_{reversibel}$. Diese Anteile werden nach Gleichung 3.18 über die Zelldicke d_{zelle} gemittelt.

$$q_{ec} = \frac{1}{d_{zelle}} \int_{d_{zelle}} \underbrace{q_l + q_{s,Ohm} + q_{s,diff} + q_{ct}}_{irreversibel} + q_{reversibel} dx \quad (3.18)$$

Die Wärme durch Ladungstransport in Elektrolyt und Feststoff wird als Joulesche Wärme nach Gleichung 3.19 und 3.20 berechnet.

$$q_l = i_l \cdot \frac{\partial}{\partial x} \Phi_l \quad (3.19)$$

$$q_{s,\text{Ohm}} = i_s \cdot \frac{\partial}{\partial x} \Phi_s \quad (3.20)$$

Die weiteren Wärmeanteile fallen im Aktivmaterial bzw. an dessen Oberfläche an und werden demzufolge im Partikelmodell ausgewertet und über alle Partikelgrößen aufsummiert. Die Wärme durch Diffusion ist als der Gradient der molaren Enthalpie multipliziert mit dem molaren Fluss der interkalierenden Spezies definiert. Die molare Enthalpie wird in Gleichung 3.21 basierend auf [New04] durch das Gleichgewichtspotenzial des Aktivmaterials berücksichtigt, wobei die Diffusionswärme für jeden Partikel der Partikelgrößenverteilung entlang seines Radius $r_{p,i}$ integriert und anschließend über alle Partikel, unter Berücksichtigung derer Volumenanteile, aufsummiert wird.

$$q_{s,\text{diff}} = \sum_i \frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_{\text{AM}}} \cdot \int_0^{r_{p,i}} F \cdot D_s \cdot \frac{\partial c_s}{\partial r} \cdot \frac{\partial \Phi_{\text{OCV}}}{\partial r} dr \quad (3.21)$$

Die Verlustwärme des Ladungstransfers ergibt sich durch Multiplikation der Ladungstransferüberspannung mit der Ladungstransferstromdichte [Cai11]. Da diese Wärme an der Partikeloberfläche entsteht, berücksichtigt die Summe den Anteil der aktiven Oberfläche der jeweiligen Partikelgröße an der gesamten aktiven Oberfläche.

$$q_{\text{ct}} = \sum_i i_{\text{ct},i} \cdot \eta_{\text{ct},i} \cdot \frac{a_{\text{aktiv},i}}{a_{\text{aktiv}}} \quad (3.22)$$

Die Entropieänderung bei der Ladungstransferreaktion resultiert in einer reversiblen Wärmequelle, die sowohl positiv als auch negativ sein kann (vgl. Kapitel 4.3.4). Die Berechnung erfolgt basierend auf [Sch03] nach Gleichung 3.23, wobei die Summation analog zu q_{ct} unter Berücksichtigung der aktiven Partikeloberflächen verläuft.

$$q_{\text{reversibel}} = \sum_i i_{\text{ct},i} \cdot T \cdot \frac{\partial U_{\text{OCV}}}{\partial T} \cdot \frac{a_{\text{aktiv},i}}{a_{\text{aktiv}}} \quad (3.23)$$

3.4 Multi-Scale-Multi-Domain Modell

Um Transportprozesse und Inhomogenitäten von großformatigen Zellen zu untersuchen, wurde das im Folgenden vorgestellte Multi-Scale-Multi-Domain (MSMD) Modell entwickelt. Der Aufbau für eine prismatische Zelle mit liegendem Flachwickel ist in Abbildung 3.6 dargestellt. Das Modell ist darüber hinaus auch für die gestapelte Zellen anwendbar und in dieser Konfiguration bereits veröffentlicht [Sch21a].

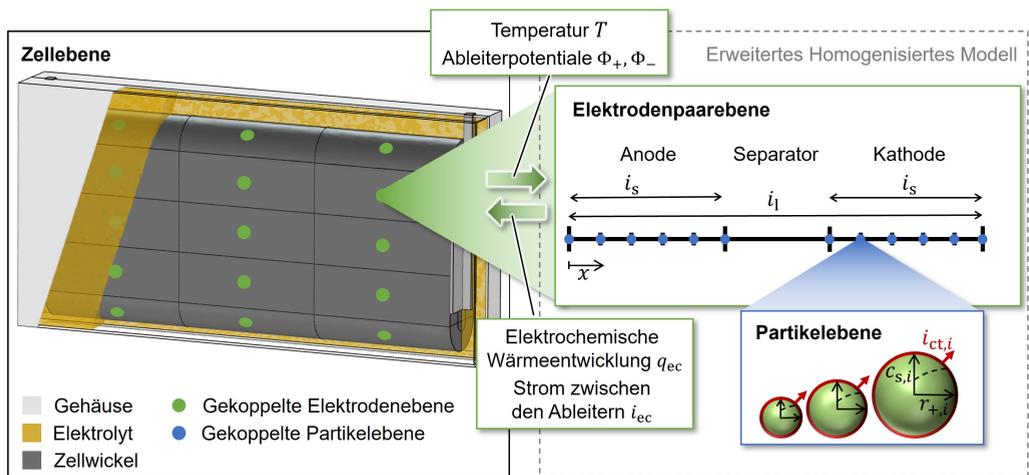


Abbildung 3.6: Aufbau des MSMD Modells. Elektrodenpaarebene und Partikelebene sind durch das Erweiterte Homogenisierte Modell realisiert und in Kapitel 3.3 dargestellt.

Das Modell gliedert sich in drei Ebenen: (i) die Zellebene zur Beschreibung des Wärmetransports innerhalb der Zelle und der Stromverteilung in den Ableitern, (ii) die Elektrodenpaarebene zur Beschreibung des ionischen Transports im Elektrolyten und des elektronischen Transports entlang der Elektroden und (iii) die Partikelebene zur Beschreibung der Festkörperdiffusion im Partikel und des Ladungstransfers an dessen Oberfläche. Die beiden letztgenannten Ebenen sind durch das Erweiterte Homogenisierte Modell (vgl. Kapitel 3.3) implementiert. Daher soll der Fokus im Folgenden vor allem auf der Zellebene und dessen Kopplung zum EH-Modell liegen. Die Zellebene beinhaltet den Zellwickel oder -stapel sowie das Zellgehäuse. Durch die Modellierung des Gehäuses können realitätsnahe Randbedingungen appliziert werden, wobei die resultierenden elektrischen und thermischen Transportpfade, wie z.B. Wärmeentwicklung und -transport durch die Ableitertabs, mitberücksichtigt werden. Die Modellierung des Zellwickels ist insbesondere durch einen neuartigen Homogenisierungsansatz gekennzeichnet, der nachfolgend beschrieben wird, bevor anschließend auf die Modellgleichungen der Zellebene und deren

Implementierung in COMSOL eingegangen wird. Darauf aufbauend werden abschließend die simulierten Modellgrößen vorgestellt.

3.4.1 Homogenisierungsansatz auf Zellebene

Der innere Aufbau großformatiger Zellen beinhaltet mehrere hundert Zellschichten. Eine orts aufgelöste Berechnung der elektrischen Stromverteilung entlang der Ableiter sowie der elektrochemischen Prozesse zwischen den Ableitern würde zu einer enormen Anzahl gleichzeitig zu lösender elektrochemischer Modelle führen. Aus dem Literaturüberblick in Kapitel 2.2.3 ist ersichtlich, dass diese hohe Komplexität in bisherigen Ansätzen durch Vernachlässigung der Inhomogenität elektrochemischer Prozesse, oder durch Verwendung vereinfachter elektrochemischer Modelle reduziert wird. Das Modell dieser Arbeit zielt dagegen auf die örtliche Auflösung elektrochemischer Prozesse in Verbindung mit einem komplexen physikochemischen Modell auf Elektrodenpaarebene ab. Dafür wurde ein Homogenisierungsansatz auf Zellebene entwickelt, der in Abbildung 3.7 dargestellt ist. Dieser beschreibt die Lagenstruktur der Zelle als abstraktes homogenisiertes Zellmaterial mit superponierten Eigenschaften jeder Zellschicht. Das bedeutet, dieses Zellmaterial besteht gleichzeitig aus positivem und negativem Ableiter sowie aus porösen Kathoden-, Separator- und Anodenschichten. Entsprechend besitzt jeder Punkt ein positives sowie negatives Ableiterpotential und führt gleichzeitig einen negativen sowie positiven Ableiterstrom. Der Ladungstransport zwischen den Ableitern wird an diskreten Gitterpunkten durch ein gekoppeltes Elektrodenmodell beschrieben. Der Wärmetransport im Schichtverbund wird analog homogenisiert. Da sich Ladungs- und Wärmetransport senkrecht zur Lagenstruktur (x -Richtung in Abbildung 3.7) und entlang der Lagenstruktur (y - und z -Richtung in Abbildung 3.7) stark unterscheiden, sind die effektiven Transportkoeffizienten des Zellmaterials stark richtungsabhängig.

In x -Richtung werden die Transporteigenschaften der einzelnen Schichten als Reihenschaltung von Widerständen beschrieben. Daher wird die effektive elektronische bzw. thermische Leitfähigkeit in dieser Richtung durch Gleichung 3.24 definiert, wobei κ der individuellen Leitfähigkeit der jeweiligen Schicht entspricht und mit der thermischen Leitfähigkeit λ oder der elektronischen Leitfähigkeit σ_s substituiert werden kann. Der Separator ist mit *sep* indiziert und die Ableiter mit *cc* (von engl. Current Collector). Aufgrund seiner doppelseitigen Beschichtung geht jeweils nur die halbe Dicke des Ableiters ein.

$$\kappa_{\text{eff},x} = \frac{0.5 \cdot d_{-,cc} + d_- + d_{\text{sep}} + d_+ + 0.5 \cdot d_{+,cc}}{\frac{0.5 \cdot d_{-,cc}}{\kappa_{-,cc}} + \frac{d_-}{\kappa_-} + \frac{d_{\text{sep}}}{\kappa_{\text{sep}}} + \frac{d_+}{\kappa_+} + \frac{0.5 \cdot d_{+,cc}}{\kappa_{+,cc}}} \quad (3.24)$$

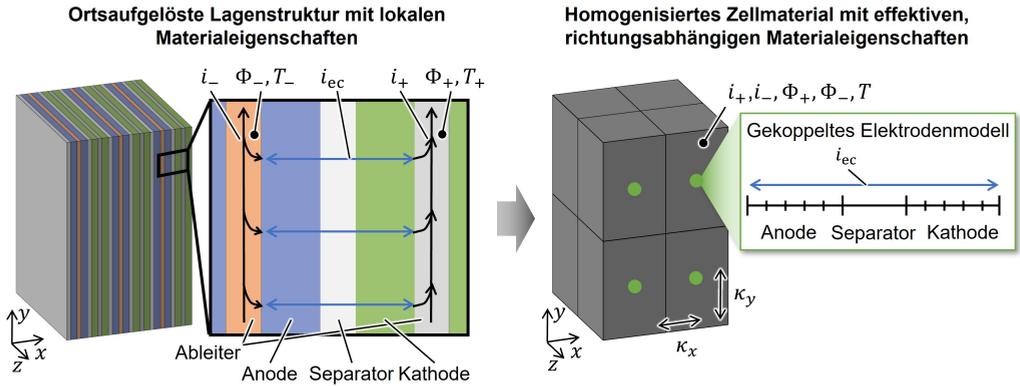


Abbildung 3.7: Homogenisierungsansatz des MSMD Modells auf Zellebene. Das homogenisierte Zellmaterial beschreibt die Transporteigenschaften des Schichtverbundes durch richtungsabhängige Transportkoeffizienten κ .

In y- und z-Richtung wird die Leitfähigkeit der einzelnen Schichten als Parallelschaltung von Widerständen nach Gleichung 3.25 beschrieben.

$$\kappa_{\text{eff},y/z} = \frac{0.5 \cdot d_{-,cc} \cdot \kappa_{-,cc} + d_- \cdot \kappa_- + d_{\text{sep}} \cdot \kappa_{\text{sep}} + d_+ \cdot \kappa_+ + 0.5 \cdot d_{+,cc} \cdot \kappa_{+,cc}}{0.5 \cdot d_{-,cc} + d_- + d_{\text{sep}} + d_+ + 0.5 \cdot d_{+,cc}} \quad (3.25)$$

Der Separator wird als elektronisch isolierend angenommen, so dass kein elektronischer Transport durch die Schichten (in x-Richtung) stattfindet, was Gleichung 3.24 für den Fall der elektronischen Leitfähigkeit vereinfacht zu

$$\sigma_{s,\text{eff},x} = 0 \quad (3.26)$$

Dadurch tragen innerhalb der Schichten nur der entsprechende Ableiter und das jeweilige Aktivmaterial zum elektrischen Stromtransport bei, was Gleichung 3.25 vereinfacht zu

$$\sigma_{s,\text{eff},i,y/z} = \frac{0.5 \cdot d_{i,cc} \cdot \sigma_{i,cc} + d_i \cdot \sigma_i}{0.5 \cdot d_{-,cc} + d_- + d_{\text{sep}} + d_+ + 0.5 \cdot d_{+,cc}} \quad \text{mit: } i = +; - \quad (3.27)$$

Die effektive spezifische Wärmekapazität $c_{p,\text{eff}}$ ergibt sich durch Mittelung der spezifischen, isobaren Wärmekapazität $c_{p,i}$ jeder Schicht i unter Berücksichtigung ihrer Dichte ρ_i und ihrer Dicke d_i . Die Wärmekapazität, bzw. die Dichte der porösen Schichten berücksichtigt entsprechend die Volumenanteile der flüssigen Phase ε_l und der festen Phase ε_s .

$$c_{p,\text{eff}} = \frac{\sum_i \rho_i \cdot c_{p,i} \cdot \frac{d_i}{0.5 \cdot d_{-,cc} + d_- + d_{\text{sep}} + d_+ + 0.5 \cdot d_{+,cc}}}{\sum_i \rho_i \cdot \frac{d_i}{0.5 \cdot d_{-,cc} + d_- + d_{\text{sep}} + d_+ + 0.5 \cdot d_{+,cc}}} \quad \text{mit: } i = -, cc; -, sep; +, +, cc \quad (3.28)$$

$$\rho_i = \frac{\varepsilon_s \rho_s + \varepsilon_l \rho_l}{\varepsilon_s + \varepsilon_l} \quad \text{mit: } i = -; sep; + \quad (3.29)$$

$$c_{p,i} = \frac{\varepsilon_s \rho_s c_{p,s} + \varepsilon_l \rho_l c_{p,l}}{\varepsilon_s \rho_s + \varepsilon_l \rho_l} \quad \text{mit: } i = -; sep; + \quad (3.30)$$

3.4.2 Implementierung der Zellebene und Modellkopplung mit dem EH-Modell

Auf Zellebene wird die Temperaturverteilung in der Zelle sowie die Stromverteilung von den Anschlüssen der Zelle zum Zellwickel und innerhalb des Zellwickels berechnet. Außerdem werden die äußeren Randbedingungen der Zelle wie Kühlkonzept und Lastprofil definiert.

Die Temperaturverteilung wird mit der instationären Wärmeleitungsgleichung (Gleichung 3.31) berechnet. Die volumenspezifische Wärmequelle q_{total} setzt sich zusammen aus der ohmschen Wärme in den Stromableitern und der Wärmequelle der elektrochemischen Prozesse q_{ec} . Letztere wird durch das EH-Modell nach Gleichung 3.18 berechnet.

$$\rho_{\text{eff}} \cdot c_{p,\text{eff}} \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot (-\lambda_{\text{eff}} \nabla T) = q_{\text{total}} \quad (3.31)$$

$$q_{\text{total}} = i_+ \cdot \nabla \Phi_+ + i_- \cdot \nabla \Phi_- + q_{\text{ec}} \quad (3.32)$$

Auf den Außenflächen des Gehäuses wird der flächenspezifische Wärmestrom \dot{q}_{ext} an die Umgebung durch Definition des Wärmeübergangskoeffizienten h_{ext} und der Umgebungstemperatur T_{ext} nach Gleichung 3.33 berechnet.

$$\dot{q}_{\text{ext}} = h_{\text{ext}} \cdot (T - T_{\text{ext}}) \quad (3.33)$$

Bei der Strom- bzw. Potentialverteilung in den Ableitern wird zwischen dem Potential des negativen Ableiters Φ_- und des positiven Ableiters Φ_+ unterschieden. Für beide Ableiter wird der Ladungstransport durch das Ohmsche Gesetz beschrieben.

$$i_+ = -\sigma_{s,\text{eff},+} \cdot \nabla \Phi_+ \quad (3.34)$$

$$i_- = -\sigma_{s,\text{eff},-} \cdot \nabla \Phi_- \quad (3.35)$$

Der Lade-/Entladestrom der Zelle dient als Randbedingung am positiven Pol der Zelle. Außerdem wird das Potential des negativen Pols auf $\Phi_- = 0 \text{ V}$ festgelegt.

Die Ableiter sind über die elektrochemische Stromdichte i_{ec} miteinander gekoppelt. Diese wird durch das EH-Modell berechnet und dient als Stromquelle im positiven Ableiter und als Stromsenke im negativen Ableiter.

$$\nabla \cdot i_+ = i_{ec} \quad (3.36)$$

$$\nabla \cdot i_- = -i_{ec} \quad (3.37)$$

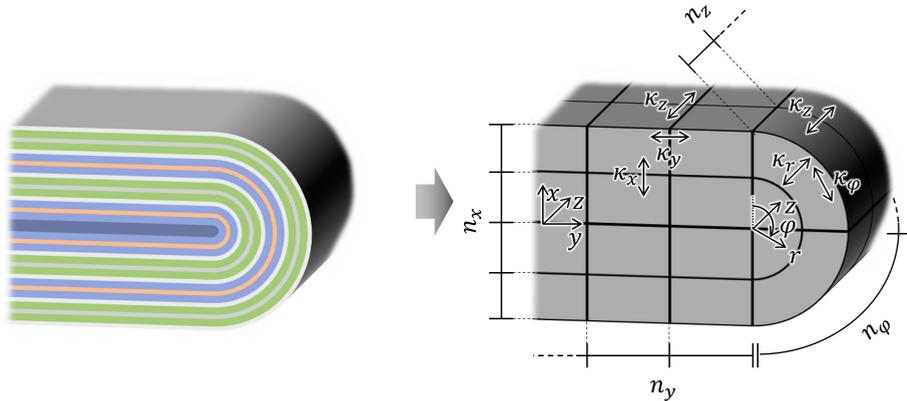


Abbildung 3.8: Einführung eines Zylinderkoordinatensystem im Randbereich des Wickels zur Berücksichtigung von rotierenden richtungsabhängigen Transportkoeffizienten und Unterteilung des homogenisierten Zellwickels in Gebiete entlang der Koordinatenachsen.

Der Aktivmaterialblock wird, wie in Abbildung 3.6 dargestellt, in Gebiete unterteilt, für die jeweils ein eigenes EH-Modell implementiert wird. Bei gewickelten Zellschichten wird im Randbereich des Wickels ein Zylinderkoordinatensystem gemäß Abbildung 3.8 eingeführt, um die rotierende Charakteristik der effektiven Transportparameter aus Kapitel 3.4.1 zu berücksichtigen. Die radiale Koordinate r beschreibt den Transport senkrecht zur Schichtstruktur, entsprechend der x -Koordinate des kartesischen Koordinatensystems, und die Winkelkoordinate φ den Transport entlang der Schichten, entsprechend der y -Koordinate des kartesischen Koordinatensystems.

Die Unterteilung wird parametrisiert durch n_x , n_y und n_z Segmente entlang jeder Raumachse des kartesischen Koordinatensystems und n_φ Segmente entlang der φ -Koordinate des Zylinderkoordinatensystems. Die Segmentierung der r -Achse des zylindrischen Koordinatensystems ist gleich der Aufteilung entlang der x -Achse des kartesischen Koordinatensystems.

Je ein EH-Modell modelliert das elektrochemische Verhalten eines Teilgebiets des homogenisierten Zellwickels (vgl. Abbildung 3.6). Dazu werden die Temperatur T sowie die Ableiterpotentiale Φ_+ und Φ_- innerhalb jedes Teilbereiches gemittelt und als Randbedingungen an das zugehörige EH-Modell übergeben. Dieses berechnet die elektrochemischen Transport- und Transferprozesse. Die resultierende Stromdichte i_{ec} und die Wärmequelle der elektrochemischen Prozessen q_{ec} werden zurück an die Zellebene übergeben und gehen dort in die Wärme- und Ladungsbilanz (Gleichungen 3.32, 3.36 und 3.37) ein.

Die modellierte Elektrodenfläche A_{Bereich} eines EH-Modells berechnet sich nach Gleichung 3.38 als die anteilige Elektrodenfläche des gesamten Zellwickels/-stapels A_{total} gemäß dem Verhältnis des Teilbereichsvolumens V_{Bereich} zum Gesamtvolumen des Zellwickels/-stapels V_{total} .

$$A_{\text{Bereich}} = A_{\text{total}} \cdot \frac{V_{\text{Bereich}}}{V_{\text{total}}} \quad (3.38)$$

Die Erstellung des Modells ist skriptgesteuert über die MATLAB-Schnittstelle COMSOL-Livelink™ for MATLAB® implementiert. Der Aufbau der Zellebene, die Unterteilung in Teilbereiche sowie die Implementierung und Kopplung der jeweiligen EH-Modelle erfolgt automatisiert entsprechend der gewählten Segmentierung. So kann die Komplexität des Modells, und damit die Rechenzeit, an verschiedene Untersuchungszwecke angepasst werden. Zur Komplettierung des MSMD-Modells werden außerdem die Modellparameter jedes Teilmodells eingelesen, das FEM-Netz erzeugt und der Solver aufgesetzt. Die nachgelagerte automatisierte Modellberechnung und -auswertung erlaubt darüber hinaus die Durchführung groß angelegter Parametervariationen.

3.4.3 Simulierte Modellgrößen

Das vorgestellte MSMD-Modell ermöglicht die Berechnung einer Vielzahl messbarer sowie messtechnisch nicht zugänglicher Größen einer großformatigen Lithium-Ionen-Batterie auf verschiedenen Längenskalen. Um einen Einblick in die Möglichkeiten an auswertbaren Modellgrößen zu erhalten, sind in Abbildung 3.9 die Feldvariablen sowie exemplarische Auswertungen der verschiedenen Modellebenen am Beispiel einer prismatischen Zelle mit liegendem Flachwickel gezeigt, der in $3 \times 3 \times 3 \times 2$ ($n_x \times n_y \times n_z \times n_x \times n_\varphi$) Segmente unterteilt ist.

Auf Zellebene werden die Feldvariablen Temperatur (T) sowie die Ableiterpotentiale (Φ_+ und Φ_-) berechnet. Deren kontinuierliche Verteilungen können dreidimensional in der Zelle dargestellt werden, was in Abbildung 3.9 durch die Temperaturverteilung veranschaulicht wird. Darüber hinaus lassen sich unter anderem die entsprechenden Wärme- und Ladungsflüsse ausgeben. Die Auswertung von experimentell messbaren Größen wie das Klemmverhalten der Zelle oder

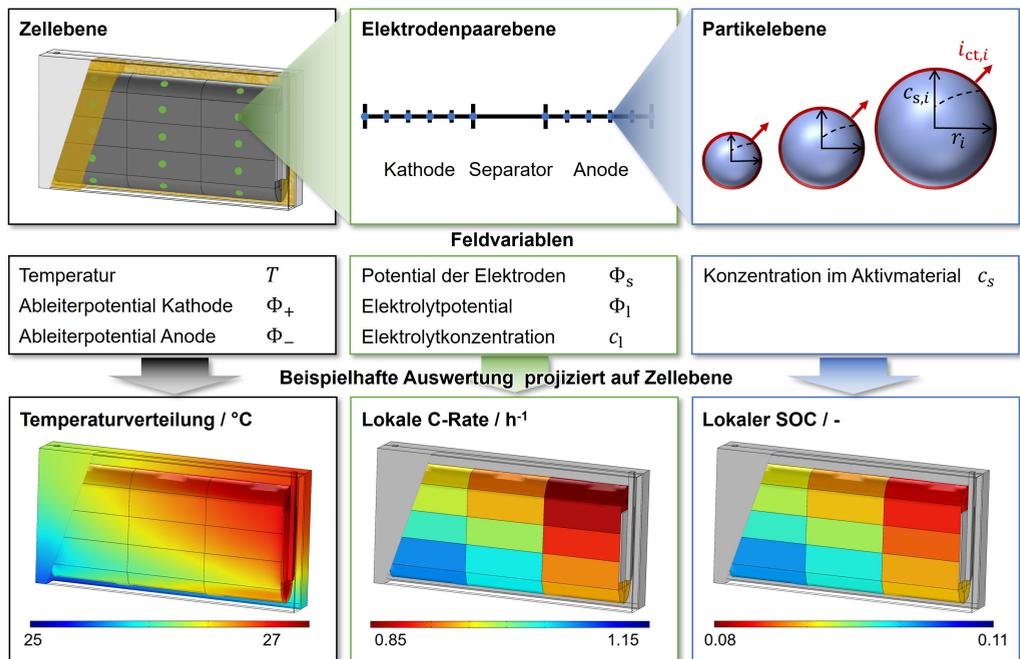


Abbildung 3.9: Feldvariablen und exemplarische Auswertungen der verschiedenen Modellebenen des MSMD-Modells für eine prismaförmige Zelle mit liegendem Flachwickel, der in $3 \times 3 \times 3 \times 2$ ($n_x \times n_y \times n_z \times n_\phi$) Segmente unterteilt ist. Dargestellt ist der Zustand bei einer 1C Entladung nach 3250s einer bodengekühlte Zelle (vgl. Kapitel 5.5).

die Gehäusetemperatur an spezifischen Stellen erlaubt den Vergleich mit Messdaten und so eine Validierung der Simulationsergebnisse (vgl. Kapitel 5.2). Gleichzeitig ermöglicht die Variation der Zellgeometrie eine Untersuchung von verschiedenen Zellformaten, ohne diese aufwändig fertigen zu müssen.

Die Elektrodenpaarebene löst die Potentialverteilung der Elektroden (Φ_s) und des Elektrolyten (Φ_l) sowie die Elektrolytkonzentration (c_l) als Feldvariablen über die Dicke der porösen Schichten auf. Diese geben Aufschluss über die lokale Stromverteilung in Aktivmaterial und Elektrolyt, wodurch unter anderem die vorherrschende C-Rate ausgegeben werden kann. Da jeweils ein EH-Modell die elektrochemischen Prozesse eines Segments der Zellebene repräsentiert, wird die Verteilung dieser Größen auf Zellebene segmentweise dargestellt, was in Abbildung 3.9 durch die Abbildung der lokalen C-Rate symbolisiert wird. Dadurch können inhomogene Verteilungen der elektrochemischen Prozesse und deren Wechselwirkung mit den Feldgrößen auf Zellebene untersucht werden (vgl. Kapitel 5.5). Außerdem erlaubt die Veränderung der enthaltenen Mikrostrukturparameter wie Porosität oder Schichtdicke die virtuelle Variation des Zellaufbaus und damit beispielsweise eine Optimierung der Zelle für verschiedene Anwendungsfälle (vgl. Kapitel 5.7).

Aus der Lithiumkonzentration im Aktivmaterial (c_s), die auf Partikelebene gelöst wird, berechnet sich unter anderem der Lithierungsgrad und damit der SOC jedes einzelnen Partikels. Außerdem können Rückschlüsse auf die lokale Gleichgewichtsspannung, die Ladungstransferstromdichte oder das Potential auf der Partikeloberfläche gezogen werden (vgl. Kapitel 5.6). Diese Größen können wiederum auf Elektrodenpaarebene gemittelt und auf Zellebene segmentweise ausgegeben werden, um die Wechselwirkungen mit den Effekten auf größeren Längenskalen zu untersuchen (vgl. Kapitel 5.5).

Darüber hinaus ermöglichen die Modellgrößen der Elektrodenpaar- und Partikelebene die Berechnung der einzelnen Überspannungsanteile, was im nachfolgenden Kapitel erläutert wird.

3.5 Auswertung einzelner Überspannungen

Zur differenzierten Untersuchung einzelner Verlustprozesse werden in den entwickelten Modellen der vorliegenden Arbeit die Überspannungsanteile durch Festkörperdiffusion, Ohm'sche Verluste, Ladungstransfer und Elektrolyttransport separat ausgewertet (vgl. Abbildung 2.8). Im EH-Modell ist die Berechnung der einzelnen Überspannungsanteile aufgrund des verwendeten Homogenisierungsansatzes unter Berücksichtigung mehrerer Partikelgrößen nicht trivial. Im Folgenden wird zunächst die Definition der Überspannungsanteile im 3D-Modell vorgestellt, aus der konsekutiv die Berechnung im EH-Modell abgeleitet wird.

Die Summe dieser Anteile η_k nach Gleichung 3.39 ergeben die gesamte Überspannung η_{gesamt} , die eine Abweichung der realen Zellspannung U_{zelle} von der theoretischen Zellspannung U_{OCV} verursacht.

$$U_{\text{zelle}} = U_{\text{OCV}} - \sum_k \eta_k = U_{\text{OCV}} - \eta_{\text{gesamt}} \quad (3.39)$$

mit:

$$\sum_k \eta_k = \eta_{\text{diff}} + \eta_s + \eta_{\text{ct}} + \eta_l$$

Um eine einheitliche Darstellung der Überspannungen in Anode und Kathode zu erreichen, werden diese als Absolutwerte eingeführt. Für den Ladefall müssen die Werte entsprechend mit negativem Vorzeichen in Gleichung 3.39 eingehen.

Die Lithiumdiffusion im Aktivmaterial verursacht einen Konzentrationsgradienten im Partikel, der zu unterschiedlichen Konzentrationen c_s innerhalb des Partikels und an der Oberfläche führt. Diese Konzentrationen verursachen unterschiedliche Gleichgewichtspotentiale $\Phi_{\text{OCV}}(c_s)$. Daher

ist die Festkörperdiffusionsüberspannung im 3D-Modell nach Gleichung 3.40 als die Differenz zwischen der gemittelten Gleichgewichtsspannung im Partikel und derjenigen an der Oberfläche des Partikels definiert.

$$\eta_{\text{diff},3\text{D}} = \left| \frac{1}{V_{\text{AM}}} \iiint_{V_{\text{AM}}} \Phi_{\text{OCV}}(c_s) dV - \frac{1}{A_{\text{aktiv}}} \iint_{A_{\text{aktiv}}} \Phi_{\text{OCV}}(c_s) dA \right| \quad (3.40)$$

Im EH-Modell wird nach Gleichung 3.41 über die Elektrodendicke d integriert. Die Berücksichtigung mehrerer Partikelgrößen erfordert die gewichtete Summe der einzelnen Diffusionsüberspannungen jeder Partikelgröße. Die Gewichtung erfolgt anhand des Verhältnisses der aktiven Oberfläche einer Partikelgröße zur gesamten aktiven Oberfläche $a_{\text{aktiv},i}/a_{\text{aktiv}}$ und dem relativen Volumenanteil der entsprechenden Partikelgröße am gesamten Aktivmaterialvolumen $\varepsilon_i/\varepsilon_{\text{AM}}$. Die mittlere Lithiumkonzentration eines Partikels $c_{s,i,\text{Mittel}}$ sowie an dessen Oberfläche $c_{s,i,\text{Oberfläche}}$ werden durch das COMSOL Batterys&Fuel Cells Modul inhärent berechnet.

$$\eta_{\text{diff,EH}} = \sum_i \frac{1}{d} \left| \int_d \Phi_{\text{OCV}}(c_{s,i,\text{Mittel}}) \cdot \frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_{\text{AM}}} dx - \int_d \Phi_{\text{OCV}}(c_{s,i,\text{Oberfläche}}) \cdot \frac{a_{\text{aktiv},i}}{a_{\text{aktiv}}} dx \right| \quad (3.41)$$

Die Ohm'schen Verluste im Aktivmaterial werden als die Differenz zwischen dem Ableiterpotential der jeweiligen Elektrode und dem mittleren elektronischen Potential des entsprechenden Aktivmaterials definiert. Im 3D-Modell ist das Potential an den Ableiterkontaktflächen Φ_{Ableiter} durch die Definition der Randbedingungsgleichung (vgl. Abbildung 3.4) räumlich konstant und muss nicht gesondert gemittelt werden. Das Feststoffpotential wird über das Aktivmaterialvolumen gemittelt, sodass die Ohm'sche Überspannung $\eta_{s,3\text{D}}$ sich nach Gleichung 3.42 berechnet.

$$\eta_{s,3\text{D}} = \left| \Phi_{\text{Ableiter}} - \frac{1}{V_{\text{AM}}} \iiint_{V_{\text{AM}}} \Phi_s dV \right| \quad (3.42)$$

Die Berechnung im EH-Modell erfolgt analog durch Mittelung über die Elektrodendicke nach Gleichung 3.43. Das Ableiterpotential entspricht dabei dem Feststoffpotential an der maximalen bzw. minimalen x-Koordinate.

$$\eta_{s,EH} = \left| \Phi_s \Big|_{x=x_{\text{Ableiter}}} - \frac{1}{d} \int_d \Phi_s dx \right| \quad (3.43)$$

Die Ladungstransferüberspannung η_{ct} wird in allen Modellen implizit nach Gleichung 2.8 berechnet. Im 3D-Modell wird diese nach Gleichung 3.44 über die aktive Oberfläche gemittelt. Im

EH-Modell muss die Überspannung nach Gleichung 3.45 unter Berücksichtigung der anteiligen aktiven Oberfläche über jedes Partikel summiert und über die Elektrodendicke gemittelt werden.

$$\eta_{\text{ct},3\text{D}} = \frac{1}{A_{\text{aktiv}}} \left| \iint_{A_{\text{aktiv}}} \eta_{\text{ct}} dA \right| \quad (3.44)$$

$$\eta_{\text{ct},\text{EH}} = \frac{1}{d} \sum_i \left| \int_d \eta_{\text{ct},i} \frac{a_{\text{aktiv},i}}{a_{\text{aktiv}}} dx \right| \quad (3.45)$$

Die Verluste durch die Diffusion und Migration im Elektrolyten werden zusammengefasst definiert als die Differenz der mittleren Elektrolytpotentiale beider Elektroden. Im 3D-Modell ist das Elektrolytpotential an der idealisierten Lithium-Gegenelektrode auf 0V festgelegt. Somit ist die Elektrolytüberspannung der modellierten Halbzelle gleich dem gemittelten Elektrolytpotential im Elektrolytraum V_1 der porösen Elektrode (Gleichung 3.46). Im EH-Modell wird das Elektrolytpotential von Anode und Kathode über deren jeweilige Dicke d einzeln gemittelt und voneinander subtrahiert (Gleichung 3.47).

$$\eta_{\text{l},3\text{D}} = \left| \frac{1}{V_1} \iiint_{V_1} \Phi_1 dV \right| \quad (3.46)$$

$$\eta_{\text{l},\text{EH}} = \left| \frac{1}{d_+} \int_{d_+} \Phi_1 dx - \frac{1}{d_-} \int_{d_-} \Phi_1 dx \right| \quad (3.47)$$

4 Parametrierung

Um mit den im vorigen Kapitel vorgestellten Modellen quantitativ aussagekräftige Simulationsergebnisse zu erzeugen, muss die Vielzahl an enthaltenen Parametern zuverlässig bestimmt werden. Dazu wurde im Rahmen dieser Arbeit eine großformatige prismatische Zelle und deren Teilkomponenten umfassend experimentell charakterisiert. Die Ergebnisse der Charakterisierung und der ermittelte konsistente Parametersatz wird im Folgenden beschrieben. Dabei wird zunächst die untersuchte Zelle vorgestellt, bevor auf die mikrostrukturelle und elektrochemische Charakterisierung ihrer Komponenten eingegangen wird. Abschließend werden die thermischen Eigenschaften der Zellkomponenten dargelegt. Sofern nicht explizit erwähnt wird dieser Parameter für alle Simulationsstudien der vorliegenden Arbeit verwendet

4.1 Untersuchte Zelle

Testzellen zur Modellparametrierung und -validierung sollten im Allgemeinen eine hohe Reproduzierbarkeit aufweisen und gleichzeitig umfassende Informationen über die enthaltenen Materialien bereitstellen. Während kommerzielle Zellhersteller im Allgemeinen keine Informationen oder Einzelmaterialproben für Forschungszwecke zur Verfügung stellen, erreichen händisch gefertigte Zellen im Labormaßstab oft keine ausreichende Reproduzierbarkeit.

Die in dieser Arbeit untersuchte Zelle stammt aus der Fertigungslinie zur Produktions- und Prozessforschung des Zentrums für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg (ZSW). Durch die hochautomatisierte Produktion wird einerseits eine hohe Reproduzierbarkeit der Zellen erreicht, andererseits konnten durch den Forschungsschwerpunkt des ZSWs sowohl Datenblätter als auch Proben der Teilkomponenten bereitgestellt werden. Ein CAD Rendering sowie der schematische innere Aufbau der Zelle sind Abbildung 4.1a und b dargestellt.

Die prismatische Zelle im PHEV1-Format besteht aus einem liegenden Flachwickel umgeben von einem formstabilen Aluminiumgehäuse. Die Ableiter des Wickels werden an gegenüberliegenden Seiten aus dem Wickel herausgeführt und mit den Polen des Zellgehäuses verbunden. Das Gehäuse ist im Betrieb der Zelle mit Elektrolyt gefüllt. Die Kenndaten der Zelle und die enthaltenen Materialien sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

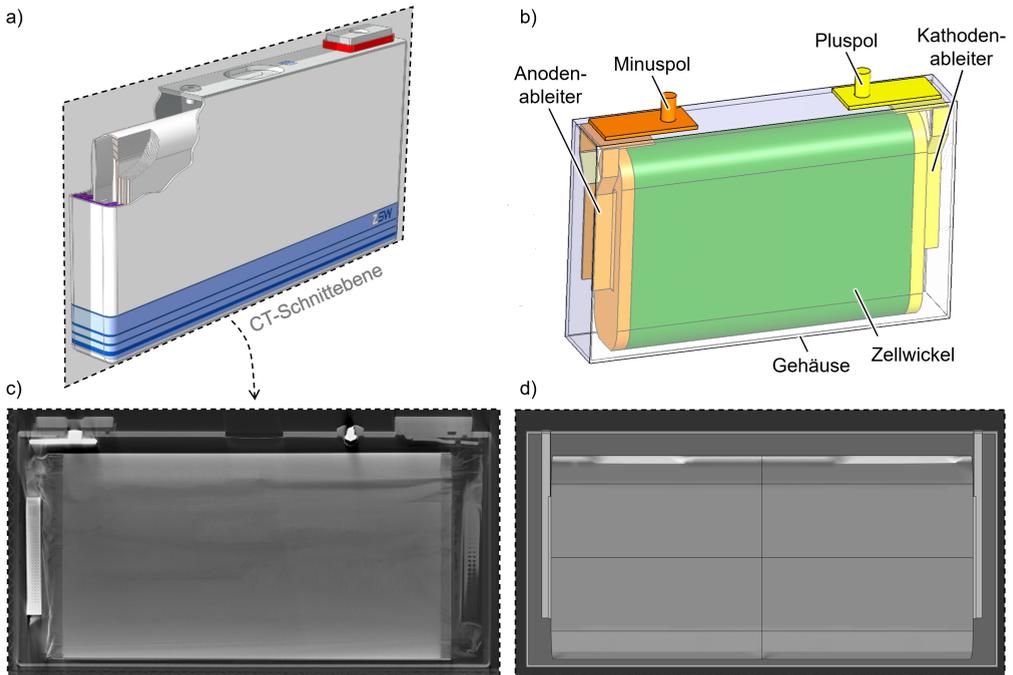


Abbildung 4.1: Geometrie der untersuchten Zelle: a) CAD-Rendering der Untersuchten PHEV1-Zelle b) Innerer Aufbau einer prismatischen Zelle mit liegendem Zellwickel [Kle19]. c) Computertomographie-Bild der untersuchten PHEV1-Zelle. d) nachgestelltes Computertomographie-Bild der Modellgeometrie.

Tabelle 4.1: Kenndaten der untersuchten PHEV1-Zelle.

Parameter	Wert
Aktivmaterial Kathode / Anode	NMC622 / Graphit
Äußere Gehäuseabmaße (Breite / Tiefe / Höhe)	173 mm / 20 mm / 91 mm
Nennkapazität (bei 25 °C und 0.3C)	25 Ah
maximaler Entlade-/Ladestrom	25 A (1C) / 25 A (1C)
Spannungsgrenzen U_{\min} / U_{\max}	2.7V / 4.2V
Gesamtelektrodenfläche Zellwickel	11 122.8 cm ² ^a
Gewicht	620 g

^a berechnet aus 4.03 m Wickellänge x 138 mm doppelseitig beschichtete Breite

Es handelt sich um eine 25 Ah-Zelle, deren äußere Maße durch das standardisierte PHEV1 Format (vgl. Kapitel 2.1.3) vorgegeben sind. Die Anode besteht aus Graphit und die Kathode aus $\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (NMC622). Es sei darauf hingewiesen das NMC als Kathodenmaterial mit

unterschiedlichen stöchiometrischen Zusammensetzungen zum Einsatz kommt. Die im Folgenden wiederholt durchgeführte Einordnung der Parameterwerte in den Kontext einschlägiger Literatur betrachtet mangels einer ausreichenden Datenbasis für NMC622 die gesamte Klasse von NMC-Kathoden.

Anhand seitens des ZSW zur Verfügung gestellter CT-Bilder (Abbildung 4.1c) wurde der innere Aufbau der Zelle ausgemessen und maßstabsgetreu im Simulationsmodell umgesetzt (Abbildung 4.1d). Die komplette Bemaßung der Zelle ist im Anhang A.1 dargestellt.

4.2 Mikrostrukturelle Charakterisierung

Um die mikrostrukturellen Eigenschaften der Elektroden adäquat modellieren zu können, wurde die Anode mittels μ -CT und die Kathode mittels FIB-REM charakterisiert (Kapitel 2.3.1). Die Ergebnisse der Rekonstruktion von Anode und Kathode sowie deren Auswertung wird im Folgenden beschrieben. Abschließend werden die Mikrostruktureigenschaften des Separators vorgestellt.

4.2.1 Anodenmikrostruktur

Abbildung 4.2a zeigt eine REM-Aufnahme der Anodenoberfläche. Ergänzende REM-Aufnahmen sind im Anhang A.1.2 dargestellt.

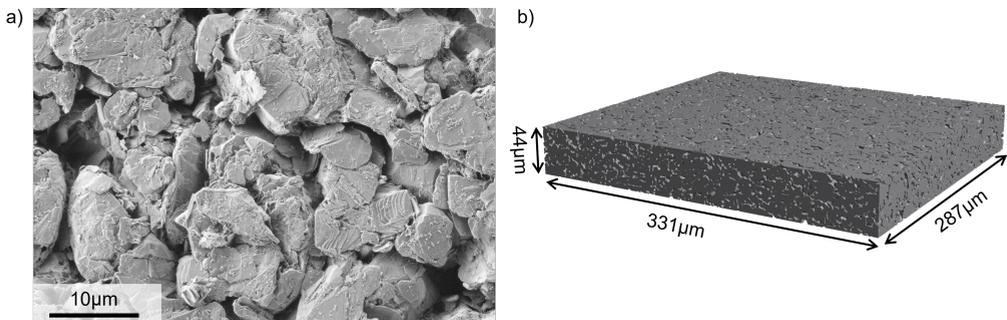


Abbildung 4.2: Mikrostrukturanalyse der Anode a) REM Aufnahme der Elektrodenoberfläche b) dreidimensionale Rekonstruktion der Mikrostruktur.

Die Graphitpartikel zeigen sich dabei als scharfkantige Flakes unterschiedlicher Größe mit ungleichmäßiger Anordnung. Außerdem sind kleine, feinkörnige Ablagerungen des enthaltenen

Leitruß vom Typ SuperC65 auf den Partikeloberflächen zu sehen. Für die dreidimensionale Rekonstruktion der Anodenstruktur in Abbildung 4.2b wurde im μ -CT ein Volumen von $331\ \mu\text{m} \times 287\ \mu\text{m} \times 41\ \mu\text{m}$ aufgenommen und die erhaltenen Bilddaten, nach entsprechender Aufbereitung, mit dem Region-Growing-Verfahren zu Pore und Aktivmaterial segmentiert (vgl. Kapitel 2.3.1.2). Eine Unterscheidung zwischen Leitruß und Graphit ist aufgrund des geringen Materialkontrasts nicht möglich.

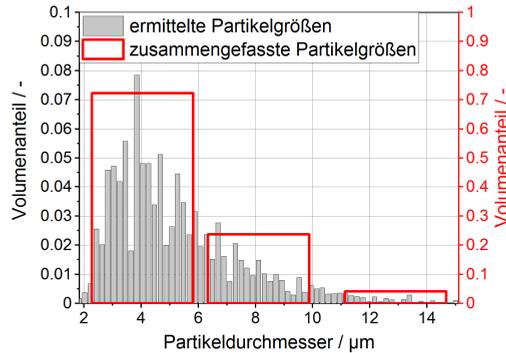


Abbildung 4.3: Mittels EDT bestimmte Partikelgrößenverteilung der Anode und zur Modellimplementierung zusammengefasste Partikelgrößenverteilung.

Die ermittelte Partikelgrößenverteilung der Anode in Abbildung 4.3 zeigt eine Häufung von Partikeldurchmessern nahe $4\ \mu\text{m}$ und abklingende Volumenanteile hin zu größeren Partikelgrößen von bis zu $15\ \mu\text{m}$. Die Implementierung aller dargestellten Partikelgrößen würde zu einem hohem Rechenaufwand des MSMD-Modells führen. Daher wird die Partikelgrößenverteilung als drei charakteristische Partikelgrößen zusammengefasst im Modell berücksichtigt, die in Abbildung 4.3 bezogen auf die sekundäre y-Achse in rot darstellt sind.

Die EDT bestimmt die Diffusionswege in den Partikeln unter Annahme isotroper Diffusion. Da die Diffusion in den Graphitpartikeln jedoch nur innerhalb der Lagen stattfindet [Lev97], ist von längeren Diffusionswegen auszugehen. Daher wurde durch händische Auswertung der anisotropen Diffusionswege in 20 Graphitpartikeln ein Korrekturfaktor für die Diffusionswege der EDT bestimmt, was in Anhang A.1.3 umfassend beschrieben wird. Die zusammengefasste Partikelgrößenverteilung aus Abbildung 4.3 wird somit multipliziert um den Faktor $f_{d,-} = 1.82$ in das Modell für die Diffusion im Anodenpartikel implementiert.

Die weiteren aus der Rekonstruktion berechneten Mikrostrukturparameter sind in Tabelle 4.2 auf Seite 68 zusammengefasst. Die mittlere Partikelgröße berechnet sich dabei durch Mittelung aller Partikelgrößen unter Berücksichtigung ihres Volumenanteils nach Gleichung 4.1.

$$\langle r \rangle = \frac{\sum_i V_i \cdot r_i}{\sum_i V_i} \quad (4.1)$$

4.2.2 Kathodenmikrostruktur

Abbildung 4.4a zeigt eine REM-Aufnahme der Kathodenoberfläche. Die raue Oberfläche der rundlich erscheinenden, hellgrau dargestellten NMC-Partikel resultiert aus deren Aufbau aus agglomerierten Primärpartikeln. Diese sind noch deutlicher in ergänzenden REM-Aufnahmen stärkerer Vergrößerung in Anhang A.1.2 zu erkennen. Zwischen den Partikeln befindet sich feiner, ebenfalls agglomerierter Leitruß sowie größere Leitrußplättchen, die sich in dunklerem Grau vom NMC abheben.

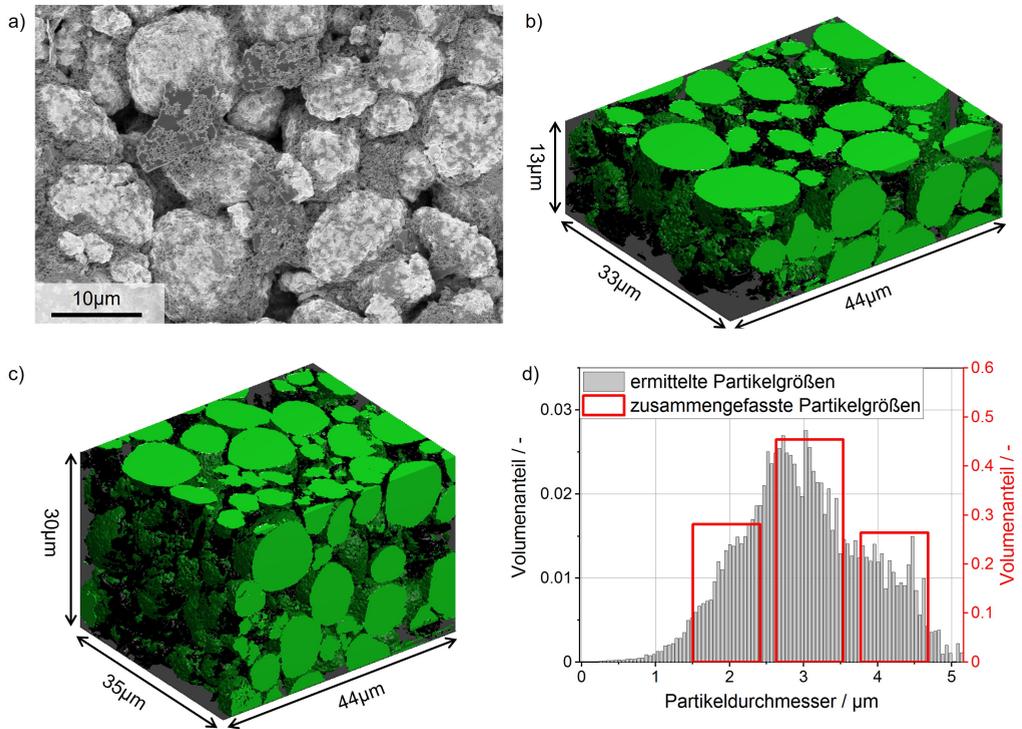


Abbildung 4.4: Mikrostrukturanalyse der Kathode a) REM Aufnahme der Elektrodenoberfläche, b) und c) dreidimensionale Rekonstruktionen der Mikrostruktur d) Partikelgrößenverteilung der Rekonstruktion

Die Kathodenmikrostruktur wurde mittels FIB-REM Tomographie rekonstruiert. Da die rekonstruierbaren Volumina dieser Tomographiemethode beschränkt sind (vgl. Kapitel 2.3.1.1), wurden zwei Aufnahmen der Elektrode durchgeführt, um das rekonstruierte Gesamtvolumen zu vergrößern. Das Ergebnis nach Bildzuschnitt, -filterung und Segmentierung ist in Abbildung 4.4b und c dargestellt. Die Partikelgrößenverteilung in Abbildung 4.4d ist symmetrischer als die der Anode mit einer Häufung von Partikeldurchmessern nahe $2.8\ \mu\text{m}$ und abklingenden Volumenanteilen hin zu größeren und kleineren Partikeln. Darüber hinaus ist die maximale Partikelgröße mit $5.1\ \mu\text{m}$ deutlich kleiner als die der Anode. Die Partikelgrößen wurden analog zur Anode für die Modellimplementierung zu drei charakteristischen Größen zusammengefasst.

Es sei darauf hingewiesen, dass die EDT durch innere Porosität der NMC-Sekundärpartikel nicht den äußeren Durchmesser des Partikels bestimmt, sondern die Größe porenfreier, zusammenhängender Materialbereiche innerhalb des Partikels. Wie in Anhang A.1.4 beschrieben ist, entspricht die ermittelte Verteilung in Abbildung 4.4d damit der Diffusionslängenverteilung innerhalb der Kathodenpartikel und eignet sich gerade deshalb zur Parametrierung der Feststoffdiffusion im Modell. Die weiteren aus der Rekonstruktion ermittelten Mikrostrukturparameter sind in Tabelle 4.2 dargestellt.

Tabelle 4.2: Mikrostrukturparameter der untersuchten Elektroden.

Parameter	Anode	Kathode
Beschichtungsdicke pro Seite / μm	60 ^a	49 ^a
Aktivmaterialanteil / %	65.9	60.0
Leitrußanteil / % ^b	-	7.5
Porosität / %	34.1	32.5
Mittlere Partikelgröße ^c / μm	5.3	3.0
Tortuosität / –	4.0	2.25
spezifische aktive Oberfläche / μm^{-1}	0.52	0.84

^a mit Mikrometerschraube gemessen.

^b entgegen der für Produktionsprozesse üblichen Angabe in Gewichtsprozent, beziehen sich die %-Angaben in dieser Arbeit auf den volumetrischen Phasenanteil (Vol.-%).

^c Mittelung unter Gewichtung des Volumenanteils der jeweiligen Partikelgröße (Gleichung 4.1).

4.2.3 Separatormikrostruktur

In der untersuchten PHEV1-Zelle kommt die porösen Dreischichtmembran Celgard® 2325 aus PP/PE/PP als Separator zum Einsatz. Die Mikrostrukturwerte dieser Membran sind in Tabelle 4.3

zusammengestellt. Die Dicke und die Porosität sind aus dem Produktdatenblatt [Cel16] entnehmbar. Die Tortuosität wurde in [Lan16] experimentell durch Impedanzspektroskopie bestimmt.

Tabelle 4.3: Mikrostruktureigenschaften der Separatorfolie Cellgard® 2350.

	Dicke d	Porosität ε_i	Tortuosität τ_i
Cellgard® 2350	25 μm [Cel16]	0.39 [Cel16]	4.1 [Lan16]

4.3 Elektrochemische Charakterisierung

4.3.1 Gleichgewichtsspannung und Kennlinienfit

Abbildung 4.5 zeigt die Gleichgewichtsspannung der Elektroden und der Vollzelle, sowie deren Lage zueinander im Betrieb der untersuchten PHEV1-Zelle. Die Gleichgewichtsspannung der Elektroden wurden durch Mittelung der Lade- und Entladekurven von entsprechenden Halbzellen mit einer Stromrate von $C/40$ bestimmt. Zur Sicherstellung der Reproduzierbarkeit wurden diese Messungen an jeweils zwei identisch aufgebauten Experimentalzellen durchgeführt. Die Kennlinie der Vollzelle wurde mit $C/40$ an der PHEV1-Zelle gemessen.

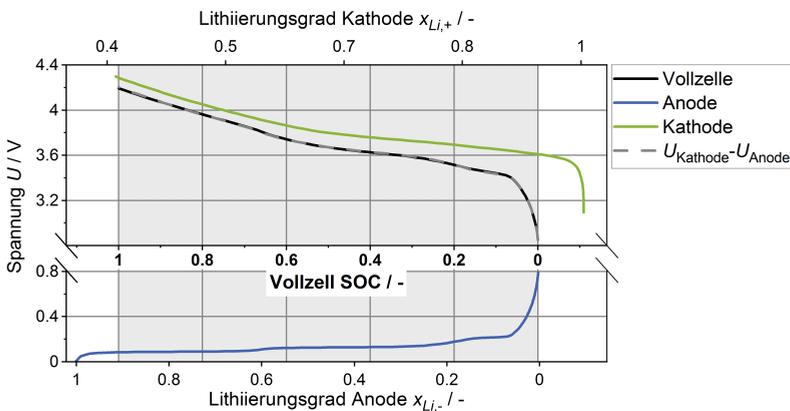


Abbildung 4.5: Gleichgewichtsspannung der Elektroden und deren Kennlinienfit zur Gleichgewichtsspannung der PHEV1-Zelle.

Während bei der Anode von einer vollständigen Lithierung/Delithierung beim Durchlaufen der OCV-Kennlinie ausgegangen wird, ist die minimale Lithiumkonzentration der Kathode durch

die chemische Stabilität des Wirtsgitters beschränkt. Der Lithierungsgrad der Kathode in Abbildung 4.5 basiert auf der Arbeit von Schmalstieg et al., die in [Sch18] durch optische Emissionsspektrometrie den Lithierungsgrad von NMC bei einer Ruhespannung von 4.2 V zu $x_{Li} = 0.45$ bestimmen. Darauf aufbauend kann der Lithierungsgrad der Elektroden bei vollständig geladener Zelle $x_{Li,SOC100}$, bzw. vollständig entladener Zelle $x_{Li,SOC0}$, ermittelt werden.

Durch die Gegenüberstellung der Kennlinien kann außerdem die Kapazität der Einzelelektroden bestimmt werden, aus der sich die maximale Lithiumkonzentration nach Gleichung 4.2 berechnet. Dabei wird die Stoffmenge an Lithium, die bei der vollständigen Entladung de-/interkaliert wird auf das Aktivmaterialvolumen der jeweiligen Elektrode bezogen. Die ermittelten Werte für den Lithierungsgrad und die Lithiumkonzentration sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst.

$$c_{s,max} = \frac{C_{Vollzelle}}{F} \cdot |x_{Li,SOC100} - x_{Li,SOC0}|^{-1} \cdot \frac{1}{\epsilon_s \cdot d \cdot A_{total}} \quad (4.2)$$

Tabelle 4.4: Lithierungsgrad und Lithiumkonzentration der Elektroden.

Parameter	Anode	Kathode
Lithierungsgrad bei SOC 100 $x_{Li,SOC100}$ / –	0.936	0.404
Lithierungsgrad bei SOC 0 $x_{Li,SOC0}$ / –	0.000	0.941
maximale Lithiumkonzentration $c_{s,max}$ / mol m ⁻³	21787	50997

4.3.2 Effektive elektrische Leitfähigkeit

Die effektive Leitfähigkeit der Elektroden wird mit dem vom Moses Ender entwickelten Leitfähigkeitsprüfstand gemessen [End13]. Wie in Abbildung 4.6 skizziert, wird dabei in der Mitte der kreisförmigen Elektrodenoberfläche ein Gleichstrom bekannter Größe eingespeist, der durch die Elektrode in den Ableiter abfließt. Gleichzeitig wird der radiale Potentialverlauf auf der Elektrodenoberfläche gemessen. Mit Kenntnis der geometrischen Parameter der Elektrode, wie die Dicke von Beschichtung und Ableiter sowie dem Durchmesser der Elektrode, wird ein FEM-Modell der Probe erstellt und an die Messdaten angefitet. Anschließend werden die effektive Leitfähigkeit und der Kontaktwiderstand des Modells ausgeben.

Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit und Bestimmung der Standardabweichung wurden für jede Elektrode mehrere Proben präpariert und jeweils mehrfach vermessen. Das Ergebnis dieser Messungen ist in Abbildung 4.7 dargestellt.

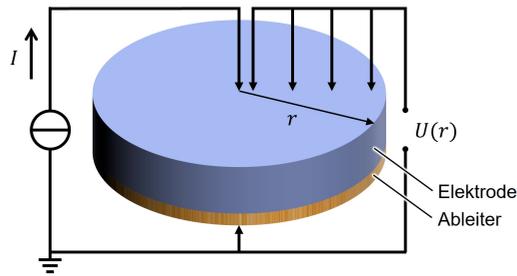


Abbildung 4.6: Schematische Darstellung des Leitfähigkeitsmessstands, angelehnt an [End13].

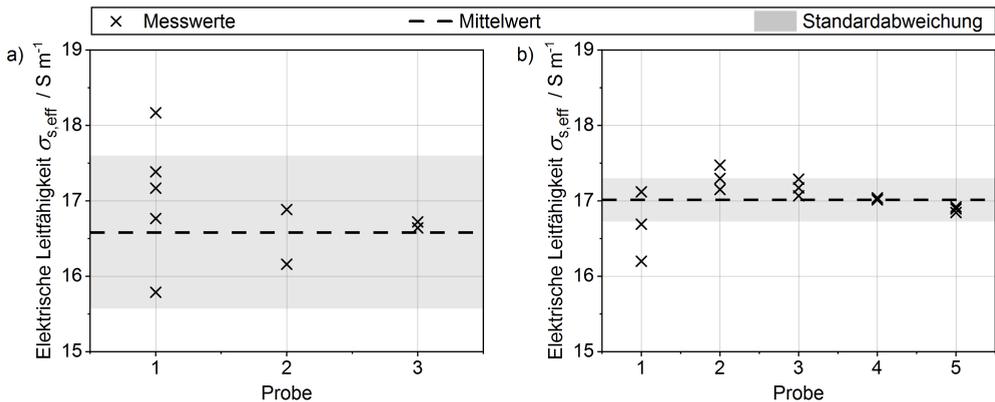


Abbildung 4.7: Messergebnisse der effektiven elektrischen Leitfähigkeit a) der Anode und b) der Kathode.

Die Anode liegt mit einer gemittelten Leitfähigkeit von $16.59 S m^{-1}$ leicht unter dem Wert der Kathode von $17.01 S m^{-1}$. Die Standardabweichungen sind mit $1.01 S m^{-1}$ für die Anode und $0.29 S m^{-1}$ für die Kathode gering. Beide Elektroden zeigen somit reproduzierbare Leitfähigkeiten in einem ähnlichen Wertebereich. Bisherige Messungen mit diesem Messverfahren zeigen eine wesentlich größere Streuung sowie im allgemeinen höhere Leitfähigkeitswerte [End13, Wei20]. Dies kann auf die Entnahme bisheriger Proben aus kommerziellen Zellen und damit einhergehend Verunreinigungen durch Leitsalz oder andere Rückstände zurückgeführt werden, wohingegen in dieser Arbeit erstmalig neue Elektroden vermessen wurden.

4.3.3 Ladungstransferparameter

Die Ladungstransferparameter der Butler-Volmer-Gleichung (Gleichung 2.7) wurden über die Analyse von Impedanzspektren mittels Kettenleitermodellfit (Kapitel 2.3.4.2) bestimmt. Das Verfahren wurde in [Cos21] bereits veröffentlicht und wird im Folgenden zusammengefasst dargestellt. Die erhaltenen Parameter werden abschließend im Kontext einschlägiger Literaturwerte diskutiert.

Die Impedanzmessung wurde an symmetrischen Experimentalzellen durchgeführt, wobei zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit jeweils zwei baugleiche symmetrische Zellen vermessen wurden. Hierfür wurden im Fall der Kathode zunächst vier Halbzellen aufgebaut, um die Elektroden zu formieren und auf den gewünschten SOC von 50 % zu bringen. Für die Anoden erfolgte dieser Schritt in Experimentalzellen im Vollzellsetup, wobei das Anodenpotential gegen die enthaltene Lithium-Referenz abgegriffen wurde. So werden parasitäre Nebenreaktionen vermindert, die durch Zersetzung des Elektrolyten entstehen, der im niedrigen Potentialbereich von Anode und Lithium elektrochemisch instabil wird. Jeweils zwei formierte Elektroden mit einem SOC von 50 % werden anschließend in einer symmetrischen Zelle kombiniert.

Ein weiterer wichtiger Aspekt bei Experimentalzellenmessungen neben der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse ist deren Übertragbarkeit auf das Verhalten der Vollzelle. Dabei spielen Elektrolytzusammensetzung und Formierungszyklen eine entscheidende Rolle. Während beide Gegebenheiten bei kommerziellen Batteriezellen unter das Betriebsgeheimnis des Herstellers fallen, wurden diese Informationen durch das ZSW zur Verfügung gestellt. Dadurch konnten Formierungszyklen und Elektrolytzusammensetzung identisch auf die Experimentalzelle übertragen und die Vergleichbarkeit von Experimentalzelle und PHEV1-Zelle gewährleistet werden.

Die Impedanz der symmetrischen Zellen wurde im Frequenzbereich von 5 mHz bis 10 MHz bei Temperaturen von -10°C bis 50°C gemessen, um neben den Ladungstransferparametern auch deren Aktivierungsenergie bestimmen zu können. Anschließend wurde das Kettenleitermodell aus Kapitel 2.3.4.2 an die gemessenen Impedanzspektren angefitet. Durch a priori bekannte Mikrostrukturparameter sowie die Leitfähigkeiten von Elektrolyt und Elektrode, wurden nur die Ersatzschaltbildelemente angepasst, die den Ladungstransfer und die Diffusion abbilden. Die Abbildungen 4.8 und 4.9 zeigen die Nyquist-Diagramme sowie die DRT der Impedanzmessungen und des TLM-Fits, wobei nur die für den Ladungstransfer relevanten Frequenzen $> 0.1\text{ Hz}$ dargestellt sind.

Für beide Elektroden sind im Nyquist-Diagramm Halbkreise erkennbar, die dem Polarisationswiderstand entsprechen, wobei der Polarisationswiderstand der Anode wesentlich größer ist. Die Abnahme des Polarisationswiderstands mit steigender Temperatur ist an der Anode ebenfalls stärker ausgeprägt als an der Kathode. Der in schwarz dargestellte TLM-Fit stimmt sowohl im Nyquist-Diagramm, als auch im DRT-Spektrum gut mit der jeweiligen Messung überein.

Aus dem ermittelten Ladungstransferwiderstand des TLM kann mit Kenntnis der spezifischen aktiven Oberfläche der Elektrode über Gleichung 2.23 deren Austauschstromdichte i_0 bestimmt werden. Im Fall der Anode wird zudem der Oberflächenwiderstand der SEI nach Gleichung 2.24 berechnet. Aus der Austauschstromdichte ergibt sich nach Gleichung 2.9 die Reaktionskonstante k der Butler-Volmer-Gleichung. Durch Auswertung der Temperaturvariation und anfiten an die

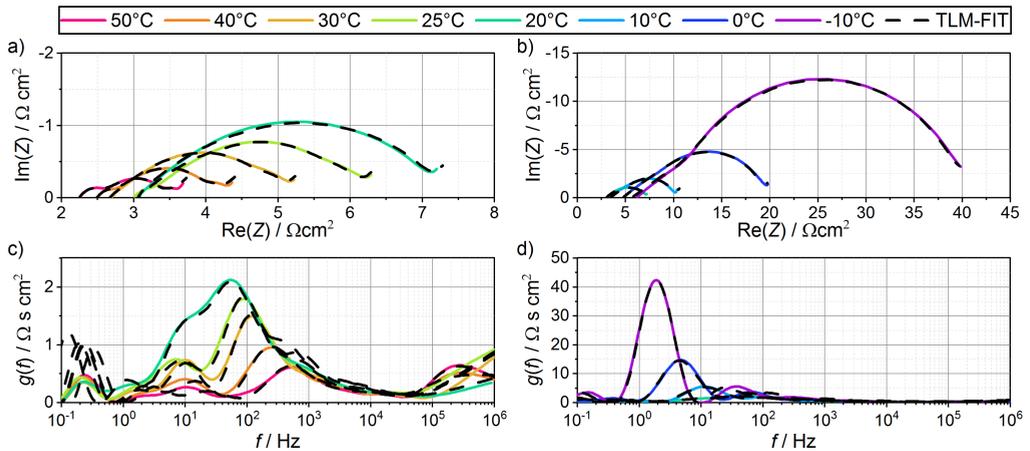


Abbildung 4.8: In symmetrischen Experimentalzellen gemessene Impedanzspektren der Kathode bei SOC 50 und zugehörige Kettenleitermodell-Fits bei 20°C bis 50°C: a) im Nyquist Diagramm und c) als DRT; bzw. bei -10°C bis 20°C: b) im Nyquist Diagramm und d) als DRT.

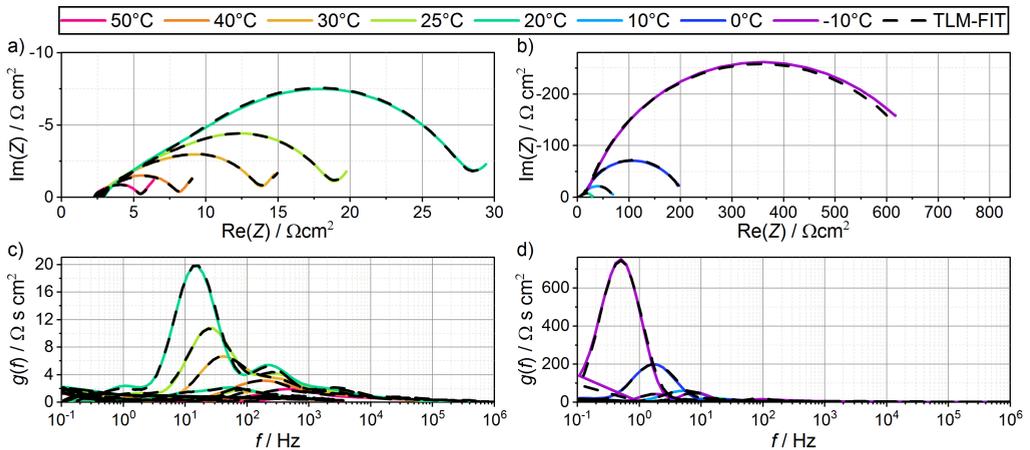


Abbildung 4.9: In symmetrischen Experimentalzellen gemessene Impedanzspektren der Anode bei SOC 50 und zugehörige Kettenleitermodell-Fits bei 20°C bis 50°C: a) im Nyquist Diagramm und c) als DRT; bzw. bei -10°C bis 20°C: b) im Nyquist Diagramm und d) als DRT.

Arrhenius-Gleichung (Anhang A.1.5) wurden außerdem die korrespondierenden Aktivierungsenergien bestimmt. Die Ladungstransferparameter bei 25°C und deren Aktivierungsenergien sind in Tabelle 4.5 zusammengefasst. Der Wert des SEI-Widerstands wurde nicht ins Modell übernommen und ist daher eingeklammert dargestellt, was in der nachfolgenden Einordnung der Ergebnisse in den Literaturkontext näher erläutert wird.

Tabelle 4.5: Ladungstransferparameter der untersuchten Elektroden bei 25 °C und SOC 50.

Parameter	Anode	Kathode
Austauschstromdichte $i_0 / \text{A m}^{-2}$	9.12	2.39
Aktivierungsenergie der Austauschstromdichte $E_{A,i_0} / \text{kJ mol}^{-1}$	66.9	54.2
Reaktionskonstante k / ms^{-1}	$2.58 \cdot 10^{-8}$	$4.47 \cdot 10^{-9}$
Oberflächenwiderstand der SEI $ASR_{SEI} / \Omega \text{cm}^2$	(377.9)	-
Aktivierungsenergie des SEI-Widerstands $E_{A,ASR_{SEI}} / \text{kJ mol}^{-1}$	65.6	-

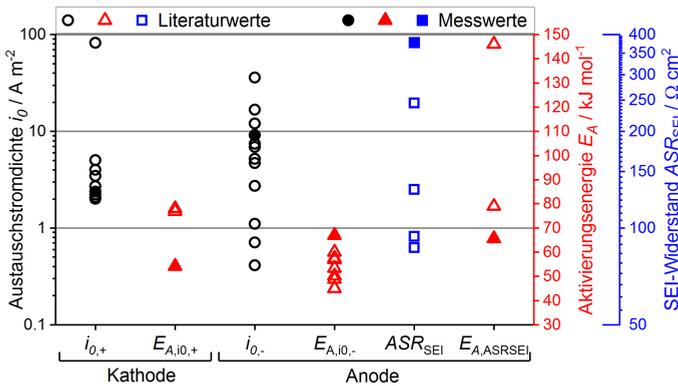


Abbildung 4.10: Ermittelte Ladungstransferparameter (ausgefüllte Symbole) und Literaturwerte (ungefüllte Symbole) der Austauschstromdichte von NMC [Sch18, Wan12, Ji13, Tip16, Cos21] mit zugehöriger Aktivierungsenergie [Sch18, Tip16], der Ladungstransferstromdichte von Graphit [Sch18, End14a, Wei20, Doy96, Fu194, Aro00, Doy03, Ji13, Eck15b] mit zugehöriger Aktivierungsenergie [Sch18, Wei20, Eck15b, Tip16, Sma11] und des SEI-Widerstands [End14a, Wei20] mit zugehöriger Aktivierungsenergie [Wei20].

Abbildung 4.10 zeigt die ermittelten Ladungstransferparameter durch ausgefüllte Symbole im Kontext einschlägiger Literaturwerte, repräsentiert durch ungefüllte Symbole. Die Austauschstromdichten von Anode und Kathode liegen im mittleren Bereich der Literaturwerte, deren große Streuung auf unterschiedliche stöchiometrische Zusammensetzung der Elektrodenmaterialien und unterschiedliche Annahmen bei der Messauswertung zurückzuführen sind. Beispielsweise existieren verschiedene Möglichkeiten zur Bestimmung der aktiven Oberfläche, wie Quecksilberporosimetrie [Sch17a, Eck15a], bei der keine Unterscheidung zwischen Aktivmaterial- und Leitrußoberfläche stattfindet, und FIB-REM Tomographie [Alm19, End11], die diese Unterscheidung ermöglicht. Die wenigen Literaturwerte für die Aktivierungsenergie des kathodenseitigen Ladungstransfers liegen oberhalb des in der vorliegenden Arbeit ermittelten Werts. Diese Abweichung kann ebenfalls auf unterschiedliche Stöchiometrie der Kathodenmaterialien zurückgeführt werden. Darüber hinaus wird die Aktivierungsenergie durch unterschiedliche Elektrolytzusammensetzungen beeinflusst [Sma11]. Gleiches gilt für die Aktivierungsenergie des anodenseitigen

Ladungstransfers. Hier liegt der ermittelte Werte leicht oberhalb der Literaturangaben. Eine signifikante Abweichung existiert bei dem ermittelten SEI-Widerstand. Durch den mehrstufigen Zellaufbau der symmetrischen Experimentalzellen kommt die Anode mehrfach mit Elektrolyt in Kontakt. Da der Elektrolyt Additive zur Förderung der SEI-Bildung enthält, bildet sich vermutlich eine sehr dicke SEI auf der Anodenoberfläche aus, die den hohen Widerstandswert von $378\Omega\text{cm}^2$ verursacht. Der gemessene SEI-Widerstand ist damit nicht auf die PHEV1-Zelle übertragbar. Zur Parametrierung wurde der Wert von $68.8\Omega\text{cm}^2$ aus der Dissertation von Michael Weiß übernommen, der in einem ähnlichen Verfahren, aber ohne mehrstufigen Experimentalzellaufbau gemessen wurde [Wei20].

4.3.4 Entropieterm

Die Entropieänderung während der Ladungstransferreaktion resultiert in einer reversiblen Wärmeentwicklung. Diese sogenannte differentielle Reaktionsentropie $\Delta_R S$ einer Elektrode kann nach Gleichung 4.3 durch die Änderung des Gleichgewichtspotentials mit der Temperatur bestimmt werden [Sch03].

$$\frac{\partial \Phi_{\text{OCV}}}{\partial T} = \frac{\Delta_R S}{F} \quad (4.3)$$

Bei einer Änderung der Zelltemperatur ergibt sich durch gleichzeitige Potentialänderung von Anode und Kathode eine Änderung der Zellspannung, die proportional zur Entropieänderung der Zelle ist. Damit kann die gesamte Entropieänderung der Zelle zur Parametrierung der reversiblen Wärmeentwicklung durch den Entropieterm $\partial U_{\text{OCV}}/\partial T$ beschrieben werden, der im Modell nach Gleichung 3.23 mitberücksichtigt wird.

Die Bestimmung des Entropieterms erfolgt durch Spannungsmessung der Zelle bei konstantem Ladezustand unter stufenweiser Temperaturänderung, wie in Abbildung 4.11a dargestellt ist. Dabei wird ein Temperaturbereich von -10°C bis 35°C in sieben Schritten durchlaufen, wobei zu Beginn und am Ende jeder Messreihe ein Messschritt bei 25°C eingefügt ist. Jede Temperatur wird zwischen 5h und 15h gehalten, bis sich die Zelle näherungsweise im Gleichgewichtszustand befindet. Ein Vergleich der Messpunkte bei 25°C dient der Überprüfung möglicher Ladezustandsänderung oder Relaxationseffekte während der Messung.

Die Auftragung der Spannungswerte am Ende jedes Messschritts über der jeweiligen Temperatur in Abbildung 4.11b erlaubt einen linearen Fit der Messpunkte, dessen Steigung den Wert des Entropieterms für diesen Ladezustand repräsentiert. Die Messung wurde an zwei PHEV1-Zellen für der gesamten SOC-Bereich in 10%-Intervallen durchgeführt.

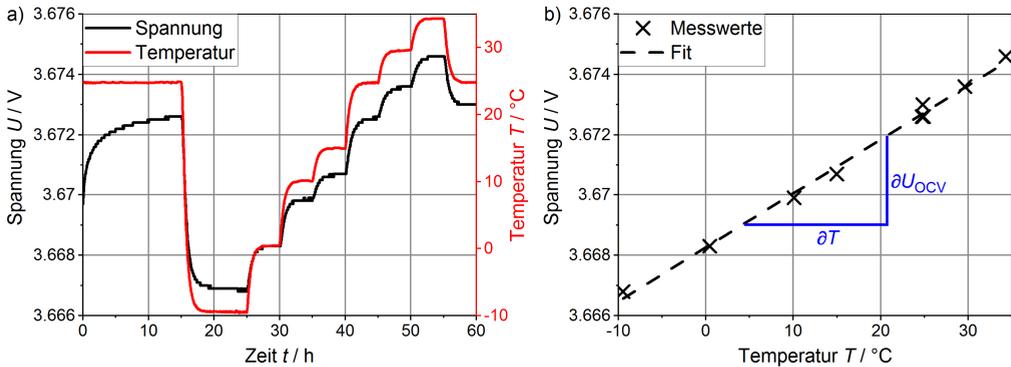


Abbildung 4.11: a) Temperaturvariation der Gleichgewichtsspannung bei SOC 50% von -10°C bis 35°C . b) Auswertung des Entropiekoeffizienten als Geradensteigung der Fitfunktion durch die Messwerte.

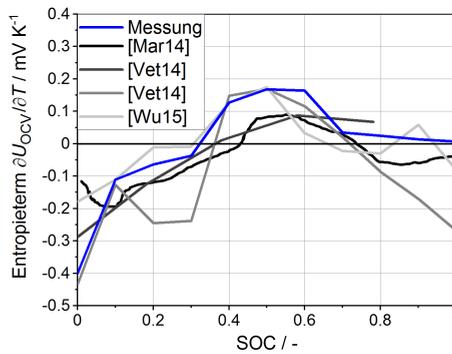


Abbildung 4.12: Gemessener Entropieterm der PHEV1-Zelle und Literaturwerte für Zellen ähnlicher Zellchemie.

Abbildung 4.12 zeigt den ermittelten Verlauf des Entropieterms über dem Ladezustand im Vergleich zu Literaturwerten für Zellen ähnlicher Zellchemie. Die Kurven liegen für Ladezustände kleiner als 0.3 im negativen Bereich, steigen auf ein globales Maximum im mittleren SOC-Bereich an und fallen zu höheren Ladezuständen wieder ab. Die existierenden Abweichungen der einzelnen Kurvenverläufe resultieren aus möglichen Unterschieden in der Stöchiometrie der Aktivmaterialien und der Elektrolytzusammensetzung, sowie unterschiedlicher Verschiebung der Elektrodenkennlinien zueinander (vgl. Kapitel 2.3.3.1).

4.3.5 Festkörperdiffusion

Für die korrekte Parametrierung der Feststoffdiffusion ist die konsistente Wahl von Diffusionskoeffizient und der entsprechenden Diffusionslänge relevant.

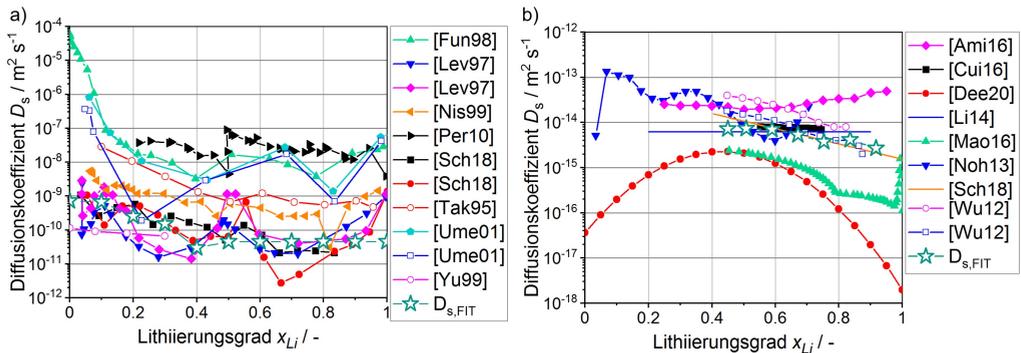


Abbildung 4.13: Im Modell verwendeter Diffusionskoeffizient (grüne Sterne) und Diffusionskoeffizienten aus Literaturquellen von a) Graphit und b) NMC.

Abbildung 4.13 zeigt einen Überblick über Diffusionskoeffizienten von Lithium in Graphit (Teilabbildung a) und in NMC (Teilabbildung b) aus Literaturquellen sowie den in dieser Arbeit verwendeten Diffusionskoeffizienten (markiert durch grüne Sterne). Die Literaturwerte für beide Aktivmaterialien streuen über mehrere Größenordnungen. Grund dafür ist, neben unterschiedlicher Beschaffenheit der Materialproben, die Anwendung verschiedener Messverfahren wie PITT (potentiostatic intermittent titration technique), GITT (galvanostatic intermittent titration technique), CV (cyclic voltammetry) und EIS. Die unterschiedlichen zugrundeliegenden Annahmen dieser Verfahren beeinflussen den ermittelten Diffusionskoeffizienten [End14a, Mar05a, Lev97]. Eine dieser Annahmen ist die Abschätzung der charakteristischen Diffusionslänge in den Aktivmaterialpartikeln, wobei meist der maximale oder mittlere Partikelradius verwendet wird. Dieser kann aus Herstellerangaben des Aktivmaterialpulvers entnommen werden [Yu99, Wu12], mit Laserbeugungs-Partikelgrößenanalyse bestimmt werden [Cui16] oder unter Annahme kugelförmiger Partikel aus der Aktivmaterialoberfläche berechnet werden, die mittels Quecksilberporosimetrie gemessen wird [Sch18]. Außerdem werden bildgebende Verfahren wie 2D REM-Aufnahmen [Lev97] und 3D Rekonstruktionen mit FIB-REM oder μ -CT [Alm19, End15] eingesetzt. Die Auswertung von Bilddaten ermöglicht im Gegensatz zu den vorher genannten Verfahren eine Berücksichtigung der Lagenstruktur des Graphits [Lev97] oder der inneren Poren von NMC-Partikeln [Wu12], was auch in der vorliegenden Arbeit in Anhang A.1.4 und A.1.3 angewendet wird.

Aufgrund der genannten unterschiedlichen Annahmen der Diffusionslänge und der großen Streuung der Diffusionskoeffizienten kann beides nicht sinnvoll aus der Literatur entnommen werden. Die Ermittlung des Diffusionskoeffizienten wird in dieser Arbeit durch einen Modellfit an eine gemessene IC-Entladekurve der untersuchten Zelle durchgeführt. Dies wird ermöglicht, da alle anderen Parameter zur Beschreibung des elektrochemischen Verhaltens der Aktivmaterialien im Vorfeld messtechnisch ermittelt wurden und die Parameter zur Beschreibung des Elektrolyten

belastbar aus der Literatur entnehmbar sind (vgl. Kapitel 4.3.6). Darüber hinaus sind die Mikrostrukturparameter inklusive der Diffusionslängen im Aktivmaterial aus Kapitel 4.2 bekannt.

Der ermittelte Diffusionskoeffizient des Graphits in Abbildung 4.13a ist im Bereich hoher Lithiierungsgrade konstant um einen Wert von $4.6 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ und steigt zu niedrigeren Lithiierungsgraden auf bis zu $7.2 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ an. Die Literaturquellen zeigen einen vergleichbaren Verlauf und streuen um einen ähnlichen Wertebereich. Der Diffusionskoeffizient von NMC in Abbildung 4.13b fällt von $2.27 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ bei einem Lithiierungsgrad von 0.45 auf einen Wert von $3.73 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ bei einem Lithiierungsgrad von 0.92 ab. Auch hier zeigen die Ergebnisse der Literaturquellen einen vergleichbaren Verlauf und streuen um einen ähnlichen Wertebereich.

4.3.6 Transportkoeffizienten des Elektrolyten

Zur Beschreibung des Lithium-Ionentransports im Elektrolyten müssen die ionische Leitfähigkeit σ_i , der Diffusionskoeffizient D_i , die Transportzahl t_+ und der thermodynamischer Faktor $(1 + \partial \ln f / \partial \ln c_i)$ bestimmt werden (vgl. Kapitel 2.1.4.3). Landesfeind et al. haben in [Lan19] eine Messmethode zur konzentrations- und temperaturabhängigen Bestimmung dieser Parameter entwickelt. Dabei wurde unter anderem die in der PHEV1-Zelle eingesetzte Elektrolytzusammensetzung aus LiPF_6 in EC:EMC (3:7 w:w)¹ untersucht. Die Messungen wurden in einem Konzentrationsbereich von 100 mol m^{-3} bis 3000 mol m^{-3} und einem Temperaturbereich von -10°C bis 50°C durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Messungen wurden an empirische Funktionen angefitet, die ins Modell übernommen wurden und deren Funktionswerte in Abbildung 4.14 dargestellt sind.

Die ionische Leitfähigkeit in Abbildung 4.14a nimmt mit steigender Temperatur zu und zeigt ein ausgeprägtes Maximum nahe 1000 mol m^{-3} , was der Konzentration des Elektrolyten der PHEV1-Zelle im Gleichgewichtszustand entspricht. Die Erhöhung der Leitfähigkeit mit steigender Salzkonzentration bis etwa 1000 mol m^{-3} resultiert aus der Zunahme an freien Ionen im Elektrolyten. Gleichzeitig nimmt jedoch durch Assoziation des Leitsalzes die Viskosität des Elektrolyten zu, was die Reduktion der Leitfähigkeit bei höheren Konzentrationen bewirkt [Nym08].

Der Diffusionskoeffizient in Abbildung 4.14b zeigt eine Zunahme mit steigender Temperatur und fällt zu höheren Konzentrationen monoton ab. Der abfallende Diffusionskoeffizient mit steigender Leitsalzkonzentration resultiert analog zur ionischen Leitfähigkeit aus der Viskositätszunahme durch Assoziation des Leitsalzes [Bar01].

¹ w:w bezeichnet das Gewichtsverhältnis der Stoffe. Im Gegensatz dazu steht die Bezeichnung v:v, bei dem das Volumenverhältnis der Stoffe angegeben wird

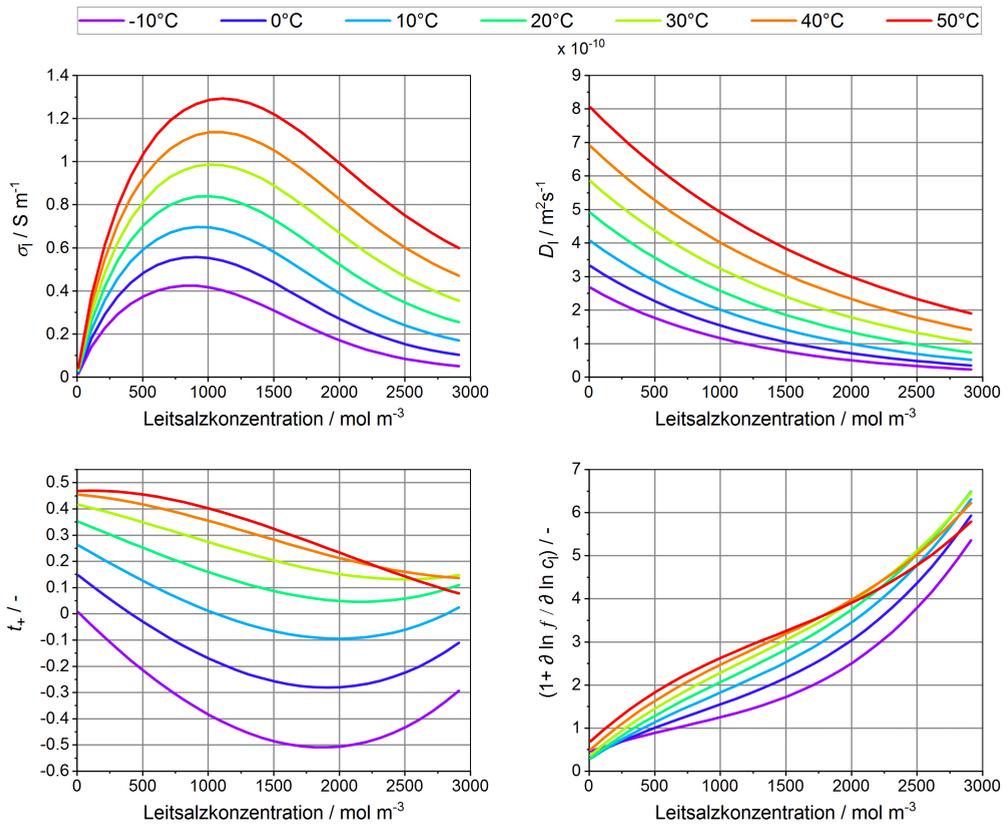


Abbildung 4.14: Transportkoeffizienten des Elektrolyten in Abhängigkeit der Leitsalzkonzentration bei verschiedenen Temperaturen basierend auf [Lan19]: a) Ionische Leitfähigkeit σ_l , b) Diffusionskoeffizient D_l , c) Transferzahl t_+ und d) Thermodynamischer Faktor $(1 + \partial \ln f / \partial \ln c_l)$.

Abbildung 4.14c zeigt bei Leitsalzkonzentrationen kleiner als 2000 mol m^{-3} die Tendenz einer geringeren Transferzahl mit sinkender Temperatur und steigender Leitsalzkonzentration. Bei höheren Leitsalzkonzentrationen zeigt sich für geringe Temperaturen hingegen ein Anstieg der Transferzahl, wodurch sich die Kurven für 20°C bis 40°C mit der 50°C -Kurve schneiden. Es existieren Theorien zur physikalischen Erklärung dieses Verhaltens, eine evidente Begründung ist jedoch Gegenstand aktueller Forschung. Auf eine ausführliche Diskussion der Verläufe wird an dieser Stelle verzichtet und auf [Lan19] verwiesen.

Der thermodynamische Faktor in Abbildung 4.14d steigt mit steigender Temperatur und Konzentration, wobei sich auch hier die Temperaturabhängigkeit bei hohen Temperaturen und hohen Konzentrationen umkehrt. Auch hier existiert keine einheitliche physikalische Begründung, weshalb für eine umfassende Diskussion der Werte auf [Lan19] verwiesen wird.

4.4 Thermische Materialeigenschaften

Für die Beschreibung des thermischen Verhaltens wird die spezifische Wärmekapazität c_p , die Wärmeleitfähigkeit λ und die Dichte ρ jeder Zellkomponente benötigt. Diese Parameter wurden gemäß Tabelle 4.6 der Literatur entnommen bzw. durch Messungen am Institut für thermische Verfahrenstechnik (TVT) an vergleichbaren Materialien bestimmt. Die thermische Parametrierung wird im Folgenden vorgestellt.

Tabelle 4.6: Thermische Materialeigenschaften der Zellkomponenten aus Literaturquellen und aus Messungen am TVT.

Komponente	spez. Wärmekapazität $c_p / \text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$	Wärmeleitfähigkeit $\lambda / \text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	Dichte $\rho / \text{kg m}^{-3}$
Zellgehäuse-Komponenten	893 [Mat]	180 [UII13]	2730 [UII13]
Kathodenableiter	837 [UII13]	236 [UII13]	2700 [UII13]
Anodenableiter	381 [UII13]	401 [UII13]	8960 [UII13]
Aktivmaterial Kathode	798 ^{a,b} [Got17]	0.82 ^c [Ric17b]	4631 ^{a,b} [Got17]
Aktivmaterial Anode	838 ^{a,b,d}	0.82 ^c [Ric17b]	2100 ^{a,b,d}
Separator	1648 ^{b,d}	0.14 ^c [Ric17b]	920 [Mar05b]
Elektrolyt	1651 ^{b,d}	0.18 ^{b,d}	1286 ^{b,d}

^a SOC-abhängig implementiert. Dargestellt ist der Wert SOC 50.

^b Temperaturabhängig implementiert. Dargestellt ist der Wert bei 25°C.

^c Kombinierte Leitfähigkeit von Elektrolyt getränkter poröser Schicht.

^d Messwerte des TVT.

Die Zellgehäusekomponenten bestehen aus der Aluminiumlegierung EN AW-3003, der Kathodenableiter besteht aus Aluminium und der Anodenableiter aus Kupfer. Deren thermische Eigenschaften sind im VDI-Wärmeatlas aufgeführt [UII13]. Eine Ausnahme bildet die spezifische Wärmekapazität von EN AW-3003, die nicht im VDI-Wärmeatlas angegeben wird und der Online-Materialdatenbank Matmatch entnommen wurde [Mat]. Die Abweichung dieser Parameter zu Werten anderer Literatur- und Internetquellen ist sehr gering [Mar05b, Log16, Guo13a].

Die Wärmekapazität und die Dichte des kathodenseitigen Aktivmaterials wurden aus der Arbeit von Gotcu et al. übernommen, in der die thermischen Parameter von NMC abhängig vom Lithierungsgrad und der Temperatur bestimmt werden [Got17]. Diese Werte sind in guter Übereinstimmung mit [Log16].

Während sich die Wärmekapazität und die Dichte poröser Schichten nach Gleichung 3.29 und 3.30 aus den Stoffwerten der einzelnen Phasen berechnen lässt, muss der gekoppelte Wärmetransport von flüssiger und fester Materialphasen berücksichtigt und somit die effektive Wärmeleitfähigkeit des porösen Materialverbunds bestimmt werden. Diese wurde für Elektrolyt getränktes NMC aus der Arbeit von Richter et al. übernommen [Ric17b]. Die Leitfähigkeitswerte von NMC in anderen Literaturquellen wurden in Absenz von Elektrolyt gemessen [Log16, Got17]. Daher ist eine Plausibilisierung des verwendeten Leitfähigkeitswertes mangels vergleichbarer Literaturwerte nicht möglich.

Die Wärmekapazität und die Dichte des Aktivmaterials der Anode wurden durch Messwerte des TVT für eine vergleichbare Graphitanode temperatur- und SOC-abhängig parametrisiert. Die Messungen wurden in [Sch21a] veröffentlicht und sind in guter Übereinstimmung mit anderen Literaturquellen [Log16]. Die Wärmeleitfähigkeit wird analog zur Kathode für das Elektrolyt getränkte Aktivmaterial benötigt und ist aus [Ric17b] entnommen. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit [Mal99], in der Wärmeleitfähigkeiten im Bereich von $0.89 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ bis $1.2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ bestimmt werden.

Der Separator ist eine dreischichtige Membran aus PP/PE/PP. Die spezifische Wärmekapazität wurde temperaturabhängig aus Messungen des TVT an einem vergleichbaren Folienseparator übernommen und liegt in einem ähnlichen Bereich wie die der Reinstoffe PE ($2.1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) und PP ($1.68 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) [Mar05b]. Die Wärmeleitfähigkeit für den Elektrolyt getränkten Separator wurde aus [Ric17b] entnommen, die in guter Übereinstimmung mit [Wer17] ist. Die Dichte wurde durch Mittelung der Dichten von PE (930 kg m^{-3}) und PP (910 kg m^{-3}) aus [Mar05b] bestimmt.

Für die thermische Parametrisierung des Elektrolyten wurden Messdaten des TVT für 1 M LiPF_6 in EC:DMC (1:1 v:v) verwendet. Diese sind in sehr guter Übereinstimmung mit Literaturangaben zu 1 M LiPF_6 in EC:EMC, (1:1 w:w) [Wer17], der eine ähnliche Zusammensetzung wie der Elektrolyt der PHEV1-Zelle (1 M LiPF_6 in EC:EMC, 3:7 w:w) aufweist. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass die Messwerte auch für die Charakterisierung des in der PHEV1-Zelle verwendeten Elektrolyten geeignet sind.

5 Ergebnisse

Das Ergebniskapitel ist in sieben Abschnitte gegliedert, wobei die ersten zwei Abschnitte die Modellvalidierung behandeln und die weiteren fünf Abschnitte Fragestellungen der Batterieentwicklung von der Mikrostrukturebene hin zu Zellebene adressieren:

5.1 Modellvergleich zur Validierung der Homogenisierung poröser Elektroden: In diesem Abschnitt wird der Einfluss der homogenisierten Betrachtung poröser Elektroden im EH-Modell (Kapitel 3.3) und P2D-Modell (Kapitel 2.2.2.2) untersucht. Dazu werden Modellergebnisse von Mikrostrukturmodell (Kapitel 3.2), partiell homogenisiertem Mikrostrukturmodell (Kapitel 3.2.1), EH-Modell und P2D-Modell auf Basis verschiedener Mikrostrukturen miteinander verglichen und etwaige Modellabweichungen diskutiert.

5.2 Validierung gegen Messdaten: In diesem Abschnitt soll gezeigt werden, inwiefern das MSMD-Modell (Abschnitt 3.4) geeignet ist, das reale Zellverhalten quantitativ wiederzugeben. Zu diesem Zweck werden sowohl experimentellen Daten der PHEV1-Zelle als auch Experimentzellmessungen entsprechenden Simulationsergebnissen gegenübergestellt.

5.3 Einflüsse der Kathodenmikrostruktur auf das Entladeverhalten: Dieser Abschnitt nutzt die Kombination aus Mikrostrukturgenerator (Kapitel 3.1) und Mikrostrukturmodell, um die Zusammenhänge von Mikrostruktur und elektrochemischen Verhalten der Kathode zu untersuchen.

5.4 Analytische Zusammenhänge von Mikrostrukturparametern: Zur Berücksichtigung von Mikrostrukturvariationen in homogenisierten Modellen werden in diesem Abschnitt empirische Funktionen für die wechselseitige Beeinflussung der Mikrostrukturparameter aufgestellt.

5.5 Zeitliche Entwicklung von Inhomogenitäten in großformatigen Batteriezellen: Dieser Abschnitt zielt auf ein grundlegendes Verständnis der orts- und zeitabhängigen Wechselwirkung von Temperatur, Potential, SOC und Stromverteilung in großformatigen Zellen ab. Dazu werden etwaige Inhomogenitäten während der Entladung der Zelle unter Anwendung verschiedener Kühlkonzepte im MSMD-Modell analysiert.

5.6 Betriebsgrenzen der PHEV1-Zelle: In diesem Abschnitt werden Betriebsfenster identifiziert, innerhalb derer die Zelle ohne das Auftreten unzulässiger Betriebszustände geladen bzw. entladen werden kann. Dabei werden verschiedene Stromraten, Starttemperaturen und Kühlbedingungen betrachtet.

5.7 Multiskalige Optimierung der PHEV1-Zelle: In diesem Abschnitt soll die mikrostrukturelle Konfiguration der Zelle, unter Berücksichtigung der in Abschnitt 5.4 abgeleiteten analytischen Zusammenhänge, für verschiedene Leistungs- und Energieanforderungen optimiert werden.

5.1 Modellvergleich zur Validierung der Homogenisierung poröser Elektroden

Im Folgenden soll der Einfluss der Homogenisierung poröser Elektroden durch den Vergleich von Modellen unterschiedlicher Homogenisierungsgrade untersucht werden. Die Ergebnisse sind in [Sch21b] bereits veröffentlicht und werden im Folgenden zusammenfassend dargestellt. Der Modellvergleich umfasst die Modelle:

- Das Mikrostrukturmodell (MS-Modell, Kapitel 3.2), das die einzelnen Phasen Elektrolyt, Aktivmaterial und Leitruß (CB) der Kathodenstruktur dreidimensional auflöst.
- Das partiell homogenisierte Mikrostrukturmodell (PH-Modell, Kapitel 3.2.1), welches das Aktivmaterial dreidimensional auflöst, CB und Elektrolyt jedoch zu einer kombinierten Phase homogenisiert.
- Das erweiterte homogenisierte Modell (EH-Modell, Kapitel 3.3), in dem die Elektrode zu einem 1D Pfad homogenisiert wird und das Aktivmaterial über eine Verteilung kugelförmiger Partikel mit unterschiedlichen Radien dargestellt ist.
- Das konventionelle pseudo-zweidimensionale Modell (P2D-Modell, Kapitel 2.2.2.2), welches die zusätzliche Vereinfachung monodisperser Partikel beinhaltet.

Die zugrundeliegenden Vereinfachungen der Homogenisierung im EH-Modell bzw. P2D-Modell sind:

- i) Mittelung lokaler Fluktuationen orthogonal zur Elektrodendicke.
- ii) kein direkter Lithiumaustausch zwischen den Partikeln.
- iii) kugelförmige Partikel, wobei das P2D Modell zusätzlich eine monodisperse Partikelgrößenverteilung annimmt.

Die Auswirkung dieser Annahmen auf das Modellergebnis soll in vier Studien anhand von simulierten Entladungen speziell generierter Mikrostrukturen untersucht werden. In der ersten Studie werden die Modelle auf der Grundlage einer Kathodenstruktur mit monodispersen kugelförmigen Partikeln mit kleinen Kontaktflächen verglichen. Für diese idealisierte Struktur sind somit

die Vereinfachungen (ii) und (iii) gerechtfertigt und der Vergleich der Modelle mit unterschiedlichen Homogenisierungsgraden ermöglicht Rückschlüsse auf die Relevanz der Vereinfachung (i). In der zweiten Studie werden monodisperse kugelförmige Partikel mit größeren Kontaktflächen eingeführt, wodurch der Einfluss von Annahme (ii) der Homogenisierung untersucht wird. In der dritten Studie wird eine Kathodenstruktur mit ellipsoiden Aktivmaterialpartikeln untersucht und somit Annahme (iii) gezielt verletzt, wobei die Ellipsoide entweder senkrecht oder parallel zum Ableiter/Separator ausgerichtet sind. Darauf aufbauend wird in der vierten Studie eine realitätsnahe Kathodenstruktur mit komplexen Partikelformen aus einer FIB-REM Rekonstruktion simuliert, die alle Homogenisierungsannahmen gleichzeitig verletzt. Da das EH Modell und das P2D-Modell bei der Simulation monodisperser Kathodenstrukturen äquivalent sind, werden ihre Ergebnisse in den ersten drei Studien als EH/P2D zusammengefasst.

Die Parametrierung der Modelle erfolgt abweichend zu Kapitel 4 für eine Halbzelle mit NCA/LCO-Blendkathode. Der Parametersatz ist in [Sch21b] ausführlich vorgestellt und in Anhang A.2.1 zusammengefasst. Es sei darauf hingewiesen, dass die vergleichende Methodik der hier vorgestellten Modelle auch auf andere Materialsysteme übertragbar ist. Daher ist die spezielle Wahl des hier verwendeten Parametersatzes von untergeordnetem Einfluss, vorausgesetzt, dass alle Modelle die gleichen Materialparameter verwenden und die Parameter im einem physikalisch sinnvollen Wertebereich liegen. Die Halbzelle wird ausgehend von einem SOC von 98 % mit 3C entladen bis die untere Spannungsgrenze von 3.5 V erreicht ist. Die Temperatur wird auf einen konstanten Wert von 25 °C gesetzt.

Die Strukturgenerierung erfolgt mit dem in Kapitel 3.1 vorgestellten Strukturgenerator durch eine Erweiterung um kugelförmige bzw. ellipsoide Partikelgeometrien. Die Bestimmung des repräsentativen Volumenelements von MS-Modell und PH-Modell ist in Anhang A.2.2 beschrieben.

5.1.1 Studie 1: monodisperse kugelförmige Partikel mit kleinen Kontaktflächen

Die generierten Mikrostrukturen für diese Studie sind in Abbildung 5.1a dargestellt. Die kugelförmigen Partikel haben einen Radius von 2.1 μm und überlappen nur geringfügig. Die Modellstruktur des MS-Modells löst den CB örtlich auf, während das PH-Modell CB und Elektrolyt zu einer kombinierten Phase homogenisiert. EH-Modell und P2D-Modell werden entsprechend mit den Mikrostrukturparametern der MS-Modellgeometrie parametrisiert.

Die berechneten Entladekurven von PH Modell und EH/P2D-Modell in Abbildung 5.1b stimmen weitgehend überein, während die Entladespannung des MS-Modells deutlich niedriger ist.

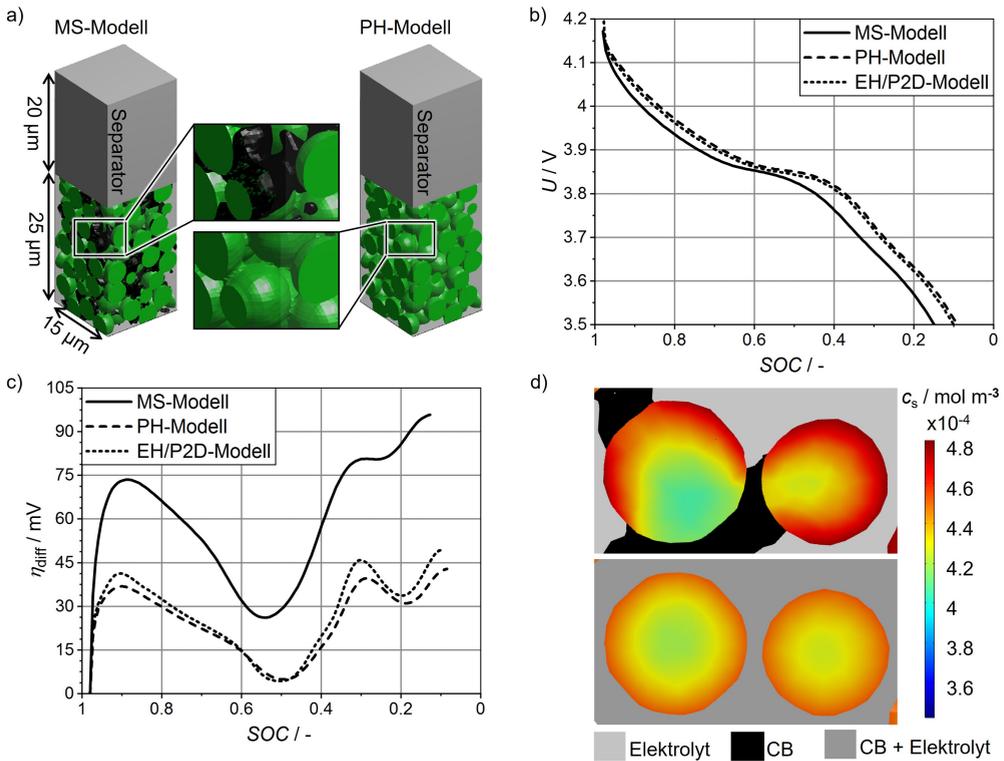


Abbildung 5.1: a) In Studie 1 verwendete Kathodenstruktur mit monodispersen kugelförmigen Partikeln des MS-Modells und des PH-Modells, b) simulierte 3C Entladekurven der Modelle, c) Überspannung durch Festkörperdiffusion bei der Entladung und d) Gegenüberstellung der Lithium-Konzentration im Aktivmaterial des MS-Modells und des PH-Modells bei der Entladung nach 975 s.

Die Auswertung der einzelnen Überspannungsanteile nach Kapitel 3.5 zeigt, dass die Diffusionsüberspannung wesentliche Ursache dieser Abweichung ist [Sch21b]. Die Diffusionsüberspannung η_{diff} ist in Abbildung 5.1c über dem SOC aufgetragen. Diese verläuft, wie in allen folgenden Studien, wellenförmig, was auf den Verlauf der Gleichgewichtsspannung zurückzuführen ist: Nach Gleichung 3.40 und 3.41 hängt die Diffusionsüberspannung über den Gradienten $\partial\Phi_{OCV}/\partial c_s$ von der Verteilung der Konzentration c_s ab. Die wellenförmige Charakteristik geht demnach auf die ungleichförmige Steigung der Gleichgewichtsspannungskurve zurück (vgl. Abbildung A.7). Die Diffusionsüberspannung von PH-Modell und EH/P2D-Modell stimmen gut überein, während die des MS-Modells deutlich abweicht. Die Abweichung ist auf die räumlich aufgelöste CB-Phase zurückzuführen, die einen Teil der Aktivmaterialoberfläche bedeckt und nur im MS-Modell berücksichtigt ist. Dadurch wird die Interkalation lokal gehemmt, was zu inhomogenen und damit längeren Diffusionspfaden führt. Dieser Effekt wird in Abbildung 5.1d verdeutlicht, in der die Lithiumkonzentration im Aktivmaterial von MS-Modell und PH-Modell

gegenübergestellt ist. Die inhomogene Diffusion im MS-Modell führt zu einer ungleichmäßigen Lithiumverteilung und damit zu höheren Konzentrationsgradienten in den Partikeln.

Die Überspannungen des Elektrolyttransports η_l von MS-Modell und EH/P2D-Modell in Abbildung 5.2a stimmen weitgehend überein. Dies deutet darauf hin, dass (i) die Homogenisierung der Elektrolyttransportprozesse zulässig ist und (ii) die effektiven Transportparameter gemäß der Gleichungen 2.13 und 2.14 adäquat ermittelt wurden. Im Gegensatz dazu wird im PH-Modell die Tortuosität durch die Bruggeman-Näherung als Funktion der Porosität approximiert. Die Tortuosität wird bei dieser Näherung im Allgemeinen unterschätzt [End14a], sodass auch die Elektrolytüberspannung im PH-Modell unterschätzt wird.

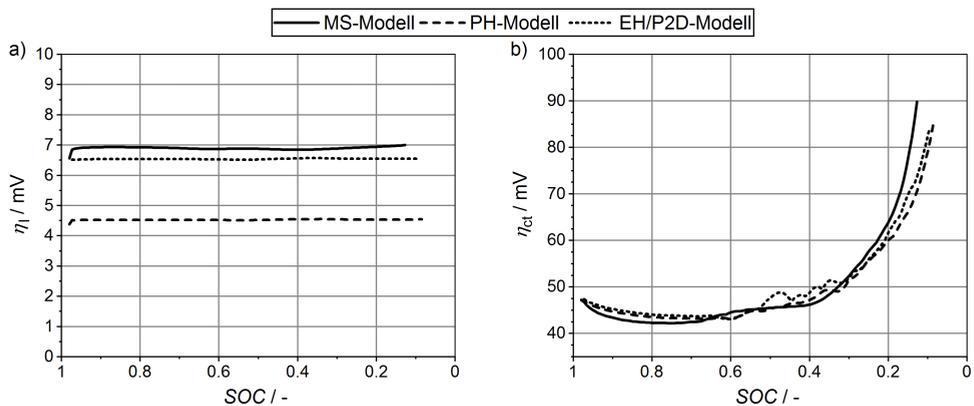


Abbildung 5.2: Überspannungen durch a) Elektrolyttransport und b) Ladungstransfer während der 3C Entladung in Studie 1.

Die Ladungstransferüberspannung η_{ct} in Abbildung 5.2b hat für alle Modelle einen ähnlichen Verlauf und Wertebereich. Nur ab einem SOC kleiner als 0.2 führt die Überhöhung der Lithiumkonzentration an der Partikeloberfläche (Abbildung 5.1d) zu einer überhöhten Überspannung im MS-Modell. Dabei sei darauf hingewiesen, dass die größere aktive Oberfläche im PH-Modell durch Anpassung der Ladungstransferstromdichte nach Gleichung 3.5 kompensiert wird.

Studie 1 zeigt die Notwendigkeit der räumlich aufgelösten CB-Phase im MS-Modell für ein korrektes Simulationsergebnis. Im Gegensatz dazu vernachlässigt die Homogenisierung der CB- und Elektrolytphase im PH-Modell und im EH/P2D-Modell den Effekt verlängerter, inhomogener Diffusionswege innerhalb der Aktivmaterialpartikel. Um diesen Fehler im EH/P2D-Modell zu korrigieren, wird empirisch ein Faktor zur Verlängerung der Diffusionswege f_d eingeführt. Wie in Abbildung 5.3a dargestellt, reduziert ein Verlängerungsfaktor von $f_d = 1.5$ die Abweichung von EH/P2D-Modell und MS-Modell von maximal 72 mV auf maximal 10 mV. Die Kurve des EH/P2D-Modells mit $f_d = 1.5$ in Abbildung 5.3b oszilliert jedoch immer noch zu stark, da die Inhomogenität der Diffusionslänge nicht berücksichtigt wird. Im EH-Modell kann zusätzlich

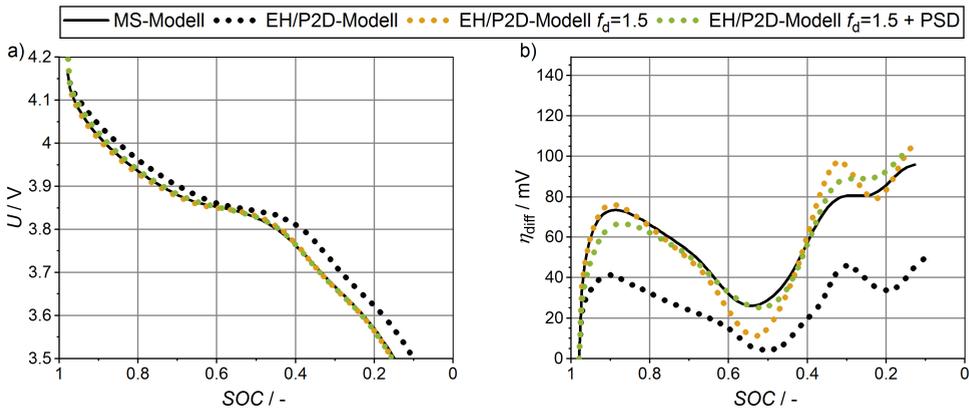


Abbildung 5.3: Simulationsergebnisse mit einem Verlängerungsfaktor der Diffusionswege von $f_d = 1.5$ (EH/P2D-Modell $f_d = 1.5$) bzw. zusätzlich durch Implementierung einer Partikelgrößenverteilung (EH-Modell $f_d = 1.5 + PSD$): a) 3C Entladungskurve und b) Überspannung durch Festkörperdiffusion.

zum Verlängerungsfaktor der Diffusionswege eine Partikelgrößenverteilung eingeführt werden, um die Diffusionspfade unterschiedlicher Länge innerhalb eines Partikels zu berücksichtigen. Diese Maßnahme verbessert die qualitative Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen des MS-Modells und des EH-Modells (bezeichnet mit EH-Modell $f_d = 1.5 + PSD$), ist jedoch nicht auf das konventionelle P2D-Modell anwendbar.

5.1.2 Studie 2: monodisperse kugelförmige Partikel mit großen Kontaktflächen

In Studie 2 soll das Kalandrieren von Kathoden imitiert werden, wodurch die Aktivmaterialpartikel verformt und die Kontaktflächen zwischen den Partikeln vergrößert werden. Dieser Einfluss ist im EH/P2D-Modell nicht berücksichtigt und stellt eine Verletzung der Homogenisierungsannahme (ii) (kein direkter Lithiumaustausch zwischen den Partikeln) dar. Es werden die Kathodenstrukturen mit unterschiedlichen Überlappungsgraden der Partikel in Abbildung 5.4 analysiert. Der Volumenanteil der Überlappung von 0.5%, 1.5% und 2.5% bezieht sich dabei auf das jeweilige Partikelvolumen. Im Folgenden werden die Simulationsergebnisse von PH-Modell und EH/P2D-Modell miteinander verglichen. Das MS-Modell wird in dieser Studie nicht berücksichtigt, um den Einfluss der Partikelüberlappung nicht mit dem Einfluss der räumlich aufgelösten CB-Phase zu überlagern (vgl. Studie 1).

Die simulierten Entladekurven in Abbildung 5.4b zeigen eine zunehmende Abweichung zwischen PH-Modell und EH/P2D-Modell bei zunehmender Partikelüberlappung. Die Ursache dieser Abweichung wird durch die nachfolgende Auswertung einzelner Überspannungsanteile untersucht.

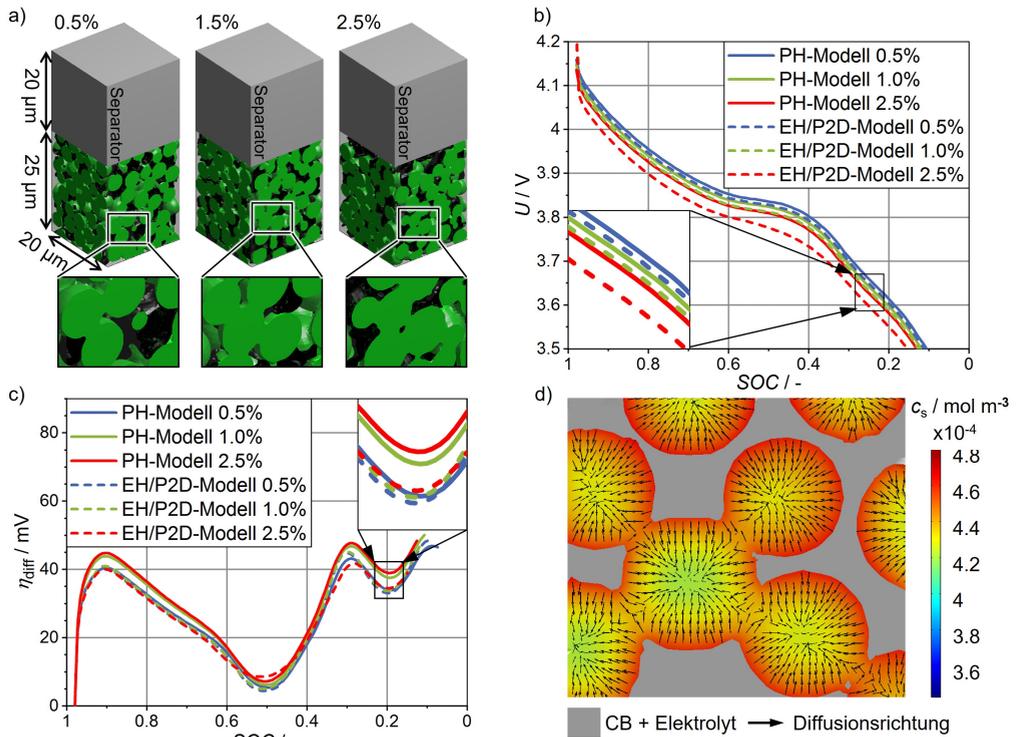


Abbildung 5.4: a) In Studie 2 verwendete Kathodenstrukturen variierender Überlappung der monodispersen kugelförmigen Partikeln, b) simulierte 3C Entladekurven der Modelle, c) Überspannung durch Festkörperdiffusion bei der Entladung und d) Darstellung der Lithiumkonzentration und der Diffusionsrichtung im Aktivmaterial des PH-Modells bei der Entladung nach 975 s.

Die Überspannung durch Festkörperdiffusion η_{diff} in Abbildung 5.4c nimmt im Fall des PH-Modells mit zunehmender Partikelüberlappung leicht zu, da die überlappenden Aktivmaterialpartikel eine geringere aktive Oberfläche für die Interkalation bereitstellen. Dadurch erhöht sich die Diffusionslänge in den Aktivmaterialpartikeln (vgl. Studie 1). Dieser Effekt wird im EH/P2D-Modell nicht berücksichtigt, da nur der mittlere Partikelradius aus der EDT vorgegeben wird und dieser nur geringfügig durch die Überlappung ansteigt. Die Diffusionsrichtungen in Abbildung 5.4d zeigen keinen signifikanten Austausch von Lithium zwischen den Partikeln, was darauf hinweist, dass dieser Effekt keine Ursache für die Abweichung der Modelle ist.

Die Verringerung des Porenraums und die korrelierte Erhöhung der Tortuosität resultiert in einem gehemmten Ladungstransport im Elektrolyten und damit in einer erhöhten Überspannung η_i in Abbildung 5.5a. Das PH Modell bildet diesen Einfluss aufgrund der unterschätzten Tortuosität durch die Bruggeman-Näherung unzureichend ab (vgl. Studie 1). Der verursachte Fehler steigt mit zunehmender Überlappung auf über 20 mV.

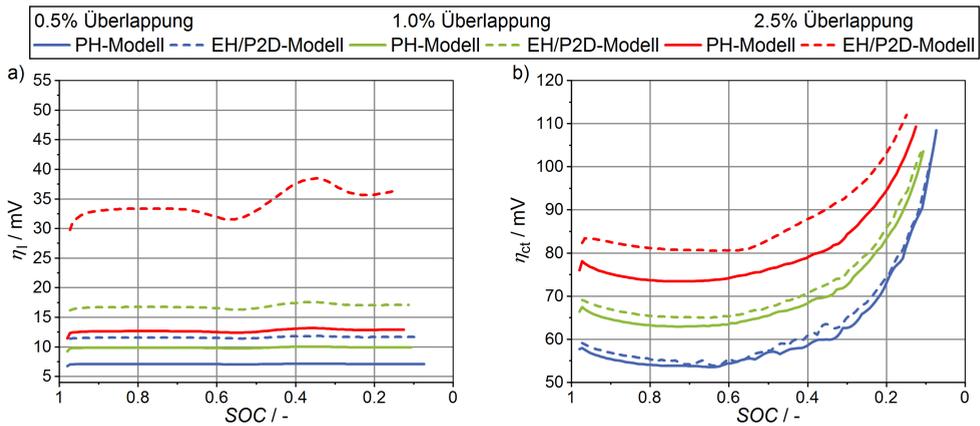


Abbildung 5.5: Überspannungen durch a) Elektrolyttransport und b) Ladungstransfer während der 3C Entladung in Studie 2.

Die Überspannung der Ladungstransferreaktion η_{ct} in Abbildung 5.5b steigt ebenfalls mit zunehmender Überlappung an. Grund dafür ist eine erhöhte Austauschstromdichte durch die kleinere aktive Oberfläche der überlappenden Partikel. Im EH/P2D-Modell wird dieser Effekt durch Vorgabe der aktiven Oberfläche als direkter Eingabeparameter berücksichtigt. Die signifikante Abweichung zwischen den Modellen bei 2.5% Überlappung resultiert aus dem Einfluss der Elektrolytkonzentration auf die Kinetik der Ladungstransferreaktion: Die zuvor diskutierte Unterschätzung der Tortuosität im PH-Modell führt zu einem geringeren Konzentrationsgradienten in der Elektrode und damit zu weniger Elektrolytverarmung im Bereich der aktiven Oberfläche. Die resultierende geringere Aktivität der oxidierenden Spezies im Elektrolyten hemmt den Ladungstransferprozess, was durch den Term $(cl)^\alpha$ in der Butler-Volmer-Gleichung (Gleichung 2.7) veranschaulicht wird. Folglich unterschätzt das PH-Modell den Ladungstransferwiderstand aufgrund einer zu geringen Tortuosität und damit zu geringen Elektrolytverarmung.

Studie 2 zeigt die Auswirkungen zunehmender Überlappung der Partikeln durch Kalandrieren der Kathodenstruktur:

- i) der verringerte Porenraum führt zu einer höheren Elektrolytüberspannung.
- ii) die Verlängerung der Festkörperdiffusionswege führt zu einer höheren Diffusionsüberspannung.
- iii) die Verringerung der aktiven Oberfläche führt zu einer höheren Ladungstransferüberspannung.

Sowohl (i) als auch (iii) werden durch das EH/P2D-Modell abgebildet, sofern die enthaltenen Mikrostrukturparameter korrekt bestimmt sind. Zur Berücksichtigung von (ii) müssen verlängerte Diffusionspfade empirisch in das EH/P2D-Modell implementiert werden. Abbildung 5.6 zeigt

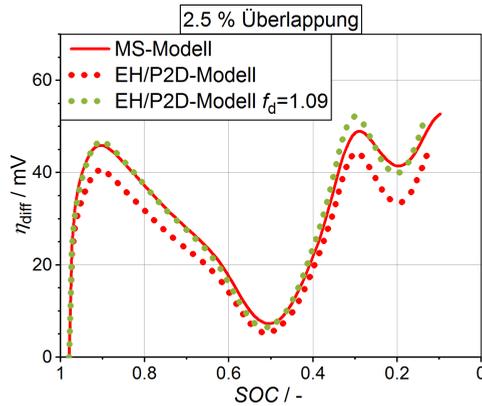


Abbildung 5.6: Auswirkung eines Verlängerungsfaktor der Diffusionswege von 1.09 (EH/P2D-Modell, $f_d=1.09$) auf die Überspannung durch Festkörperdiffusion bei 2.5% Partikelüberlappung.

analog zu Studie 1 die Auswirkung eines empirischen Verlängerungsfaktor der Diffusionswege von $f_d = 1.09$, wodurch die durchschnittliche Abweichung der Überspannung η_{diff} zwischen MS-Modell und EH/P2D-Modell von 9 mV auf 2 mV reduziert wird.

5.1.3 Studie 3: Vergleich kugelförmiger und ellipsoider Partikel

Studie 3 untersucht den Einfluss nicht-kugelförmiger Partikel (Vereinfachung (iii)). Dazu werden Strukturen mit ellipsoiden Partikeln simuliert und mit Strukturen kugelförmiger Partikel verglichen. Wie in Abbildung 5.7a dargestellt, wird zusätzlich die Ausrichtung der größten Ellipsoid-Halbachse senkrecht zum Ableiter (\perp) und parallel zum Ableiter (\parallel) variiert. Die größere Halbachse der Ellipsoide ist doppelt so lang wie der entsprechende Kugelradius, während die beiden anderen Halbachsen die Länge $2.1 \mu\text{m}$ beibehalten. Dadurch wird die charakteristische Diffusionslänge der ellipsoiden und kugelförmigen Partikeln in zwei Koordinatenrichtungen gleichgesetzt. Folglich haben die ellipsoiden Partikel jedoch zwangsläufig ein größeres Volumen und eine veränderte spezifische Partikeloberfläche. Einerseits ist bei konstantem Volumen die spezifische Oberfläche von Ellipsoiden größer als die von Kugeln [Wad35], andererseits nimmt die spezifische Partikeloberfläche mit Zunahme des Partikelvolumens ab. Der letztgenannte Effekt überwiegt für die hier untersuchten ellipsoiden Mikrostrukturen, sodass diese insgesamt eine geringere aktive Oberfläche aufweisen. Um den Einfluss der Partikelform nicht mit dem Einfluss des lokal aufgelösten CB des MS-Modells zu überlagern (vgl. Studie 1), wird das EH/P2D-Modell im Folgenden mit dem PH-Modell verglichen.

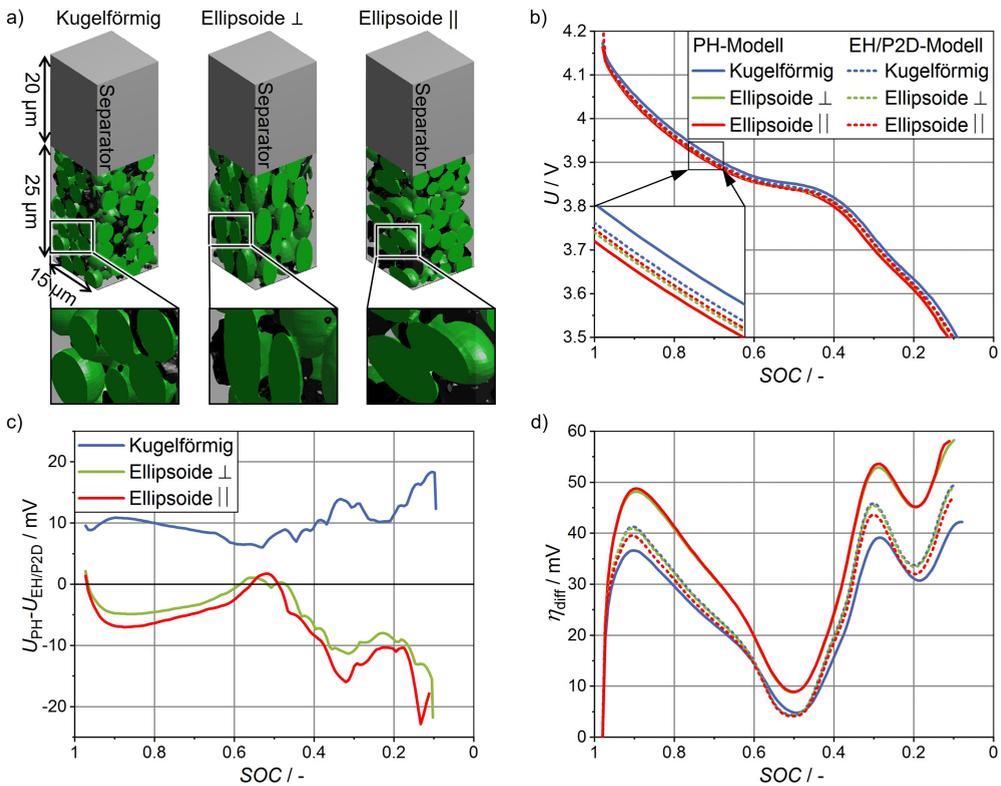


Abbildung 5.7: a) In Studie 3 verwendete Kathodenstrukturen variierender Überlappung der monodispersen kugelförmigen Partikeln, b) simulierte 3C Entladekurven der Modelle c) Abweichung der Entladekurven und d) Überspannung durch Festkörperdiffusion bei der Entladung.

Die Entladekurven in Abbildung 5.7b liegen für die Strukturen ellipsoider Partikel leicht unterhalb derer kugelförmiger Partikel, wobei diese Tendenz für das PH-Modell stärker ausgeprägt ist als für das EH/P2D-Modell. Die Abweichung der Zellspannung zwischen den Modellen $U_{PH} - U_{EH/P2D}$ in Abbildung 5.7c zeigt, dass für kugelförmige Strukturen die Zellspannung im EH/P2D-Modell geringer ist als die des PH-Modells, während für ellipsoide Strukturen die Zellspannung im EH/P2D-Modell höher liegt. Ersteres liegt an der Unterschätzung der Elektrolytverluste im PH-Modell, was bereits in Studie 1 gezeigt wurde und daher hier nicht erneut diskutiert wird. Die Überschätzung der Zellspannung für ellipsoide Strukturen im EH/P2D-Modell wird im Folgenden analysiert.

Trotz gleicher Halbachsenlänge von Kugeln und Ellipsoiden in zwei Raumrichtungen, führt der erhöhte Diffusionsweg entlang der verlängerten Halbachse zu einer höheren Überspannung durch Festkörperdiffusion η_{diff} im PH-Modell (Abbildung 5.7d). Im Gegensatz dazu ist der Diffusionsweg im EH/P2D-Modell über den mittleren Partikelradius aus der EDT parametrisiert. Da die EDT

die kleinste räumliche Ausdehnung eines Partikels berechnet (Kapitel 2.3.1.2), ist die Formvariation im EH/P2D-Modell nicht berücksichtigt und die Überspannung durch Festkörperdiffusion wird unterschätzt.

Alle Modelle berechnen für die ellipsoiden Partikel eine höhere Überspannung der Ladungstransferreaktion η_{ct} in Abbildung 5.8a, die durch die kleinere aktive Oberfläche und damit höhere Ladungstransferstromdichte im Vergleich zu kugelförmigen Partikeln verursacht wird. Das EH/P2D-Modell erhält die aktive Oberfläche als direkten Eingabeparameter. Dadurch ist dieser Effekt in allen Modellen berücksichtigt und die simulierten Kurven stimmen weitgehend überein.

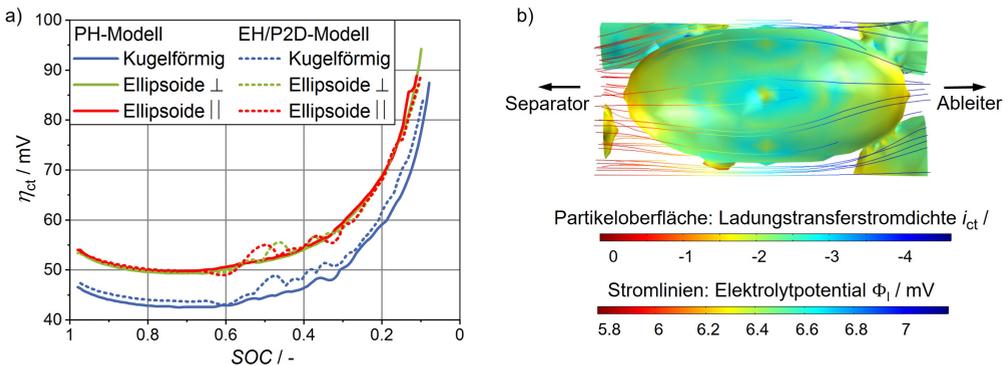


Abbildung 5.8: a) Überspannungen durch Ladungstransfer während der 3C Entladung in Studie 2 und b) 3D-Darstellung eines Ellipsoids, das senkrecht zum Ableiter steht. Die Oberflächenfarbe des Partikels stellt die Ladungstransferstromdichte dar, die Stromlinien verlaufen in Richtung des Elektrolytstroms und in der Farbe des Elektrolytpotentials.

In keiner der gezeigten Auswertungen besteht eine signifikante Abweichung zwischen den Strukturen unterschiedlich ausgerichteter Ellipsoide. Auch die dreidimensionale Darstellung des Interkalationsverhaltens in Abbildung 5.8b zeigt zwar eine Abhängigkeit der Ladungstransferstromdichte vom Ort entlang der längeren Halbachse des Ellipsoids, dies jedoch symmetrisch. Damit wirken sich etwaige Gradienten (z.B. des Elektrolytpotentials) in der Elektrode zwischen Separator und Ableiter nicht signifikant auf die Ladungstransferstromverteilung auf der Oberfläche einzelner Partikel aus.

Die Ursachen für die Abweichungen zwischen EH/P2D-Modell und PH-Modell sind demnach:

- i) das PH-Modell unterschätzt die Elektrolytverluste für sphärische und ellipsoide Strukturen, was eine Unterschätzung der entsprechenden Überspannung verursacht.
- ii) das EH/P2D-Modell unterschätzt die Diffusionslänge für ellipsoide Partikel, was zu einer Unterschätzung der korrespondierenden Diffusionsüberspannung führt.

Die Ursache (ii) führt zu einer geringeren Gesamtüberspannung im EH/P2D-Modell und damit zu dem Vorzeichenwechsel der Abweichungen in Abbildung 5.7c von positiven Werten bei kugelförmigen Partikeln zu negativen Werten bei ellipsoiden Strukturen. Abbildung 5.9 zeigt, dass die Unterschätzung der Diffusionslänge ellipsoider Partikel im EH/P2D-Modell durch einen empirischen Verlängerungsfaktor der Diffusionswege von $f_d = 1.15$ weitgehend ausgeglichen werden kann.

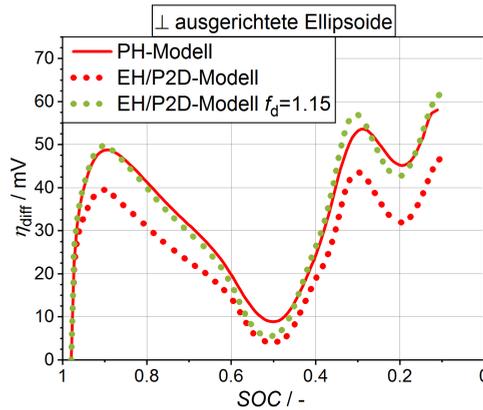


Abbildung 5.9: Auswirkung eines Verlängerungsfaktor der Diffusionswege von $f_d = 1.15$ (EH/P2D-Modell $f_d=1.15$) auf die Überspannung durch Festkörperdiffusion.

5.1.4 Studie 4: Kathodenstruktur mit komplexen Partikelformen

Reale Kathoden verletzen alle der zuvor untersuchten Homogenisierungsannahmen gleichzeitig. Im Folgenden soll untersucht werden, ob die Anpassung der Diffusionslänge im Aktivmaterial, die in Studie 1 bis 3 erfolgreich angewendet wurde, auf eine komplexe Mikrostruktur übertragbar ist. Die in Abbildung 5.10 gezeigte Mikrostruktur wurde mit dem Mikrostrukturgenerator (Kapitel 3.1) aus separierten Aktivmaterialpartikeln und CB-Agglomeraten einer Rekonstruktion erzeugt [Joo21].

Die Simulationsergebnisse für eine 3C-Entladung sind in Abbildung 5.11 dargestellt. Darin sind drei Varianten homogenisierter Modelle dem MS-Modell gegenübergestellt:

- Das EH/P2D-Modell mit der mittleren Partikelgröße des Aktivmaterials, die durch die EDT bestimmt wurde.
- Das EH/P2D-Modell-V2 in dem ein Verlängerungsfaktor der Diffusionswege von $f_d = 1.4$ eingeführt wurde.

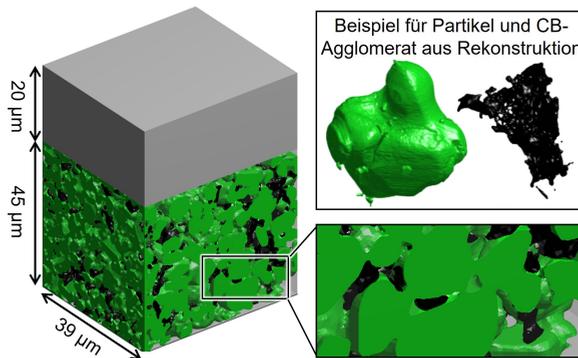


Abbildung 5.10: In Studie 4 verwendete Kathodenstruktur mit komplexen Partikelformen, die aus einer FIB-REM Rekonstruktion separiert wurden.

- Das EH-Modell-V3 in dem zusätzlich die Partikelgrößenverteilung des Aktivmaterials berücksichtigt ist.

Letzteres kann somit nicht durch ein P2D Modell nach Stand der Technik realisiert werden, sondern bedarf der in [End15] beschriebenen Weiterentwicklung zur Modellierung mehrerer Partikelgrößen.

Die Entladekurven in Abbildung 5.11a zeigen eine deutliche Abweichung zwischen dem MS-Modell und dem EH/P2D-Modell. Das verbesserte EH/P2D-Modell-V2 zeigt bereits eine wesentlich bessere Übereinstimmung und weicht nur bei Ladezuständen größer als 0.5 leicht vom MS-Modell ab. Für das EH-Modell-V3 ist keine signifikante Abweichung zu erkennen. Durch den Verlängerungsfaktor der Diffusionswege in den homogenisierten Modellen wird die Überspannung der Festkörperdiffusion η_{diff} in Abbildung 5.11c auf einen ähnlichen Wertebereich angehoben wie die entsprechende Überspannung des MS-Modells. Gleichzeitig wird die maximale Abweichung der Ladungstransferüberspannung η_{ct} in Abbildung 5.11d von 10mV auf 4mV verringert. Die maximale Abweichung der Entladekurven in Abbildung 5.11b wird damit von 77mV auf 22mV reduziert. Die Implementierung der Partikelgrößenverteilung im EH-Modell-V3 berücksichtigt zusätzlich die unterschiedlich langen Diffusionswege komplexer Partikelgeometrien. Dadurch wird der Verlauf der Überspannung η_{diff} in Abbildung 5.11b geglättet und weist eine bessere qualitative Übereinstimmung mit dem MS-Modell auf. Die maximale Abweichung der Entladekurven wird damit von 77mV auf weniger als 10mV reduziert.

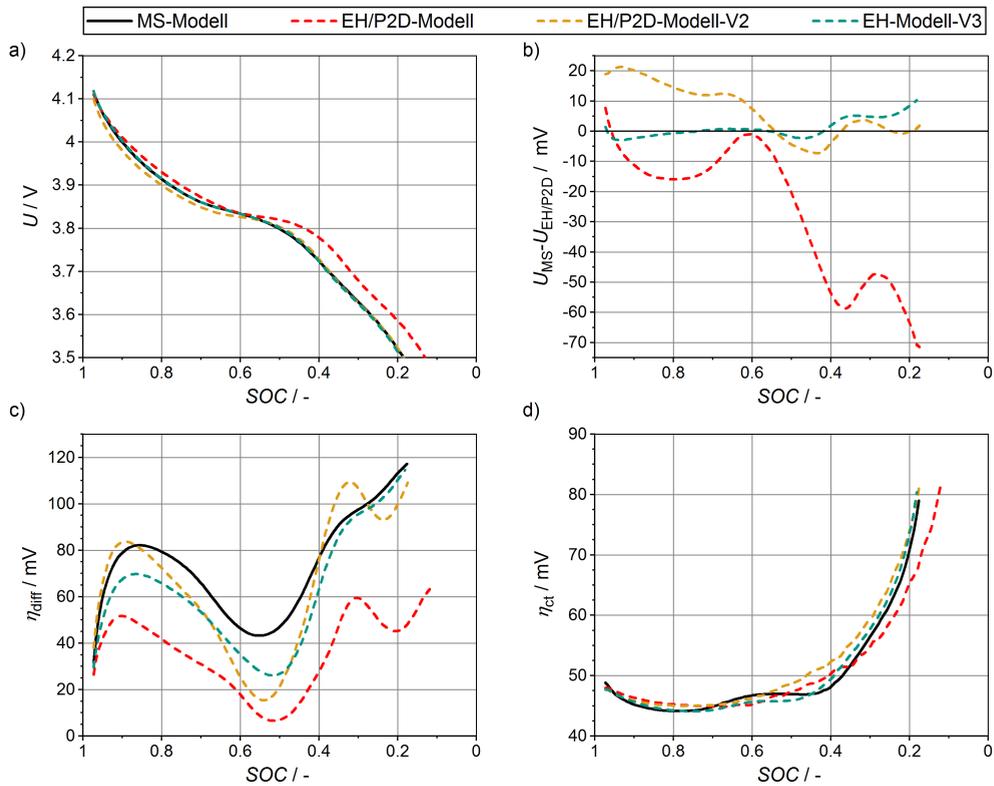


Abbildung 5.11: Simulationsergebnisse des MS-Modell, des EH/P2D-Modells und der verbesserten EH/P2D-Modelle, angewendet auf die komplexe Mikrostruktur aus Abbildung 5.10: a) 3C-Entladungskurven, b) Abweichung der Entladungskurven $U_{PH} - U_{EH/P2D}$, c) Überspannung durch Festkörperdiffusion η_{diff} und d) Überspannung der Ladungstransferreaktion η_{ct} .

5.1.5 Fazit

Zusammenfassend wurde gezeigt, dass verlängerte Diffusionspfade im Aktivmaterial durch CB an der Oberfläche der Aktivmaterialpartikel (Studie 1), durch Partikelüberlappung (Studie 2) oder durch ellipsoide Partikelformen (Studie 3) im EH/P2D-Modell durch einen empirischen Verlängerungsfaktor der Diffusionswege berücksichtigt werden können. Im Gegensatz zum P2D-Modell kann das EH-Modell zusätzlich unterschiedliche lange Diffusionspfade innerhalb eines einzelnen Partikels durch eine Partikelgrößenverteilung abbilden. Darauf aufbauend wurde in Studie 4 gezeigt, dass das EH-Modell bei richtiger Wahl der Diffusionslängenverteilung das Entladeverhalten komplexer Mikrostrukturen adäquat beschreiben kann. Außerdem sind bei der Bestimmung der effektiven Diffusionslängen weitere Effekte wie anisotrope Diffusionsrichtung oder innere Porosität der Partikel zu berücksichtigen, wie in Anhang A.1.3 und A.1.4 beschrieben

wird. Da der Diffusionskoeffizient in Kapitel 4.3.5 kohärent zur Diffusionslänge an experimentell bestimmte Entladekurven der PHEV1-Zelle angefügt wird, ist das Diffusionsverhalten der komplexen Mikrostruktur inhärent berücksichtigt. Damit kann die homogenisierte Beschreibung des elektrochemischen Verhaltens im MSMD-Modell durch das EH-Modell als valide angesehen werden.

5.2 Validierung gegen Messdaten

In diesem Abschnitt soll das MSMD-Modell gegen experimentelle Daten validiert werden. Da das MSMD-Modell gekoppelte multiphysikalische Prozesse auf verschiedenen Längenskalen betrachtet, umfasst die Validierung entsprechend mehrere experimentelle Methoden. (i) Zur Überprüfung des elektrochemischen Verhaltens der PHEV1-Zelle werden im ersten Teilabschnitt gemessene und simulierte Entladekurven bei verschiedenen Temperaturen und C-Raten gegenübergestellt. Somit wird, über die zur Parametrierung genutzte 1C Entladung bei 25°C hinaus, die Gültigkeit der Modellergebnisse zur Beschreibung anderer Entladeraten und Temperaturniveaus validiert. (ii) Dabei wird außerdem das gekoppelte thermische Verhalten anhand der entsprechenden Temperaturkurven überprüft. (iii) Um zusätzlich das isotherme elektrochemische Verhalten von Anode und Kathode separat validieren zu können, werden im zweiten Teilabschnitt Modellergebnisse mit Experimentalzellmessungen bei 25°C verglichen.

5.2.1 Entladekurven der PHEV1-Zelle

Der Messaufbau zur Vermessung der großformatigen PHEV1-Zelle ist in Anhang A.2.3 beschrieben. Dabei wird die Zelle zwischen zwei Aluminiumplatten eingespannt und in eine Umluft-Klimakammer eingebaut. Für die Vergleichbarkeit von Messung und Simulation wurden die Randbedingungen der Simulation an den Messaufbau angepasst, was in Abbildung 5.12 dargestellt ist.

Die Aluminiumplatten zur Zellfixierung werden als zusätzliche Komponente in das Modell implementiert. Darin wird der Wärmetransport an die Umgebung, sowie zur PHEV1-Zelle berücksichtigt. Der thermische Kontakt zur Zelle ist aufgrund ihrer Außenwölbung auf eine Kontaktfläche von 3.4 cm^3 beschränkt. Auf den Außenflächen der Platten, sowie den frei liegenden Zellwänden wird ein konvektiver Wärmeübergang an die Umgebung angenommen. Der vorherrschende Wärmeübergangskoeffizient ist von den physikalischen Eigenschaften und dem Strömungszustand der Umgebungsluft sowie von den geometrischen Eigenschaften der umströmten Oberfläche abhängig und kann Werte von $5\text{ W m}^{-2}\text{ K}^{-1}$ bis $120\text{ W m}^{-2}\text{ K}^{-1}$ erreichen [Cer13]. Für die hier gezeigten Simulationen wurde vereinfachend auf allen Außenflächen ein Wert von

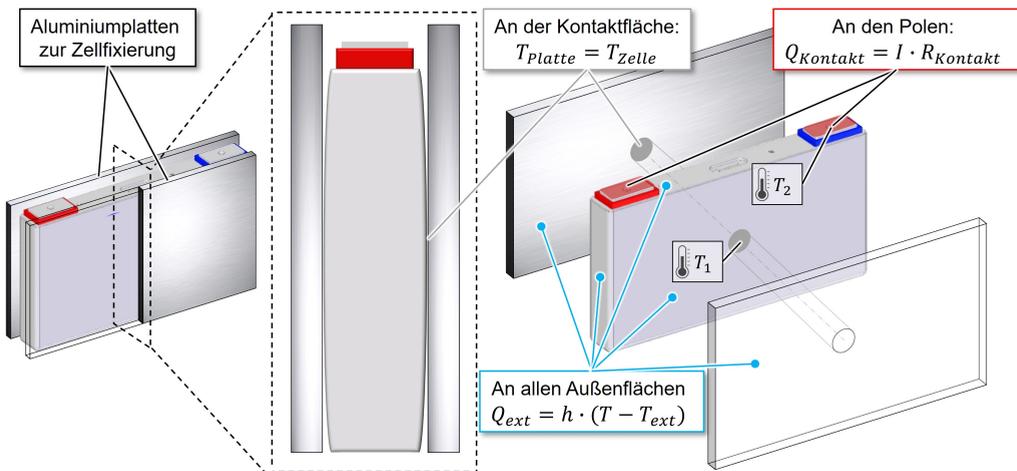


Abbildung 5.12: Thermische Randbedingungen zur Simulation der im Messstand eingespannten Zelle. Durch die Außenwölbung des Zellgehäuses ergibt sich eine kleine Kontaktfläche in der Mitte der Aluminiumplatte.

$13 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ angenommen. Die Wärmeentwicklung durch den Kontaktwiderstand an der Polen wird als Joulesche Wärme in das Modell integriert. Korrespondierend zur Temperaturmessung am Messstand, wird die Temperatur am Mittelpunkt der Außenwand (T_1) und am negativen Zellpol (T_2) ausgewertet.

Die simulierten und gemessenen Entladekurven sowie Temperaturverläufe sind in Abbildung 5.13 gegenübergestellt. Teilabbildung a zeigt die Entladekurven bei verschiedenen C-Raten und einer Starttemperatur von 25°C . Die Zellspannung und die entnehmbare Kapazität sinken erwartungsgemäß mit steigender C-Rate, wobei die gemessene 1C und 2C Entladung eine annähernd gleiche entnehmbare Kapazität erreichen. Die Kurven von Simulation und Messung zeigen mit mittleren relativen Abweichungen von 0.13 % (C/10), 0.19 % (1C) und 0.47 % (2C) eine gute Übereinstimmung. Die größten Abweichungen treten am Ende der 2C-Entladekurve auf. Dabei sei angemerkt, dass die PHEV1-Zelle nur für Entladungen von maximal 1C zugelassen ist und die 2C Entladung bereits die Modellvalidität außerhalb des zulässigen Betriebsbereichs überprüft, um die verstärkt vorkommenden nichtlinearen Verlustprozesse in der Zelle untersuchen zu können.

Abbildung 5.13b zeigt die korrespondierende Temperaturentwicklung am Mittelpunkt des Zellgehäuses (T_1) und am Zellpol (T_2). Dabei steigt durch die größere Verlustwärme bei zunehmender C-Rate sowohl der Temperaturanstieg als auch die Differenz zwischen T_1 und T_2 . Die gute Übereinstimmung zwischen gemessener und berechneter Temperatur zeigt, dass das Modell durch Implementierung der instationären Wärmeleitungsgleichung (Gleichung 3.31) sowie der Wärmequellterme (Gleichungen 3.18 bis 3.23 und 3.32) in der Lage ist, diesen Temperaturanstieg quantitativ korrekt zu reproduzieren. Die leichte Abweichung der Temperatur am Zellpol (T_2)

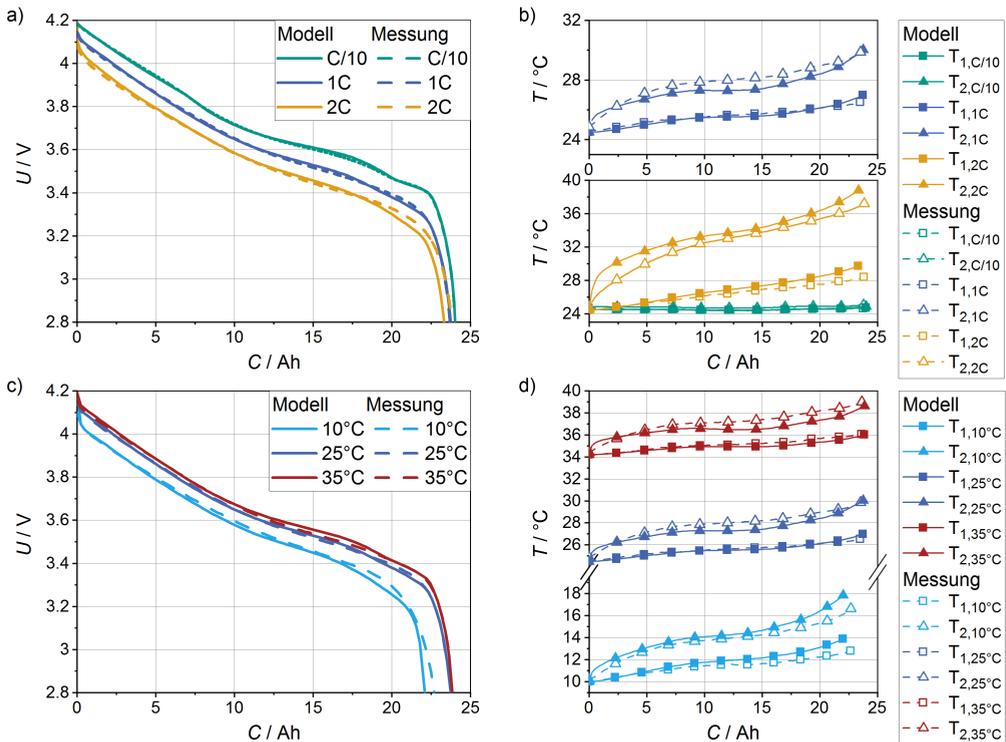


Abbildung 5.13: Gegenüberstellung von gemessenem und simuliertem Entladeverhalten: a) Entladekurven bei variiertem C-Rate und konstanter Starttemperatur von 25 °C, b) korrespondierende Temperaturentwicklung, c) Entladekurven bei konstanter C-Rate von 1C und variiertem Starttemperatur sowie d) korrespondierende Temperaturentwicklung über der entnommenen Kapazität.

ist durch die komplexen thermischen Wechselwirkungen zwischen Kontaktierung, Zellpol und umströmender Umgebungsluft zu erklären, die im Modell vereinfacht modelliert sind.

In Abbildung 5.13c sind Entladekurven bei Starttemperaturen von 10 °C, 25 °C und 35 °C mit der maximal zulässigen C-Rate von 1C gegenübergestellt. Die Starttemperatur entspricht dabei jeweils der Umgebungstemperatur bei der Entladung. Die sinkende Zellspannung und geringere entnehmbare Kapazität bei abnehmender Temperatur wird im Modell durch die Berücksichtigung der Aktivierungsenergien von Festkörperdiffusion, Ladungstransfer, SEI-Widerstand (Anhang A.1.5) als auch der temperaturabhängigen Elektrolytparameter (Kapitel 4.3.6) gut reproduziert. Lediglich die entnehmbare Kapazität bei 10 °C wird im Modell (22.0 Ah) im Vergleich zur Messung (22.7 Ah) leicht unterschätzt.

Die korrespondierenden Temperaturkurven in Abbildung 5.13d zeigen den Trend eines größeren Temperaturanstiegs bei geringerer Anfangstemperatur aufgrund der höheren Überspannungen (vgl. Teilabbildung c). Dieser Effekt ist ebenfalls durch Gleichungen 3.18 im Modell berücksichtigt und die Kurven zeigen mit mittleren relativen Abweichungen von 0.47 % (10 °C), 0.19 % (25 °C) und 0.23 % (35 °C) eine gute Übereinstimmung. Die Überschätzung der Überspannungen am Ende der Entladung bei 10 °C führt zu einem überschätzten Temperaturanstieg im Modell. Die Abweichungen in T_2 sind durch die vereinfachten thermischen Annahmen an der Kontaktierung der Zellpole zu erklären.

Zusammenfassend wird die Zellspannung und -temperatur bei im gesamten untersuchten Betriebsbereich durch das Modell gut abgebildet. Mit dem Ziel, die detaillierte Modellierung der elektrochemischen Teilprozesse innerhalb der einzelnen Elektroden durch experimentelle Methoden überprüfen zu können, sollen im Folgenden zusätzlich Messdaten von Experimentalzellen und Modellergebnisse gegenübergestellt werden.

5.2.2 Entladekurven von Experimentalzellen

Im Folgenden werden simulierte Potentialverläufe von Anode und Kathode mit Experimentalzellmessungen verglichen. Zur Gewährleistung der Vergleichbarkeit zur PHEV1-Zelle, wurden die Experimentalzellen im Vollzellsetup (vgl. Kapitel 2.3.2) mit den gleichen Elektroden, dem gleichen Separator und einem Elektrolyt gleicher Zusammensetzung aufgebaut sowie die gleichen Formierungszyklen wie die der PHEV1-Zelle angewendet.

Durch die vernachlässigbare Verlustleistung im Verhältnis zur thermischen Masse des Zellgehäuses kann in Experimentalzellen von einer isothermen Entladung ausgegangen werden. Die definierten Betriebsbedingungen, aufgrund der konstanten Temperatur und der kleinen Zellfläche, in Kombination mit der messtechnischen Auftrennung von Anoden- und Kathodenpotential erlaubt die gezielte Modellvalidierung der elektrochemischen Prozesse der Einzelelektroden. Die thermische und elektronische Modellierung auf Zellebene des MSMD-Modells wird somit hier nicht benötigt, sodass im Folgenden die Modellergebnisse des isothermen EH-Modells bei 25 °C validiert werden. In Abbildung 5.14a sind Anoden- und Kathodenpotential sowie die Zellspannung von Experimentalzelle und Modell für die Entladeraten 1C und C/10 bei 25 °C gegenübergestellt.

Beide Elektroden zeigen erhöhte Überspannung bei steigender C-Rate die zu einer geringeren Zellspannung führen. Das Abknicken der Zellspannung am Ende der C/10-Entladung wird vorwiegend durch einen Anstieg des Anodenpotentials verursacht, wohingegen am Ende der 1C-Entladung das abfallende Kathodenpotential für das Absinken der Zellspannung verantwortlich ist. Letzteres kann auf eine Diffusionslimitierung durch den geringen Diffusionskoeffizienten im Aktivmaterial der Kathode zurückgeführt werden (vgl. Kapitel 4.3.5). Sowohl dieser Effekt

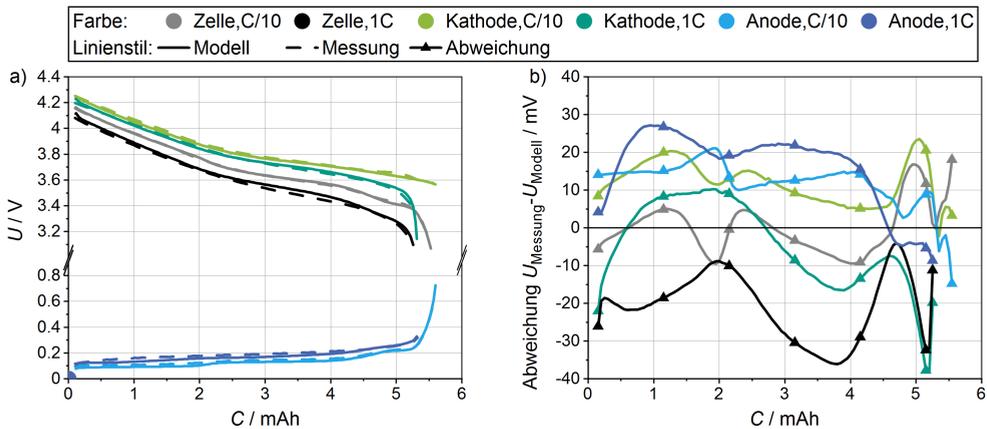


Abbildung 5.14: Anoden- und Kathodenpotential sowie die Zellspannung von Experimentalzelle und Modell für die Entladeraten 1C und C/10 bei 25 °C.

als auch die quantitativen Kurvenverläufe werden durch das Modell adäquat abgebildet. Die geringfügige Abweichung zwischen Messung und Modell von maximal 40 mV in Abbildung 5.14b kann durch die systembedingten Unterschiede von Experimentalzellen und konventionellen Zellen erklärt werden: Trotz eingangs beschriebener Verwendung gleicher Materialien und Formierungsbedingungen, existieren unterschiedliche Bedingungen beim Zellaufbau im Labormaßstab verglichen mit der automatisierten Zellfertigung konventioneller Zellen. Darüber hinaus wird in der Experimentalzelle eine Lithium Referenz-Elektrode integriert sowie eine größere Elektrolytmenge im Verhältnis zur Menge an Aktivmaterial verwendet. Dadurch kann beispielsweise die SEI-Bildung, die Verschiebung der Kennlinien zueinander und somit auch das Zellverhalten beeinflusst werden [Saf11]. Dennoch weist die hohe Übereinstimmung der Messdaten und Simulationsergebnisse auf korrekt modellierte und parametrisierte Verlustprozesse an den Elektroden hin.

Zusammenfassend wird in Kapitel 5.2.1 die Validität von Zellspannung und -temperatur bei verschiedenen C-Raten und unterschiedlichen Starttemperaturen gezeigt sowie in Kapitel 5.2.2 die adäquate Modellierung der Verlustprozesse an den Elektroden. Die Modellimplementierung sowie die Parametrierung kann somit als valide und geeignet für die Erzeugung realitätsnaher Simulationsergebnisse angesehen werden.

5.3 Einflüsse der Kathodenmikrostruktur auf das Entladeverhalten

Das elektrochemische Verhalten von Batterieelektroden wird maßgeblich von deren Mikrostruktur beeinflusst [Wil11, Li97]. Für die Untersuchung dieser Einflüsse werden Mikrostruktursimulationen eingesetzt [Fei18, Hei16, Lau19]. Tomographisch erzeugte Datensätze (Kapitel 2.3.1.1) als Modellgeometrie für Mikrostrukturmodelle (Kapitel 3.2) sind zum einen kosten- und zeitaufwändig und zum anderen an herstellbare Mikrostrukturen gebunden, was eine breite Parametervariation verhindert. Der in Kapitel 3.1 vorgestellte Mikrostrukturgenerator ermöglicht hingegen die Erstellung virtueller Mikrostrukturen mit gezielt einstellbaren Eigenschaften und somit die Durchführung systematischer Simulationsstudien. Die Repräsentativität der generierten Strukturen wurde in [Joo21] durch den Vergleich mit einer rekonstruierten NCA/LCO-Blendkathode gezeigt und wird für die NMC-Kathode der PHEV1-Zelle in Anhang A.2.4 bestätigt.

Darauf aufbauend werden in diesem Kapitel Mikrostrukturvariationen der PHEV1-Kathode erzeugt und deren Entladeverhalten mit dem Mikrostrukturmodell aus Kapitel 3.2 simuliert. Auf diese Weise soll der Einfluss von Leitrußanteil, Porosität, Partikelgröße und Laserstrukturierung einer Kathodenstruktur auf ihr Entladeverhalten untersucht werden. Die Mikrostruktureigenschaften werden dabei zunächst homogen in der gesamten Kathode variiert, bevor anschließend über die Dicke der Elektrode gradierte Mikrostruktureigenschaften betrachtet werden. Letzteres zielt auf die Untersuchung neuer Entwicklungen bei der Elektrodenfertigung zur Erstellung mehrlagiger Elektroden ab [Che19, Hua17, Cho21]. Die Gradierung wird im Folgenden durch zwei Lagen unterschiedlicher Mikrostruktureigenschaften realisiert, da zweilagigen Elektroden der beste Kompromiss aus erhöhtem Produktionsaufwand und Verbesserung der Kathodeneigenschaften zugeschrieben wird [Qi17].

Das Entladeverhalten der Kathode wird im Mikrostrukturmodell nach Kapitel 3.2 für einen Halbzellaufbau berechnet. Dabei wird eine Entladung bei 25 °C mit einer Stromdichte von 86.5 A m^{-2} am Ableiter simuliert, was einer 3C Entladung der PHEV1-Kathode entspricht. Die relativ hohe Entladerate wird bewusst gewählt, um den Einfluss der Strukturvariationen auf die Verlustprozesse zu verdeutlichen. Die Wahl eines repräsentativen Volumenelementes ist in Anhang A.2.5 dargestellt. Die Parametrierung entspricht den in Kapitel 4 vorgestellten Parametern mit Ausnahme der elektronischen Leitfähigkeit. Da im Mikrostrukturmodell zwischen der Leitfähigkeit des AM und des CB unterschieden wird, sind diese Werte nach Tabelle 5.1 der Literatur entnommen. Die Leitfähigkeit des AM ist dabei stark abhängig vom Lithiierungsgrad und wesentlich kleiner als die des CB.

Tabelle 5.1: Elektronische Leitfähigkeit von CB und AM. Die Leitfähigkeit von NMC ist vom Lithierungsgrad abhängig implementiert.

	CB		AM [Ami16]			
	[Liu12]	$x_{Li} = 1$	$x_{Li} = 0.9$	$x_{Li} = 0.7$	$x_{Li} = 0.5$	$x_{Li} = 0.3$
σ / Sm^{-1}	400	$1.8 \cdot 10^{-4}$	$2.8 \cdot 10^{-2}$	$9.5 \cdot 10^{-2}$	$1.5 \cdot 10^{-1}$	1.33

5.3.1 Variation der Porosität

Abbildung 5.15 zeigt die in diesem Abschnitt untersuchten Strukturvariationen. Die Strukturen P1 bis P3 variieren die Porosität der Gesamtstruktur zwischen 26% und 46% und werden im ersten Teil der Studie behandelt. P4 und P5 haben einen Porositätsgradienten entlang der Dicke der Struktur und werden im zweiten Teil untersucht.

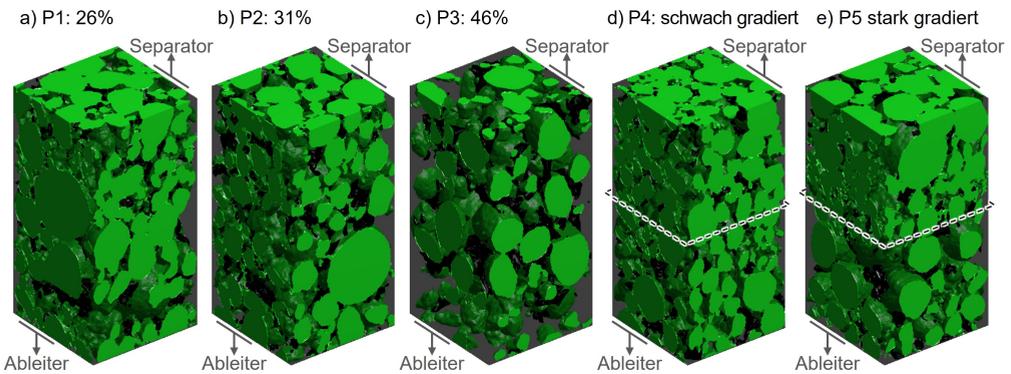


Abbildung 5.15: Mikrostrukturen zur Untersuchung von Porositätsvariationen. Die Strukturen P1 bis P3 (a-c) variieren die Porosität der Gesamtstruktur, P4 und P5 (d-e) haben einen Porositätsgradienten entlang der Dicke der Struktur. Die Abmaße der Strukturen betragen einheitlich $50 \times 25 \times 25 \mu\text{m}^3$. Die Separator- und Ableiterrichtung bezieht sich auf die Ausrichtung der entsprechenden Kontaktflächen im simulierten Halbzellmodell.

5.3.1.1 Teil 1: Porosität der Gesamtstruktur

Tabelle 5.2 zeigt die Mikrostrukturparameter der Strukturen P1 bis P3. Dabei ist P2 vergleichbar zur Mikrostruktur der ursprünglichen PHEV1-Kathode (vgl. Tabelle 4.2) und wird in dieser Studie, wie auch in Kapitel 5.3.3 (Variation der Partikelgröße) und Kapitel 5.3.4 (Laserstrukturierung) als Standardstruktur verwendet. Während der CB-Anteil der Strukturen näherungsweise konstant gehalten wurde, sinkt bei steigender Porosität erwartungsgemäß der Aktivmaterialanteil von 67.4% auf 46.4% sowie die Tortuosität von 3.31 auf 1.82. Die aktive Oberfläche hängt

neben dem AM-Anteil von der Partikelgröße und dem CB-Anteil ab, was in Kapitel 5.4.1.2 gezeigt wird. Hier weist P2 mit $0.569\mu\text{m}^{-1}$ den größten Wert auf, gefolgt von P1 ($0.534\mu\text{m}^{-1}$). Der mittels EDT ermittelte durchschnittliche Partikelradius wird bei geringerer Porosität durch zunehmende Überlappung der Partikel untereinander erhöht.

Tabelle 5.2: Mikrostrukturparameter der Strukturen P1, P2 und P3 aus Abbildung 5.15.

Parameter	P1	P2	P3
$\varepsilon_{\text{AM}} / -$	0.674	0.614	0.464
$\varepsilon_{\text{CB}} / -$	0.068	0.072	0.076
$\varepsilon_l / -$	0.259	0.314	0.460
$a_{\text{aktiv}} / \mu\text{m}^{-1}$	0.534	0.569	0.484
$\tau_l / -$	3.31	2.65	1.82
$\langle r_p \rangle / \mu\text{m}$	5.59	5.14	4.53

Die Entladekurven der entsprechenden Strukturen in Abbildung 5.16a zeigen einen deutlichen Einfluss der Porosität auf das Entladeverhalten der Kathode. P2 erreicht die höchste Entladespannung und die höchste entnehmbare Kapazität, gefolgt von P1. P3 zeigt nur zu Beginn eine etwas höhere Entladespannung als P1, welche dann jedoch schnell abfällt und zur geringsten entnehmbaren Kapazität führt. Dabei gilt zu beachten, dass die theoretische Kapazität der Strukturen proportional mit ihrem Aktivmaterialanteil zusammenhängt. Die höhere entnehmbare Kapazität von P2, trotz der geringeren theoretischen Kapazität gegenüber P1, resultiert aus niedrigeren Überspannungen, die in Abbildung 5.16b dargestellt sind. Darin sind die einzelnen Überspannungsanteile nach Kapitel 3.5 ausgewertet und über den Verlauf der Entladung gemittelt.

Die Verringerung des Porenraums und die korrelierte Erhöhung der Tortuosität resultiert in einem gehemmten Elektrolyttransport und damit in einer erhöhten Überspannung η_l . Die Überspannung durch Diffusion η_{diff} variiert nur leicht zwischen den Strukturen und korreliert mit den Schwankungen des Partikelradius: P1 übertrifft mit 101 mV leicht die Strukturen P2 (91 mV) und P3 (88 mV). Die etwas geringere aktive Oberfläche von P2 und P3 erhöht geringfügig die entsprechenden Ladungstransferstromdichten verglichen mit P1 und damit die entsprechende Überspannung η_{ct} . Die Ohmschen Verluste im Aktivmaterial η_s haben nur für P3 einen signifikanten Beitrag zur gesamten Überspannung. Durch die geringe Menge an Aktivmaterial ergibt sich ein fragmentiertes Netzwerk an stromleitenden Pfaden in der Elektrode.

Zusammenfassend zeigt die Variation der Porosität in Teil 1 einen Zielkonflikt aus hoher theoretischer Kapazität und geringen Verlusten auf: Die Struktur P3 zeigt die geringsten Verluste, im

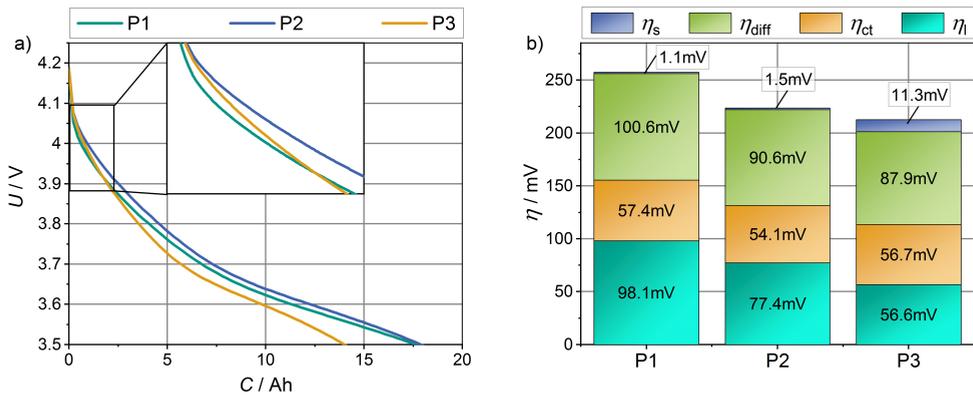


Abbildung 5.16: Entladeverhalten der Mikrostrukturen P1 bis P3 aus Abbildung 5.15: a) Entladekurven bei einer Entladung mit 86.5 A m^{-2} und b) über den Verlauf der Entladung gemittelte Überspannungen, aufgeteilt in die einzelnen Verlustprozesse nach Kapitel 3.5.

Wesentlichen durch die geringe Elektrolytüberspannung, unterliegt jedoch aufgrund ihres niedrigen AM-Anteils und der damit verbundenen kleinen theoretischen Kapazität. Die hohe theoretische Kapazität von P1 kann hingegen durch die hohen Verluste nur zu einem geringen Teil entnommen werden. P2 stellt von den hier gezeigten Fällen den besten Kompromiss aus hoher theoretischer Kapazität und moderaten Verlusten dar.

5.3.1.2 Teil 2: Gradierte Porositätsverteilung

Tabelle 5.3 zeigt die Mikrostrukturparameter der Strukturen P4 und P5, wobei zur nachfolgenden Untersuchung der gradierten Porosität die obere und untere Hälfte einzeln ausgewertet werden.

Tabelle 5.3: Mikrostrukturparameter der Strukturen P4 und P5 aus Abbildung 5.15, wobei zusätzlich zur Gesamtstruktur die obere und untere Hälfte einzeln ausgewertet sind.

Parameter	P4			P5		
	gesamt	oben	unten	gesamt	oben	unten
$\epsilon_{AM} / -$	0.618	0.687	0.548	0.603	0.708	0.498
$\epsilon_{CB} / -$	0.071	0.063	0.080	0.071	0.051	0.091
$\epsilon_l / -$	0.311	0.250	0.372	0.326	0.241	0.411
$a_{aktiv} / \mu\text{m}^{-1}$	0.571	0.559	0.583	0.601	0.671	0.531
$\tau_l / -$	3.15	3.47	2.19	3.28	3.58	2.09
$\langle r_p \rangle / \mu\text{m}$	5.36	5.29	5.47	5.43	5.59	5.06

Durch die stochastische Platzierung des CB im Porenraum der Struktur (vgl. Kapitel 3.1) ergibt sich zusätzlich zur intendierten Gradierung von Porosität und AM-Anteil ein unbeabsichtigter Gradient im CB-Anteil. Außerdem ist in Tabelle 5.3 analog zu Teil 1 die deutliche Korrelation von Porosität und Tortuosität zu erkennen sowie eine Variation der aktiven Oberfläche.

Wie in Abbildung 5.15 dargestellt, erfolgt die simulierte Entladung der Strukturen mit der unteren Hälfte in Richtung Ableiter orientiert. Zur Untersuchung einer entgegengesetzten Gradierung werden die Strukturen P4 und P5 zusätzlich mit umgekehrter Orientierung und somit hoher Porosität am Separator simuliert. Die Ergebnisse der umgedrehten Strukturen sind mit $\overline{P4}$ und $\overline{P5}$ gekennzeichnet.

Abbildung 5.17 zeigt die Ergebnisse der Entladung, wobei zusätzlich die ungradierte Struktur P2 aus Teil 1 dargestellt ist.

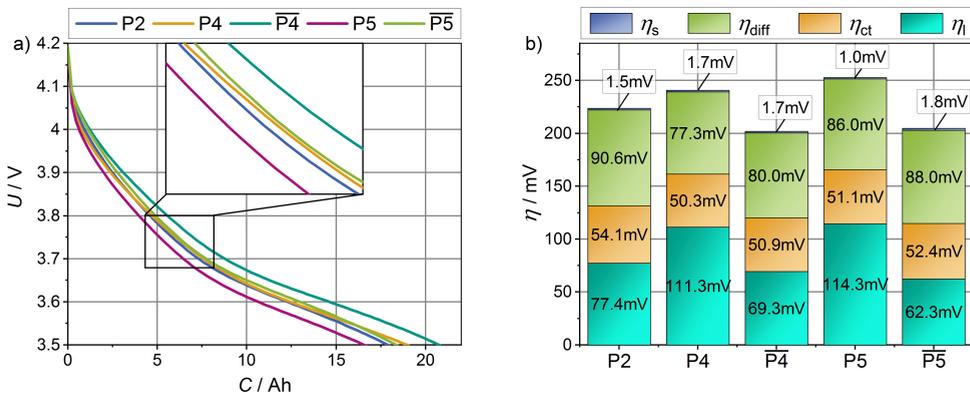


Abbildung 5.17: Entladeverhalten der Mikrostrukturen P2, P4 und P5 aus Abbildung 5.15: a) Entladekurven bei einer Entladung mit 86.5 A m^{-2} und b) über den Verlauf der Entladung gemittelte Überspannungen.

Die Entladekurven von P2, P4 und $\overline{P5}$ in Abbildung 5.17a beschreiben ähnliche Verläufe, wohingegen $\overline{P4}$ eine höhere und P5 eine verringerte Entladespannung zeigt. Wie in Teil 1 gezeigt resultiert die Lage der Entladekurven aus dem Zusammenspiel von theoretischer Kapazität, die für P5 durch den kleineren AM-Anteil etwas geringer ist, und den Überspannungen, die in Abbildung 5.17b dargestellt sind. Hier erreichen $\overline{P4}$ und $\overline{P5}$ die niedrigsten Werte, bedingt durch verminderte Elektrolytverluste: Durch den Ladungstransfer über die gesamte Kathodendicke nimmt die Ionenstromdichte im Elektrolyten vom Ableiter in Richtung Separator kontinuierlich zu. Eine erhöhte Porosität und entsprechend geringe Tortuosität in Separatornähe erleichtert den Elektrolyttransport damit speziell im Bereich hoher Stromdichte. Eine umgedrehte Gradierung sorgt hingegen für einen Engpass in diesem Bereich und führt für P4 zu 60.7% höheren Elektrolytverlusten verglichen mit $\overline{P4}$ bzw. für P5 zu 83.5% höheren Elektrolytverlusten verglichen mit $\overline{P5}$.

Die Unterschiede der anderen Überspannungen sind vergleichsweise gering und resultieren aus variierenden Partikelgrößen bzw. aktiven Oberflächen der Strukturen. Auf eine detaillierte Diskussion dieser Einflüsse wird hier verzichtet und auf Teil 1 verwiesen.

Insgesamt erzielt $\overline{P4}$ damit eine 9% größere entnehmbare Kapazität als P4. Für P5 beträgt der entsprechende Kapazitätsgewinn 11%.

Zusammenfassend zeigen Teil 1 und 2 eine Beeinflussung des Entladeverhaltens durch die Porosität aufgrund der resultierenden Elektrolytverluste in der Kathode. Teil 1 deckt den Zielkonflikt zwischen Steigerung des AM-Anteils zur Erhöhung der theoretischen Kapazität und Porositätssteigerung zur Verringerung der Elektrolytverluste auf. Teil 2 zeigt, dass ein Porositätsgradient von niedriger Porosität am Ableiter zu höheren Porositäten am Separator die Elektrolytüberspannungen in der Kathode deutlich reduzieren kann ohne den gesamten AM-Anteil zu senken. Diese Performancesteigerung geht jedoch mit einem erhöhten Produktionsaufwand für gradierte Elektroden einher, was bei der Entwicklung zukünftiger Batterien gegeneinander abgewogen werden muss.

5.3.2 Variation des Leitrußanteils

Die Strukturen mit CB-Variation sind in Abbildung 5.15 abgebildet. Die Auswirkung der unterschiedlichen, homogen verteilten CB-Anteile von CB1 bis CB3 werden im ersten Teil der Studie untersucht. Die gradierten CB-Verteilungen entlang der Kathodendicke von CB4 und CB5 werden anschließend im zweiten Teil behandelt.

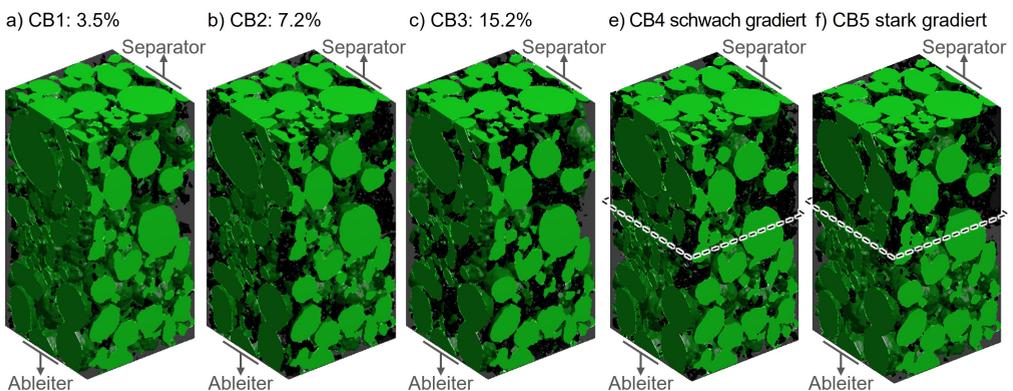


Abbildung 5.18: Mikrostrukturen zur Untersuchung des Leitrußanteils. Die Strukturen CB1 bis CB3 (a-c) variieren den CB-Anteil der Gesamtstruktur, CB4 und CB5 (d+e) haben einen Gradienten des CB-Anteils entlang der Dicke der Struktur. Die Abmaße der Strukturen betragen einheitlich $50 \times 25 \times 25 \mu\text{m}^3$. Die Separator- und Ableiterrichtung bezieht sich auf die Ausrichtung der entsprechenden Kontaktflächen im simulierten Halbzellmodell.

5.3.2.1 Teil 1: Leitrußanteil der Gesamtstruktur

Tabelle 5.4 zeigt die Mikrostrukturparameter von CB1 bis CB3 mit variierenden CB-Anteilen von 3.5% über 7.2% bis zu 15.2%. Die Strukturen beinhalten exakt die gleiche AM-Matrix und haben folglich den gleichen AM-Anteil und den gleichen durchschnittlichen Partikelradius. Eine Erhöhung des CB-Anteils führt jedoch zu einer Verringerung der aktiven Oberfläche und des Porenraums, bzw. zu einer Erhöhung der Tortuosität. CB2 ist vergleichbar zu P2 (Kapitel 5.3.1) sowie zur Mikrostruktur der ursprünglichen PHEV1-Kathode (vgl. Tabelle 4.2) und dient als Standardstruktur dieser Studie.

Tabelle 5.4: Mikrostrukturparameter der Strukturen CB1, CB2 und CB3 aus Abbildung 5.18

Parameter	CB1	CB2	CB3
$\epsilon_{AM} / -$	0.608	0.608	0.608
$\epsilon_{CB} / -$	0.035	0.072	0.152
$\epsilon_l / -$	0.357	0.321	0.241
$a_{aktiv} / \mu\text{m}^{-1}$	0.613	0.558	0.402
$\tau_l / -$	2.25	2.50	4.50
$\langle r_p \rangle / \mu\text{m}$	5.52	5.52	5.52

Die simulierten Entladekurven in Abbildung 5.19a zeigen für die Strukturen CB1 und CB2 sehr ähnliche Verläufe, während CB3 eine geringere Entladespannung und damit eine verringerte entnehmbare Kapazität aufweist. Da die theoretische Kapazität aller Strukturen durch die identische AM-Matrix gleich groß ist, gehen die Unterschiede im Entladeverhalten auf die Überspannungen in Abbildung 5.19b zurück. Hier zeigt sich mit steigendem CB-Anteil der Trend einer kleineren Überspannung durch Ladungstransport im Feststoff η_s , jedoch steigende Werte der anderen Überspannungsanteile.

Die erhöhte Elektrolytüberspannung resultiert aus dem verringerten Porenraum und der entsprechend höheren Tortuosität, während die erhöhte Ladungstransferüberspannung auf die reduzierte aktive Oberfläche zurückzuführen ist. Interessanterweise steigt auch die Diffusionsüberspannung trotz unveränderter Partikelgröße. Wie in Kapitel 5.1.1 bereits gezeigt wurde, führt die partielle Bedeckung der Partikel mit CB zu einer inhomogenen Interkalation an deren Oberfläche und somit zu einer ungleichmäßigen Diffusion sowie zu verlängerten Diffusionspfaden in den Partikeln.

Der Ladungstransport im Feststoff zeigt erst bei dem kleinsten betrachteten CB-Anteil von 3.5% einen signifikanten Anteil an der Gesamtüberspannung. Eine weitere Verringerung des

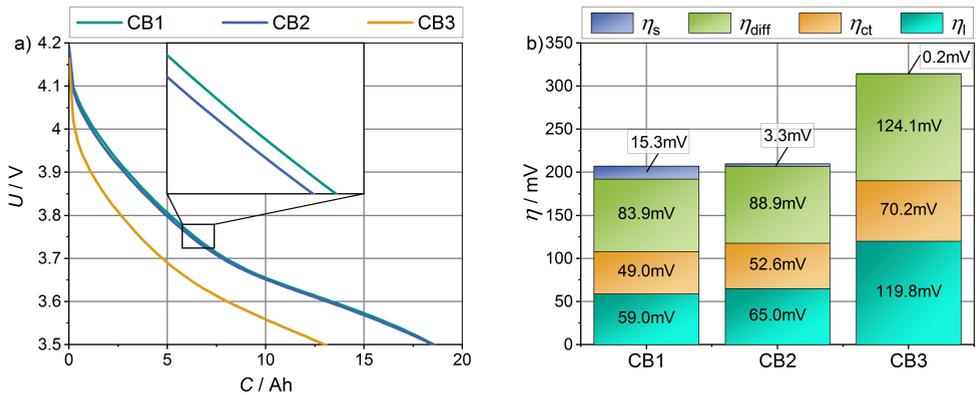


Abbildung 5.19: Entladeverhalten der Mikrostrukturen CB1 bis CB3 aus Abbildung 5.18: a) Entladekurven bei einer Entladung mit 86.5 A m^{-2} und b) über den Verlauf der Entladung gemittelte Überspannungen.

CB-Anteils würde jedoch vermutlich das elektronisch leitfähige CB-Netzwerk der Struktur fragmentieren und zu einem sprunghaften Anstieg von η_s führen [Tia20]. Darüber hinaus zeigt Kapitel 5.3.1 höhere elektronische Überspannungen für weniger poröse Kathoden und Kapitel 5.3.4 entsprechend für dickere Kathoden, was auf einen höheren CB-Bedarf zur Sicherstellung eines leitfähigen Netzwerks in diesen Fällen hinweist.

5.3.2.2 Teil 2: Gradierte Leitrußverteilung

Tabelle 5.5 listet die charakteristischen Parameter der Strukturen CB4 und CB5 auf, wobei zur nachfolgenden Untersuchung eines gradierten CB-Anteils die obere und untere Hälfte einzeln ausgewertet werden.

Tabelle 5.5: Mikrostrukturparameter der Strukturen CB4 und CB5 aus Abbildung 5.18, wobei zusätzlich zur Gesamtstruktur die obere und untere Hälfte einzeln ausgewertet sind.

Parameter	CB4			CB5		
	gesamt	oben	unten	gesamt	oben	unten
$\varepsilon_{AM} / -$	0.608	0.646	0.569	0.608	0.646	0.569
$\varepsilon_{CB} / -$	0.073	0.089	0.057	0.069	0.107	0.031
$\varepsilon_l / -$	0.319	0.265	0.374	0.324	0.247	0.400
$a_{aktiv} / \mu\text{m}^{-1}$	0.558	0.438	0.678	0.567	0.415	0.718
$\tau_l / -$	2.93	3.23	2.17	3.13	3.49	1.94
$\langle r_p \rangle / \mu\text{m}$	5.52	5.83	4.92	5.52	5.83	4.92

Während aufgrund exakt gleicher AM-Matrix der AM-Anteil und die Partikelgröße der Strukturen in Tabelle 5.5 übereinstimmen, ist die moderate Gradierung des CB-Anteils von CB4 (von 8,9% zu 5,7%) und die stärkere Gradierung von CB5 (von 10,7% zu 3,1%) zu erkennen. Dabei sind die gleichen mikrostrukturellen Einflüsse des CB-Anteils auf die Porosität, Tortuosität und die aktive Oberfläche wie in Teil 1 sichtbar.

Abbildung 5.20 zeigt die Ergebnisse der Entladung, wobei zusätzlich die ungradierte Standardstruktur CB2 aus Teil 1 dargestellt ist. Analog zu Kapitel 5.3.1.2 bezeichnen $\overline{\text{CB4}}$ und $\overline{\text{CB5}}$ die Ergebnisse der gradierten Strukturen bei umgedrehter Orientierung und somit einem erhöhten CB-Gehalt am Ableiter.

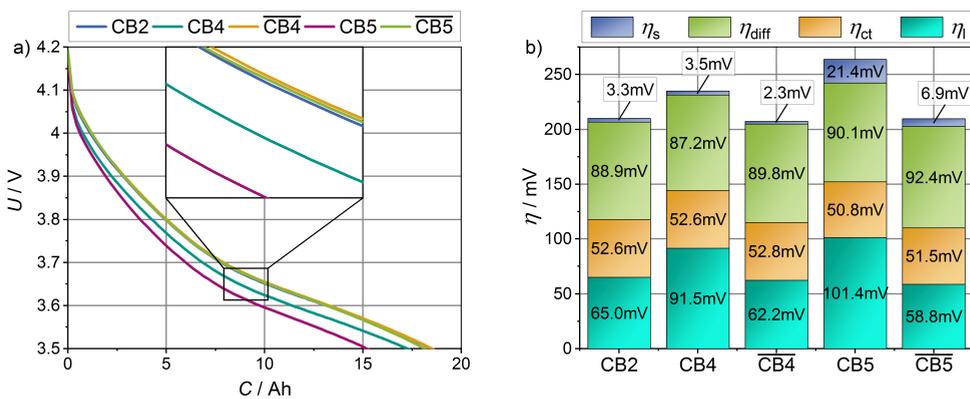


Abbildung 5.20: Entladeverhalten der Mikrostrukturen CB2, CB4 und CB5 aus Abbildung 5.15, sowie der umgedreht orientierten Strukturen $\overline{\text{CB4}}$ und $\overline{\text{CB5}}$: a) Entladekurven bei einer Entladung mit $86,5 \text{ A m}^{-2}$ und b) über den Verlauf der Entladung gemittelte Überspannungen.

Die Entladekurven von CB2, $\overline{\text{CB4}}$ und $\overline{\text{CB5}}$ in Abbildung 5.20a beschreiben ähnliche Verläufe, wohingegen CB4 eine etwas geringere und CB5 eine deutlich verringerte Entladespannung zeigt. Aufgrund der gleichen theoretischen Kapazität aller Strukturen, resultieren die Unterschiede in den Entladekurven ausschließlich aus den Überspannungen, die in Abbildung 5.20b dargestellt sind. Darin zeigen sich die umgedreht simulierten Strukturen $\overline{\text{CB4}}$ und $\overline{\text{CB5}}$ jeweils im Vorteil gegenüber CB4 und CB5. Wie in Kapitel 5.3.1.2 bereits erklärt, nimmt die Ionenstromdichte im Elektrolyten vom Ableiter in Richtung Separator kontinuierlich zu, während die elektronische Stromdichte einen umgekehrten Intensitätsverlauf zeigt. $\overline{\text{CB4}}$ und $\overline{\text{CB5}}$ positionieren somit die Seite der höheren Porosität in Richtung höherer Ionenstromdichte und die Seite höheren CB-Anteils in Richtung hoher elektronischer Stromdichte. Folglich werden die Überspannungen durch Ionen- und Elektronentransport (η_l und η_s) gegenüber CB4 und CB5 deutlich reduziert, während η_{ct} und η_{diff} auf $\pm 2 \text{ mV}$ konstant bleiben.

Die moderate Gradierung von $\overline{CB4}$ erreicht mit 207 mV die geringste Gesamtüberspannung und führt zu einer 1.2% gesteigerten Kapazität gegenüber der ungradierten Struktur CB2. Die starke Gradierung von $\overline{CB5}$ sorgt dagegen für lokale CB-Verarmung und damit Engpässen für den elektronischen Transport, die zu einer erhöhten Überspannung η_s führen und eine Verbesserung des Entladeverhaltens verhindern. Die entgegengesetzte Gradierung von CB4 und CB5, wie sie beispielsweise durch Migration des Binders beim Trocknungsprozess der Elektroden entstehen kann [Pfa17, Fon18], zeigt sich hingegen als deutlich nachteilig. Verglichen mit CB2 erreicht CB4 eine 6.0% bzw. CB5 eine 16.9% verringerte Kapazität.

Zusammenfassend zeigt Teil 1 einerseits geringere elektronische Verluste bei steigendem CB-Anteil, andererseits jedoch höhere Diffusions-, Ladungstransfer- und ionische Verluste. Damit existiert ein optimaler CB-Anteil abhängig von Strombelastung, Schichtdicke und Porosität der Mikrostruktur. Teil 2 zeigt, dass eine moderat gradierte CB-Verteilung mit erhöhtem CB-Anteil am Ableiter und geringerem CB-Anteil am Separator gleichzeitig ionische und elektronische Verluste reduzieren kann. Dabei muss abgewogen werden, inwieweit der gesteigerte Produktionsaufwand für gradierte Elektroden durch die erzielbare Performancesteigerung gerechtfertigt ist. Darüber hinaus zeigt Teil 2 einen deutlichen negativen Effekt von erhöhtem CB-Anteil am Separator und damit die Relevanz, Bindermigration beim Trocknungsprozess der Elektroden zu verhindern.

5.3.3 Variation der Partikelgröße

Abbildung 5.21 zeigt fünf Strukturen (R1 bis R5) unterschiedlicher Partikelgrößenverteilung. R2 entspricht der Standardstruktur P2 aus Kapitel 5.3.1 und basiert auf der Partikelgrößenbank der PHEV1-Kathode, deren Partikel vor der Strukturerstellung von R1 verkleinert bzw. von R3 entsprechend vergrößert wurden. Folglich wird die durchschnittliche Partikelgröße der Gesamtstruktur zwischen $4.09\mu\text{m}$ und $8.44\mu\text{m}$ variiert, was in Teil 1 dieser Studie untersucht wird. In R4 und R5 wurde ein Gradient für die Partikelgröße eingeführt, in dem die Partikel der unteren Hälfte vor der Platzierung verkleinert wurden, die Partikel der oberen Hälfte dagegen vergrößert. Diese Strukturen werden im zweiten Teil der Studie untersucht.

5.3.3.1 Teil 1: Partikelgröße der Gesamtstruktur

Die Phasenanteile der Strukturen R1, R2 und R3 in Tabelle 5.6 zeigen vergleichbare Werte mit Abweichungen von maximal 1.5%. Die Tortuositäten liegen ebenfalls in einem ähnlichen Bereich. Die aktive Oberfläche hingegen korreliert reziprok zum variierten durchschnittlichen Partikelradius und liegt zwischen $0.775\mu\text{m}^{-1}$ (R1) und $0.463\mu\text{m}^{-1}$ (R3).

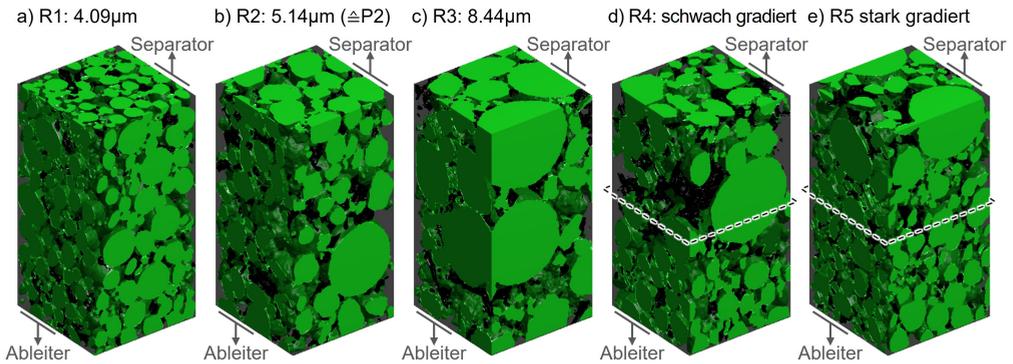


Abbildung 5.21: Mikrostrukturen zur Untersuchung von Partikelgrößenvariationen. Die Strukturen R1 bis R3 (a-c) variieren die durchschnittliche Partikelgröße der Gesamtstruktur, R4 und R5 (d+e) haben einen Gradienten der Partikelgröße entlang der Dicke der Struktur. Die Abmaße der Strukturen betragen einheitlich $50 \times 25 \times 25 \mu\text{m}^3$. Die Separator- und Ableiterrichtung bezieht sich auf die Ausrichtung der entsprechenden Kontaktflächen im simulierten Halbzellmodell.

Tabelle 5.6: Mikrostrukturparameter der Strukturen R1, R2 und R3 aus Abbildung 5.21.

Parameter	R1	R2 $\hat{=}$ P2	R3
$\epsilon_{AM} / -$	0.616	0.614	0.620
$\epsilon_{CB} / -$	0.071	0.072	0.057
$\epsilon_l / -$	0.312	0.314	0.323
$a_{\text{aktiv}} / \mu\text{m}^{-1}$	0.775	0.569	0.463
$\tau_l / -$	2.66	2.65	2.70
$\langle r_p \rangle / \mu\text{m}$	4.09	5.14	8.44

Abbildung 5.22 zeigt das Entladeverhalten der untersuchten Mikrostrukturen. Die Entladekurven in Teilabbildung a zeigen deutliche Unterschiede, wobei größere Partikel zu geringeren Entladespannungen und damit einer kleineren entnehmbaren Kapazität führen. Dieses Verhalten korreliert mit den Überspannungen in Teilabbildung b, die die Diffusionsüberspannung als maßgebliche Ursache der unterschiedlichen Spannungsverläufe identifiziert: Durch die längeren Diffusionswege in den größeren Partikeln steigt die Diffusionsüberspannung und es kann weniger Lithium in das Aktivmaterial eingelagert werden bevor die untere Spannungsgrenze erreicht ist. Die Ladungstransferüberspannung steigt ebenfalls mit der Partikelgröße aufgrund der sinkenden aktiven Oberfläche.

Die Elektrolytüberspannung schwankt nur leicht und zeigt für R3, die Struktur mit der größten Porosität, den kleinsten Wert. Außerdem zeigt R3 aufgrund des etwas geringeren CB-Anteils eine höhere Überspannung η_s .

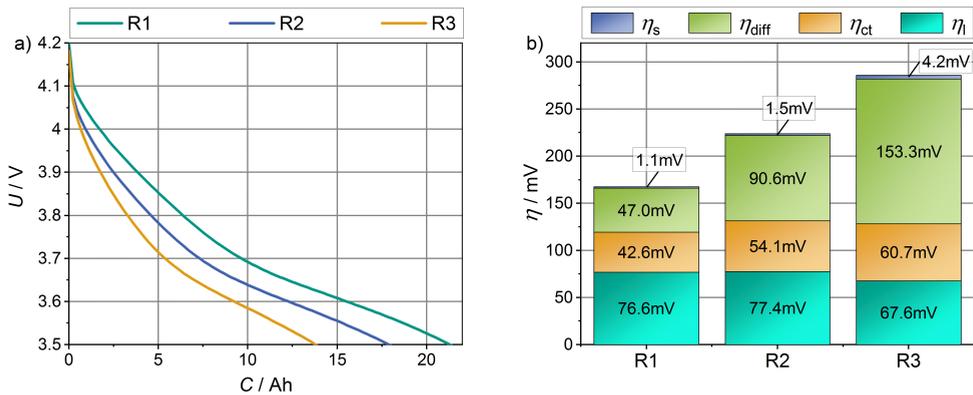


Abbildung 5.22: Entladeverhalten der Mikrostrukturen R1 bis R3 aus Abbildung 5.21: a) Entladekurven bei einer Entladung mit 86.5 A m^{-2} und b) über den Verlauf der Entladung gemittelte Überspannungen.

5.3.3.2 Teil 2: Gradierte Partikelgrößen

Tabelle 5.7 listet die charakteristischen Parameter der Strukturen R4 und R5 auf, wobei zur nachfolgenden Untersuchung eines Gradienten in der Partikelgröße die oberen und unteren Hälften einzeln ausgewertet werden. R4 beinhaltet insgesamt größere Partikel und besitzt mit einer Abweichung der durchschnittlichen Partikelgröße zwischen oberer und unterer Hälfte von etwa $1.5 \mu\text{m}$ einen geringeren Gradienten als R5 ($2.0 \mu\text{m}$). Analog zu Teil 1 korreliert die aktive Oberfläche reziprok zur Partikelgröße. Gleichzeitig zeigen die Strukturen eine wechselnd ausgerichtete Gradierung der Porosität. R4 beinhaltet statistisch bedingt weniger Porenraum in der oberen Hälfte und damit im Bereich großer Partikel, wohingegen der Porositätsgradient von R5 entgegengesetzt verläuft. Eine kleinere Porosität geht dabei entsprechend mit erhöhter Tortuosität einher.

Tabelle 5.7: Mikrostrukturparameter der Strukturen R4 und R5 aus Abbildung 5.21, wobei zusätzlich zur Gesamtstruktur die obere und untere Hälfte einzeln ausgewertet sind.

Parameter	R4			R5		
	gesamt	oben	unten	gesamt	oben	unten
$\epsilon_{AM} / -$	0.611	0.598	0.624	0.605	0.634	0.575
$\epsilon_{CB} / -$	0.071	0.073	0.070	0.072	0.077	0.068
$\epsilon_l / -$	0.318	0.329	0.307	0.323	0.289	0.357
$a_{\text{aktiv}} / \mu\text{m}^{-1}$	0.550	0.467	0.634	0.738	0.595	0.881
$\tau_l / -$	2.63	2.31	2.73	2.70	2.81	2.35
$\langle r_p \rangle / \mu\text{m}$	6.00	6.93	5.41	4.99	5.59	3.58

Abbildung 5.23 zeigt die Ergebnisse der simulierten Entladung, wobei zusätzlich die ungradierte Struktur mittlerer Partikelgröße R2 aus Teil 1 dargestellt ist. Analog zu den vorherigen Studien bezeichnen $\overline{R4}$ und $\overline{R5}$ die Ergebnisse der Strukturen bei umgedrehter Orientierung und somit größeren Partikeln im Bereich des Ableiters.

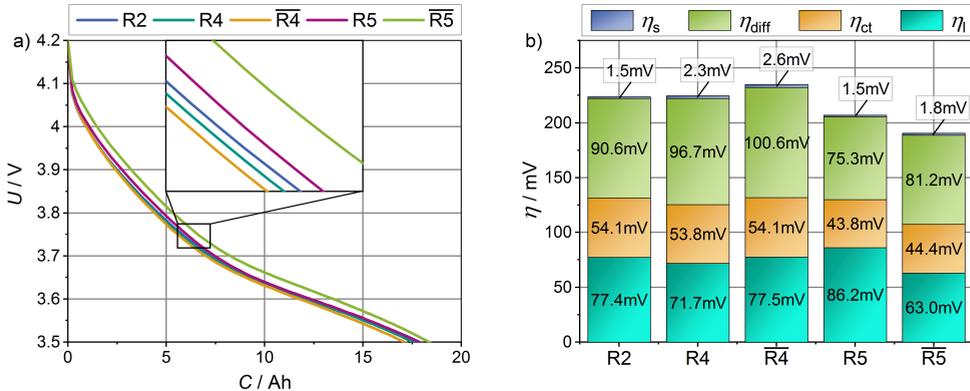


Abbildung 5.23: Entladeverhalten der Mikrostrukturen R2, R4 und R5 aus Abbildung 5.21: a) Entladekurven bei einer Entladung mit $86,5 \text{ A m}^{-2}$ und b) über den Verlauf der Entladung gemittelte Überspannungen.

Die Entladekurven in Abbildung 5.23a zeigen für $\overline{R5}$ die höchste Entladespannung, während die weiteren Strukturen ähnliche Verläufe beschreiben und niedrigere Entladespannungen aufweisen. Die Verläufe resultieren aus mehreren überlagerten Effekten, die im Folgenden anhand der einzelnen Überspannungen in Abbildung 5.23b diskutiert werden.

Die Diffusionsüberspannung korreliert mit der durchschnittlichen Partikelgröße der Strukturen, welche für R4 sowie $\overline{R4}$ am größten und für R5, respektive $\overline{R5}$, am kleinsten ist. Der Vergleich der entgegengesetzt orientierten Strukturen R4 und $\overline{R4}$, bzw. R5 und $\overline{R5}$, zeigt geringfügig höhere Diffusionsüberspannung bei Anordnung kleiner Partikel am Separator. Dieser Effekt ist mit max. 6 mV jedoch vergleichsweise gering.

Analog zu Teil 1 zeigt sich außerdem eine Zunahme der Ladungstransferüberspannung bei größerer durchschnittlicher Partikelgröße durch Verringerung der aktiven Oberfläche. Dabei ist jedoch kein signifikanter Einfluss gradierter Partikelgrößen zu erkennen.

Darüber hinaus zeigt sich der in Kapitel 5.3.1 beschriebene Einfluss einer gradierten Porosität: Die erhöhte Porosität von R4 und $\overline{R5}$ im Bereich des Separators resultiert in einer Reduzierung der Elektrolytüberspannung. Da jedoch R4 große Partikel und $\overline{R5}$ kleine Partikel am Separator positioniert, ist kein Partikelgrößeneffekt auf die Elektrolytüberspannung zu erkennen.

Die Ohmschen Verluste im Feststoff η_s haben für keine der Strukturen einen signifikanten Anteil an der Gesamtüberspannung.

Zusammenfassend zeigt Teil 1 dieser Studie die Vorzüge kleiner Partikel auf das Entladeverhalten durch Verringerung der Diffusions- und Ladungstransferverluste. Die Partikelgröße ist jedoch fertigungstechnisch nach unten begrenzt. Damit zeigt die Studie das Entwicklungsziel der Produktion von Elektroden mit kleinen Partikelgrößen auf. Dabei sei angemerkt, dass die erhöhte aktive Oberfläche kleiner Partikel zu vermehrt parasitären Nebenreaktionen und damit erhöhter Alterung in der Elektrode führen kann [Wei20], was im verwendeten Modell nicht berücksichtigt ist. Teil 2 ermittelt einen vorteilhaften Effekt einer Gradierung steigender Partikelgröße vom Ableiter in Richtung Separator. Dieser ist jedoch von geringem Einfluss. Die durchschnittliche Partikelgröße der Gesamtstruktur sowie ein geringfügiger Porositätsgradient der Strukturen zeigen in den vorgestellten Studien größere Auswirkungen auf das Entladeverhalten.

5.3.4 Laserstrukturierung

Eine Methode zur Verbesserung des Elektrodenverhaltens, die in den vergangenen Jahren immer häufiger diskutiert wird, ist die Strukturierung der Elektroden durch das Einbringen von Elektrolytkanälen mittels Laserstrahlen [Wat20, Tsu19, Kra20, Pfl17]. In Teil 1 dieser Studie soll der Einfluss einer Laserstrukturierung mit verschiedenen Kanalgeometrien untersucht werden. Dazu werden die Strukturen L1-L4 aus Abbildung 5.24 gegenübergestellt, die zwischen 0 und 25 Elektrolytkanäle enthalten. Mit steigender Anzahl der Kanäle sinkt dabei deren Durchmesser von $8\mu\text{m}$ auf $2\mu\text{m}$, um einen etwa gleich großen Abtrag von Kathodenmaterial zu erreichen. Im zweiten Teil der Studie wird das erfolgversprechendste Lochmuster aus Teil 1 auf eine Struktur doppelter Dicke ($100\mu\text{m}$) angewandt.

Tabelle 5.8: Mikrostrukturparameter der Strukturen aus Abbildung 5.24

Parameter	L1 \cong P2	L2	L3	L4	L5	L6
ε_{AM} / -	0.614	0.620	0.619	0.621	0.604	0.608
ε_{CB} / -	0.072	0.063	0.063	0.062	0.065	0.065
ε_l / -	0.314	0.317	0.318	0.317	0.331	0.327
$a_{\text{aktiv}} / \mu\text{m}^{-1}$	0.569	0.517	0.538	0.598	0.603	0.635
τ_l / -	2.65	2.05	1.88	1.92	2.52	1.96
$\langle r_p \rangle / \mu\text{m}$	5.14	5.44	5.13	4.22	5.68	4.16

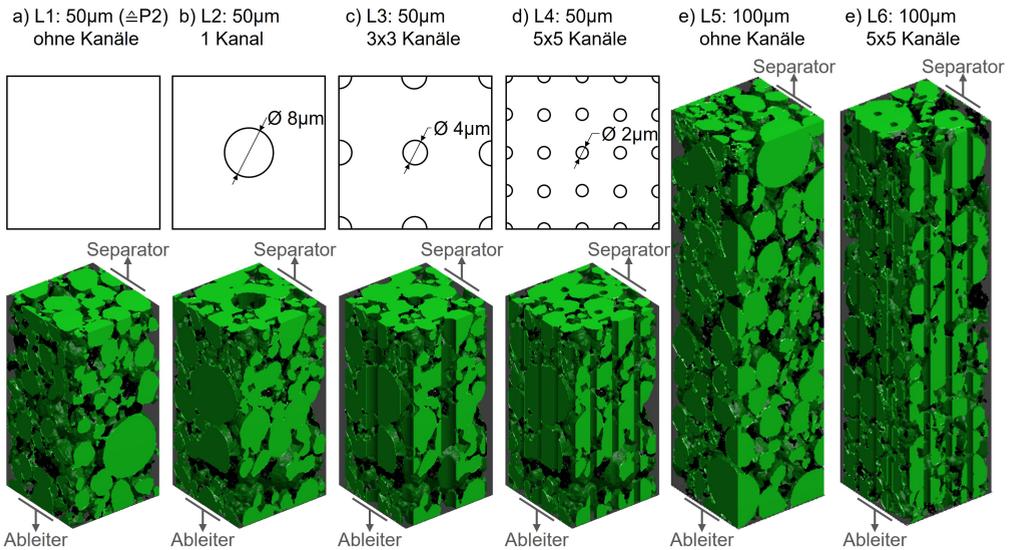


Abbildung 5.24: Mikrostrukturen und Lochmuster zur Untersuchung von laserstrukturierten Elektroden. Die Strukturen L1 bis L4 (a-d) variieren die Anzahl und Durchmesser der Elektrolytkanäle bei 50 µm Dicke, L5 und L6 haben eine Dicke von 100 µm. Die Grundfläche der Strukturen beträgt einheitlich $25 \times 25 \mu\text{m}^2$. Die Separator- und Ableiterrichtung bezieht sich auf die Ausrichtung der entsprechenden Kontaktflächen im simulierten Halbzellmodell.

5.3.4.1 Teil 1: Einfluss von Anzahl und Durchmesser der Elektrolytkanäle

Die im Folgenden untersuchten Strukturen sind L1, ohne Elektrolytkanäle, L2, mit einem Elektrolytkanal von 8 µm Durchmesser, L3, mit 3x3 Elektrolytkanälen von 4 µm Durchmesser, und L4, mit 5x5 Elektrolytkanälen von 2 µm Durchmesser. L2-L4 basieren auf der gleichen AM- und CB-Matrix, deren Porosität durch die Elektrolytkanäle nachträglich erhöht wird. L1 entspricht der Standardstruktur P2 aus Kapitel 5.3.1 und beinhaltet aufgrund fehlender Elektrolytkanäle eine etwas porösere AM-Anordnung. Auf diese Weise wurden für alle Strukturen ähnliche Phasenteile erzielt, die in Tabelle 5.25 aufgelistet sind. Darüber hinaus zeigt Tabelle 5.25 eine Verringerung der Tortuosität durch die Elektrolytkanäle in L2-L4 auf bis zu 1.88 gegenüber L1 (2.65). Die aktive Oberfläche dieser Strukturen steigt mit der Anzahl der Elektrolytkanäle von $0.517 \mu\text{m}^{-1}$ auf $0.598 \mu\text{m}^{-1}$, während der durchschnittliche Partikelradius von 5.44 µm auf 4.22 µm sinkt. Aufgrund der geringeren Überlappung der Partikel hat L1, trotz fehlender Elektrolytkanäle, eine höhere aktive Oberfläche als L2 und L3 sowie einen kleineren durchschnittlichen Partikelradius als L2.

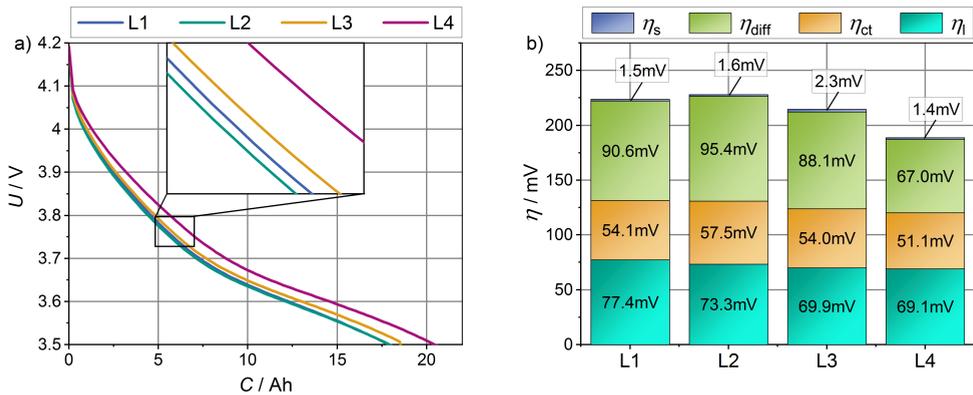


Abbildung 5.25: Entladeverhalten der Mikrostrukturen L1 bis L4 aus Abbildung 5.24: a) Entladekurven bei einer Entladung mit 86.5 A m^{-2} und b) über den Verlauf der Entladung gemittelte Überspannungen, aufgeteilt in die einzelnen Verlustprozesse nach Kapitel 3.5.

Die Entladekurven von L1 und L2 in Abbildung 5.25a sind näherungsweise deckungsgleich, während L3 eine etwas höhere und L4 eine deutlich höhere Entladespannung zeigt. Abbildung 5.25b gibt Aufschluss über die Ursachen dieser erhöhten Entladespannung. Interessanterweise zeigt sich dabei nicht die reduzierte Elektrolytüberspannung aufgrund verringerter Tortuosität oder die reduzierte Ladungstransferüberspannung aufgrund höherer aktiver Oberfläche als dominierender Effekt, sondern die reduzierte Diffusionsüberspannung aufgrund kleinerer Partikelgrößen. Letzteres ist jedoch nur für viele Kanäle mit entsprechend kleinem Durchmesser vorherrschend. Der Vorteil durch reduzierte Tortuosität könnte bei dicken Kathodenschichten aufgrund der entsprechend langen ionischen Transportwege einen größeren Einfluss auf das Entladeverhalten haben, was im Folgenden untersucht wird.

5.3.4.2 Teil 2: Einfluss bei hoher Schichtdicke

Die Struktur L6 in Abbildung 5.24 zeigt eine Kathodenstruktur mit $100 \mu\text{m}$ Dicke, auf die eine Laserstrukturierung mit 5×5 Elektrolytkanälen von jeweils $2 \mu\text{m}$ Durchmesser angewendet wurde. Diese wird im Folgenden der Struktur L5 ohne Kanäle gegenübergestellt. Während die Phasenanteile beider Strukturen in Tabelle 5.8 annähernd gleich sind, profitiert L6 durch die Laserstrukturierung von einer höheren aktiven Oberfläche, einer geringeren Porosität und einem kleineren durchschnittlichen Partikelradius. Das zeigt sich in einer deutlich höheren Entladespannung in Abbildung 5.26a, hervorgerufen durch reduzierte Überspannungen aller Verlustprozesse um insgesamt 32 mV in Abbildung 5.26b. Der Vorteil der reduzierten Elektrolytüberspannung ist mit 12 mV stärker ausgeprägt verglichen mit den Ergebnissen aus Teil 1 (8 mV von L4 zu L1). Außerdem steigt für $100 \mu\text{m}$ -dicken Strukturen der Anteil der ohmschen Überspannung im

Feststoff, was auf einen höheren CB-Bedarf aufgrund der längeren elektronischen Transportwege hindeutet. Die 14 mV geringere Überspannung η_s von L6 gegenüber L5 resultiert aus der ursprünglich dichteren AM- und CB-Matrix, deren Leitfähigkeit entlang der Elektrodendicke (in Stromrichtung) durch das Einbringen der Kanäle nicht gestört wird. Insgesamt erreicht L6 damit eine 10% höhere entnehmbare Kapazität als L5.

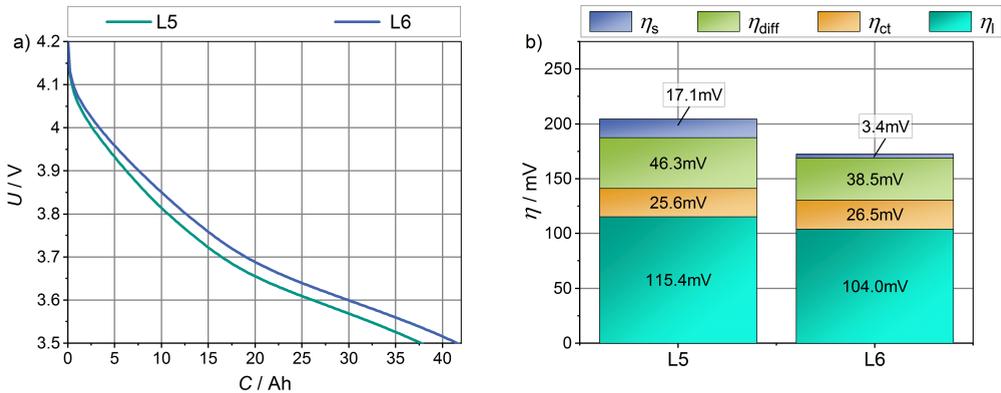


Abbildung 5.26: Entladeverhalten der Mikrostrukturen L5 und L6 aus Abbildung 5.24: a) Entladekurven bei einer Entladung mit 86.5 A m^{-2} und b) über den Verlauf der Entladung gemittelte Überspannungen.

Teil 1 dieser Studie zeigt eine Verringerung der Tortuosität durch Einbringen von Elektrolytkanälen in die Kathodenstruktur bzw. bei dicht angeordneten Kanälen mit kleinen Durchmessern zusätzlich eine Erhöhung der aktiven Oberfläche und eine Reduzierung der Partikelgröße. Dabei sorgt vor allem letzteres bei den untersuchten Strukturen mit $50 \mu\text{m}$ Dicke für eine deutliche Verbesserung des Entladeverhaltens. Bei dicken Kathoden in Teil 2 zeigt sich, neben der reduzierten Partikelgröße, auch der erleichterte Elektronen- und Ionentransport als maßgebliche Verbesserung.

In bisherigen technischen Anwendungen können nur Kanäle mit Durchmessern größer als $10 \mu\text{m}$ umgesetzt werden [Tsu19, Wat20, Pfl17], deren Nutzeffekt auf dicke Elektroden ($>100 \mu\text{m}$) und damit rigorose Hochenergieanwendungen beschränkt ist [Yu13]. Fertigungstechnische Entwicklungen wie Mehrstrahlverfahren von Ultrakurzlasern könnten zukünftig jedoch das schnelle feinschichtige Einbringen von kleinen Elektrolytkanälen ($\varnothing < 1 \mu\text{m}$) ermöglichen [Bar19], die zu der gezeigten Verbesserung des Kathodenverhaltens führen könnten. Dabei muss jedoch zukünftig untersucht werden, inwieweit die Kathodenmaterialien bzw. deren Eigenschaften durch den Energieeintrag des Lasers verändert werden.

5.3.5 Fazit

In Abbildung 5.27 sind Entladekurven und die zugehörigen Überspannungen ausgewählter Strukturvariationen gegenübergestellt, anhand derer im Folgenden die relevantesten Mikrostruktureinflüsse zusammengefasst werden.

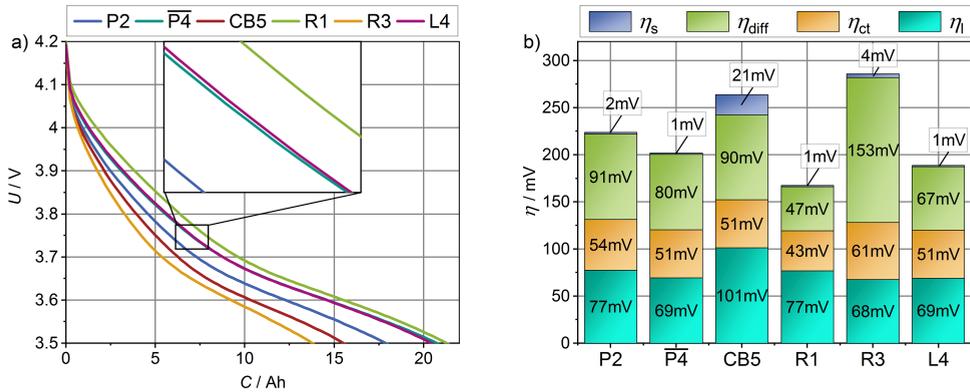


Abbildung 5.27: Entladeverhalten ausgewählter Strukturvariationen aus den Kapiteln 5.3.1 bis 5.3.4: a) Entladekurven bei einer Entladung mit 86.5 A m^{-2} und b) über den Verlauf der Entladung gemittelte Überspannungen.

- i) Die durchgeführten Studien zeigen einen Zielkonflikt aus hohem AM-Anteil zum Erreichen einer hohen spezifischen Kapazität der Kathode, ausreichendem CB-Anteil zur Sicherstellung des elektronischen Transports in der Kathodenstruktur sowie ausreichender Porosität für den ionischen Transport im Elektrolyten. Innerhalb dieses Zielkonflikts erzielt die Struktur P2 unter allen betrachteten Strukturvariationen den besten Kompromiss für die untersuchte 3C Entladung.
- ii) Der Gradient in $\overline{P4}$ von geringer Porosität am Ableiter zu hoher Porosität am Separator reduziert die Elektrolytüberspannung um 10.4% und steigert dadurch die entnehmbare Kapazität der Kathode um 15.3%.
- iii) Die Gradierung des CB-Anteils in CB5 von erhöhtem CB-Aufkommen in Separatornähe zu CB-Verarmung in Richtung Ableiter, wie sie durch Bindermigration im Trocknungsprozess entstehen kann, reduziert die entnehmbare Kapazität um bis zu 17%. Eine entgegengesetzte Gradierung kann die entnehmbare Kapazität dagegen leicht erhöhen (+1.2%).
- iv) Ausgehend von einer durchschnittlichen Partikelgröße von $5.14 \mu\text{m}$ in P2 werden durch größere Partikel in R3 ($8.44 \mu\text{m}$) erhöhte Diffusionsverluste induziert, die zu einer 23.5%

verringerten entnehmbaren Kapazität führen. Der entgegengesetzte Effekt mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von $4.09\mu\text{m}$ in R1 erzielt eine entsprechende Kapazitätsverbesserung von 18.5%.

- v) Die Struktur L4 profitiert durch die Laserstrukturierung mit feinmaschigen Elektrolytkanälen von $2\mu\text{m}$ Durchmesser von einem kleineren effektiven Partikeldurchmesser, einer geringeren Tortuosität und einer höheren aktiven Oberfläche, was in einer 14% gesteigerten entnehmbaren Kapazität resultiert.

Während die Punkte (ii) bis (v) vor allem Anforderungen an zukünftige Produktionsprozesse von Batterieelektroden stellen, resultiert der Zielkonflikt der Phasenanteile in (i) in einem komplexen Optimierungsproblem bei der technischen Auslegung von Batterieelektroden. Die optimale Mikrostruktur kombiniert somit alle diese Punkte unter Berücksichtigung der zur Verfügung stehenden Produktionsmöglichkeiten sowie der entstehenden Kosten. Die Ermittlung der idealen, anwendungsspezifischen Zusammensetzung aus AM-, CB- und Porenphase wird in Kapitel 5.7 behandelt. Darin wird ein multiskaliger Optimierungsprozess entwickelt und optimierte Mikrostrukturzusammensetzungen für verschiedene Leistungs- und Energieanforderungen ermittelt. Voraussetzung dafür ist die Berücksichtigung der mikrostrukturellen Wechselwirkungen, die im MSMD-Modell über entsprechende Näherungsgleichungen abgebildet werden müssen. Daher werden im nachfolgenden Kapitel analytische Zusammenhänge der relevanten Mikrostrukturparameter ermittelt.

5.4 Analytische Zusammenhänge von Mikrostrukturparametern

In Kapitel 5.3 wurden Wechselwirkungen zwischen den charakteristischen Parametern von Elektrodenstrukturen identifiziert. Während Mikrostrukturmodelle diese Abhängigkeiten inhärent berücksichtigen, wird die Mikrostruktur in homogenisierten Modellen durch die Parameter Partikelgröße (bzw. Partikelgrößenverteilung), aktive Oberfläche, Volumenanteile der einzelnen Phasen sowie Tortuosität der Porenphase beschrieben. Um Mikrostrukturvariationen in homogenisierten Modellen unter Berücksichtigung dieser mikrostrukturellen Wechselwirkungen zu ermöglichen, sollen im Folgenden quantitative Zusammenhänge der Mikrostrukturparameter ermittelt werden. Dabei wird zunächst die Kathodenmikrostruktur und anschließend die Anodenmikrostruktur behandelt.

5.4.1 Kathodenmikrostruktur

Die Basis zur Ermittlung analytischer Zusammenhänge der kathodenseitigen Mikrostrukturparameter sind virtuell generierte Mikrostrukturen mit gezielt variierten Eigenschaften. Diese werden mit dem Mikrostrukturgenerator (Kapitel 3.1) erzeugt und basieren analog zu Kapitel 5.3 auf der Partikel und Leitrußdatenbank der PHEV1-Kathode. Darauf aufbauend soll zunächst eine Funktion für die Tortuosität und anschließend für die aktive Oberfläche der Kathode in Abhängigkeit ihrer Partikelgröße und ihrer Phasenanteile gefunden werden. Die Porosität ergibt sich dabei aus

$$\varepsilon_1 = 1 - \varepsilon_{AM} - \varepsilon_{CB} \quad (5.1)$$

5.4.1.1 Tortuosität der Porenphase

Die Einflüsse des Aktivmaterialanteils und des Leitrußanteils auf die Tortuosität der Porenphase werden im Folgenden getrennt untersucht. Dazu werden in einem ersten Schritt Mikrostrukturen mit unterschiedlichen AM-Anteilen ohne CB erzeugt und eine Näherungsfunktion für die resultierende Tortuosität bestimmt. Im zweiten Schritt werden die Mikrostrukturen jeweils schrittweise mit 5%, 7.5% und 10% CB-Anteil aufgefüllt, um den CB-Einfluss auf die Tortuosität zu beschreiben. Eine Auswirkung der Partikelgröße auf die Tortuosität ist nicht zu erwarten [Pis11] und wurde in den untersuchten Mikrostrukturen nicht festgestellt. Die Tortuosität der Strukturen wurde dabei nach Gleichung 2.14 bestimmt.

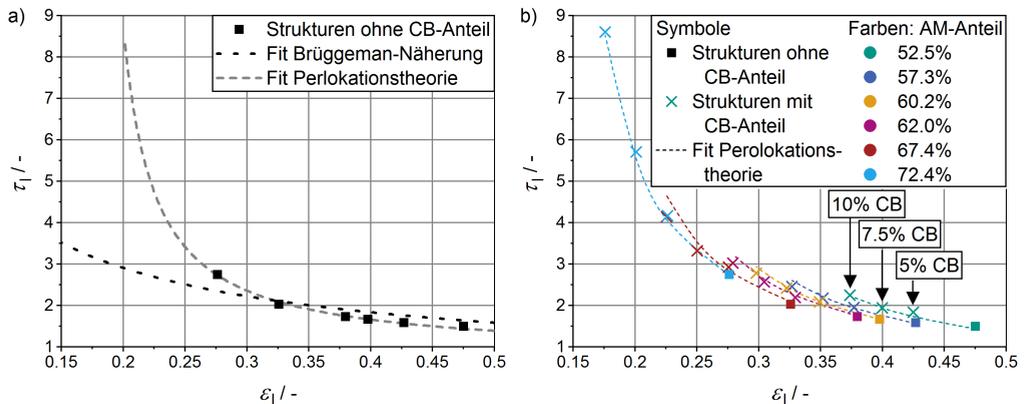


Abbildung 5.28: Tortuosität in Abhängigkeit der Porosität für ausgewertete Mikrostrukturen und zugehörige Fitfunktionen: (a) für Strukturen mit variierendem AM-Anteil ohne CB und (b) mit zusätzlich variierendem CB-Anteil. Die Farbe kennzeichnet dabei den AM-Anteil der Struktur und die drei Kreuze der jeweiligen Farbe repräsentieren 5%, 7.5% und 10% CB-Anteil, wodurch die Porosität entsprechend reduziert wird.

ε_{AM} -Einfluss: In Abbildung 5.28a ist die Tortuosität der Mikrostrukturen ohne CB-Anteil über ihrer Porosität als schwarze Quadrate gekennzeichnet. Es ist erwartungsgemäß eine steigende Tortuosität mit abnehmender Porosität zu erkennen. Die üblicherweise verwendete Bruggeman-Näherung nach Gleichung 5.2 mit angefittem Exponent $\xi_b = 0.664$ beschreibt diesen Zusammenhang nur unzureichend, da sie von einem vollständig zusammenhängenden Porennetzwerk ohne Sackgassen ausgeht [Bru35]. Die Funktion der Perlokationstheorie [Sta92] nach Gleichung 5.3 berücksichtigt durch die kritische Porosität $\varepsilon_{krit,1}$ Sackgassen und eingeschlossenen Poren in komplexen Mikrostrukturen, welche nicht zum Leitfähigkeitsnetzwerk der Porenphase beitragen [Sta92]. Mit den Parametern $\varepsilon_{krit,1} = 0.173$ und $\xi_1 = 1.010$ wird der Zusammenhang von Porosität und Tortuosität ohne CB-Anteil adäquat beschrieben, was in Abbildung 5.28a durch die graue, gestrichene Linie gekennzeichnet ist.

$$\tau_1 = \varepsilon_1^{-\xi_b} \quad (5.2)$$

$$\tau_1 = \varepsilon_1 \left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_{krit,1}}{1 - \varepsilon_{krit,1}} \right)^{-\xi_1} \quad \text{mit:} \quad \varepsilon_1 = 1 - \varepsilon_{AM} \quad (5.3)$$

ε_{CB} -Einfluss: Abbildung 5.28b zeigt die bisher betrachteten Mikrostrukturen ohne CB-Anteil als farbige Quadrate sowie mit jeweils 5%, 7.5% und 10% CB-Anteil durch farbige Kreuze, wobei die Farbe den jeweiligen AM-Anteil angibt. Es ist zu erkennen, dass eine Porositätsverringerung durch erhöhten CB-Anteil eine größere Tortuositätssteigerung bewirkt als die Erhöhung des AM-Anteils. Daher wird die Tortuositätszunahme durch CB in Gleichung 5.4 separat, durch wiederholte Anwendung der Perlokationstheorie beschrieben. Die Definition der Phasenteile ε_1 und ε_2 ist in Abbildung 5.29 verdeutlicht. Da der ε_{AM} -Einfluss auf die Tortuosität bereits durch den ersten Teil von Gleichung 5.4 beschrieben wird, wird die Perlokationstheorie für den CB-Einfluss ausschließlich auf den verbleibenden Phasenteil ε_1 angewendet. ε_2 bezeichnet folglich die Porosität innerhalb der isoliert betrachteten Phase ε_1 . Die Fit-Parameter des CB-Einflusses $\varepsilon_{krit,2}$ und ξ_2 wurden zu 0.501 und 1.22 bestimmt.

$$\tau_1 = \varepsilon_1 \left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_{krit,1}}{1 - \varepsilon_{krit,1}} \right)^{-\xi_1} \varepsilon_2 \left(\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_{krit,2}}{1 - \varepsilon_{krit,2}} \right)^{-\xi_2} \quad (5.4)$$

ε_{AM} -Einfluss ε_{CB} -Einfluss

mit:

$$\varepsilon_1 = 1 - \varepsilon_{AM}$$

$$\varepsilon_2 = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_{CB}}{\varepsilon_1}$$

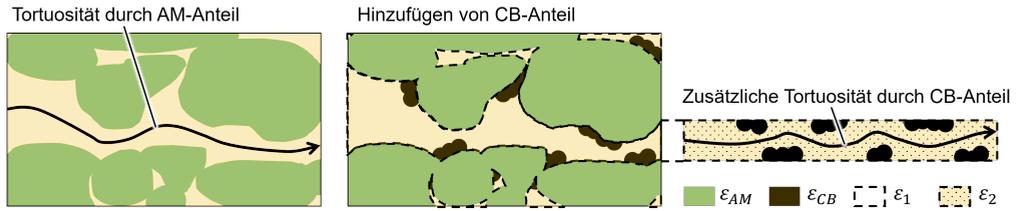


Abbildung 5.29: Definition der Phasenanteile in Gleichung 5.4. Die Tortuosität durch den AM-Anteil wird durch den ε_{AM} -Einfluss beschrieben. Für den ε_{CB} -Einfluss wird die Perlokationstheorie separat auf die Phase ε_1 angewendet. Die Porosität innerhalb dieser Phase wird durch ε_2 beschrieben.

Der Fit von Gleichung 5.4 zeigt in Abbildung 5.28b eine gute Übereinstimmung mit den ausgewerteten Mikrostrukturen und eignet sich damit zur Beschreibung des gekoppelten Einflusses von AM- und CB-Anteil auf die Tortuosität. Die zugehörigen Fitparameter sind zusammenfassend in Tabelle 5.10 aufgelistet.

5.4.1.2 Aktive Oberfläche

Die spezifische aktive Oberfläche der Kathode hängt sowohl vom Aktivmaterialanteil, von der Partikelgröße als auch vom CB-Anteil ab, deren Einflüsse im Folgenden schrittweise quantifiziert werden. Dazu wurde eine virtuelle Mikrostruktur mit 52.1 % AM-Anteil erstellt und durch sukzessive Erhöhung der Partikelüberlappungen in fünf Schritten auf bis zu 63.4 % AM-Anteil verdichtet. Auf diese Weise basieren die Mikrostrukturen dieses Kapitels auf den identischen AM-Partikeln, um Streuungen aufgrund von variierenden Partikelgrößenverteilungen zu vermeiden.

ε_{AM} -Einfluss: Abbildung 5.30a zeigt die spezifische aktive Oberfläche der Kathodenstrukturen ohne CB-Anteil über ihrem AM-Anteil. Die vertikale Verschiebung der Punkte durch Auswertung der Strukturen bei unterschiedlichen Voxelgrößen wird in der nachfolgenden Diskussion des r_p -Einflusses behandelt. In diesem Abschnitt soll zunächst die Abhängigkeit der Kurven vom AM-Anteil beschrieben werden. Die Punkte zeigen ein schwach ausgeprägtes Maximum bei $\varepsilon_{AM} = 0.547$ und fallen zu höheren und geringeren AM-Anteilen ab. Dieser Zusammenhang wird im Folgenden durch ein Polynom zweiten Grades angenähert, das in Gleichung 5.5 als ε_{AM} -Einfluss gekennzeichnet ist. Das Absolutglied des Polynoms entfällt, da für Strukturen ohne AM-Anteil keine aktive Oberfläche vorliegt ($a_{\text{aktiv}} = 0$ bei $\varepsilon_{AM} = 0$). Das lineare Glied ξ_4 und das quadratische Glied ξ_3 verbleiben in der Gleichung als Fitparameter und wurden zu $\xi_3 = -4.24$ und $\xi_4 = 4.91$ bestimmt.

$$a_{\text{aktiv}} = \underbrace{(\xi_3 \cdot \varepsilon_{AM}^2 + \xi_4 \cdot \varepsilon_{AM})}_{\varepsilon_{AM}\text{-Einfluss}} \underbrace{\frac{1}{r_p}}_{r_p\text{-Einfluss}} \underbrace{\left(1 - \frac{\varepsilon_{CB}}{1 - \varepsilon_{AM}}\right)}_{\varepsilon_{CB}\text{-Einfluss}} \quad (5.5)$$

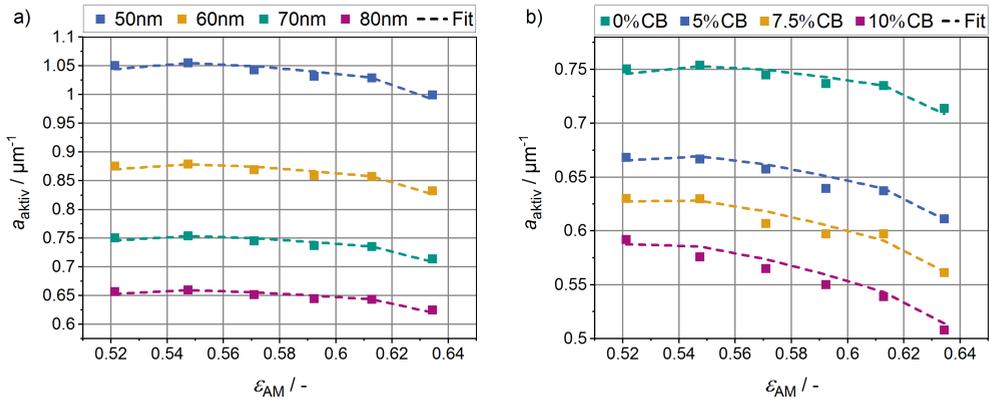


Abbildung 5.30: Aktive Oberfläche der Kathodenstrukturen über dem Aktivmaterialanteil: a) ohne CB-Anteil mit Auswertung auf Basis unterschiedlicher Voxelgrößen zur Veranschaulichung des Partikelgrößeneinflusses und b) für verschiedene CB-Anteile, ausgewertet bei 70nm.

r_p -Einfluss: Da das Volumen der Partikel mit der dritten Potenz des Partikelradius skaliert und die Oberfläche der Partikel mit der zweiten Potenz, resultiert für die volumenspezifische Oberfläche in Gleichung 5.5 eine reziproke Abhängigkeit vom Partikelradius. Um diese Annahme zu verifizieren, wurden die Partikelgrößen der Strukturen virtuell verändert, indem den Mikrostrukturen (ausgehend von 70nm Voxelgröße) andere Voxelgrößen zugewiesen wurden. Tabelle 5.9 zeigt den Zusammenhang zwischen AM-Anteil, Voxelgröße und Partikelgröße. Da die Partikel aus einer konstanten Anzahl Voxel bestehen, skaliert die Partikelgröße linear mit der Voxelgröße. Durch das Verdichten der Struktur und das damit verbundene Verschmelzen der Partikel, ergibt sich eine Tendenz größerer Partikeldurchmesser bei höherem AM-Anteil. Abbildung 5.30a zeigt, dass durch Gleichung 5.5 sowohl der Verlauf der Punkte für unterschiedliche AM-Anteile gut beschrieben wird als auch die Verschiebung der Kurven durch Änderung der Partikelgröße, die mit der Voxelgrößenänderung einhergeht.

Tabelle 5.9: Durchschnittliche Partikelgröße der Strukturen mit unterschiedlichem AM-Anteil bei Auswertung mit unterschiedlicher zugrundeliegender Voxelgröße.

AM-Anteil der Strukturen / %	$r_{p,50nm} / \mu m$	$r_{p,60nm} / \mu m$	$r_{p,70nm} / \mu m$	$r_{p,80nm} / \mu m$
52.1	2.69	3.23	3.77	4.31
54.7	2.69	3.22	3.76	4.30
57.1	2.71	3.25	3.79	4.33
59.2	2.73	3.28	3.82	4.37
61.3	2.75	3.30	3.85	4.40
63.4	2.84	3.41	3.97	4.54

ε_{CB} -Einfluss: Zur Untersuchung des CB Einflusses wurden in den Porenraum der zuvor untersuchten Mikrostrukturen schrittweise 5%, 7.5% und 10% CB platziert. Abbildung 5.30b zeigt die Verringerung der aktiven Oberfläche bei zunehmendem CB-Anteil durch partielle Bedeckung der Partikeloberflächen. Dieser Effekt ist für hohe AM-Anteile stärker ausgeprägt. Es kann davon ausgegangen werden, dass bei vollständiger Ausfüllung des Porenraums mit CB ($\varepsilon_{CB} = 1 - \varepsilon_{AM}$) keine aktive Oberfläche mehr zur Verfügung steht. Kombiniert mit der Annahme eines linearen Abfalls der aktiven Oberfläche mit steigendem CB-Anteil resultiert der Term für den CB-Einfluss in Gleichung 5.5. Abbildung 5.30b zeigt, dass diese Näherung die aktive Oberfläche für die untersuchten AM-Anteile und CB-Anteile gut abbildet.

Mit Gleichung 5.4 und 5.5 wurden quantitative Zusammenhänge für die Tortuosität und die aktive Oberfläche einer Kathodenstruktur in Abhängigkeit ihrer Phasenanteile und ihrer Partikelgröße gefunden. Tabelle 5.10 listet die ermittelten Fitparameter dieser Gleichungen zusammenfassend auf.

Tabelle 5.10: Fitparameter der Gleichung zur Beschreibung mikrostruktureller Zusammenhänge der Kathodenstruktur.

Parameter	Gleichung 5.4				Gleichung 5.5	
	$\varepsilon_{krit,1}$	ξ_1	$\varepsilon_{krit,2}$	ξ_2	ξ_3	ξ_4
Wert	0.173	1.01	0.501	1.22	-4.24	4.91

5.4.2 Anodenmikrostruktur

Der Strukturgenerator aus Kapitel 3.1 ist für Anodenstrukturen nicht anwendbar, da die Separation einzelner Partikel nur für hochauflösende FIB-REM Rekonstruktionen geeignet ist. Für die μ -CT Aufnahmen der Anode kann somit keine Partikeldatenbank erstellt werden.

Zur Ermittlung analytischer Zusammenhänge der anodenseitigen Mikrostrukturparameter wird im Folgenden die am Institut IAM-ET bestehende Datenbasis an rekonstruierten Elektroden genutzt. Diese bietet eine hohe Zahl an nutzbaren Datensätzen, da die Anoden vorwiegend aus Graphit bestehen. Ein ähnliches Vorgehen für die Kathode würde dagegen durch die hohe Vielfalt an Aktivmaterialien erschwert.

Ergänzend zu den μ -CT Datensätzen der Graphitanoden existieren REM-Aufnahmen der jeweiligen Elektrodenoberfläche, die mit den REM-Aufnahmen der PHEV1-Anode aus Kapitel 4.2.1 verglichen wurden. So konnten Anoden mit grundlegend anderem Erscheinungsbild aussortiert werden, um eine ausreichende Vergleichbarkeit der Datensätze zu gewährleisten. Die resultierende Datenbank an vergleichbaren, rekonstruierten Anodenstrukturen ist in Tabelle 5.11 aufgelistet.

Darauf aufbauend wird im Folgenden zunächst eine Funktion für die Tortuosität und anschließend für die aktive Oberfläche der Anodenstruktur ermittelt.

Tabelle 5.11: Datenbank an vergleichbaren, rekonstruierten Anodenstrukturen.

Nr	Zellhersteller	Zellbezeichnung	$\varepsilon_s / -$	$\varepsilon_l / -$	$a_{\text{aktiv}} / \mu\text{m}^{-1}$	$\tau_l / -$	$r_p / \mu\text{m}$
1	ZSW	PHEV1	0.66	0.34	0.52	3.98	5.30
2	Kokam	SLPB353452	0.75	0.25	0.40	4.62	8.10
3	Kokam	SLB283452	0.62	0.38	0.35	2.55	7.64
4	LG	INR18650 HG2	0.72	0.28	0.46	5.17	5.96
5	LG	INR18650 MJ1	0.73	0.27	0.43	6.45	5.77
6	Panasonic	NCR18650 GA	0.77	0.23	0.40	6.95	6.24
7	Panasonic	NCR18650 GA	0.66	0.34	0.50	3.54	4.86
8	Samsung	INR18650-25R	0.74	0.26	0.46	5.03	5.95
9	Samsung	INR18650-25S	0.73	0.27	0.45	4.83	6.11
10	Samsung	INR18650-35E	0.69	0.31	0.50	3.42	5.99
11	Samsung	INR18650-30Q	0.68	0.32	0.51	3.98	5.43
12	Sanyo	UR18650F	0.73	0.27	0.48	6.34	4.62
13	Sony	VTC5	0.65	0.35	0.47	3.75	5.10
14	Sony	US18650V3	0.73	0.27	0.38	6.31	4.42
15	- ^a	- ^a	0.73	0.27	0.44	3.00	5.87
16	- ^a	- ^a	0.77	0.23	0.33	6.89	8.87

^a Diese Anoden stammen aus internen Forschungsprojekten

5.4.2.1 Tortuosität der Porenphase

Abbildung 5.31a zeigt die Tortuosität der rekonstruierten Anoden über deren Porosität. Es ist eine Tendenz steigender Tortuosität mit sinkender Porosität zu erkennen. Die Streuung der Datenpunkte resultiert aus Unterschieden der Anoden hinsichtlich der verwendeten Graphite und Fertigungsverfahren sowie der enthaltenen Partikelformen, Binder und Leitadditive, wodurch auch die Transportpfade des Porenraums beeinflusst werden. Der Fit der Perlokationstheorie nach Gleichung 5.3 ($\xi_1 = 1.89$, $\varepsilon_{\text{krit},1} = 0.0743$) resultiert in einer 6% geringeren Summe der Fehlerquadrate als der Fit der Bruggeman Näherung nach Gleichung 5.2 ($\xi_b = 1.25$). Daher wird im Folgenden der Fit der Perlokationstheorie zur Beschreibung der Tortuosität der Anode verwendet.

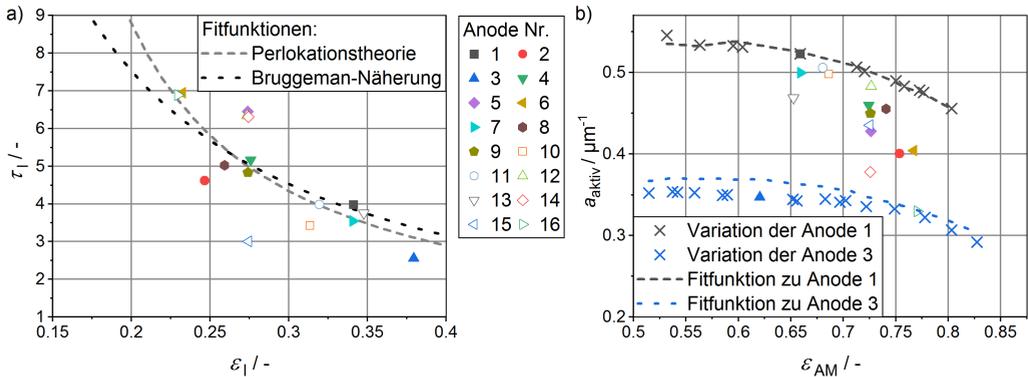


Abbildung 5.31: Rekonstruktionsdaten und angewendete Fitfunktionen: a) Tortuosität über der Porosität und b) aktive Oberfläche über dem Feststoffanteil mit zusätzlichen Datenpunkten durch *erode/dilate*-Variation der Elektroden 1 und 3. Die Elektrodennummern korrespondieren zu Tabelle 5.11.

5.4.2.2 Aktive Oberfläche

Abbildung 5.31b zeigt die spezifische aktive Oberfläche der rekonstruierten Anoden über deren AM-Anteil. Die Datenpunkte streuen aufgrund von unterschiedlichen Partikelgrößen der Anodenstrukturen, deren Einfluss auf die aktive Oberfläche bereits in Abschnitt 5.4.1.2 gezeigt wurde. Darüber hinaus bestehen Unterschiede hinsichtlich Partikelform und -rauheit, Fertigungsverfahren sowie beinhaltenen Bindern und Leitadditiven. Um einen Fit ohne diese Störgrößen zu ermöglichen, wurde die Anode der PHEV1-Zelle (Anode 1) und Anode 3, die dem Erscheinungsbild der PHEV1-Anode im REM-Bild am ehesten gleicht, durch *erode* und *dilate* Operationen verändert (vgl. Kapitel 3.1). Die dadurch generierten Datenpunkte sind in Abbildung 5.31b als graue bzw. blaue X-Symbole gekennzeichnet.

Zur Beschreibung des Einflusses von AM-Anteil und Partikelgröße wird Gleichung 5.6 verwendet, die sich aus Gleichung 5.5 unter Vernachlässigung des ε_{CB} -Einflusses ergibt.

$$a_{\text{aktiv}} = \left(\xi_3 \cdot \varepsilon_{\text{AM}}^2 + \xi_4 \cdot \varepsilon_{\text{AM}} \right) \frac{1}{r_p} \quad (5.6)$$

ε_{AM} -Einfluss r_p -Einfluss

Durch Anfitzen von Gleichung 5.6 an die Variation der PHEV1-Anode wurden die enthaltenen Fitparameter zu $\xi_3 = -4.26$ und $\xi_4 = 4.92$ bestimmt. Die resultierende Näherungsfunktion, die in Abbildung 5.31 durch graue Striche dargestellt ist, stimmt gut mit dem Verlauf der Variation von Anode 1 überein und liegt aufgrund der kleinen Partikelgröße der PHEV1-Anode ($r_p = 5.3 \mu\text{m}$) im oberen Bereich der weiteren rekonstruierter Anoden.

Die blau gestichelte Kurve in Abbildung 5.31 zeigt die gleiche Näherungsfunktion angewendet auf Anode 3 ($r_p = 7.64\mu\text{m}$). Diese beschreibt die Datenpunkte der zugehörigen Variation mit einer maximalen Abweichung von 6.6%. Somit bildet Gleichung 5.6 auch die aktive Oberfläche von Anoden mit anderen Partikelgrößen ab. Die bestehenden Abweichungen resultieren aus der fehlenden Berücksichtigung der zuvor genannten Einflüsse durch Partikelform und -rauheit, Fertigungsverfahren, Binder und Leitadditiven.

Durch die Näherungsfunktionen 5.3 und 5.6, deren Fitparameter zusammenfassend in Tabelle 5.12 aufgelistet sind, wurden Funktionen für die aktive Oberfläche und Tortuosität der PHEV1-Anode bei variierendem AM-Anteil und variierender Partikelgröße ermittelt. Die Datenbank rekonstruierter Anoden beinhaltet jedoch Streuungen aufgrund weiterer Mikrostruktureinflüsse, die in den Funktionen nicht abgebildet sind. Für weitergehende Untersuchung dieser Einflüsse und die Ableitung von allgemeingültigen Parameterabhängigkeiten ist ein Strukturgenerator zur Erstellung von virtuellen Anodenstrukturen nötig, der jedoch nicht Teil dieser Arbeit ist. Die gefundenen Funktionen eignen sich dennoch zur Beschreibung mikrostruktureller Variationen der in dieser Arbeit untersuchten PHEV1-Anode.

Tabelle 5.12: Fitparameter der Gleichung zur Beschreibung mikrostruktureller Zusammenhänge der Kathodenstruktur.

Parameter	Gleichung 5.4		Gleichung 5.6	
	$\epsilon_{\text{krit},1}$	ξ_1	ξ_3	ξ_4
Wert	0.0743	1.89	-4.26	4.92

Für die in dieser Arbeit untersuchten PHEV1-Zelle bieten die ermittelten quantitativen Zusammenhänge der anodenseitigen und kathodenseitigen Mikrostruktur die Möglichkeit, Mikrostrukturvariationen in homogenisierten Modellen zu simulieren. Dies wird unter anderem für die multiskalige Optimierung der PHEV1-Zelle in Kapitel 5.7 benötigt.

5.5 Zeitliche Entwicklung von Inhomogenitäten in großformatigen Batteriezellen

Bei großformatigen Zellen treten aufgrund langer elektrischer und thermischer Transportpfade inhomogene Temperatur- und Potentialverteilungen auf [Guo13a]. Die Entwicklung derartiger Inhomogenitäten, deren gegenseitige Wechselwirkungen sowie mögliche Einflüsse auf die Zelldynamik und Schädigungsmechanismen sollen in diesem Abschnitt untersucht werden. Dazu wird das gekoppelte elektrochemisch-thermische Verhalten einer großformatigen Zelle bei einer

2C-Entladung unter Anwendung von vier verschiedenen Kühlkonzepten simuliert. Dabei werden sowohl der zeitliche Verlauf dieser Inhomogenitäten analysiert als auch deren Beeinflussung durch die unterschiedlichen Kühlszenarien. Die Ergebnisse sind bereits in [Sch21a] veröffentlicht und werden im Folgenden zusammenfassend dargestellt. Das verwendete MSMD-Modell unterteilt das Aktivmaterial in $4 \times 4 \times 4$ Segmente, was einen Kompromiss zwischen akzeptabler Rechenzeit und hinreichender Auflösung der lokalen elektrochemischen Prozesse entspricht [Sch21a].

Es wird eine vollständige Entladung mit einer Entladerate von 2C bei einer homogenen Starttemperatur von 25°C simuliert. Die angelegten thermischen Randbedingungen entsprechen den in Abbildung 5.32 a-d dargestellten Kühlszenarien: (a) ohne Kühlung, (b) Bodenkühlung, (c) Tabkühlung und (d) Seitenkühlung. Das einfachste Szenario (a) ist nur für kleine Lade- und Entladeraten geeignet. Szenario (b) ist aufgrund seiner einfachen und kostengünstigen Realisierung Stand der Technik für zahlreiche Automobilanwendungen. Die Szenarien (c) und (d) sind komplexer in der Umsetzung, zeigen sich im Folgenden aber als effizienter und verursachen weniger thermische Inhomogenitäten.

Für die Simulationen ohne Kühlung werden adiabate Randbedingungen angewandt, was der Annahme entspricht, dass die Zelle von weiteren Zellen mit der gleichen Temperaturentwicklung umgeben ist. Die thermischen Randbedingungen der anderen Kühlszenarien sind Worwood et al. [Wor17] entnommen: Die Wärmeabfuhr bei der Bodenkühlung und der Tabkühlung erfolgt durch ein Rohrsystem mit einem Wasser-Glykol-Gemisch. Der Wärmeübergangskoeffizient an den gekennzeichneten Oberflächen beträgt $875 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$. Die Seitenkühlung wird als luftgekühlt mit einem Wärmeübergangskoeffizienten von $60 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ angenommen. Die Parametrierung der Modelle erfolgt abweichend zu Kapitel 4 für eine großformatige Zelle mit NCA/LCO-Blendkathode und Graphitanode. Der Parametersatz ist in [Sch21b] ausführlich vorgestellt und in Anhang A.2.6 zusammengefasst.

Abbildung 5.32 e-h zeigt die lokalen Zelltemperaturen der Kühlszenarien nach der 2C-Entladung. Abbildung 5.32 i zeigt den zugehörigen Verlauf der Durchschnittstemperatur und Abbildung 5.32j die Temperaturinhomogenität während der Entladung. Die Inhomogenität von SOC, C-Rate und Temperatur zu einem Zeitpunkt t_i wird nach Gleichung 5.7 berechnet.

$$\Delta X(t_i) = \max(X(t_i, x, y, z)) - \min(X(t_i, x, y, z)); \text{ mit } X = T, \text{SOC}, C - \text{Rate} \quad (5.7)$$

Das Simulationsszenario ohne Kühlung zeigt die höchste Durchschnittstemperatur von bis zu 67.4°C , mit einer relativ geringen Inhomogenität von etwa 5K. Die Höchsttemperatur befindet sich am positiven Pol der Zelle (der rechte Pol in Abbildung 5.32).

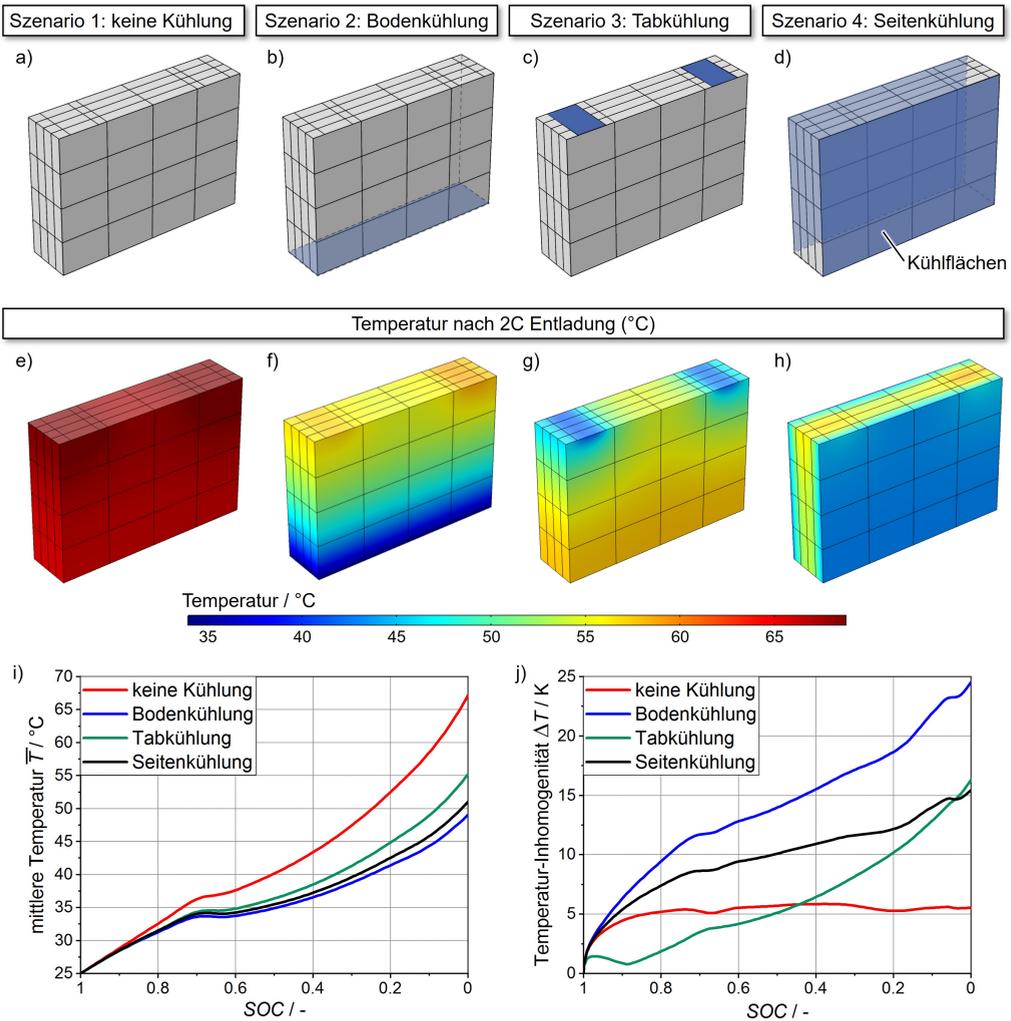


Abbildung 5.32: Die untersuchten Kühlkonzepte dieser Studie: a) keine Kühlung, b) Bodenkühlung, c) Tabkühlung und d) Seitenkühlung, e)-h) die resultierende Temperaturverteilung am Ende einer 2C-Entladung, i) der Verlauf der mittleren Temperatur sowie j) die Temperaturinhomogenität (Gleichung 5.7) während einer 2C-Entladung.

Das Simulationsszenario der Bodenkühlung resultiert in der niedrigsten Durchschnittstemperatur und bleibt als einziges unter 50 °C. Gleichzeitig verursacht die Bodenkühlung jedoch die größte Inhomogenität von bis zu 25.6 K. Die maximale Temperatur befindet sich am positiven Pol mit bis zu 58.8 °C, während die gleichzeitig niedrigste Temperatur an der Bodenplatte 34.3 °C beträgt.

Die Tabkühlung führt aufgrund der relativ kleinen Kühlflächen zu einer durchschnittlichen Temperatur von bis zu 55.4°C. Die Temperaturinhomogenität bleibt bis zu einem SOC von 50% unter 5K. Danach wird ein deutlicher Anstieg auf bis zu 16.4K prädiziert. Die Temperatur steigt mit zunehmendem Abstand zu den Tabs. Die maximale Temperatur für den jeweiligen SOC befindet sich an der Bodenplatte der Zelle.

Das Simulationsszenario der Seitenkühlung hat einen ähnlichen durchschnittlichen Temperaturverlauf wie die Bodenkühlung mit einem Maximum von 51.1°C. Die Temperaturinhomogenität steigt auf bis zu 15.5K an, was der niedrigste Wert aller aktiv gekühlten Szenarien ist. Der Temperaturgradient verläuft von der Mitte zu den äußeren Zelloberflächen, wobei die maximale Temperatur am Pluspol liegt.

Die erste Gegenüberstellung der Kühlszenarien in Abbildung 5.32 zeigt einen deutlichen Einfluss der Kühlkonzepte auf Temperaturentwicklung der Zelle. In einem nächsten Schritt werden die Auswirkungen der steigenden Temperaturen auf das elektrochemische Zellverhalten untersucht. Abbildung 5.33 zeigt den Verlauf von a) der Zellspannung bei den verschiedenen Kühlszenarien, b) der Abweichung der Zellspannungen vom Szenario ohne Kühlung c) der SOC-Inhomogenität und d) der C-Raten-Inhomogenität (Gleichung 5.7) während einer 2C-Entladung, wobei vier charakteristische Zeitpunkte t_1 - t_4 markiert sind.

Der Verlauf der Zellspannung in Abbildung 5.33a bzw. die entsprechende Abweichung in Teilabbildung b zeigt nur eine geringfügige Beeinflussung durch die Kühlkonzepte. Die aktiv gekühlten Zellen zeigen höhere Überspannungen, bedingt durch unterschiedliche Selbsterwärmung: Die hohe Temperatur der ungekühlten Zelle reduziert die Verluste thermisch aktivierter Prozesse. Die geringeren Zellspannungen der anderen Szenarien korrelieren mit der geringeren Temperaturentwicklung in Abbildung 5.32i.

Die SOC-Inhomogenitäten sind in Abbildung 5.33c dargestellt. Die Bodenkühlung weist mit bis zu 8.5% das höchste Maximum auf, gefolgt von 4.2% bei der Seitenkühlung, 2.9% ohne Kühlung und 1.6% bei der Tabkühlung.

Die Inhomogenitäten der C-Rate in Abbildung 5.33d zeigen für die Szenarien ohne Kühlung, mit Bodenkühlung und mit Seitenkühlung qualitativ ähnliche Verläufe, mit drei Maxima bei SOC 50% (t_1), SOC 24% (t_2) und SOC 4% (t_4) und einem Minimum bei SOC 13% (t_3). Die Tabkühlung unterscheidet sich davon durch das Fehlen des Peaks bei t_1 und ein leicht verschobenes Maximum nach t_2 .

Die Interpretation dieser Ergebnisse erfordert eine dezidierte Analyse sowohl der lokalen C-Rate als auch des SOC innerhalb der Zelle, die in Abbildung 5.34 für das Kühlkonzept der Bodenkühlung bei $t_0=0$ s, $t_1=900$ s, $t_2=1364$ s und $t_4=1728$ s ausgewertet werden.

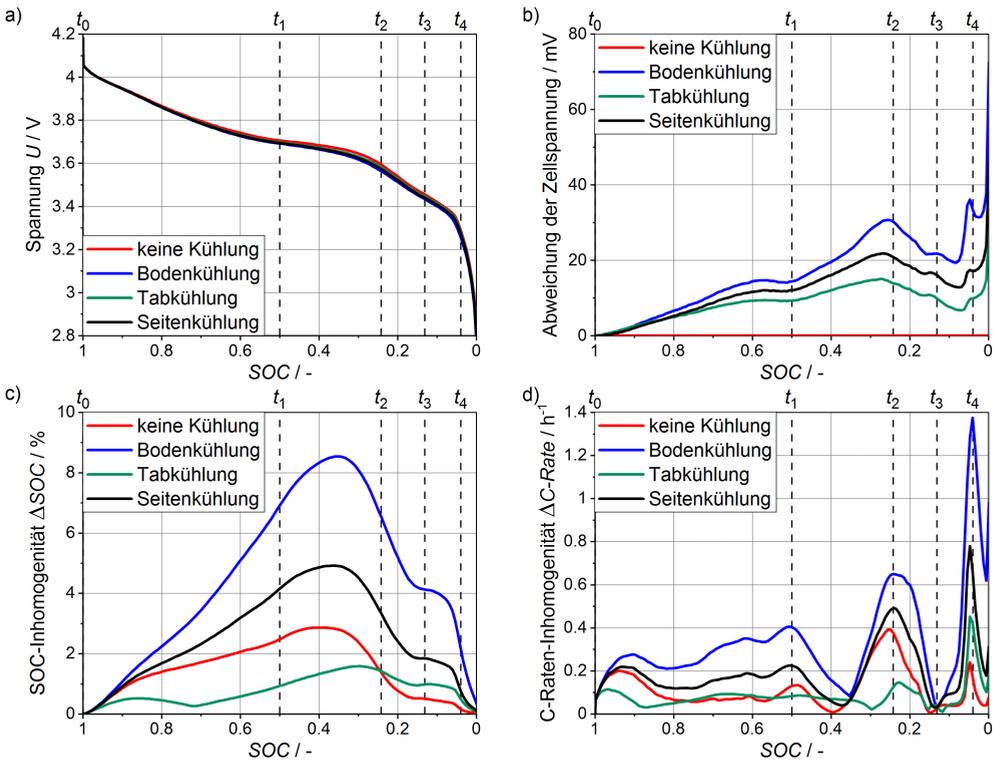


Abbildung 5.33: a) Zellspannung, b) Abweichung der Zellspannungen von der Zellspannung im Szenario ohne Kühlung, c) SOC-Inhomogenität und d) C-Raten-Inhomogenität während der 2C-Entladung für die verschiedenen Kühlkonzepte mit markierten charakteristischen Zeitpunkten t_1 - t_4 .

Zu Beginn befindet sich die Zelle im Gleichgewichtszustand und der SOC in Abbildung 5.34b ist homogen bei 100%. Zum gleichen Zeitpunkt t_0 fluktuiert die C-Rate in Abbildung 5.34a um bis zu 4%, was auf die ohmschen Spannungsverluste in den Ableitern zurückzuführen ist: Die Spannung zwischen positivem und negativem Ableiter sinkt mit zunehmendem Abstand von den Tabs. Da die Starttemperatur homogen vorgegeben ist, ist die Verteilung der lokalen C-Rate zum Zeitpunkt t_0 für alle Kühlkonzepte gleich (vgl. Abbildung 5.33d).

Die schnellere Entladung nahe der Tabs bis zum Zeitpunkt t_1 (Abbildung 5.34c) führt zu einem niedrigeren SOC in diesem Bereich in Abbildung 5.34d. Dies resultiert wiederum in einer lokal niedrigeren Gleichgewichtsspannung, die der erhöhten Entladerate und damit auch der vorherrschenden SOC-Inhomogenität entgegenwirkt. Entscheidend für den gegenläufigen Prozess der SOC-Inhomogenitäten ist damit die Änderung der Gleichgewichtsspannung mit dem SOC, die zum Zeitpunkt t_1 vergleichbar gering ist (gekennzeichnet durch die flache Spannungskurve in Abbildung 5.33a). Infolgedessen erreichen die C-Raten-Inhomogenitäten ihr erstes Maximum und die SOC-Inhomogenitäten steigen weiter an (vgl. Abbildung 5.33c und d).

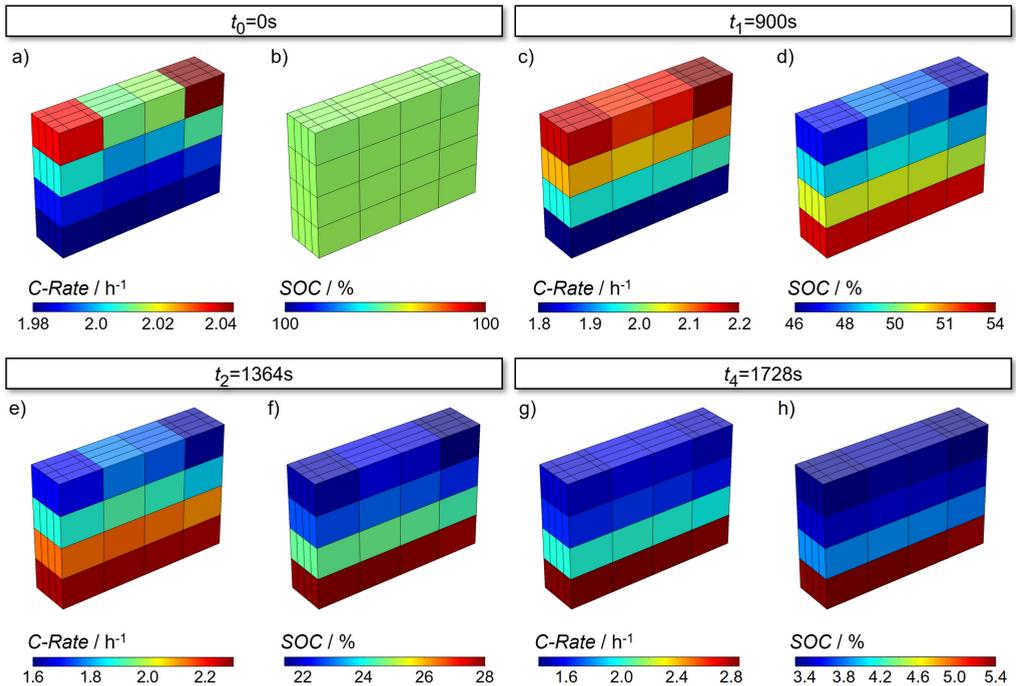


Abbildung 5.34: Lokale Verteilung der C-Rate und des SOC der bodengekühlten Zelle während einer 2C-Entladung, ausgewertet bei $t_0=0\text{s}$ (a+b), $t_1=900\text{s}$ (c+d), $t_2=1364\text{s}$ (e+f) und $t_4=1728\text{s}$ (g+h).

Zum Zeitpunkt t_2 ist die Entladekurve in Abbildung 5.33a wesentlich steiler, was auf größere Gleichgewichtsspannungsunterschiede durch den lokal fluktuierenden SOC in Abbildung 5.34f hindeutet. Damit überwiegt der gegenläufige Prozess gegen die SOC-Inhomogenitäten, was zu einer Umkehrung der lokalen C-Ratenverteilung führt: Abbildung 5.34e zeigt nun eine überhöhte Entladerate in Bodennähe der Zelle. Infolgedessen nehmen die SOC-Inhomogenitäten in Abbildung 5.33c ab.

Zum Zeitpunkt $t_3=1564\text{s}$ flacht die Entladekurve kurzzeitig ab. Die SOC-Inhomogenitäten der Zelle bleiben währenddessen konstant, was zu einer vorübergehend homogenen Entladung in Abbildung 5.33d führt.

Ab dem Zeitpunkt t_4 knickt die Zellspannungskurve nach unten ab. Die lokale Fluktuation des SOC in Abbildung 5.34h bedeutet damit abrupt große Gleichgewichtsspannungsunterschiede. Der daraus resultierende schnelle Abbau der SOC-Inhomogenitäten führt zu einer starken Überhöhung der lokalen Entladerate auf bis zu 2.8C in Abbildung 5.34e bzw. zu dem scharfen Peak zum Zeitpunkt t_4 in Abbildung 5.33d.

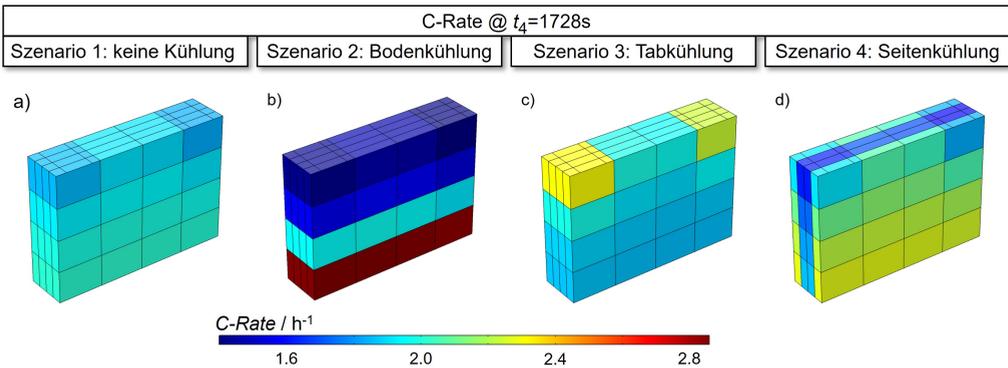


Abbildung 5.35: Lokale C-Ratenverteilung der vier Kühlkonzepte während der 2C-Entladung bei $t_4=1728\text{s}$.

Der ausgeprägte Peak zum Zeitpunkt t_4 in Abbildung 5.33d existiert für alle Kühlkonzepte. Abbildung 5.35 zeigt die Verteilung dieser lokal überhöhten Entladerate der verschiedenen Kühlkonzepte. Interessanterweise korreliert der Punkt der höchsten Entladerate mit dem Punkt der niedrigsten Zelltemperatur in Abbildung 5.32 e-h: Bei den Szenarien ohne Kühlung und mit Bodenkühlung am Boden der Zelle, für die Tabkühlung an den Tabs und für die Seitenkühlung an den Außenflächen.

Außerdem besteht eine quantitative Korrelation zwischen der Temperatur-Inhomogenität in Abbildung 5.32j und den elektrochemischen Inhomogenitäten in Abbildung 5.33. Die Bodenkühlung induziert die größten Inhomogenitäten während der gesamten Entladung, gefolgt von der Seitenkühlung. Die geringen thermischen Inhomogenitäten der Tabkühlung in der ersten Hälfte der Entladung und das anschließende Übersteigen der Kurve des ungekühlten Szenarios sind auch bei den elektrochemischen Inhomogenitäten zu erkennen: In Abbildung 5.33c übersteigt die Kurve der Tabkühlung die der ungekühlten Zelle bei einem SOC von 24%. Dementsprechend ist der Peak der Tabkühlung zum Zeitpunkt t_2 in Abbildung 5.33d am kleinsten, während der Peak bei t_4 die Kurve der ungekühlten Zelle übersteigt.

Während sich vergleichbare Modellstudien in der Literatur auf thermische Inhomogenitäten konzentrieren [Guo13a, Guo14, Lin18, Che16, Wu15], deckt die hier gezeigte Studie erstmalig auf, wie inhomogene Zellbedingungen und lokale Entladeraten miteinander verknüpft sind. Es wurde gezeigt, dass die induzierten inhomogenen Entladeraten aus dem Zusammenspiel von (i) Spannungsverlusten in den Ableitern, (ii) entstehenden und abnehmenden SOC-Inhomogenitäten, (iii) der Steigung der Gleichgewichtsspannungskurve und (iv) dem Temperaturprofil der Zelle entstehen.

Die nachgewiesenen kurzzeitigen Überlastungen der Zelle gehen mit einer lokalen Zellalterung einher, was von Werner et al. experimentell in [Wer20a] und [Wer20b] bestätigt wird: Bei zyklischer Alterung von kommerziellen Zellen (3.2 Ah) unter Anwendung unterschiedlicher Kühlkonzepte zeigen sich insbesondere durch Temperaturgradienten eine beschleunigte Alterung von Kapazität und Polarisationswiderstand der Zelle.

Darüber hinaus wird durch die gezeigten Ergebnisse deutlich, dass sich die lokale Verteilung und das Ausmaß der überhöhten Entladeraten kontraintuitiv entwickeln. Dies unterstreicht die Notwendigkeit eines vollständig gekoppelten MSMD-Modells, welches die temperaturabhängigen elektrochemischen Prozesse physikochemisch und orts aufgelöst modelliert.

5.6 Betriebsgrenzen der PHEV1-Zelle

Batteriezellen sind in ihrem Betriebsbereich hinsichtlich Temperatur und maximaler Strombelastung begrenzt, um erhöhte Alterung und Sicherheitsrisiken zu verhindern [Dia21]. Im vorherigen Abschnitt 5.5 wurde gezeigt, dass Inhomogenitäten in großformatigen Zellen lokale Überbelastungen hervorrufen, die den Betriebsbereich zusätzlich einschränken können. Darauf aufbauend untersucht dieser Abschnitt unter welchen Betriebsbedingungen schädliche Effekte oder unsichere Zustände innerhalb der PHEV1-Zelle auftreten. Dazu wird im ersten Teil der Ladefall einer gekühlten sowie einer ungekühlten PHEV1-Zelle bei verschiedenen Starttemperaturen und Ladeströmen simuliert, wobei jeweils unzulässige Zustände auf Zellebene, Elektrodenpaarebene und Partikelebene überprüft werden. Im zweiten Teil der Studie wird analog die Entladung der Zelle betrachtet.

Zur Modellierung der PHEV1-Zelle wird der in Kapitel 4 ermittelte Parametersatz verwendet. Die Definition der Kühlbedingungen erfolgt analog zu Kapitel 5.5: Für die ungekühlte Zelle werden adiabate Randbedingungen vorgegeben, der Wärmeabtrag der gekühlten Zelle erfolgt über eine Bodenkühlung mit 25°C Kühltemperatur und einem Wärmeübergang von $875 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$. Simuliert wird jeweils ein kompletter Ladevorgang bzw. Entladevorgang mit konstantem Strom bis zum Erreichen der oberen bzw. unteren Spannungsgrenze, wobei zu Beginn eine homogen verteilte Starttemperatur vorgegeben ist.

5.6.1 Ladefall

Für den Ladefall der PHEV1-Zelle wird im MSMD-Modell nach Abbildung 5.36 die Überhitzung auf Zellebene und das Auftreten von Lithium-Plating auf Partikelebene überprüft.

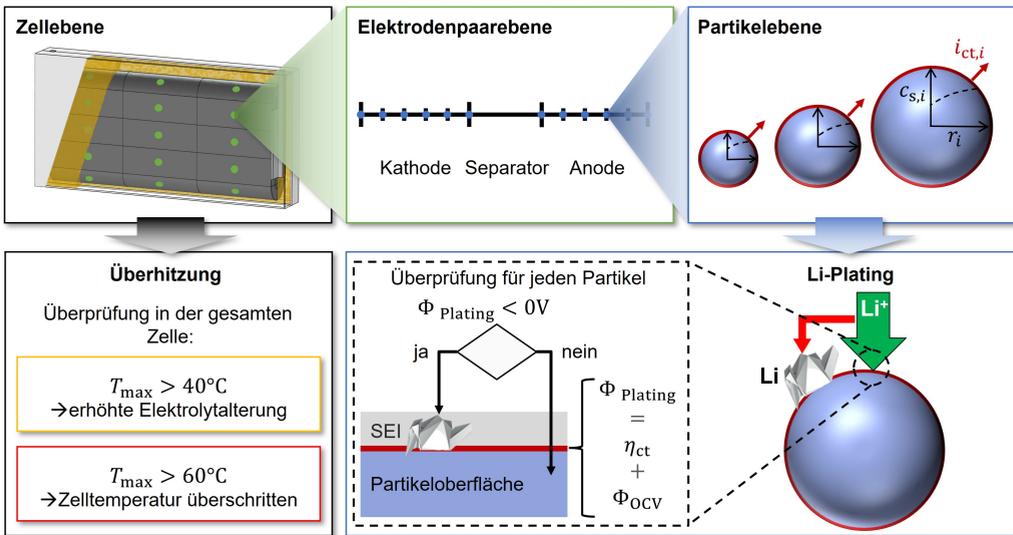


Abbildung 5.36: Kriterien im MSMD-Modell für unzulässige Betriebsbedingungen beim Laden der Zelle.

Für die PHEV1-Zelle ist als Forschungszelle kein zulässiger Temperaturbereich spezifiziert. Zur Überprüfung einer Überhitzung der Zelle wird daher das Überschreiten einer maximalen Zelltemperatur von 60°C geprüft, die für viele kommerzielle Zellen die Temperaturgrenze für einen sicheren Zellbetrieb darstellt [Dia21]. Darüber hinaus ist der Elektrolyt der PHEV1-Zelle herstellerseitig nur bis 40°C zugelassen. Da es bei höheren Temperaturen zu beschleunigter Alterung des Elektrolyten kommt, wird zusätzlich die Temperaturgrenze $T_{\max} > 40^\circ\text{C}$ ausgewertet.

Lithium-Plating tritt auf, wenn sich an der Anodenoberfläche metallisches Lithium durch Unterschreiten eines elektrochemischen Potentials von 0V abgelagert [Goo10, Dip21]. Als Kriterium für Lithium-Plating wird daher nach Abbildung 5.36 für jeden Partikel das Potential Φ_{Plating} ausgewertet, das sich aus der Gleichgewichtsspannung und der Ladungstransferüberspannung an der Aktivmaterialoberfläche zusammensetzt. Da sich Lithium nicht oberhalb der elektronisch isolierenden SEI ablagern kann, wird die Überspannung der SEI dabei nicht eingerechnet.

Abbildung 5.37 spannt für die ungekühlte Zelle (Teilabbildung a) und die gekühlte Zelle (Teilabbildung b) jeweils ein Kennfeld aus Ladestromraten von 0C bis 5C und Starttemperaturen von 0°C bis 60°C auf. Die farbig markierten Bereiche kennzeichnen das Erreichen kritischer Betriebszustände während des Ladevorgangs nach den oben genannten Kriterien. Die Kriterien wurden für die Starttemperaturen in 5°C -Schritten überprüft. Um die zugehörige C-Rate einer Bereichsgrenze mit einer Genauigkeit von 0.05C zu ermitteln, ohne das gesamte Kennfeld mit einem entsprechend kleinen Intervall abzutasten, wurde ein Algorithmus zur iterativen Verfeinerung des C-Rateninkrements an den Bereichsgrenzen entwickelt. Dieser ist in Anhang A.2.7 vorgestellt. Auf die resultierenden Betriebsbereiche wird im Folgenden eingegangen.

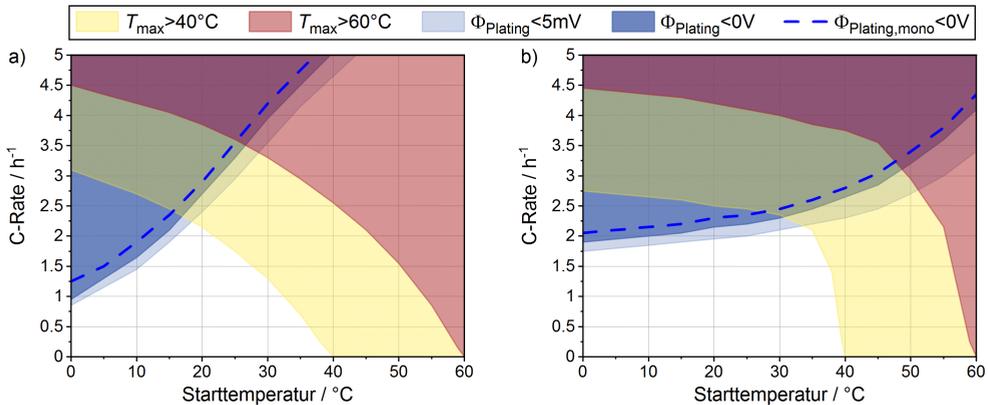


Abbildung 5.37: Kennfeld aus unterschiedlichen Starttemperaturen über den Ladestromraten für a) die ungekühlte PHEV1-Zelle und b) die bodengekühlte Zelle mit jeweils gekennzeichneten Bereichen unzulässiger zellinterner Betriebszustände.

Der rote Bereich im Kennfeld kennzeichnet Betriebsbedingungen, für die eine maximale Zelltemperatur von 60°C überschritten wird. Der gelbe Bereich markiert entsprechend das Überschreiten von $T_{\text{max}} > 40^{\circ}\text{C}$. Eine Überhitzung der Zelle findet erwartungsgemäß bei hohen Starttemperaturen und hohen Laderaten statt. Die Bereichsgrenzen erhöhter Zelltemperatur über 40°C und über 60°C zeigen jeweils einen qualitativ ähnlichen Verlauf, wobei der Bereich erhöhter Elektrolytalterung ($T_{\text{max}} > 40^{\circ}\text{C}$) zu ca. 20°C geringeren Temperatur und ca. 1.5C kleineren C-Raten verschoben ist. Für die ungekühlte Zelle in Abbildung 5.37a sinkt die Bereichsgrenze für Zelltemperaturen über 60°C kontinuierlich von 4.5C bei 0°C auf 0C bei 60°C ab. Die entsprechende Grenze der gekühlten Zelle beschreibt zunächst einen flacheren Verlauf und fällt erst bei Starttemperaturen oberhalb von 45°C stark ab.

Der dunkelblaue Bereich im Kennfeld kennzeichnet Betriebsbedingungen für die im Modell Lithium-Plating prädictiert wird. In hellblau wird zusätzlich ein Bereich markiert, in dem noch kein Plating vorherrscht, jedoch durch Unterschreiten eines beispielhaften Schwellenwertes von $\Phi_{\text{Plating}} < 5\text{mV}$ ein erhöhtes Risiko für Lithium-Plating besteht. Die gestrichelte blaue Linie kennzeichnet die Auswertung des Platingkriteriums unter Annahme monodisperser Partikel ($\Phi_{\text{Plating,mono}} < 0\text{V}$), um den Einfluss der Partikelgrößenverteilung der Anode auf die Prädiktion von Plating zu verdeutlichen.

Lithium-Plating findet vorrangig beim Laden mit hohen C-Raten und geringen Temperaturen statt. Der Bereich prädictierten Platings verläuft für die ungekühlte Zelle von 0.95C bei 0°C zu 5C bei 40°C . Die Bereichsgrenze der gekühlten Zelle liegt für niedrige Temperaturen bei deutlich höheren C-Raten, beschreibt jedoch einen flacheren Verlauf und zeigt auch bei 60°C

Starttemperatur noch Plating für C-Raten größer als 4.1 C. Der hellblaue Bereich erhöhten Platingrisikos erstreckt sich bis jeweils zwischen 0.15 C und 0.7 C unterhalb des Bereich prädiagnostizierten Platings, während das Modell mit monodisperser Anode erst bei 0.15 C bis 0.3 C höheren Laderaten Plating vorhersagt.

Die zulässigen Ladestromraten werden für beide Kühlszenarien bei geringen Temperaturen durch Lithium-Plating und bei hohen Temperaturen durch Überhitzung beschränkt. Bei geringen Starttemperaturen wird die Zelle durch die Kühlmitteltemperatur von 25 °C zunächst erwärmt, was das Platingrisiko reduziert und verglichen mit der ungekühlten Zelle einen schnelleren Ladevorgang ermöglicht. Gleichzeitig schützt die Kühlung vor Überhitzung der Zelle und erlaubt dadurch größere Ladeströme bei hohen Starttemperaturen. Bei mittleren Starttemperaturen sorgt die Kühlung jedoch oberhalb von 2 C für ein erhöhtes Platingrisiko, wohingegen für die ungekühlte Zelle bei Inkaufnahme erhöhter Elektrolytalterung Laderaten von über zu 3 C möglich sind.

Dies zeigt das Potential zur Erhöhung der zulässigen Ladestromraten durch ein intelligentes Kühlsystem, das je nach Zelltemperatur und geplanter Ladestrategie zwischen Erwärmung der Zelle zur Minimierung von Lithium-Plating oder Kühlung der Zelle bei drohender Überhitzung entscheidet. Dabei muss jedoch der ausgeweitete Betriebsbereich gegen den konstruktiven Mehraufwand eines solchen Kühlsystems abgewogen werden.

Außerdem wird deutlich, dass Modelle unter Annahme monodisperser Elektroden Plating erst bei zu hohen C-Raten voraussagen. Für eine adäquate Prädiktion von Plating ist somit die Berücksichtigung der Partikelgrößenverteilung der Anode unerlässlich.

5.6.2 Entladefall

Für den Entladefall der PHEV1-Zelle wird im MSMD-Modell die Überhitzung auf Zellebene, Elektrolytverarmung auf Elektrodenpaarebene und die Ladungstransferstromdichte auf Partikelebene überprüft.

Zur Identifikation von Überhitzung wird analog zum Ladefall das Auftreten beschleunigter Elektrolytalterung bei Temperaturen oberhalb von 40 °C ausgewertet sowie das Überschreiten des sicheren Temperaturbereichs von 60 °C.

Elektrolytverarmung in der Elektrode geht mit lokaler Reduktion der Elektrolytleitfähigkeit sowie Hemmung der Ladungstransferreaktion einher. Sie ist damit eine entscheidende Ursache für inhomogene Strom- und Potentialverteilung entlang der Elektrodendicke und wird als Indikator für Inhomogenitäten auf Elektrodenpaarebene ausgewertet. Dabei wird eine Verarmung auf weniger als die Hälfte ($c_1 < 500 \text{ mol m}^{-3}$) und auf weniger als ein Fünftel ($c_1 < 200 \text{ mol m}^{-3}$) der ursprünglichen Leitsalzkonzentration überprüft.

Das Anodenaktivmaterial ist herstellerseitig auf eine maximale Entladerate von 1 C beschränkt, was bei 25 °C im MSMD-Modell einer maximalen Ladungstransferstromdichte auf der Graphitoberfläche von $i_{ct-,max} = 13 \text{ A m}^{-2}$ entspricht. Diese Ladungstransferstromdichte wird im Folgenden als Schwellenwert zur Einhaltung der vom Hersteller zugelassenen Betriebsgrenze des Anodenaktivmaterials ausgewertet. Dabei wird analog zum Ladefall zusätzlich eine Modellversion mit monodispersen Partikelgrößen betrachtet, um den Einfluss der Partikelgrößenverteilung auf die Ladungstransferstromdichte zu verdeutlichen.

Abbildung 5.38 spannt äquivalent zum Ladefall ein Kennfeld aus Entladestromraten und Starttemperaturen für die ungekühlte Zelle (Teilabbildung a) und die gekühlte Zelle (Teilabbildung b) auf. Die farbigen markierten Bereiche kennzeichnen entsprechend das Erreichen der oben genannten Kriterien während des Entladevorgangs und werden im Folgenden diskutiert.

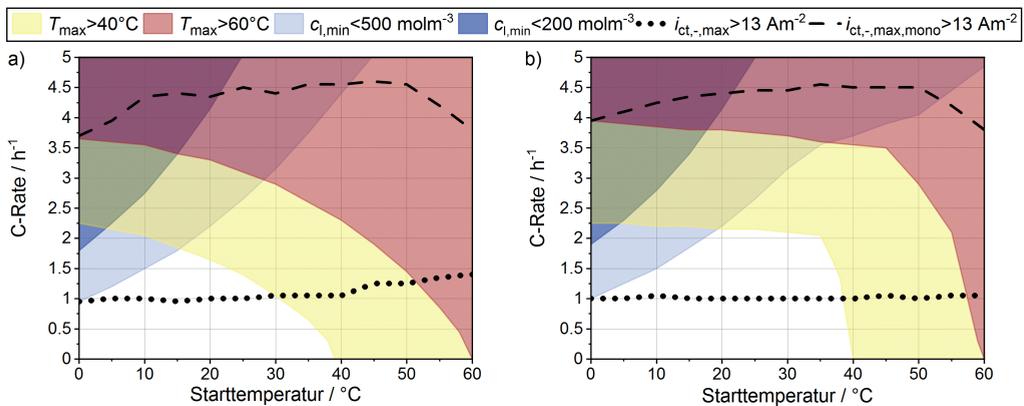


Abbildung 5.38: Kennfeld aus unterschiedlichen Starttemperaturen über den Entladestromraten für a) eine Zelle ohne Kühlung und b) eine bodengekühlte PHEV1-Zelle mit jeweils gekennzeichneten Bereichen unzulässiger zellinterner Betriebszustände.

Die Grenzen der Betriebsbereiche mit Zelltemperaturen oberhalb von 40 °C bzw. 60 °C beschreiben qualitativ ähnliche Verläufe wie im Ladefall (Abbildung 5.37), sind jedoch bis zu 0,85 C in Richtung kleinerer C-Raten verschoben. Diese Verschiebung resultiert aus der reversiblen Wärmeentwicklung bei der Entladung der Zelle, die im Ladefall entsprechend einen negativen Wärmebeitrag liefert.

Elektrolytverarmung findet vor allem bei hohen Entladeraten und geringen Starttemperaturen statt. Der Bereich minimaler Elektrolytkonzentration unter 200 mol m^{-3} der ungekühlten Zelle erstreckt sich von 1,8 C bei 0 °C Starttemperatur bis 5 C bei 25 °C Starttemperatur. Minimale Elektrolytkonzentrationen unter 500 mol m^{-3} werden schon bei 0,95 C und 0 °C bzw. 5 C und 45 °C Starttemperatur erreicht. Ausschlaggebend für die Elektrolytverarmung ist die niedrigste

Temperatur im Verlauf der Entladung, die entsprechend zur stärksten Hemmung der Elektrolytdiffusion führt (vgl. Kapitel 4.3.6). Da diese meist der Starttemperatur entsprechen sind die Betriebsbereiche mit Elektrolytverarmung von gekühlter und ungekühlter Zelle ähnlich. Ausnahme bilden Starttemperaturen größer als 35 °C. Hier führt die Kühlung zwischenzeitlich zu lokal geringeren Zelltemperaturen als die Starttemperatur und zu einer Erweiterung des Bereichs lokaler Leitsalzkonzentrationen unter 500 mol m⁻³.

Die Grenze zur Überschreitung einer maximalen Ladungstransferstromdichte liegt für beide Kennfelder in Abbildung 5.38 bei Entladeraten von 1 C ± 0.05 C und steigt nur für die ungekühlte Zelle bei Starttemperaturen größer als 45 °C leicht an. Bei Vernachlässigung der Partikelgrößenverteilung wird die entsprechende Ladungstransferstromdichte $i_{ct-,max,mono} > 13 \text{ A m}^{-2}$ dagegen erst bei 3.9 C bis 4.5 C überschritten, wobei die höchsten Entladeraten im mittleren Temperaturbereich möglich sind. Dies weist auf eine gleichförmigere Ladungstransferstromverteilung bei homogenen Partikelgrößen hin, wodurch Stromüberhöhungen auf der Aktivmaterialoberfläche deutlich reduziert werden können. Die örtliche Ladungstransferstromverteilung zu einem bestimmten Zeitpunkt hängt dabei von dem vielseitigen Wechselspiel aus den lokalen Lithiumkonzentrationen im Aktivmaterial und im Elektrolyten, dem SEI-Widerstand, sowie den Potentialen von Aktivmaterial und Elektrolyt ab. Die Untersuchung dieser Zusammenhänge erfordert eine gesonderte Betrachtung einzelner Betriebspunkte sowie die dreidimensionale Auflösung der Elektrode im Mikrostrukturmodell und ist nicht Teil dieser Arbeit.

Zusammenfassend werden beim Entladen der Zelle die Temperaturgrenzen für beschleunigte Elektrolytalterung sowie für einen unsicheren Zellbetrieb schon bei etwas geringeren C-Raten überschritten als im Ladefall. Analog zum Ladefall kann jedoch eine aktive Kühlung der Zelle den zulässigen Betriebsbereich der Zelle erweitern. Es wurde gezeigt, dass insbesondere geringe Temperaturen und hohe Entladeraten die Ausbildung von Inhomogenitäten entlang der Elektrodendicke fördern. Eine Begrenzung der Ladungstransferstromdichte auf der anodenseitigen Partikeloberfläche limitiert die Entladestromrate auf maximal 1.4 C. Diese Beschränkung kann durch homogene Partikelgrößen deutlich angehoben werden.

Außerdem wird für den Lade- und Entladefall deutlich, dass eine adäquate Modellierung der Inhomogenitäten auf Partikelebene die Berücksichtigung der Partikelgrößenverteilung erfordert. Andernfalls werden überhöhte Ladungstransferstromdichten und das Risiko für Lithium-Plating unterschätzt. Gleichzeitig erfordert die hohe Anzahl an durchzuführenden Simulationen eine automatisierte und effiziente Modellerstellung, -berechnung und -auswertung. Beides wird durch das in dieser Arbeit entwickelte MSMD-Modell erreicht, wodurch die Betriebsgrenzen der PHEV1-Zelle abhängig vom gewählten Kühlkonzept unter Berücksichtigung von Inhomogenitäten auf Zell-, Elektroden- und Partikelebene untersucht werden können. Die Ergebnisse geben Aufschluss über zulässige Betriebsbereiche der Zelle, ohne deren Berücksichtigung instabile und schädliche Zustände in der Zelle hervorgerufen werden.

5.7 Multiskalige Optimierung der PHEV1-Zelle

Kommerzielle Batterien sind im Allgemeinen entweder für Hochleistungs- oder Hochenergieanwendungen ausgelegt [Lai19]. Grund dafür sind Zielkonflikte bei der mikrostrukturellen Auslegung der Batterieelektroden, die in Kapitel 5.3 bereits gezeigt wurden. Die optimale Mikrostruktur der Elektroden ist somit abhängig vom angestrebten Anwendungsfall der Batterie. In diesem Kapitel sollen auf Basis des MSMD-Modells optimale Mikrostrukturkonfigurationen der PHEV1-Zellelektroden für verschiedene Leistungs- und Energieanforderungen berechnet werden. Abbildung 5.39 zeigt den entsprechenden multiskaligen Optimierungsprozess schematisch auf, der im Folgenden vorgestellt wird.

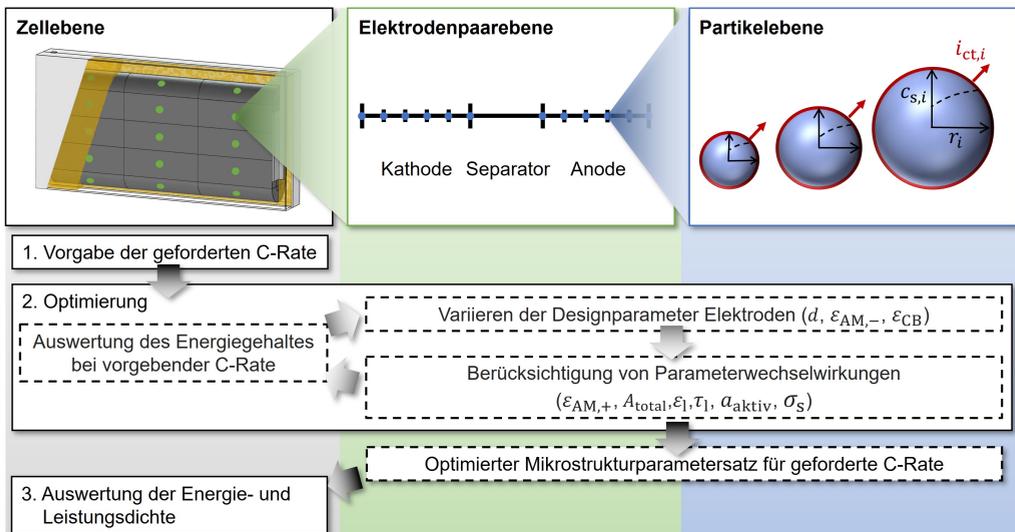


Abbildung 5.39: Optimierung der Mikrostrukturparameter der PHEV1-Zelle bei Vorgabe einer C-Rate im MSMD-Modell.

Zunächst wird die geforderte C-Rate entsprechend des erzielten Anwendungsfalls vorgegeben. Die anschließende Optimierung maximiert den entnehmbaren Energieinhalt der Zelle bei einer Entladung mit der vorgegebenen C-Rate durch Variation der Mikrostruktureigenschaften beider Elektroden. Als freie Designparameter werden die Dicke d beider Elektroden, der AM-Anteil der Anode $\epsilon_{AM,-}$ sowie der CB-Anteil der Kathode ϵ_{CB} ausgewählt. Damit ergibt sich ein mehrdimensionales Optimierungsproblem, wobei die nachfolgenden Parameterwechselwirkungen zu beachten sind:

- Um das Kapazitätsverhältnis zwischen Anode und Kathode konstant zu lassen und somit das Kennlinienmatching nicht zu verändern (vgl. Kapitel 4.3.1), berechnet sich der

AM-Anteil der Kathode $\varepsilon_{AM,+}$ aus Formel 5.8. Die Referenzwerte entsprechen dabei der Konfiguration in der ursprünglichen PHEV1-Zelle. Außerdem wird das Volumen der Zelle konstant gehalten. Eine Erhöhung der Schichtdicke korreliert demnach mit einer geringen Länge der Elektrode im Zellwickel und führt damit zu einer geringeren Gesamtelektrodenfläche nach Gleichung 5.9.

$$\varepsilon_{AM,+} = \varepsilon_{AM,+,ref} \cdot \frac{d_{+,ref}}{d_+} \frac{\varepsilon_{s,-} \cdot d_-}{\varepsilon_{s,-,ref} \cdot d_{-,ref}} \quad (5.8)$$

$$A_{total} = A_{total,ref} \cdot \frac{0.5 \cdot d_{cc,+} + d_{+,ref} + d_{sep} + d_{-,ref} + 0.5 \cdot d_{cc,-}}{0.5 \cdot d_{cc,+} + d_+ + d_{sep} + d_- + 0.5 \cdot d_{cc,-}} \quad (5.9)$$

- ii) Die Variation der Designparameter verändert gleichzeitig die Porosität ε_1 , die Tortuosität τ und die spezifische aktive Oberfläche a_{aktiv} beider Elektroden, was durch die quantitativen mikrostrukturellen Zusammenhänge aus Kapitel 5.4 berücksichtigt wird.
- iii) Die Mikrostruktur beeinflusst die effektive elektronische Leitfähigkeit der Elektroden. Die Leitfähigkeit der Anode nach Gleichung 5.10 basiert auf der Arbeit von Laue et al., in der die Perlokationstheorie (vgl. Kapitel 5.3) an numerisch generierte Daten angefüttet wurde [Lau19]. Die effektive Leitfähigkeit der Kathode ist [Tia20] entnommen, worin Gleichung 5.11 durch anfüttten experimenteller Daten bestimmt wurde. Darin bezeichnet ε_{CB}^* den reinen Anteil von Carbon Black ohne Einberechnung des Bindervolumens und σ_{CB}^* die entsprechende Leitfähigkeit. Ähnlich der Perlokationstheorie berücksichtigt $\varepsilon_{CB,krit}^*$ den Schwellenwert, unter dem kein leitfähiges CB-Netzwerk ausgebildet werden kann. Die Parameter der Gleichungen 5.11 und 5.10 sind in Tabelle 5.13 aufgelistet.

$$\sigma_{s,eff,-} = \sigma_{AM,-} \cdot \left(\frac{\varepsilon_{AM} - \varepsilon_{AM,krit}}{1 - \varepsilon_{AM,krit}} \right)^{\xi_-} \quad (5.10)$$

$$\sigma_{s,eff,+} = \sigma_{CB}^* \cdot (\varepsilon_{CB}^* - \varepsilon_{CB,krit}^*)^{\xi_+} \quad \text{mit} \quad \varepsilon_{CB}^* = \varepsilon_{CB} \frac{\rho_{CB}}{\rho_{CB} + \rho_{PVDF}} \quad (5.11)$$

Das Ergebnis der iterativen Maximierung des Energieinhalts ist ein optimierter Mikrostrukturparametersatz der PHEV1-Zelle für die vorgegebene C-Rate. Dieser wird anschließend hinsichtlich der resultierenden Leistungs- und Energiedichte der PHEV1-Zelle ausgewertet. Dabei ist zu beachten, dass keine einheitlichen Definitionen für Leistungsvermögen und Energiegehalt einer Zelle existieren. Insbesondere die maximale Leistung variiert stark in Abhängigkeit des geforderten Zeitintervalls, für das die Leistungsabgabe erfolgen muss [Bur11, Lai19].

Tabelle 5.13: Parameter der Gleichung zur Beschreibung der elektronischen Leitfähigkeit der Elektroden.

Parameter	Gleichung 5.10		Gleichung 5.11				
	$\epsilon_{AM,krit}$	ξ_-	σ_{CB}^*	$\epsilon_{CB,krit}^*$	ξ_+	ρ_{CB}^a	ρ_{PVDF}^b
Wert	0.1	2.0	$1.35 \cdot 10^4$	0.009	1.99	1800 g m^{-3}	1800 g m^{-3}

^a aus [O.V12].^b aus [Jai15].

Die Datenbank BATEMO CELL EXPLORER stellt die Energie- und Leistungsdichte einer Vielzahl kommerzieller Zellen zur freien Verfügung, die unter einheitlichen Randbedingungen gemessen wurden [Bat21]. Um diese Daten mit den Ergebnissen der Optimierung vergleichen zu können, wird die Leistungs- und Energiedichte übereinstimmend definiert zu:

- Die Energiedichte ist der volumenspezifische Energieinhalt, der einer vollständig geladenen Zelle mit einer Entladerate von C/10 bei einer Umgebungstemperatur von 25°C bis zum Erreichen der minimalen Zellspannung entnommen werden kann.
- Die maximale Leistung der Zelle wird für eine Pulsdauer von 5 min gefordert. Folglich wird die voll geladene Zelle bei einer Umgebungstemperatur von 25°C mit dem maximal möglichen Strom entladen, sodass nach 5 Minuten entweder die untere Spannungsgrenze oder eine Oberflächentemperatur von 60°C erreicht ist.

Die thermische Randbedingung für Energie- und Leistungsdichte ist freie Konvektion, was im Modell durch einen Wärmeübergangskoeffizienten von $13 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ auf allen Außenflächen der Zelle abgebildet wird.

Der Optimierungsprozess aus Abbildung 5.39 wurde für sieben C-Raten zwischen 0.5C und 9C durchgeführt, um Parametersätze für Zellen mit verschiedenen Leistungs- und Energieanforderungen zu generieren. Die Parametersätze werden im Folgenden entsprechend der geforderten C-Rate beim Optimierungsprozess benannt. Abbildung 5.40 zeigt die resultierenden Schichtdicken (Teilabbildung a) und Phasenanteile (Teilabbildung b) der Elektroden. Die vollständigen Parametersätze sind in Anhang A.2.8 zusammengestellt.

Abbildung 5.40a zeigt eine Abnahme der Beschichtungsdicke beider Elektroden bei Zunahme der geforderten C-Rate. Grund dafür ist die notwendige Verkürzung der elektronischen und ionischen Transportwege in der Zelle, um die steigenden Leistungsanforderung realisieren zu können. Gleichzeitig nimmt der AM-Anteil der Schichten in Abbildung 5.40b ab, um zusätzlich die effektive ionische Leitfähigkeit der Elektroden durch Erhöhung der Porosität zu verbessern. Eine Ausnahme bildet der geringfügige Anstieg des AM-Anteils in der Anode ab einer geforderten C-Rate von 4C. Dieser lässt sich mit der deutlich verringerten Schichtdicke der Anode erklären,

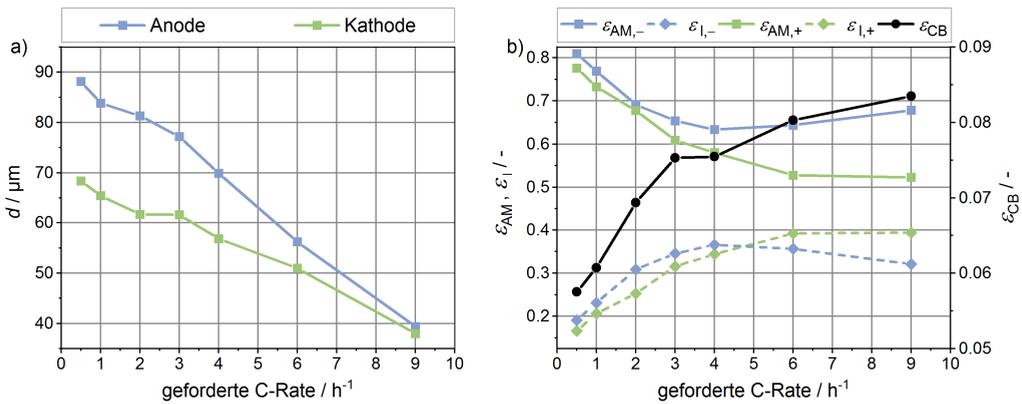


Abbildung 5.40: Optimierte Mikrostrukturparameter in Abhängigkeit der geforderten C-Rate bei der Optimierung: a) Beschichtungsdicke und b) Phasenanteile der Elektroden.

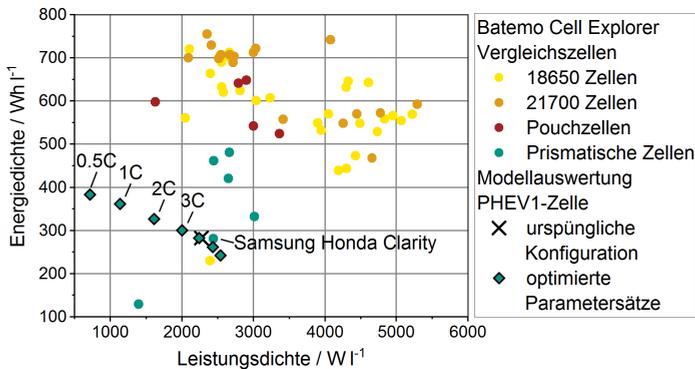


Abbildung 5.41: Ragonediagramm der Zellen aus dem BATEMO CELL EXPLORER [Bat21] sowie der ursprünglichen PHEV1-Zelle und den optimierten PHEV1-Zellen im MSMD-Modell ausgewertet.

die einen hinreichenden ionischen Transport sicherstellt. Zur Realisierung des geforderten elektronischen Transports steigt außerdem der CB-Anteil der Kathode von 5,7% auf bis zu 8,3% an. Die resultierenden Energie- und Leistungsdichten der optimierten PHEV1-Zellen sind in Abbildung 5.41 im Ragonediagramm aufgetragen und den Zellen des BATEMO CELL EXPLORER gegenübergestellt. Darin wird die maximale volumetrische Energiedichte der Zellen über ihren maximalen volumetrischen Leistungsdichten aufgetragen.

Die Daten der kommerziellen Zellen aus dem BATEMO CELL EXPLORER sind hinsichtlich ihres Gehäusekonzepts durch verschiedenfarbige Punkte gekennzeichnet. Die Modellauswertung der PHEV1-Zelle in der ursprünglichen Konfiguration ist durch ein schwarzes Kreuz markiert

und die entsprechenden Datenpunkte der optimierten Parametersätze durch türkisfarbene Rauten. Der 0.5C Parametersatz zeigt eine Energiedichte von 383 WhL^{-1} bei einer Leistungsdichte von 715 kWL^{-1} , während die Parametersätze für höhere C-Raten sukzessive kleinere Energiedichten bei steigender Leistungsdichte zeigen. Das entspricht einer Steigerung der Energiedichte um 36 % gegenüber der ursprünglichen Zellkonfiguration für Hochenergieanwendungen. Der 9C Parametersatz erzielt für Hochleistungsanwendungen eine entsprechende Steigerung der Leistungsdichte um 12 %. Die Mikrostrukturparameter der ursprünglichen PHEV1-Zelle und des 4C Parametersatzes liegen in einem ähnlichen Bereich, weshalb auch deren Leistungs- und Energiedichten vergleichbare Werte zeigen. Interessanterweise wird die maximale Leistung der 0.5C und 1C Parametersätze durch Erreichen der unteren Spannungsgrenze limitiert, während die weiteren Parametersätze am Ende des Strompulses die Maximaltemperatur von 60°C überschreiten.

Die auf 4C bzw. 6C optimierte PHEV1-Zelle liegt in Abbildung 5.41 in einem vergleichbaren Bereich wie die kommerzielle Zelle „Samsung Honda Clarity“, deren PHEV2-Format gleichzeitig ähnliche Außenmaße aufweist (vgl. Tabelle 2.1). Darüber hinaus liegen zwei kommerzielle Zellen unterhalb der erreichbaren Leistungs- und Energiedichte der optimierten Parametersätze, während die weiteren Datenpunkte bessere Zelleigenschaften indizieren. Prismatische Zellen liegen dabei unterhalb der Leistungs- und Energiedichte von Rund- und Pouchzellen, was auf konzeptbedingte Defizite prismatischer Zellen hindeutet. Durch die großen äußeren Abmaße in alle drei Raumrichtungen ergeben sich lange thermische Transportwege in der Zelle und das formstabile Gehäuse führt zu zusätzlichen passiven Komponenten, die das Zellvolumen vergrößern. Außerdem wird deutlich, dass die PHEV1-Zelle als Forschungszelle schlechtere Eigenschaften als konstruktiv optimierte kommerzielle Zellen aufweist. Die geringere Energiedichte lässt ein zu hohes Totvolumen im Zellgehäuse vermuten, während die Leistungsbegrenzung durch Überschreiten der Maximaltemperatur Anforderungen an eine verbesserte thermische Auslegung der Zelle stellt.

Insgesamt konnte dennoch gezeigt werden, dass durch den multiskaligen Optimierungsprozess Mikrostrukturparametersätze zur Verbesserung von Leistungs- oder Energiedichte der untersuchten Zelle generiert werden können. Dabei ist es notwendig die Parameterabhängigkeiten der Zelle auf allen Größenskalen quantitativ zu berücksichtigen, um die Zielkonflikte bei der Mikrostrukturauslegung abbilden zu können. Gleichzeitig erfordert der Optimierungsprozess die automatisierte und effiziente Modellerstellung, -berechnung und -auswertung des verwendeten MSMD-Modells. Aufgrund der Übertragbarkeit auf andere Zellkonzepte und Materialsysteme eignet sich die vorgestellte Methodik zur Bestimmung idealer Mikrostruktureigenschaften von Batterieelektroden hinsichtlich anwendungsspezifischer Leistungs- oder Energieanforderungen.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Zentrales Ziel der vorliegenden Arbeit war die modellbasierte Untersuchung der internen Transport- und Transferprozesse in großformatigen Lithium-Ionen Batterien. Aufgrund der multiskalig vorherrschenden Transportprozesse über fünf Größenordnungen, von Wärme und Ladungstransport in der gesamten Zelle im Dezimeterbereich bis zu Lithium-Diffusion in den Aktivmaterialpartikeln auf Mikrometerebene, wurden zu diesem Zweck zwei Modelle entwickelt.

Zur detaillierten Untersuchung der elektrochemischen Prozesse und deren Wechselwirkung mit der Mikrostruktur partikulärer Elektroden wurde ein Mikrostrukturmodell aufgebaut. Dieses kann, neben Tomographiedaten rekonstruierter Elektroden, auf Mikrostrukturen eines neu entwickelten Mikrostrukturgenerators basieren. Letzterer berücksichtigt die komplexe Partikel- und Leitrußgeometrie rekonstruierter Elektroden, was eine grundlegende Neuerung zu etablierten Verfahren in der Literatur darstellt.

Mit dem Ziel, die örtlichen Potential- und Temperaturverteilung und deren Wechselwirkung mit den lokalen elektrochemischen Transport- und Transferprozessen zu untersuchen, wurde ein Multiskalenmodell (engl. *Multi-Scale-Multi-Domain Model*, MSMD-Modell) entwickelt. Als Alleinstellungsmerkmal gegenüber den MSMD-Modellen in der Literatur wurde darin ein neuartiger Homogenisierungsansatz implementiert, wodurch die physikochemische Simulation der elektrochemischen Prozesse sowie deren Abhängigkeit von der örtlichen Potential- und Temperaturverteilung in der Zelle ermöglicht wird.

Die Modellentwicklung, die Methoden zu Parametrierung und Validierung sowie die wichtigsten Ergebnisse und Erkenntnisse der vorliegenden Arbeit werden im Folgenden zusammengefasst. Darüber hinaus wird abschließend ein Ausblick auf weiterführende Forschungsarbeiten gegeben.

Modellentwicklung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Arbeitsablauf zum automatisierten Aufbau von Mikrostrukturmodellen auf Basis von dreidimensionalen Datensätzen der Elektrodenstruktur entwickelt. Das erhaltene Modell simuliert einen Halbzellaufbau unter Berücksichtigung des elektronischen und des ionischen Ladungstransports, deren Kopplung durch die Ladungstransferreaktion sowie der Lithiumdiffusion im Aktivmaterial der Elektrode und im Elektrolyten. Dabei können

sowohl tomographisch rekonstruierte als auch generische Elektrodenstrukturen simuliert werden. Der zugehörige Mikrostrukturgenerator basiert auf einer stochastischen Neuordnung tomografisch rekonstruierter Partikelgeometrien und Leiterußfragmente und ermöglicht somit die Erzeugung von virtuellen Mikrostrukturen mit einstellbaren Eigenschaften. Dazu wurde ein iterativer Trennalgorithmus zur Separation von Aktivmaterialpartikeln und Leiterußfragmenten aus 3D Rekonstruktionen entwickelt sowie jeweils ein Positionieralgorithmus für beide Phasen implementiert. Die Repräsentativität der damit erzeugten Mikrostrukturen konnte durch einen Vergleich gegen tomographisch erhaltene Rekonstruktionen gezeigt werden. Die Kombination aus Mikrostrukturgenerator und -modell erlaubt systematische Mikrostrukturvariationen und damit eine dezidierte Untersuchung der Auswirkung von Mikrostruktureigenschaften von Elektroden auf ihr elektrochemisches Verhalten.

Das MSMD-Modell unterteilt die vorherrschenden Prozesse entlang ihrer Größenordnung in drei Ebenen: (i) die Zellebene zur Beschreibung des Wärme- und Ladungstransports innerhalb der Zelle im Dezimeterbereich, (ii) die Elektrodenpaarebene zur Beschreibung des ionischen und elektronischen Transports zwischen den Ableitern, die auf einigen hundert Mikrometern ablaufen, und (iii) die Partikelebene zur Beschreibung der Festkörperdiffusion und des Ladungstransfers im Mikrometerbereich. Zur Modellierung der Ebenen (ii) und (iii) wurde ein bestehendes homogenisiertes Elektrodenmodell weiterentwickelt, sodass zwei Elektroden berücksichtigt sowie die Wärmequellterme aller Teilprozesse berechnet werden können. Die Kopplung dieses Modells mit der Zellebene beinhaltet die Implementierung eines neuartigen Homogenisierungsansatzes, der die Schichtstruktur der Zelle zu einem effektiven Zellmaterial mit superpositionierten, anisotropen Transporteigenschaften homogenisiert. Während vergleichbare Ansätze der Literatur entweder auf eine stark vereinfachte Modellierung der elektrochemischen Prozesse zurückgreifen oder deren örtliche Verteilung in der Zelle vernachlässigen, ermöglicht das entwickelte MSMD-Modell die physikochemische und gleichzeitig orts aufgelöste Simulation der elektrochemischen Prozesse. Darüber hinaus wird die Partikelgrößenverteilung der Elektroden berücksichtigt, wohingegen bisherige MSMD-Modelle der Literatur die Vereinfachung monomodaler Elektroden enthalten. Die hohe Recheneffizienz sowie die automatisierte Modellerstellung und -auswertung des MSMD-Modells erlaubt zudem großangelegte Parametervariationen sowie die Einbindung in Optimierungsalgorithmen.

Parametrierung und Validierung

In der vorliegenden Arbeit wurde ein konsistenter Parametersatz für eine existierende prismatische 25 A h-Zelle ermittelt. Dabei wurde die Graphitanode mittels μ -CT sowie die NMC-Kathode mittels FIB-REM Tomographie rekonstruiert und die entsprechenden Mikrostruktureigenschaften der Elektroden ausgewertet. Durch Aufnahme von elektrochemischen Impedanzspektren

zwischen -10°C und 50°C sowie deren Auswertung mit der Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten und Kettenleitermodellierung konnten außerdem die temperaturabhängigen Ladungstransferparameter der Elektroden bestimmt werden. Darüber hinaus wurden die effektiven elektronischen Leitfähigkeiten der Elektroden sowie der Entropiekoeffizient der Zelle messtechnisch ermittelt. Die thermischen Materialeigenschaften und Elektrolyttransportparameter wurden der Literatur entnommen und im Kontext weiterer Literaturangaben hinsichtlich ihrer Belastbarkeit geprüft. Die Lithium-Diffusionskoeffizienten der jeweiligen Elektrodenmaterialien wurden konsistent zu den entsprechenden Diffusionslängen per Modellfit an eine 1C-Entladekurve bestimmt und ebenfalls anhand von Literaturangaben diskutiert. Das resultierende Modellverhalten wurde sowohl gegen experimentelle Daten der untersuchten Zelle im Format der technischen Anwendung als auch gegen Messungen an Experimentalzellen im Labormaßstab validiert. Dabei konnte bei verschiedenen Entladeraten (C/10, 1C, 2C) und Starttemperaturen (10°C , 25°C , 35°C) sowohl für die Spannungskurve als auch für die Temperaturentwicklung der Zelle eine durchschnittliche relative Abweichung zwischen Modell und Messdaten von unter 0.47% und somit eine hohe Übereinstimmung zwischen Simulation und Messung nachgewiesen werden. Zusätzlich wurde der homogenisierte Modellansatz poröser Elektroden durch einen Modellvergleich mit dem Mikrostrukturmodell validiert. Dabei wurden verlängerte Diffusionspfade in den Aktivmaterialpartikeln durch Leitruß an deren Oberfläche, durch Partikelüberlappung oder durch komplexe Partikelformen als Ursache für bestehende Modellabweichungen identifiziert, die über einen Verlängerungsfaktor der Diffusionswege für homogenisierte Modelle erfolgreich ausgeglichen werden konnten.

Einflüsse der Kathodenmikrostruktur auf das Entladeverhalten Durch Kombination aus Mikrostrukturgenerator und -modell konnten die Einflüsse von Leitrußanteil, Porosität, Partikelgröße und Laserstrukturierung einer Kathodenstruktur auf ihr Entladeverhalten systematisch untersucht werden. Dabei wurde ein Zielkonflikt aus hohem AM-Anteil zum Erreichen einer hohen spezifischen Kapazität der Kathode, ausreichendem CB-Anteil zur Sicherstellung des elektronischen Transports und ausreichender Porosität zur Sicherstellung des ionischen Transports festgestellt, der zu einem multidimensionalen Optimierungsproblem bei der Auslegung von Batterieelektroden führt. Weiter wurde gezeigt, dass die entnehmbare Kapazität der Kathode während einer 3C-Entladung durch eine Gradierung der Porosität um 15% gesteigert werden kann bzw. durch die Laserstrukturierung mit feinmaschigen Elektrolytkanälen von $2\mu\text{m}$ Durchmesser entsprechend um 14%. Diese beiden Maßnahmen stellen jedoch hohe Anforderungen an zukünftige Produktionsprozesse von Batterieelektroden. Ein erhöhter Leitrußanteil der Elektrode in Separatornähe, wie sie durch Bindermigration im Trocknungsprozess entstehen kann, reduziert die entnehmbare Kapazität dagegen um bis zu 17%. Die gewonnenen Erkenntnisse liefern einen fundamentalen Grundstein zur Ermittlung der idealen anwendungsspezifischen Mikrostruktur von Batterieelektroden und zeigen Entwicklungspotentiale zukünftiger Fertigungsverfahren auf.

Zeitliche Entwicklung von Inhomogenitäten in großformatigen Batteriezellen

Durch die ortsaufgelöste, physikochemische Simulation der elektrochemischen Prozesse und deren Abhängigkeiten von der örtlichen Potential- und Temperaturverteilung konnte erstmalig gezeigt werden, wie inhomogene Zellbedingungen und lokale Entladeraten einer großformatigen Zelle miteinander verknüpft sind. Es wurden deutliche Auswirkungen unterschiedlicher Kühlbedingungen (ohne Kühlung, Bodenkühlung, Tabkühlung und Seitenkühlung) auf die lokale Verteilung von SOC und Stromdichte in der Zelle gezeigt, die sich im Verlauf einer 2C-Entladung dynamisch und kontraintuitiv entwickeln. Dabei konnte herausgearbeitet werden, wie die induzierten inhomogenen Entladeraten aus dem Zusammenspiel von (i) Spannungsverlusten in den Ableitern, (ii) entstehenden und abnehmenden SOC-Inhomogenitäten, (iii) der Steigung der Gleichgewichtsspannungskurve und (iv) dem Temperaturprofil der Zelle entstehen. Die nachgewiesenen kurzzeitigen Überlastungen der bodengekühlten Zelle von bis zu 3.4C geben Hinweise auf eine lokal erhöhte Zellalterung. Diese kann durch Seitenkühlung (max. Überlastungen von 2.8C) oder Tabkühlung (max. Überlastungen von 2.4C) deutlich verringert werden. Die gezeigten Ergebnisse ermöglichen ein grundlegendes Verständnis der orts- und zeitabhängigen Wechselwirkung inhomogener Zellbedingungen in großformatigen Zellen und unterstreichen die Notwendigkeit eines MSMD-Modells, welches die temperaturabhängigen elektrochemischen Prozesse physikochemisch und ortsaufgelöst modelliert.

Ermittlung von Betriebsgrenzen und Optimierung großformatiger Zellen

Durch die hohe Recheneffizienz sowie die automatisierte Modellerstellung und -auswertung konnten die Fragen nach zulässigen Betriebszuständen beim Laden und Entladen der untersuchten Zelle sowie nach einem optimalen internen Zellaufbau für verschiedene Leistungs- und Energieanforderungen beantwortet werden.

Es wurde gezeigt, dass die maximale Lade- und Entladerate für Umgebungstemperaturen von 0°C bis 50°C zwischen 0.9C und 3.4C variiert. Die zulässige Laderate der untersuchten Zelle wird bis zu Umgebungstemperaturen von 25°C durch Lithium-Plating beschränkt, wohingegen bei höheren Umgebungstemperaturen das Erreichen der maximalen Zelltemperatur limitierend ist. Dabei kann durch Kühlung der Zelle bei Umgebungstemperaturen über 40°C eine Erhöhung der zulässigen Lade- und Entladestromrate um bis zu 95% erreicht werden sowie durch Erwärmen der Zelle bei Umgebungstemperaturen unter 10°C eine Erhöhung der zulässigen Ladestromrate um bis zu 100%. Außerdem wurde verdeutlicht, dass für die Untersuchung der zulässigen Betriebszustände eine adäquate Modellierung der Elektrochemie auf Partikelebene erforderlich ist sowie die Berücksichtigung der Partikelgrößenverteilung der Elektroden. Andernfalls werden die vorherrschenden Ladungstransferstromdichten und das Risiko für Lithium-Plating deutlich unterschätzt. Die Ergebnisse geben Aufschluss über zulässige Betriebsbereiche der Zelle, ohne deren Berücksichtigung instabile und schädliche Zustände in der Zelle hervorgerufen werden.

Durch einen multidimensionalen Optimierungsprozess der Zellparameter im MSMD-Modell konnten Mikrostrukturparametersätze zur Verbesserung von Leistungs- oder Energiedichte der untersuchten Zelle generiert werden. Die Berücksichtigung der Zielkonflikte bei der Mikrostrukturauslegung konnten dabei durch die Implementierung empirischer Näherungsgleichungen für die Zusammenhänge zwischen Tortuosität, aktiver Oberfläche und Phasenanteile der Elektroden realisiert werden, welche im Rahmen dieser Arbeit mithilfe des Mikrostrukturgenerators bestimmt wurden. Dadurch konnte für Hochenergieanwendungen eine Steigerung der Energiedichte um 36 % gegenüber der ursprünglichen Zellkonfiguration präzisiert werden und für Hochleistungsanwendungen entsprechend eine Steigerung der Leistungsdichte um 12 %. Aufgrund der Übertragbarkeit auf andere Zellkonzepte und Materialsysteme eignet sich die vorgestellte Methodik zur Bestimmung idealer Mikrostruktureigenschaften von Batterieelektroden hinsichtlich anwendungsspezifischer Leistungs- oder Energieanforderungen. Sie ist damit ein wertvolles Tool für die technische Auslegung von Batterieelektroden.

Ausblick

Mit den Modellen dieser Arbeit wurde ein Fundus an Werkzeugen geschaffen, der sich zukünftig auf zahlreiche weitere Fragen der Forschung und Entwicklung von Lithium-Ionen Batterien anwenden lässt. Die Kombination aus Mikrostrukturgenerator und -modell erlaubt weitere umfassende Variationsstudien und damit detaillierte Untersuchungen des Elektrodenverhaltens. Das MSMD-Modell ermöglicht zudem eine Optimierung der äußeren Zellgeometrie sowie des internen Zellaufbaus. Die vorgestellten Methoden und Modelle sind dabei auf andere Materialsysteme als auch Zellkonzepte übertragbar. Da dreidimensionale Variationsstudien bislang auf die Mikrostruktur von Kathoden limitiert sind, würde die Entwicklung eines Strukturgenerators für Anodenmikrostrukturen diesen Fundus an Werkzeugen sinnvoll erweitern. Durch die rigorose physikalische Modellierung und den modulbausteinbasierten Modellaufbau ergeben sich außerdem Möglichkeiten zur Erweiterung der Modelle um neue Aspekte. Durch die Integration mechanischer Effekte könnten beispielsweise die Wechselwirkung von Vorspannkräften der Zelle auf deren lokales elektrochemisch-thermisch-mechanisches Verhalten untersucht werden. Darüber hinaus könnte durch Integration physikalischer Degradationsmodelle die alterungsbedingte Veränderung der Modellparameter berechnet werden, was eine Simulation des Zellverhaltens abhängig von ihrem Alterungszustand ermöglicht.

Literaturverzeichnis

- [Alm19] ALMAR, L., JOOS, J., WEBER, A. und IVERS-TIFFÉE, E., „Microstructural feature analysis of commercial Li-ion battery cathodes by focused ion beam tomography“, *Journal of Power Sources*, Bd. 427, S. 1–14, 2019.
- [Ami13] AMIRIBAVANDPOUR, Parisa, SHEN, Weixiang und KAPOOR, Ajay, „Development of Thermal-Electrochemical Model for Lithium Ion 18650 Battery Packs in Electric Vehicles“, *2013 IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference (VPPC)*, S. 1–5, 2013.
- [Ami16] AMIN, Ruhul und CHIANG, Yet-Ming, „Characterization of Electronic and Ionic Transport in Li_{1-x}Ni_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33}O₂ (NMC 333) and Li_{1-x}Ni_{0.50}Mn_{0.20}Co_{0.30}O₂ (NMC 523) as a Function of Li Content“, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 163, Nr. 8, S. A1512–A1517, 2016.
- [And20] ANDREA, Davide, *Lithium-Ion Batteries and Applications: A Practical and Comprehensive Guide to Lithium-Ion Batteries and Arrays, From Toys to Towns, Volume 1, Batteries.*, Bd. 1, Artech House, 2020.
- [Aro00] ARORA, Pankaj, DOYLE, Marc, GOZDZ, Antoni S., WHITE, Ralph E. und NEWMAN, John, „Comparison between computer simulations and experimental data for high-rate discharges of plastic lithium-ion batteries“, *Journal of Power Sources*, Bd. 88, Nr. 2, S. 219–231, 2000.
- [Att20] ATTIA, Peter M., GROVER, Aditya, JIN, Norman, SEVERSON, Kristen A., MARKOV, Todor M., LIAO, Yang Hung, CHEN, Michael H., CHEONG, Bryan, PERKINS, Nicholas, YANG, Zi, HERRING, Patrick K., AYKOL, Muratahan, HARRIS, Stephen J., BRAATZ, Richard D., ERMON, Stefano und CHUEH, William C., „Closed-loop optimization of fast-charging protocols for batteries with machine learning“, *Nature*, Bd. 578, Nr. 7795, S. 397–402, 2020.
- [Bar01] BARD, Allen J und FAULKNER, Larry R, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, 2nd Edition*, New York ; Weinheim : Wiley, 2001.

- [Bar19] BARTHEL, Thilo, REININGHAUS, Martin und WESTERGELING, Holger, „High-precision ultrashort pulsed laser drilling of micro and nano holes using multibeam processing“, *Laser Beam Shaping XIX*, S. 19, 2019.
- [Bat21] BATEMO, „Zelldatenbank Batemo Cell Explorer“, 2021., <https://www.batemo.de/products/batemo-cell-explorer/>, abgerufen am 13.12.2021
- [Bec21] BECKER, Verena, BIRKHOLZ, Oleg, GAN, Yixiang und KAMLAH, Marc, „Modeling the Influence of Particle Shape on Mechanical Compression and Effective Transport Properties in Granular Lithium-Ion Battery Electrodes“, *Energy Technology*, Bd. 9, Nr. 6, 2021.
- [Bir19] BIRKHOLZ, Oleg, GAN, Yixiang und KAMLAH, Marc, „Modeling the effective conductivity of the solid and the pore phase in granular materials using resistor networks“, *Powder Technology*, Bd. 351, S. 54–65, 2019.
- [Blo05] BLOOM, Ira, JANSEN, Andrew N., ABRAHAM, Daniel P., KNUTH, Jamie, JONES, Scott A., BATTAGLIA, Vincent S. und HENRIKSEN, Gary L., „Differential voltage analyses of high-power, lithium-ion cells 1. Technique and application“, *Journal of Power Sources*, Bd. 139, Nr. 1-2, S. 295–303, 2005.
- [BMD19] BMDV, Bundesministerium für Digitales und Verkehr, „Dossier: The future of mobility is electric“, 2019., <https://www.bmvi.de/goto?id=348928>, abgerufen am 11.01.2022
- [BMV21a] BMVI, Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz, „Abschlussbericht der Nationalen Plattform Zukunft der Mobilität, Arbeitsgruppe 1: Klimaschutz im Verkehr - Wege für mehr Klimaschutz im Verkehr“, 2021., https://www.plattform-zukunft-mobilitaet.de/wp-content/uploads/2021/07/NPM_AG1_Wege-fuer-mehr-Klimaschutz.pdf, abgerufen am 11.01.2022
- [BMV21b] BMVI, Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz, „Pressemitteilung vom 02.08.2021: Erstmals rollen eine Million Elektrofahrzeuge auf deutschen Straßen“, 2021., <https://www.bmwi.de/Redaktion/DE/Pressemitteilung/en/2021/08/20210802-erstmal-rollen-eine-million-elektrofahrzeuge-auf-deutschen-strassen.html>, abgerufen am 11.01.2022
- [Bra19] BRAUN, Philipp, *Elektrische Charakterisierung und Modellierung von Festkörperbatterien*, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2019.

- [Bru35] BRUGGEMAN, D. A. G., „Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen“, *Annalen der Physik*, Bd. 416, Nr. 7, S. 636–664, 1935.
- [Buq05] BUQA, Hilmi, GOERS, Dietrich, HOLZAPFEL, Michael, SPAHR, Michael E. und NOVÁK, Petr, „High Rate Capability of Graphite Negative Electrodes for Lithium-Ion Batteries“, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 152, Nr. 2, S. A474, 2005.
- [Bur11] BURKE, Andrew und MILLER, Marshall, „The power capability of ultracapacitors and lithium batteries for electric and hybrid vehicle applications“, *Journal of Power Sources*, Bd. 196, Nr. 1, S. 514–522, 2011.
- [Cai11] CAI, Long und WHITE, Ralph E., „Mathematical modeling of a lithium ion battery with thermal effects in COMSOL Inc. Multiphysics (MP) software“, *Journal of Power Sources*, Bd. 196, Nr. 14, S. 5985–5989, 2011.
- [Cal90] CALVERT, Jack G., „Glossary of atmospheric chemistry terms“, *Pure and Applied Chemistry*, Bd. 62, Nr. 11, S. 2167–2219, 1990.
- [Cel16] CELGARD, „Datenblatt Celgard® 2325“, 2016., www.celgard.com/literature, abgerufen am 26.10.2021
- [Cer13] CERBE, Günter und WILHELMS, Gernot, *Technische Thermodynamik*, Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, München, 17. Aufl., 2013.
- [Cer21] CERNAK, Susanne, SCHUERHOLZ, Florian, KESPE, Michael und NIRSCHL, Hermann, „Three-Dimensional Numerical Simulations on the Effect of Particle Porosity of Lithium-Nickel-Manganese-Cobalt-Oxide on the Performance of Positive Lithium-Ion Battery Electrodes“, *Energy Technology*, Bd. 9, Nr. 6, S. 2000676, 2021.
- [Che16] CHEN, Dafen, JIANG, Jiuchun, KIM, Gi-Heon, YANG, Chuanbo und PESARAN, Ahmad, „Comparison of different cooling methods for lithium ion battery cells“, *Applied Thermal Engineering*, Bd. 94, S. 846–854, 2016.
- [Che19] CHENG, Chuan, DRUMMOND, Ross, DUNCAN, Stephen R. und GRANT, Patrick S., „Micro-scale graded electrodes for improved dynamic and cycling performance of Li-ion batteries“, *Journal of Power Sources*, Bd. 413, S. 59–67, 2019.
- [Che20] CHEN, Chi, ZUO, Yunxing, YE, Weike, LI, Xiangguo, DENG, Zhi und ONG, Shyue Ping, „A Critical Review of Machine Learning of Energy Materials“, *Advanced Energy Materials*, Bd. 10, Nr. 8, 2020.

- [Cho21] CHOWDHURY, Ridwanur, BANERJEE, Aayan, ZHAO, Yan, LIU, Xinhua und BRANDON, Nigel, „Simulation of bi-layer cathode materials with experimentally validated parameters to improve ion diffusion and discharge capacity“, *Sustainable Energy and Fuels*, Bd. 5, Nr. 4, S. 1103–1119, 2021.
- [Chu13] CHUNG, Ding Wen, EBNER, Martin, ELY, David R., WOOD, Vanessa und EDWIN GARCÍA, R., „Validity of the Bruggeman relation for porous electrodes“, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, Bd. 21, Nr. 7, 2013.
- [Cos18] COSTARD, Janina, *Einfluss von Mikrostruktur und Materialparametern auf die Leistungsfähigkeit poröser Elektroden für Lithium-Ionen Batterien*, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2018.
- [Cos21] COSTARD, Janina, JOOS, Jochen, SCHMIDT, Adrian und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Charge Transfer Parameters of $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}$ Cathodes Evaluated by a Transmission Line Modeling Approach“, *Energy Technology*, Bd. 9, Nr. 6, S. 2000866, 2021.
- [Cui16] CUI, Suihan, WEI, Yi, LIU, Tongchao, DENG, Wenjun, HU, Zongxiang, SU, Yantao, LI, Hao, LI, Maofan, GUO, Hua, DUAN, Yandong, WANG, Weidong, RAO, Mumin, ZHENG, Jiabin, WANG, Xinwei und PAN, Feng, „Optimized Temperature Effect of Li-Ion Diffusion with Layer Distance in $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$ Cathode Materials for High Performance Li-Ion Battery“, *Advanced Energy Materials*, Bd. 6, Nr. 4, S. 1–9, 2016.
- [Dan11] DANIEL, Claus und BESENHARD, Jürgen Otto, *Handbook of Battery Materials: Second Edition*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2011.
- [Dao12] DAO, Thanh Son, VYASARAYANI, Chandrika P. und MCPHEE, John, „Simplification and order reduction of lithium-ion battery model based on porous-electrode theory“, *Journal of Power Sources*, Bd. 198, S. 329–337, 2012.
- [Dee20] DEES, Dennis W., RODRIGUES, Marco-Tulio F., KALAGA, Kaushik, TRASK, Stephen E., SHKROB, Ilya A., ABRAHAM, Daniel P. und JANSEN, Andrew N., „Apparent Increasing Lithium Diffusion Coefficient with Applied Current in Graphite“, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 167, Nr. 12, S. 120528, 2020.
- [Dia21] DIAO, Weiping, KULKARNI, Chetan und PECHT, Michael, „Development of an informative lithium-ion battery datasheet“, *Energies*, Bd. 14, Nr. 17, S. 1–19, 2021.

- [DIN16] DIN, „DIN 91252:2016-11, Elektrische Straßenfahrzeuge - Batteriesysteme - Anforderungen an die Gestaltung von Lithium-Ionen-Batteriezellen; Text Deutsch und Englisch“, 2016.
- [Dip21] DIPPON, Michael, *Bestimmung der Betriebsgrenzen für das Schnellladen von Lithium-Ionen Batterien*, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2021.
- [Don09] DONG, Hu und BLUNT, Martin J, „Pore-network extraction from micro-computerized-tomography images“, *Phys. Rev. E*, Bd. 80, Nr. 3, S. 36307, 2009.
- [Doy93] DOYLE, Marc, FULLER, Thomas F. und NEWMAN, John, „Modeling of Galvanostatic Charge and Discharge of the Lithium/Polymer/Insertion Cell“, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 140, Nr. 6, S. 1526–1533, 1993.
- [Doy96] DOYLE, Marc, NEWMAN, John, GOZDZ, Antoni S., SCHMUTZ, Caroline N. und TARASCON, Jean-Marie, „Comparison of Modeling Predictions with Experimental Data from Plastic Lithium Ion Cells“, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 143, Nr. 6, S. 1890–1903, 1996.
- [Doy97] DOYLE, M. und NEWMAN, J., „Analysis of capacity-rate data for lithium batteries using simplified models of the discharge process“, *Journal of Applied Electrochemistry*, Bd. 27, Nr. 7, S. 846–856, 1997.
- [Doy03] DOYLE, Marc und FUENTES, Yuris, „Computer Simulations of a Lithium-Ion Polymer Battery and Implications for Higher Capacity Next-Generation Battery Designs“, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 150, Nr. 6, S. A706, 2003.
- [Dud73] DUDA, Richard O und HART, Peter E, *Pattern classification and scene analysis*, A Wiley-Interscience publication, Wiley, New York [u.a.], 1973.
- [EC16] EL-CELL, „User Manual ECC-PAT-Core Release 2.02“, 2016., <https://el-cell.com/download/1669/>, abgerufen am 26.10.2021
- [Eck15a] ECKER, Madeleine, KÄBITZ, Stefan, LARESGOITI, Izaro und SAUER, Dirk Uwe, „Parameterization of a physico-chemical model of a lithium-ion battery: II. Model validation“, *Journal of the Electrochemical Society*, Bd. 162, Nr. 9, S. A1849–A1857, 2015.
- [Eck15b] ECKER, Madeleine, TRAN, Thi Kim Dung, DECHENT, Philipp, KÄBITZ, Stefan, WARNECKE, Alexander, SAUERA, Dirk Uwe und SAUER, Dirk Uwe, „Parameterization of a Physico-Chemical Model of a Lithium-Ion Battery“, *Journal of the Electrochemical Society*, Bd. 162, Nr. 9, S. A1836–A1848, 2015.

- [End11] ENDER, Moses, JOOS, Jochen, CARRARO, Thomas und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Three-dimensional reconstruction of a composite cathode for lithium-ion cells“, *Electrochemistry Communications*, Bd. 13, Nr. 2, S. 166–168, 2011.
- [End12] ENDER, Moses, JOOS, Jochen, CARRARO, Thomas und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Quantitative Characterization of LiFePO₄ Cathodes Reconstructed by FIB/SEM Tomography“, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 159, Nr. 7, S. A972–A980, 2012.
- [End13] ENDER, Moses, WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „A novel method for measuring the effective conductivity and the contact resistance of porous electrodes for lithium-ion batteries“, *Electrochemistry Communications*, Bd. 34, S. 130–133, 2013.
- [End14a] ENDER, Moses, *Mikrostrukturelle Charakterisierung, Modellentwicklung und Simulation poröser Elektroden für Lithiumionenzellen*, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2014.
- [End14b] ENDER, Moses, JOOS, Jochen, WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Anode microstructures from high-energy and high-power lithium-ion cylindrical cells obtained by X-ray nano-tomography“, *Journal of Power Sources*, Bd. 269, S. 912–919, 2014.
- [End15] ENDER, Moses, „An extended homogenized porous electrode model for lithium-ion cell electrodes“, *Journal of Power Sources*, Bd. 282, S. 572–580, 2015.
- [End17] ENDER, M, ILLIG, J und IVERS-TIFFÉE, E, „Three-Electrode Setups for Lithium-Ion Batteries: I. Fem-Simulation of Different Reference Electrode Designs and Their Implications for Half-Cell Impedance Spectra“, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 164, Nr. 2, S. A71–A79, 2017.
- [Fan17] FAN, Guodong, PAN, Ke, STORTI, Gian Luca, CANOVA, Marcello, MARCICKI, James und YANG, Xiao Guang, „A Reduced-Order Multi-Scale, Multi-Dimensional Model for Performance Prediction of Large-Format Li-Ion Cells“, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 164, Nr. 2, S. A252–A264, 2017.
- [Fei18] FEINAUER, Julian, WESTHOFF, Daniel, KUCHLER, Klaus und SCHMIDT, Volker, „3D microstructure modeling and simulation of materials in lithium-ion battery cells“, *Communications in Computer and Information Science*, Bd. 889, S. 128–144, 2018.
- [Fer10] FERGUS, Jeffrey W., „Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries“, *Journal of Power Sources*, Bd. 195, Nr. 4, S. 939–954, 2010.

- [Fon18] FONT, F., PROTAS, B., RICHARDSON, G. und FOSTER, J.M., „Binder migration during drying of lithium-ion battery electrodes: Modelling and comparison to experiment“, *Journal of Power Sources*, Bd. 393, S. 177–185, 2018.
- [Fot16] FOTOUHI, Abbas, AUGER, Daniel J, PROPP, Karsten, LONGO, Stefano und WILD, Mark, „A review on electric vehicle battery modelling: From Lithium-ion toward Lithium–Sulphur“, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Bd. 56, S. 1008–1021, 2016.
- [Fra19] FRANCO, Alejandro A., RUCCI, Alexis, BRANDELL, Daniel, FRAYRET, Christine, GABERSCEK, Miran, JANKOWSKI, Piotr und JOHANSSON, Patrik, „Boosting Rechargeable Batteries R&D by Multiscale Modeling: Myth or Reality?“, *Chemical Reviews*, Bd. 119, Nr. 7, S. 4569–4627, 2019.
- [Ful94] FULLER, Thomas F., DOYLE, Marc und NEWMAN, John, „Simulation and Optimization of the Dual Lithium Ion Insertion Cell“, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 141, Nr. 1, S. 1–10, 1994.
- [Fun98] FUNABIKI, Atsushi, INABA, Minoru, OGUMI, Zempachi, YUASA, Shin-ichi, OTSUJI, Junhiko und TASAKA, Akimasa, „Impedance Study on the Electrochemical Lithium Intercalation into Natural Graphite Powder“, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 145, Nr. 1, S. 172–178, 1998.
- [Gan18] GANTENBEIN, Sophia, WEISS, Michael und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Impedance based time-domain modeling of lithium-ion batteries: Part I“, *Journal of Power Sources*, Bd. 379, Nr. December 2017, S. 317–327, 2018.
- [Gan19] GANTENBEIN, Sophia, *Impedanzbasierte Modellierung von Lithium-Ionen Zellen und deren Degradationsverhalten*, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2019.
- [Ger11] GERVER, Rachel E. und MEYERS, Jeremy P., „Three-Dimensional Modeling of Electrochemical Performance and Heat Generation of Lithium-Ion Batteries in Tabbed Planar Configurations“, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 158, Nr. 7, S. A835, 2011.
- [Gol09] GOLMON, Stephanie, MAUTE, Kurt und DUNN, Martin L., „Numerical modeling of electrochemical-mechanical interactions in lithium polymer batteries“, *Computers and Structures*, Bd. 87, Nr. 23-24, S. 1567–1579, 2009.
- [Gol12] GOLDIN, Graham M., COLCLASURE, Andrew M., WIEDEMANN, Andreas H. und KEE, Robert J., „Three-dimensional particle-resolved models of Li-ion batteries to

- assist the evaluation of empirical parameters in one-dimensional models“, *Electrochimica Acta*, Bd. 64, S. 118–129, 2012.
- [Goo10] GOODENOUGH, John B. und KIM, Youngsik, „Challenges for rechargeable Li batteries“, *Chemistry of Materials*, Bd. 22, Nr. 3, S. 587–603, 2010.
- [Got17] GOTCU, Petronela, PFLEGING, Wilhelm, SMYREK, Peter und SEIFERT, Hans J., „Thermal behaviour of Li_xMeO_2 (Me = Co or Ni + Mn + Co) cathode materials“, *Physical Chemistry Chemical Physics*, Bd. 19, Nr. 19, S. 11920–11930, 2017.
- [Gra16] GRAZIOLI, D., MAGRI, M. und SALVADORI, A., „Computational modeling of Li-ion batteries“, *Computational Mechanics*, Bd. 58, Nr. 6, S. 889–909, 2016.
- [Guo11] GUO, Meng, SIKHA, Godfrey und WHITE, Ralph E., „Single-Particle Model for a Lithium-Ion Cell: Thermal Behavior“, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 158, Nr. 2, S. A122, 2011.
- [Guo13a] GUO, Meng, KIM, Gi Heon und WHITE, Ralph E., „A three-dimensional multi-physics model for a Li-ion battery“, *Journal of Power Sources*, Bd. 240, S. 80–94, 2013.
- [Guo13b] GUO, Meng und WHITE, Ralph E., „A distributed thermal model for a Li-ion electrode plate pair“, *Journal of Power Sources*, Bd. 221, S. 334–344, 2013.
- [Guo14] GUO, Meng und WHITE, Ralph E., „Mathematical model for a spirally-wound lithium-ion cell“, *Journal of Power Sources*, Bd. 250, S. 220–235, 2014.
- [Guo17] GUO, Meng, JIN, Xinfang und WHITE, Ralph E., „Nonlinear State-Variable Method (NSVM) for Li-Ion Batteries: Finite-Element Method and Control Mode“, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 164, Nr. 11, S. E3200–E3214, 2017.
- [Hei16] HEIN, Simon und LATZ, Arnulf, „Influence of local lithium metal deposition in 3D microstructures on local and global behavior of Lithium-ion batteries“, *Electrochimica Acta*, Bd. 201, S. 354–365, 2016.
- [Hon11] HONKURA, Kohei, TAKAHASHI, Ko und HORIBA, Tatsuo, „Capacity-fading prediction of lithium-ion batteries based on discharge curves analysis“, *Journal of Power Sources*, Bd. 196, Nr. 23, S. 10141–10147, 2011.
- [Hua17] HUANG, Chun, YOUNG, Neil P., ZHANG, Jin, SNAITH, Henry J. und GRANT, Patrick S., „A two layer electrode structure for improved Li Ion diffusion and volumetric capacity in Li Ion batteries“, *Nano Energy*, Bd. 31, S. 377–385, 2017.

- [Hüf19] HÜFNER, Thomas, OLDENBURGER, Marc, BEDÜRFTIG, Benjamin und GRUHLE, Andreas, „Lithium flow between active area and overhang of graphite anodes as a function of temperature and overhang geometry“, *Journal of Energy Storage*, Bd. 24, S. 100790, 2019.
- [Hut14] HUTZENLAUB, T, THIELE, S, PAUST, N, SPOTNITZ, R, ZENGERLE, R und WALCHSHOFER, C, „Three-dimensional electrochemical Li-ion battery modelling featuring a focused ion-beam/scanning electron microscopy based three-phase reconstruction of a LiCoO₂ cathode“, *Electrochimica Acta*, Bd. 115, S. 131–139, 2014.
- [IEA21] IEA, International Energy Agency, „Global EV Outlook 2021“, 2021., <https://www.iea.org/reports/global-ev-outlook-2021>, abgerufen am 11.01.2022
- [Ill13] ILLIG, J., SCHMIDT, J. P., WEISS, M., WEBER, A. und IVERS-TIFFÉE, E., „Understanding the impedance spectrum of 18650 LiFePO₄-cells“, *Journal of Power Sources*, Bd. 239, S. 670–679, 2013.
- [Ill14] ILLIG, Jörg, *Physically based impedance modelling of lithium-ion cells*, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2014.
- [Ill15] ILLIG, J., ENDER, M., WEBER, A. und IVERS-TIFFÉE, E., „Modeling graphite anodes with serial and transmission line models“, *Journal of Power Sources*, Bd. 282, S. 335–347, 2015.
- [IT17] IVERS-TIFFÉE, Ellen und WEBER, André, „Evaluation of electrochemical impedance spectra by the distribution of relaxation times“, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, Bd. 125, Nr. 4, S. 193–201, 2017.
- [Jäh12] JÄHNE, Bernd, *Digitale Bildverarbeitung*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 7. Aufl., 2012.
- [Jai15] JAIN, Anjana, PRASHANTH, K. J., SHARMA, Asheesh Kr, JAIN, Arpit und P.N, Rashmi, „Dielectric and piezoelectric properties of PVDF/PZT composites: A review“, *Polymer Engineering and Science*, Bd. 55, Nr. 7, S. 1589–1616, 2015.
- [Ji13] Ji, Yan, ZHANG, Yancheng und WANG, C.-Y. Chao-Yang, „Li-Ion Cell Operation at Low Temperatures“, *Journal of the Electrochemical Society*, Bd. 160, Nr. 4, S. A636–A649, 2013.
- [Jok16] JOKAR, Ali, RAJABLOO, Barzin, DÉSILETS, Martin und LACROIX, Marcel, „Review of simplified Pseudo-two-Dimensional models of lithium-ion batteries“, *Journal of Power Sources*, Bd. 327, S. 44–55, 2016.

- [Joo11] JOOS, Jochen, CARRARO, Thomas, WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Reconstruction of porous electrodes by FIB/SEM for detailed microstructure modeling“, *Journal of Power Sources*, Bd. 196, Nr. 17, S. 7302–7307, 2011.
- [Joo14] JOOS, Jochen, ENDER, Moses, ROTSCHOLL, Ingo, MENZLER, Norbert H. und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Quantification of double-layer Ni/YSZ fuel cell anodes from focused ion beam tomography data“, *Journal of Power Sources*, Bd. 246, S. 819–830, 2014.
- [Joo21] JOOS, Jochen, BUCHELE, Alexander, SCHMIDT, Adrian, WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Virtual Electrode Design for Lithium-Ion Battery Cathodes“, *Energy Technology*, Bd. 9, Nr. 6, S. 2000891, 2021.
- [Jow14] JOW, T. Richard, XU, Kang, BORODIN, Oleg und UE, Makoto (Editoren), *Electrolytes for Lithium and Lithium-Ion Batteries*, Bd. 58 von *Modern Aspects of Electrochemistry*, Springer New York, New York, NY, 2014.
- [Kai14] KAISER, Jörg, WENZEL, Valentin, NIRSCHL, Hermann, BITSCH, Boris, WILLENBACHER, Norbert, BAUNACH, Michael, SCHMITT, Marcel, JAISER, Stefan, SCHARFER, Philip und SCHABEL, Wilhelm, „Prozess- und Produktentwicklung von Elektroden für Li-Ionen-Zellen“, *Chemie-Ingenieur-Technik*, Bd. 86, Nr. 5, S. 695–706, 2014.
- [Kat18] KATO, Hisashi, KOBAYASHI, Yo und MIYASHIRO, Hajime, „Differential voltage curve analysis of a lithium-ion battery during discharge“, *Journal of Power Sources*, Bd. 398, S. 49–54, 2018.
- [Kha13] KHALEGHI RAHIMIAN, Saeed, RAYMAN, Sean und WHITE, Ralph E., „Extension of physics-based single particle model for higher charge-discharge rates“, *Journal of Power Sources*, Bd. 224, S. 180–194, 2013.
- [Kim11] KIM, Gi-Heon, SMITH, Kandler, LEE, Kyu-Jin, SANTHANAGOPALAN, Shriram und PESARAN, Ahmad, „Multi-Domain Modeling of Lithium-Ion Batteries Encompassing Multi-Physics in Varied Length Scales“, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 158, Nr. 8, S. A955, 2011.
- [Kle13] KLEIN, Reinhardt, CHATURVEDI, Nalin A., CHRISTENSEN, Jake, AHMED, Jasim, FINDEISEN, Rolf und KOJIC, Aleksandar, „Electrochemical model based observer design for a lithium-ion battery“, *IEEE Transactions on Control Systems Technology*, Bd. 21, Nr. 2, S. 289–301, 2013.
- [Kle19] KLEINER, Jan, KOMSIYSKA, Lidiya, ELGER, Gordon und ENDISCH, Christian, „Thermal Modelling of a Prismatic Lithium-Ion Cell in a Battery Electric Vehicle

- Environment: Influences of the Experimental Validation Setup“, *Energies*, Bd. 13, Nr. 1, S. 62, 2019.
- [Klo19] KLOTZ, Dino, SCHMIDT, Jan Philipp, KROMP, Alexander, WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „The Distribution of Relaxation Times as Beneficial Tool for Equivalent Circuit Modeling of Fuel Cells and Batteries“, *ECS Transactions*, Bd. 41, Nr. 28, S. 25–33, 2019.
- [Kor18] KORTHAUER, Reiner, *Lithium-Ion Batteries: Basics and Applications*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2018.
- [Kra20] KRAFT, Ludwig, HABEDANK, Jan B., FRANK, Alexander, RHEINFELD, Alexander und JOSSEN, Andreas, „Modeling and Simulation of Pore Morphology Modifications using Laser-Structured Graphite Anodes in Lithium-Ion Batteries“, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 167, Nr. 1, S. 013506, 2020.
- [Kul06] KULOVA, T. L., SKUNDIN, A. M., NIZHNIKOVSKII, E. A. und FESENKO, A. V., „Temperature effect on the lithium diffusion rate in graphite“, *Russian Journal of Electrochemistry*, Bd. 42, Nr. 3, S. 259–262, 2006.
- [Kur18] KURZWEIL, Peter und DIETLMEIER, Otto K., *Elektrochemische Speicher*, Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden, 2018.
- [Kur20a] KURZWEIL, Peter, *Chemie*, Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden, 11. Aufl., 2020.
- [Kur20b] KURZWEIL, Peter, *Grundlagen der Elektrotechnik*, Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden, 2020.
- [Lai19] LAIN, Michael J., BRANDON, James und KENDRICK, Emma, „Design strategies for high power vs. High energy lithium ion cells“, *Batteries*, Bd. 5, Nr. 4, 2019.
- [Lan13] LANDSTORFER, Manuel und JACOB, Timo, „Mathematical modeling of intercalation batteries at the cell level and beyond“, *Chemical Society Reviews*, Bd. 42, Nr. 8, S. 3234–3252, 2013.
- [Lan16] LANDESFEIND, Johannes, HATTENDORFF, Johannes, EHRL, Andreas, WALL, Wolfgang A. und GASTEIGER, Hubert A., „Tortuosity Determination of Battery Electrodes and Separators by Impedance Spectroscopy“, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 163, Nr. 7, S. A1373–A1387, 2016.
- [Lan19] LANDESFEIND, Johannes und GASTEIGER, Hubert A., „Temperature and Concentration Dependence of the Ionic Transport Properties of Lithium-Ion Battery

- Electrolytes“, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 166, Nr. 14, S. A3079–A3097, 2019.
- [Lau19] LAUE, Vincent, RÖDER, Fridolin und KREWER, Ulrike, „Joint structural and electrochemical modeling: Impact of porosity on lithium-ion battery performance“, *Electrochimica Acta*, Bd. 314, S. 20–31, 2019.
- [Le 20] LE HOUX, James und KRAMER, Denis, „Physics based modelling of porous lithium ion battery electrodes—A review“, *Energy Reports*, Bd. 6, S. 1–9, 2020.
- [Lee13] LEE, Kyu Jin, SMITH, Kandler, PESARAN, Ahmad und KIM, Gi Heon, „Three dimensional thermal-, electrical-, and electrochemical-coupled model for cylindrical wound large format lithium-ion batteries“, *Journal of Power Sources*, Bd. 241, S. 20–32, 2013.
- [Lee16] LEE, Kun und KUM, Dongsuk, „The impact of inhomogeneous particle size distribution on Li-ion cell performance under galvanostatic and transient loads“, *2016 IEEE Transportation Electrification Conference and Expo, Asia-Pacific, ITEC Asia-Pacific 2016*, S. 454–459, 2016.
- [Lev97] LEVI, M. D. und AURBACH, D., „Diffusion Coefficients of Lithium Ions during Intercalation into Graphite Derived from the Simultaneous Measurements and Modeling of Electrochemical Impedance and Potentiostatic Intermittent Titration Characteristics of Thin Graphite Electrodes“, *The Journal of Physical Chemistry B*, Bd. 101, Nr. 23, S. 4641–4647, 1997.
- [Li97] LI, W. und CURRIE, J. C., „Morphology Effects on the Electrochemical Performance of $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ “, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 144, Nr. 8, S. 2773–2779, 1997.
- [Li14] LI, Xifei, LIU, Jian, BANIS, Mohammad Norouzi, LUSHINGTON, Andrew, LI, Ruying, CAI, Mei und SUN, Xueliang, „Atomic layer deposition of solid-state electrolyte coated cathode materials with superior high-voltage cycling behavior for lithium ion battery application“, *Energy and Environmental Science*, Bd. 7, Nr. 2, S. 768–778, 2014.
- [Li20] LI, Weihai, FAN, Yue, RINGBECK, Florian, JÖST, Dominik, HAN, Xuebing, OUYANG, Minggao und SAUER, Dirk Uwe, „Electrochemical model-based state estimation for lithium-ion batteries with adaptive unscented Kalman filter“, *Journal of Power Sources*, Bd. 476, S. 228534, 2020.
- [Lin18] LIN, Nan, XIE, Xiangzhong, SCHENKENDORF, René und KREWER, Ulrike, „Efficient Global Sensitivity Analysis of 3D Multiphysics Model for Li-Ion

- Batteries“, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 165, Nr. 7, S. A1169–A1183, 2018.
- [Liu12] LIU, G., ZHENG, H., SONG, X. und BATTAGLIA, V. S., „Particles and polymer binder interaction: A controlling factor in lithium-ion electrode performance“, *Journal of the Electrochemical Society*, Bd. 159, Nr. 3, S. 214–221, 2012.
- [Liu21] LIU, Yangtao, ZHANG, Ruihan, WANG, Jun und WANG, Yan, „Current and future lithium-ion battery manufacturing“, *iScience*, Bd. 24, Nr. 4, S. 102332, 2021.
- [Log16] LOGES, André, HERBERGER, Sabrina, WERNER, Daniel und WETZEL, Thomas, „Thermal characterization of Li-ion cell electrodes by photothermal deflection spectroscopy“, *Journal of Power Sources*, Bd. 325, S. 104–115, 2016.
- [Lu20] LU, Xuekun, BERTEI, Antonio, FINEGAN, Donal P., TAN, Chun, DAEMI, Sohrab R., WEAVING, Julia S., O’REGAN, Kieran B., HEENAN, Thomas M.M., HINDS, Gareth, KENDRICK, Emma, BRETT, Dan J.L. und SHEARING, Paul R., „3D microstructure design of lithium-ion battery electrodes assisted by X-ray nano-computed tomography and modelling“, *Nature Communications*, Bd. 11, Nr. 1, S. 1–13, 2020.
- [Mac56] MACMULLIN, R. B. und MUCCINI, G. A., „Characteristics of porous beds and structures“, *AIChE Journal*, Bd. 2, Nr. 3, S. 393–403, 1956.
- [Mal99] MALEKI, Hossein, HALLAJ, Said Al, SELMAN, J. Robert, DINWIDDIE, Ralph B. und WANG, H., „Thermal Properties of Lithium-Ion Battery and Components“, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 146, Nr. 3, S. 947–954, 1999.
- [Man20] MANTHIRAM, Arumugam, „A reflection on lithium-ion battery cathode chemistry“, *Nature Communications*, Bd. 11, Nr. 1, S. 1–9, 2020.
- [Mao16] MAO, Z., FARKHONDEH, M., PRITZKER, M., FOWLER, M. und CHEN, Z., „Multi-Particle Model for a Commercial Blended Lithium-Ion Electrode“, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 163, Nr. 3, S. A458–A469, 2016.
- [Mar05a] MARKEVICH, E., LEVI, M. D. und AURBACH, D., „Comparison between potentiostatic and galvanostatic intermittent titration techniques for determination of chemical diffusion coefficients in ion-insertion electrodes“, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Bd. 580, Nr. 2, S. 231–237, 2005.
- [Mar05b] MARTIENSSEN, Werner und WARLIMONT, Hans, *Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2005.

- [Mar14] MARCICKI, James und YANG, Xiao Guang, „Model-Based Estimation of Reversible Heat Generation in Lithium-Ion Cells“, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 161, Nr. 12, S. A1794–A1800, 2014.
- [Mat] MATMATCH, „EN 573-3 Grade AW-3003 H244 Datenblatt“, <https://matmatch.com/de/materials/alky23003657h2440-en-aw-3003-h244>, abgerufen am 26.10.2021
- [Mei19] MEI, Wenxin, CHEN, Haodong, SUN, Jinhua und WANG, Qingsong, „The effect of electrode design parameters on battery performance and optimization of electrode thickness based on the electrochemical-thermal coupling model“, *Sustainable Energy and Fuels*, Bd. 3, Nr. 1, S. 148–165, 2019.
- [Mur18] MURALIDHARAN, Ajay, CHAUDHARI, Mangesh I., PRATT, Lawrence R. und REMPE, Susan B., „Molecular Dynamics of Lithium Ion Transport in a Model Solid Electrolyte Interphase“, *Scientific Reports*, Bd. 8, Nr. 1, S. 1–8, 2018.
- [New75] NEWMAN, John und TIEDEMANN, William, „Porous electrode theory with battery applications“, *AIChE Journal*, Bd. 21, Nr. 1, S. 25–41, 1975.
- [New04] NEWMAN, John; und THOMAS-ALYEA, Karen E, *Electrochemical Systems*, J. Wiley, Hoboken, NJ, 3. Aufl., 2004.
- [Nin04] NING, Gang, POPOV, Branko N und SOC, J Electrochem, „Cycle Life Modeling of Lithium-Ion Batteries“, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 151, S. A1584–A1591, 2004.
- [Nis98] NISHIZAWA, Matsuhiko und YAMAMURA, Satoru, „Irreversible conductivity change of $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ on electrochemical lithium insertion/extraction, desirable for battery applications“, *Chemical Communications*, , Nr. 16, S. 1631–1632, 1998.
- [Nis99] NISHIZAWA, Matsuhiko, „Measurements of Chemical Diffusion Coefficient of Lithium Ion in Graphitized Mesocarbon Microbeads Using a Microelectrode“, *Electrochemical and Solid-State Letters*, Bd. 1, Nr. 1, S. 10, 1999.
- [Niu19] NIU, Junjie und KANG, Shuai, „CHAPTER 1. New High-energy Anode Materials“, in: *Future Lithium-ion Batteries*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, S. 1–25, 2019.
- [Noh13] NOH, Hyung Joo, YOUN, Sungjune, YOON, Chong Seung und SUN, Yang Kook, „Comparison of the structural and electrochemical properties of layered $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$ ($x = 1/3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$ and 0.85) cathode material for lithium-ion batteries“, *Journal of Power Sources*, Bd. 233, S. 121–130, 2013.

- [Nym08] NYMAN, Andreas, BEHM, Mårten und LINDBERGH, Göran, „Electrochemical characterisation and modelling of the mass transport phenomena in LiPF₆-EC-EMC electrolyte“, *Electrochimica Acta*, Bd. 53, Nr. 22, S. 6356–6365, 2008.
- [Ori19] ORIKASA, Yuki, UCHIMOTO, Yoshiharu, YOSHIKI, Kato, ZEMPACHI, Ogumi und JOSÉ MANUEL PERLADO, Martín, *Lithium-Ion Batteries : Overview, Simulation, and Diagnostics.*, Bd. 2, Jenny Stanford Publishing, 2019.
- [O.V12] O. V., (ohne Verfasser), „Industrieruße (Carbon black) in Form atembarener Stäube [MAK Value Documentation in German language, 1999]“, in: *The MAK-Collection for Occupational Health and Safety*, Bd. 1, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, S. 1–45, 2012.
- [PE17] PIERRE-ETIENNE, Cabelguen, DAVID, Peralta, MIKAEL, Cugnet und PASCAL, Maillet, „Impact of morphological changes of LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ on lithium-ion cathode performances“, *Journal of Power Sources*, Bd. 346, S. 13–23, 2017.
- [Per10] PERSSON, Kristin, SETHURAMAN, Vijay A., HARDWICK, Laurence J., HINUMA, Yoyo, MENG, Ying Shirley, VAN DER VEN, Anton, SRINIVASAN, Venkat, KOSTECKI, Robert und CEDER, Gerbrand, „Lithium diffusion in graphitic carbon“, *Journal of Physical Chemistry Letters*, Bd. 1, Nr. 8, S. 1176–1180, 2010.
- [Pfa17] PFAFFMANN, Lukas, JAISER, Stefan, MÜLLER, Marcus, SCHARFER, Philip, SCHABEL, Wilhelm, BAUER, Werner, SCHEIBA, Frieder und EHRENBERG, Helmut, „New method for binder and carbon black detection at nanometer scale in carbon electrodes for lithium ion batteries“, *Journal of Power Sources*, Bd. 363, S. 460–469, 2017.
- [Pfl17] PFLEGING, Wilhelm, „A review of laser electrode processing for development and manufacturing of lithium-ion batteries“, *Nanophotonics*, Bd. 7, Nr. 3, S. 549–573, 2017.
- [Pis11] PISANI, L., „Simple Expression for the Tortuosity of Porous Media“, *Transport in Porous Media*, Bd. 88, Nr. 2, S. 193–203, 2011.
- [Pri19] PRIFLING, Benedikt, WESTHOFF, Daniel, SCHMIDT, Denny, MARKÖTTER, Henning, MANKE, Ingo, KNOBLAUCH, Volker und SCHMIDT, Volker, „Parametric microstructure modeling of compressed cathode materials for Li-ion batteries“, *Computational Materials Science*, Bd. 169, S. 1–22, 2019.

- [Pri21] PRIFLING, Benedikt, ADEMMER, Marten, SINGLE, Fabian, BENEVOLENSKI, Oleg, HILGER, André, OSENBURG, Markus, MANKE, Ingo und SCHMIDT, Volker, „Stochastic 3D microstructure modeling of anodes in lithium-ion batteries with a particular focus on local heterogeneity“, *Computational Materials Science*, Bd. 192, S. 110354, 2021.
- [Qi17] QI, Yanbo, JANG, Taejin, RAMADESIGAN, Venkatasailanathan, SCHWARTZ, Daniel T. und SUBRAMANIAN, Venkat R., „Is There a Benefit in Employing Graded Electrodes for Lithium-Ion Batteries?“, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 164, Nr. 13, S. A3196–A3207, 2017.
- [Raj15] RAJABLOO, B, DÉSILETS, M. und CHOQUETTE, Y, „Parameter Estimation of Single Particle Model Using COMSOL Multiphysics® and MATLAB® Optimization Toolbox“, in: *2015 COMSOL Conference*
- [Ram12] RAMADESIGAN, V., NORTHROP, P. W. C., DE, S., SANTHANAGOPALAN, S., BRAATZ, R. D. und SUBRAMANIAN, V. R., „Modeling and Simulation of Lithium-Ion Batteries from a Systems Engineering Perspective“, *Journal of the Electrochemical Society*, Bd. 159, Nr. 3, S. R31–R45, 2012.
- [Rey03] REYNIER, Y., YAZAMI, R. und FULTZ, B., „The entropy and enthalpy of lithium intercalation into graphite“, *Journal of Power Sources*, Bd. 119-121, S. 850–855, 2003.
- [Rey04] REYNIER, Yvan, GRAETZ, Jason, SWAN-WOOD, Tabitha, REZ, Peter, YAZAMI, Rachid und FULTZ, Brent, „Entropy of Li intercalation in Li_xCoO_2 “, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, Bd. 70, Nr. 17, S. 1–7, 2004.
- [Ric17a] RICHTER, Frank, KJELSTRUP, Signe, VIE, Preben J.S. und BURHEIM, Odne S., „Thermal conductivity and internal temperature profiles of Li-ion secondary batteries“, *Journal of Power Sources*, Bd. 359, S. 592–600, 2017.
- [Ric17b] RICHTER, Frank, VIE, Preben J.S., KJELSTRUP, Signe und BURHEIM, Odne Stokke, „Measurements of ageing and thermal conductivity in a secondary NMC-hard carbon Li-ion battery and the impact on internal temperature profiles“, *Electrochimica Acta*, Bd. 250, S. 228–237, 2017.
- [Rob14] ROBERTS, Scott A., BRUNINI, Victor E., LONG, Kevin N. und GRILLET, Anne M., „A Framework for Three-Dimensional Mesoscale Modeling of Anisotropic Swelling and Mechanical Deformation in Lithium-Ion Electrodes“, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 161, Nr. 11, S. F3052–F3059, 2014.

- [Röd16] RÖDER, Fridolin, SONNTAG, Sören, SCHRÖDER, Daniel und KREWER, Ulrike, „Simulating the Impact of Particle Size Distribution on the Performance of Graphite Electrodes in Lithium-Ion Batteries“, *Energy Technology*, Bd. 4, Nr. 12, S. 1588–1597, 2016.
- [Röd19] RÖDER, Fridolin, LAUE, Vincent und KREWER, Ulrike, „Model Based Multiscale Analysis of Film Formation in Lithium-Ion Batteries“, *Batteries & Supercaps*, Bd. 2, Nr. 3, S. 248–265, 2019.
- [Rus21] RUSSNER, Niklas, *Modellgestützte Analyse des Stackbetriebs von Festoxidzellen*, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2021.
- [Saf11] SAFARI, M. und DELACOURT, C., „Aging of a Commercial Graphite/LiFePO₄ Cell“, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 158, Nr. 10, S. A1123, 2011.
- [San06] SANTHANAGOPALAN, Shriram, GUO, Qingzhi, RAMADASS, Premanand und WHITE, Ralph E., „Review of models for predicting the cycling performance of lithium ion batteries“, *Journal of Power Sources*, Bd. 156, S. 620–628, 2006.
- [Sch02] SCHICHLEIN, H, MULLER, A C, VOIGTS, M, KRUGEL, A und IVERS-TIFFEE, E, „Deconvolution of electrochemical impedance spectra for the identification of electrode reaction mechanisms in solid oxide fuel cells“, *Journal of Applied Electrochemistry*, Bd. 32, Nr. 8, S. 875–882, 2002.
- [Sch03] SCHMIDT, Volkmar M, *Elektrochemische Verfahrenstechnik*, Wiley, 2003.
- [Sch17a] SCHMALSTIEG, Johannes, *Physikalisch-elektrochemische Simulation von Lithium-Ionen-Batterien : Implementierung, Parametrierung und Anwendung*, Dissertation, RWTH Aachen, 2017.
- [Sch17b] SCHÖNLEBER, Michael, *Verfahren zur Charakterisierung des Niederfrequenzverhaltens von Lithium-Ionen Batterien*, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2017.
- [Sch18] SCHMALSTIEG, Johannes, RAHE, Christiane, ECKER, Madeleine und SAUER, Dirk Uwe, „Full Cell Parameterization of a High-Power Lithium-Ion Battery for a Physico-Chemical Model: Part I. Physical and Electrochemical Parameters“, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 165, Nr. 16, S. A3799–A3810, 2018.
- [Sch21a] SCHMIDT, Adrian, OEHLER, Dieter, WEBER, André, WETZEL, Thomas und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „A multi scale multi domain model for large format lithium-ion batteries“, *Electrochimica Acta*, Bd. 393, S. 139046, 2021.

- [Sch21b] SCHMIDT, Adrian, RAMANI, Elvedin, CARRARO, Thomas, JOOS, Jochen, WEBER, André, KAMLAH, Marc und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Understanding Deviations between Spatially Resolved and Homogenized Cathode Models of Lithium-Ion Batteries“, *Energy Technology*, Bd. 9, Nr. 6, S. 2000881, 2021.
- [Sma11] SMART, M C und RATNAKUMAR, B V, „Effects of Electrolyte Composition on Lithium Plating in Lithium-Ion Cells“, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 158, Nr. 4, S. A379–A389, 2011.
- [Smi07] SMITH, Kandler A., RAHN, Christopher D. und WANG, Chao Yang, „Control oriented 1D electrochemical model of lithium ion battery“, *Energy Conversion and Management*, Bd. 48, Nr. 9, S. 2565–2578, 2007.
- [Sta92] STAUFFER, Dietrich und AHARONY, Ammon, *Introduction To Percolation Theory*, Taylor & Francis, London, 1992.
- [Ste15] STERSHIC, A. J., SIMUNOVIC, S. und NANDA, J., „Modeling the evolution of lithium-ion particle contact distributions using a fabric tensor approach“, *Journal of Power Sources*, Bd. 297, S. 540–550, 2015.
- [Ste17] STERNER, Michael, *Energiespeicher - Bedarf, Technologien, Integration*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2017.
- [Tak95] TAKAMI, Norio, „Structural and Kinetic Characterization of Lithium Intercalation into Carbon Anodes for Secondary Lithium Batteries“, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 142, Nr. 2, S. 371, 1995.
- [Tal17] TALEGHANI, Sara Taslimi, MARCOS, Bernard, ZAGHIB, Karim und LANTAGNE, Gaétan, „A Study on the Effect of Porosity and Particles Size Distribution on Li-Ion Battery Performance“, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 164, Nr. 11, S. E3179–E3189, 2017.
- [Tan14] TANIM, Tanvir R., RAHN, Christopher D. und WANG, Chao-Yang, „A Temperature Dependent, Single Particle, Lithium Ion Cell Model Including Electrolyte Diffusion“, *Journal of Dynamic Systems, Measurement, and Control*, Bd. 137, Nr. 1, S. 011005, 2014.
- [The16] THEIL, Simon, *Elektrolytalterung in Lithium-Ionen-Batterien*, Dissertation, Universität Ulm, 2016.
- [Thi10] THIELMANN, Axel;, ISENMANN, Ralf; und WIETSCHEL, Martin, „Technologie-Roadmap Lithium-Ionen-Batterien 2030“, *Technologie-Roadmapping am Fraunhofer ISI: Konzepte - Methoden - Praxisbeispiele*, Bd. 1, 2010.

- [Tho18] THOMAS F., Fuller und JOHN N., Harb, *Electrochemical Engineering*, Wiley, Hoboken, NJ, 1. Aufl., 2018.
- [Tia20] TIAN, Ruiyuan, ALCALA, Nolito, O'NEILL, Stephen J. K., HORVATH, Dominik V., COELHO, João, GRIFFIN, Aideen J., ZHANG, Yan, NICOLosi, Valeria, O'DWYER, Colm und COLEMAN, Jonathan N., „Quantifying the Effect of Electronic Conductivity on the Rate Performance of Nanocomposite Battery Electrodes“, *ACS Applied Energy Materials*, Bd. 3, Nr. 3, S. 2966–2974, 2020.
- [Tip16] TIPPMANN, Simon, *Modellierung und experimentelle Charakterisierung des Degradationsverhaltens durch Lithium-Plating an Lithium-Ionen-Zellen unter automobilen Betriebsbedingungen*, Dissertation, Universität Stuttgart, 2016.
- [Tja18] TJADEN, Bernhard, BRETT, Dan J.L. und SHEARING, Paul R., „Tortuosity in electrochemical devices: a review of calculation approaches“, *International Materials Reviews*, Bd. 63, Nr. 2, S. 47–67, 2018.
- [Tra96] TRAN, T. D., FEIKERT, J. H., PEKALA, R. W. und KINOSHITA, K., „Rate effect on lithium-ion graphite electrode performance“, *Journal of Applied Electrochemistry*, Bd. 26, Nr. 11, S. 1161–1167, 1996.
- [Tsu19] TSUDA, Takashi, ISHIHARA, Yuta, WATANABE, Tatsuya, ANDO, Nobuo, GUNJI, Takao, SOMA, Naohiko, NAKAMURA, Susumu, HAYASHI, Narumi, OHSAKA, Takeo und MATSUMOTO, Futoshi, „An Improved High-rate Discharging Performance of “Unbalanced” LiFePO₄ Cathodes with Different LiFePO₄ Loadings by a Grid-patterned Micrometer Size-holed Electrode Structuring“, *Electrochemistry*, Bd. 87, Nr. 6, S. 370–378, 2019.
- [Tsu20] TSURUTA, Kunio, DERMER, Mikel Ehrlich, DHIMAN, Rajeev und INC., Tesla, „United State Patent Application Publication: US 20200144676A1 - CELL WITH A TABLESS ELECTRODE“, 2020.
- [UBA21] UBA, Umweltbundesamt, „Berichterstattung unter der Klimarahmenkonvention der Vereinten Nationen und dem Kyoto-Protokoll 2021“, 2021., https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/5750/publikationen/2021-05-19_cc_43-2021_nir_2021_1.pdf, abgerufen am 11.01.2022
- [Ull13] ULLRICH, Christian und BODMER, Thomas, „D6.1 Metalle und Metalllegierungen“, in: *VDI-Wärmeatlas*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, S. 629–706, 2013.

- [Ume01] UMEDA, M., DOKKO, K., FUJITA, Y., MOHAMEDI, M., UCHIDA, I. und SELMAN, J. R., „Electrochemical impedance study of Li-ion insertion into mesocarbon microbead single particle electrode: Part I. Graphitized carbon“, *Electrochimica Acta*, Bd. 47, Nr. 6, S. 885–890, 2001.
- [UN15] UN, Vereinte Nationen, „Paris Agreement“, 2015., verfügbar unter: https://unfccc.int/sites/default/files/english_paris_agreement.pdf abgerufen am 11.01.2022
- [Vet14] VETH, C., DRAGICEVIC, D. und MERTEN, C., „Thermal characterizations of a large-format lithium ion cell focused on high current discharges“, *Journal of Power Sources*, Bd. 267, S. 760–769, 2014.
- [Wad35] WADELL, Hakon, „Volume, Shape, and Roundness of Quartz Particles“, *The Journal of Geology*, Bd. 43, Nr. 3, S. 250–280, 1935.
- [Wan12] WANG, Li, ZHAO, Jishi, HE, Xiangming, GAO, Jian, LI, Jianjun, WAN, Chunrong und JIANG, Changyin, „Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) study of LiNi 1/3Co 1/3Mn 1/3O 2 for Li-ion batteries“, *International Journal of Electrochemical Science*, Bd. 7, Nr. 1, S. 345–353, 2012.
- [Wat20] WATANABE, Tatsuya, GUNJI, Takao, SUZUKI, Kei, ANDO, Nobuo, NAKAMURA, Susumu, HAYASHI, Narumi, SOMA, Naohiko und MATSUMOTO, Futoshi, „Application of a Holed Cathode and Anode Prepared with a Picosecond Pulsed Laser for Lithium Ion Batteries (1)~ Performance of Holed Cathodes with Solid-State Electrolytes ~“, *ECS Meeting Abstracts*, Bd. MA2020-01, Nr. 2, S. 157–157, 2020.
- [Wei20] WEISS, Michael, *Impedanzgestützte Lebensdaueranalyse von Lithium-Ionen Batterien*, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2020.
- [Wer17] WERNER, Daniel, LOGES, André, BECKER, Dominic J. und WETZEL, Thomas, „Thermal conductivity of Li-ion batteries and their electrode configurations – A novel combination of modelling and experimental approach“, *Journal of Power Sources*, Bd. 364, S. 72–83, 2017.
- [Wer20a] WERNER, Daniel, PAARMANN, Sabine, WIEBELT, Achim und WETZEL, Thomas, „Inhomogeneous Temperature Distribution Affecting the Cyclic Aging of Li-Ion Cells. Part I: Experimental Investigation“, *Batteries*, Bd. 6, Nr. 1, S. 13, 2020.
- [Wer20b] WERNER, Daniel, PAARMANN, Sabine, WIEBELT, Achim und WETZEL, Thomas, „Inhomogeneous Temperature Distribution Affecting the Cyclic Aging of Li-Ion Cells. Part II: Analysis and Correlation“, *Batteries*, Bd. 6, Nr. 1, S. 12, 2020.

- [Wil11] WILSON, James R., CRONIN, J. Scott, BARNETT, Scott A. und HARRIS, Stephen J., „Measurement of three-dimensional microstructure in a LiCoO₂ positive electrode“, *Journal of Power Sources*, Bd. 196, Nr. 7, S. 3443–3447, 2011.
- [Win98] WINTER, Martin, BESENHARD, Jürgen O., SPAHR, Michael E. und NOVÁK, Petr, „Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries“, *Advanced Materials*, Bd. 10, Nr. 10, S. 725–763, 1998.
- [Wor17] WORWOOD, Daniel, KELLNER, Quirin, WOJTALA, Malgorzata, WIDANAGE, W. D., MCGLEN, Ryan, GREENWOOD, David und MARCO, James, „A new approach to the internal thermal management of cylindrical battery cells for automotive applications“, *Journal of Power Sources*, Bd. 346, S. 151–166, 2017.
- [Wu12] WU, Shao-Ling, ZHANG, Wei, SONG, Xiangyun, SHUKLA, Alpesh K., LIU, Gao, BATTAGLIA, Vincent und SRINIVASAN, Venkat, „High Rate Capability of Li(Ni^{1/3}Mn^{1/3}Co^{1/3})O₂ Electrode for Li-Ion Batteries“, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 159, Nr. 4, S. A438–A444, 2012.
- [Wu15] WU, Bin, LI, Zhe und ZHANG, Jianbo, „Thermal Design for the Pouch-Type Large-Format Lithium-Ion Batteries“, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 162, Nr. 1, S. A181–A191, 2015.
- [Yos09] YOSHIO, Masaki, BRODD, Ralph J. und KOZAWA, Akiya (Editoren), *Lithium-Ion Batteries*, Springer New York, New York, NY, 2009.
- [Yu99] YU, Ping, „Determination of the Lithium Ion Diffusion Coefficient in Graphite“, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 146, Nr. 1, S. 8, 1999.
- [Yu13] YU, Seungho, KIM, Soo, KIM, Tae Young, NAM, Jin Hyun und CHO, Won Il, „Model prediction and experiments for the electrode design optimization of LiFePO₄/graphite electrodes in high capacity lithium-ion batteries“, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, Bd. 34, Nr. 1, S. 79–88, 2013.
- [Zha00] ZHANG, Dong, POPOV, Branko N und WHITE, Ralph E., „Modeling Lithium Intercalation of a Single Spinel Particle under Potentiodynamic Control“, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 147, Nr. 3, S. 831, 2000.

A Anhang

A.1 Ergänzende Informationen zur Modellparametrierung

A.1.1 Modellgeometrie

In Abbildung A.1 sind ergänzend zur Vorstellung der untersuchten Zelle in Kapitel 4.1 ein CT-Bild des inneren Aufbaus und die aus dem Bild ermittelten Abmaße dargestellt.

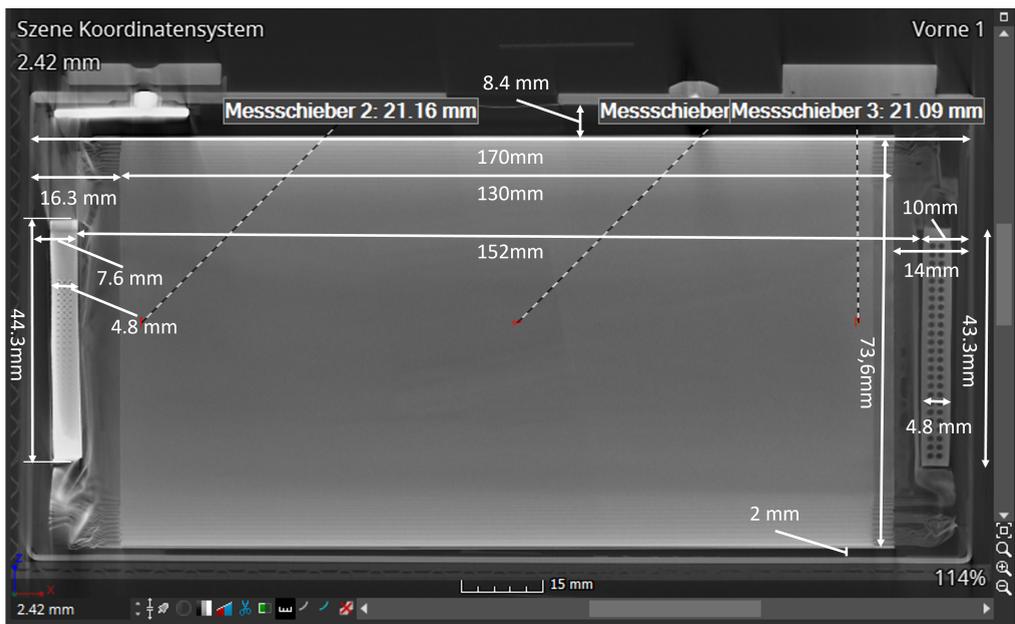


Abbildung A.1: CT-Bild des inneren Aufbaus der untersuchten PHEV1-Zelle und aus Bilddaten ermittelte Abmaße.

A.1.2 REM-Bilder der Elektroden

Abbildung A.2 zeigt zusätzliche REM-Aufnahmen der Elektroden, ergänzend zur mikrostrukturellen Charakterisierung in Kapitel 4.2.

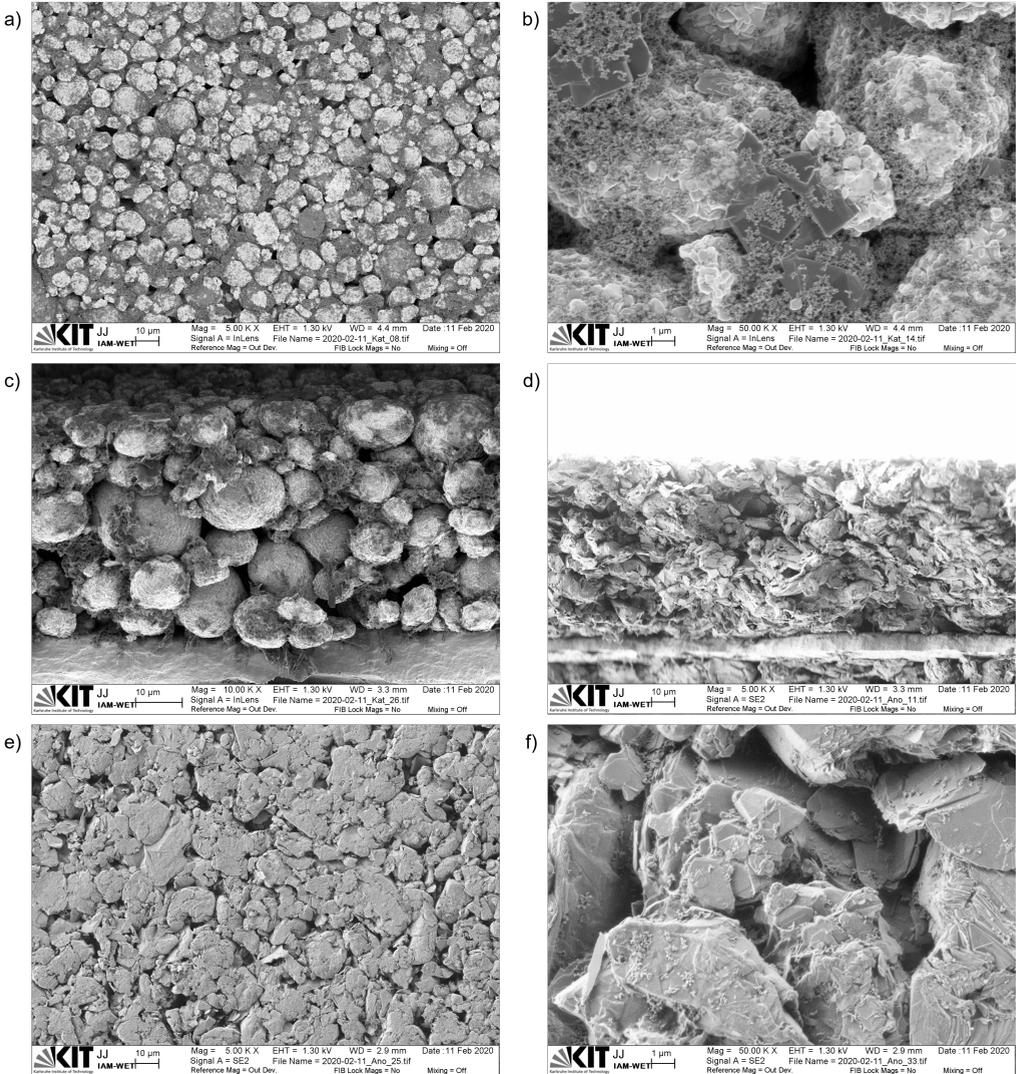


Abbildung A.2: REM-Bilder der untersuchten Elektroden. a+b) Oberfläche der Kathode bei unterschiedlicher Vergrößerung, c) Querschnitt entlang einer Rissante der Kathode, d) Querschnitt entlang einer Rissante der Anode, e+f) Oberfläche der Anode bei unterschiedlicher Vergrößerung.

A.1.3 Diffusionslängenbestimmung der Graphitpartikel

Es existieren unterschiedliche Verfahren zur Abschätzung der Diffusionslänge in partikulären Elektroden. Meist wird die Partikelgröße benutzt, die aus Herstellerangaben des Aktivmaterialpulvers entnommen [Yu99, Wu12], mit Laserbeugungs-Partikelgrößenanalyse bestimmt [Cui16] oder unter Annahme kugelförmiger Partikel aus der Aktivmaterialoberfläche berechnet wird [Sch18]. Letzteres kann mit Quecksilberporosimetrie gemessen werden. Außerdem werden zur Diffusionswegbestimmung bildgebende Verfahren wie 2D REM-Aufnahmen [Lev97] und 3D-Rekonstruktionen mit FIB-REM oder μ -CT [Alm19, End15] eingesetzt. Die Auswertung von Bilddaten ermöglicht im Gegensatz zu den vorher genannten Verfahren eine Berücksichtigung der Lagenstruktur des Graphits. Levi et al. haben gezeigt, dass die Diffusionslänge entlang der Lagenstruktur in den flakeartigen Partikeln der untersuchten Elektrode sechs mal größer sein kann, als der Diffusionsweg unter Annahme isotroper Diffusion [Lev97].

Die EDT berechnet prinzipbedingt isotrope Diffusionslängen. Daher wird im Folgenden der Einfluss anisotroper Diffusion in der untersuchten Elektrode abgeschätzt und ein Korrekturfaktor für die Diffusionswege der EDT ermittelt. Dazu werden einzelne Partikel der μ -CT-Rekonstruktion händisch unter Berücksichtigung der Graphit-Lagenstruktur ausgewertet und die Ergebnisse mit den Diffusionslängen der EDT verglichen, was in Abbildung A.3 schematisch dargestellt ist und im Folgenden vorgestellt wird.

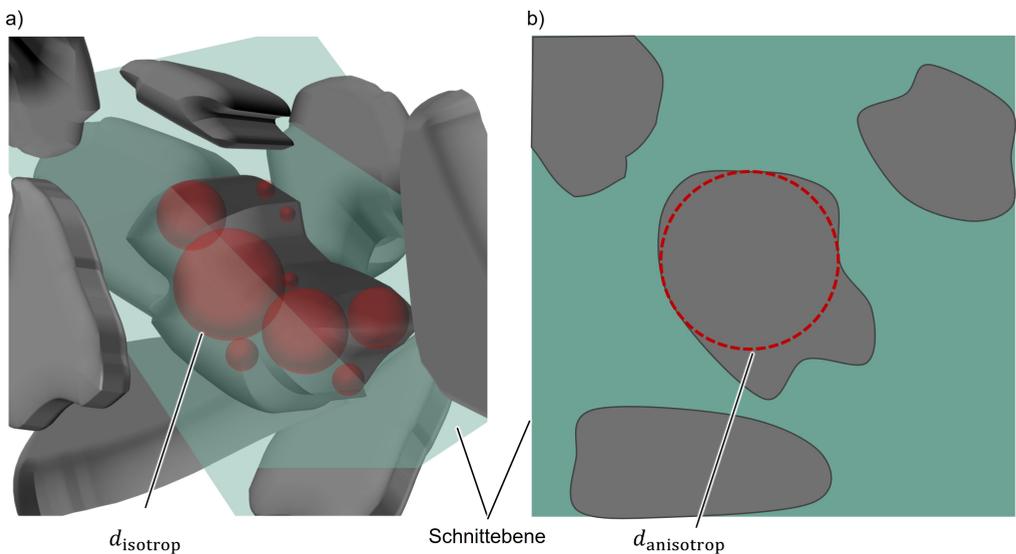


Abbildung A.3: Schematische Darstellung der Ermittlung des anisotropen Diffusionswegs in einem Graphitpartikel: a) dreidimensionale Darstellung des Bildbereiches um einen einzelnen Partikels (grau), Schnittebene entlang der Graphit-Lagenstruktur (türkis) und identifizierte zugehörige EDT-Diffusionswege d_{isotrop} (rot). b) Auswertung der Diffusionslänge innerhalb der Schnittebene $d_{\text{anisotrop}}$.

Zunächst wurden einzelne Partikel im μ -CT-Datensatz identifiziert, deren Lagenstruktur durch die Bilddaten gut zu erkennen ist (vgl. Abbildung A.4). Dafür wurde der sogenannte Sobelfilter [Dud73] zur Detektion der inneren Graphitkonturen angewandt. Wie in Abbildung A.3 schematisch dargestellt ist, wurde anschließend in einem dreidimensionalen Ausschnitt der Bilddaten die räumliche Orientierung der Graphit-Lagenstruktur analysiert und entsprechende Schnittebenen eingeführt. Die Schnittbilder entlang der Graphit-Lagenstruktur wurden einzeln ausgewertet, um den maximalen Diffusionsweg $d_{\text{anisotrop}}$ des Partikels innerhalb der Graphit-Lagenstruktur zu ermitteln. Außerdem wurden die gefundenen Diffusionswege der EDT d_{isotrop} innerhalb des Partikels identifiziert, die in Abbildung A.3a als rote Kugeln symbolisiert sind. Der Korrekturfaktor $f_{d,-,i}$ beschreibt nach Gleichung A.1 das Verhältnis aus dem Diffusionsweg unter Berücksichtigung der Lagenstruktur $d_{\text{anisotrop}}$ und dem volumengemittelten Diffusionswegen der EDT (d_{isotrop}) für einen Partikel i .

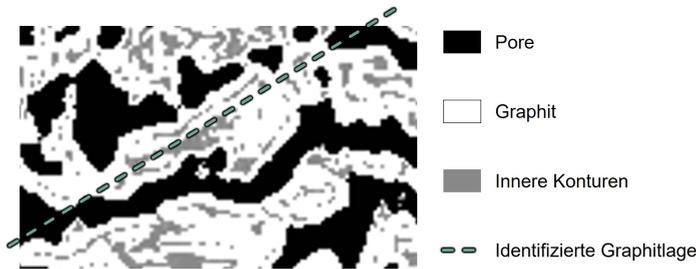


Abbildung A.4: Identifizierung der Graphit-Lagenstruktur im Schnittbild durch Anwendung des Sobelfilters zur Detektion der inneren Konturen

$$f_{d,-,i} = \frac{d_{\text{anisotrop},i}}{\langle d_{\text{isotrop},i} \rangle} \quad (\text{A.1})$$

Zur Ermittlung eines Korrekturfaktors für die untersuchte Anodenstruktur wurde der oben beschriebene Prozess an 20 Partikeln durchgeführt und die resultierenden Korrekturfaktoren $f_{d,-,i}$ gemittelt. Die Korrekturfaktoren der einzelnen Partikel zeigen mit einer Standardabweichung von 0.32 eine gute Übereinstimmung, sodass der mittlere Korrekturfaktor von $f_{d,-} = 1.82$ auf den gesamten Datensatz angewendet werden kann.

A.1.4 Diffusionslängenbestimmung der NMC-Partikel

Kapitel 2.3.1.2 beschreibt die Funktionsweise der Partikelgrößenbestimmung durch Euklid'sche Distanztransformation. Diese bestimmt den maximalen Abstand im Aktivmaterial zu einer beliebigen anderen Materialphase, der bei sphärischen Partikeln deren Kugelradius entspricht. Bei

unregelmäßig geformten Partikeln ist dieser Abstandswert der maximale Radius einer Kugel, die an dieser Stelle innerhalb des Aktivmaterials platziert werden kann, ohne eine andere Materialphase zu schneiden.

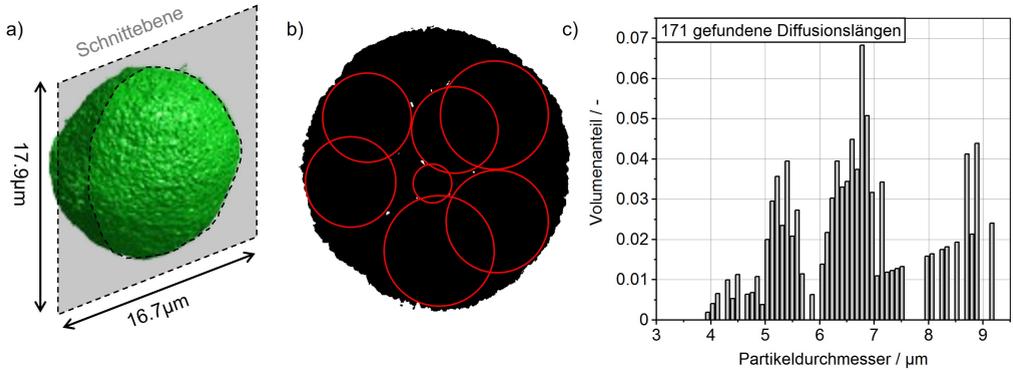


Abbildung A.5: EDT angewendet auf einzelnen NMC-Partikel. a) einzelner NMC-Partikel mit Abmaßen und Schnittebene, b) Schnittbild des Partikels mit angelegten Kreisen der EDT-Größenbestimmung und c) Ergebnis der EDT.

Innere Poren und Risse in den Partikeln reduzieren die Abstandswerte der EDT, was in Abbildung A.5 verdeutlicht ist. Dabei wurde die EDT auf einen einzelnen NMC-Partikel angewandt, der durch die Partikeltrennung des Strukturgenerators aus Kapitel 3.1 separiert wurde und in Teilabbildung a dargestellt ist. Entlang der eingezeichneten Schnittebene wurde das Bild in Teilabbildung b generiert. Die in schwarz dargestellte Aktivmaterialphase wird durch innere Poren (weiß) unterbrochen. Schematisch angedeutet durch rote Kreise, detektiert die EDT mehrere kleine Partikel innerhalb des Sekundärpartikels. Das Ergebnis sind 171 gefundene Partikel unterschiedlicher Größe von bis zu 7 µm Durchmesser, dargestellt in Abbildung A.5c.

Die EDT ermittelt damit nicht die makroskopische Partikelgröße, sondern die charakteristischen Längen innerhalb der zusammenhängenden Aktivmaterialphase. Unter Annahme von mit Elektrolyt gefüllten inneren Poren [PE17, Cer21], entspricht dies der effektiven Diffusionslänge für Lithium im Aktivmaterial. Da der Parameter Partikelgröße im Modell ausschließlich zur Berechnung der Festkörperdiffusion verwendet wird, ist das Ergebnis der EDT eine geeignete Größe zur Parametrierung der Lithiumdiffusion in dem NMC Partikeln.

Es sei darauf hingewiesen, dass die mikroskopisch sichtbaren Sekundärpartikel bei beispielsweise NCA oder NMC ein Zusammenschluss aus kleineren Primärpartikeln sind (vgl. Kapitel 2.1.2.2). Der Stofftransport innerhalb dieser Sekundärpartikel ist somit eine Kombination

aus Diffusion innerhalb der Primärpartikel, mit unterschiedlicher Ausrichtung ihrer Lagenstruktur, und Korngrenzdifusion zwischen den Primärpartikeln. Zur einfacheren Beschreibung dieser Transportvorgänge werden die Sekundärpartikel im Allgemeinen als Kontinuum betrachtet und durch das Fick'sche Gesetz mithilfe eines effektiven Diffusionskoeffizienten beschrieben [Sch18, Dee20, Tip16, Wu12].

A.1.5 Temperaturabhängigkeit thermisch aktivierter Prozesse

Als „thermisch aktiviert“ werden Prozesse bezeichnet, die aufgrund kinetischer Hemmung ihrer Teilschritte eine Aktivierungsenergie benötigen [Kur20a]. Die Temperaturabhängigkeit dieser Prozesse lässt sich mit der Arrhenius-Gleichung beschreiben [Cal90], die in dieser Arbeit nach Gleichung A.2 angewendet wird.

$$X = X_{\text{ref}} \cdot \exp\left(\frac{E_{A,X}}{R_g} \cdot \left(\frac{1}{T_{\text{ref}}} - \frac{1}{T}\right)\right) \quad (\text{A.2})$$

Darin beschreibt X die Größe eines thermisch aktivierten Prozesses, die ausgehend von ihrem Messwert X_{ref} bei der Temperatur T_{ref} temperaturabhängig berechnet werden kann. Dafür muss zusätzlich zum Messwert die zugehörige Aktivierungsenergie $E_{A,X}$ bestimmt werden.

Die Gleichung A.2 wird in der vorliegenden Arbeit für die Modellierung der Temperaturabhängigkeit verwendet sowie zur Bestimmung der Aktivierungsenergie durch anfitzen der Funktion an gemessene Werte bei verschiedenen Temperaturen. Letzteres ist für die Ladungstransferparameter in Abbildung A.6 gezeigt.

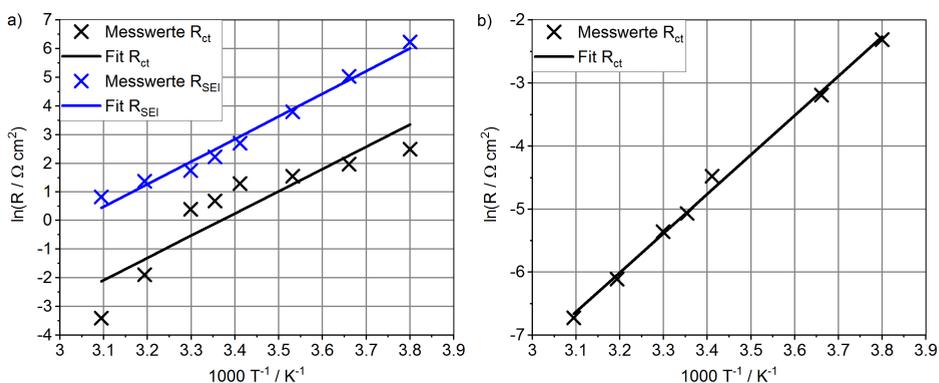


Abbildung A.6: Auswertung der Aktivierungsenergie durch anfitzen der Arrhenius Gleichung A.2 a) an den Ladungstransferwiderstand und den SEI-Widerstand der Anode sowie b) an den Ladungstransferwiderstand der Kathode.

A.2 Ergänzende Informationen zum Ergebniskapitel

A.2.1 Parametersatz für den Modellvergleich in Kapitel 5.1

Die Parametrierung in Kapitel 5.1 erfolgt für eine Halbzelle mit NCA/LCO-Blendkathode. Der Parametersatz ist in [Sch21b] ausführlich vorgestellt und wird im Folgenden zusammengefasst. Tabelle A.1 listet die Parameter für den Separator und die NCA/LCO-Blendkathode auf, die innerhalb des Instituts für angewandte Materialien - Werkstoffe der Elektrotechnik (IAM-WET)¹ eingehend untersucht wurde [Wei20, Gan18, Dip21]. Die aufgeführten Parameter ohne Referenz wurden aus institutsinternen Messdaten gewonnen. Das Leerlaufpotenzial Φ_{OCV} der Kathode ist in Abbildung A.7 dargestellt. Die Lithium-Gegenelektrode ist ideal angenommen (keine Reaktionsüberspannung und $\Phi_{OCV} = 0V$).

Tabelle A.1: Elektrochemische Parameter der NCA/LCO-Blendkathode und die mikrostrukturellen Parameter des Separators (Kapitel 5.1).

Parameter	Symbol	Wert
Gleichgewichtsspannung	Φ_{OCV}	Abbildung A.7
Reaktionskonstante	k	$5.68 \cdot 10^{-9} \text{ ms}^{-1}$
maximale Lithiumkonzentration	$c_{s,max}$	50061 mol m^{-3}
Lithiumkonzentration bei SOC 100	$c_{s,SOC100}$	12515 mol m^{-3}
elektronische Leitfähigkeit des Aktivmaterials	σ_{AM}	0.1 S m^{-1} [Nis98]
elektronische Leitfähigkeit der CB-Phase	σ_{CB}	500 S m^{-1} [Liu12]
effektive elektronische Leitfähigkeit der homogenisierten Elektrode	$\sigma_{s,eff}$	10 S m^{-1} [End14a]
Diffusionskoeffizient des Aktivmaterials	D_s	$5.6 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
Porosität des Separators	$\epsilon_{l,sep}$	50 %
Tortuosität des Separators	$\tau_{l,sep}$	1.5

Die ursprünglich von Nyman et al. [Nym08] stammenden Messdaten der Elektrolyt-Transportparameter werden im Modell durch die Fit-Funktionen A.3- A.6 dargestellt, die von Ender et al. in [End14a] beschrieben wurden. Damit wird ein Elektrolyt aus 1 mol L^{-1} LiPF_6 in einer EC:EMC (3:7 w:w) Lösung modelliert.

¹ seit 01.01.2021 Institut für angewandte Materialien - Elektrochemische Technologien (IAM-ET)

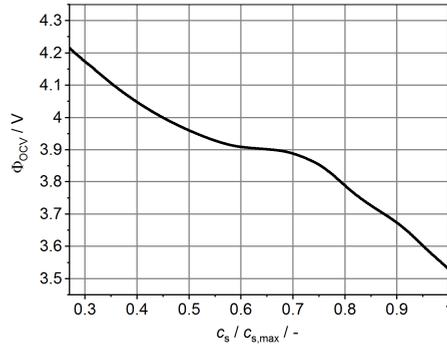


Abbildung A.7: Gleichgewichtsspannungskurve der modellierten NCA/LCO-Blendkathode über dem Lithierungsgrad.

$$\sigma_l = \sigma_{l,max} \cdot \left(\frac{c_l}{c_{l,\sigma,max}} \right) \cdot \exp \left(b_1 (c_l - c_{l,\sigma,max})^2 - b_2 \frac{c_l - c_{l,\sigma,max}}{c_{l,\sigma,max}} \right) \quad (\text{A.3})$$

mit:

$$\sigma_{l,max} = 0.984 \text{ S m}^{-1}$$

$$c_{l,\sigma,max} = 0.973 \text{ mol L}^{-1}$$

$$b_1 = 0.85388$$

$$b_2 = -0.162 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2}$$

$$D_1 = D_{1,0} + b_3 \cdot c_1 + b_4 \cdot c_1^2 \quad (\text{A.4})$$

mit:

$$D_{1,0} = 4.04 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

$$b_3 = 3.902 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ L mol}^{-1}$$

$$b_4 = -7.280 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2}$$

$$t_+ = t_{+,0} + b_5 \cdot c_1 \quad (\text{A.5})$$

mit:

$$t_{+,0} = 0.372$$

$$b_5 = -0.06641 \text{ L mol}^{-1}$$

$$1 + \frac{\partial \ln f}{\partial \ln c_1} = 1 + b_6 \cdot c_1 + b_7 \cdot c_1^2 \quad (\text{A.6})$$

mit:

$$b_6 = 0.581 \text{ L mol}^{-1}$$

$$b_7 = 0.363 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2}$$

A.2.2 Definition des RVE für PH-Modell und MS-Modell in Kapitel 5.1

Elektrochemische Mikrostrukturmodelle sind aufgrund der hohen benötigten Rechenleistung auf die Simulation kleiner Ausschnitte der Mikrostruktur beschränkt. Zu kleine Ausschnitte der Mikrostruktur führen jedoch dazu, dass nicht alle relevanten Merkmale der mikroskopischen Morphologie berücksichtigt werden [Gra16]. Außerdem können Randeffekte, aufgrund nicht-periodischer Randbedingungen im MS-Modell und PH-Modell, das Simulationsergebnis verfälschen. Um sicherzustellen, dass diese Effekte nicht zu einer Abweichung zwischen den Modellen führen und damit die Interpretation des Modellvergleichs verfälschen, werden im Folgenden unterschiedlich große Volumenausschnitte untersucht und ein repräsentatives Volumenelement definiert. Ausgehend von einer Ausgangsstruktur mit den Abmessungen $15 \times 15 \times 25 \mu\text{m}^3$ werden kleinere Ausschnitte herausgeschnitten, die in Abbildung A.8 dargestellt sind. Die Ausschnitte sind nach ihrem Volumenanteil an der Ausgangsstruktur benannt und deren Mikrostrukturparameter sind in Tabelle A.2 aufgelistet. Die Ergebnisse der simulierten 3C-Entladung sind in Abbildung A.9 dargestellt. Aufgrund der räumlichen Auflösung der CB-Phase weist das MS-Modell die inhomogensten Mikrostruktureigenschaften auf und erfordert damit ein größeres RVE. Folglich wird die RVE-Größe im Folgenden für das MS-Modell bestimmt, da angenommen werden kann, dass diese RVE-Größe auch für das PH-Modell ausreichend ist.

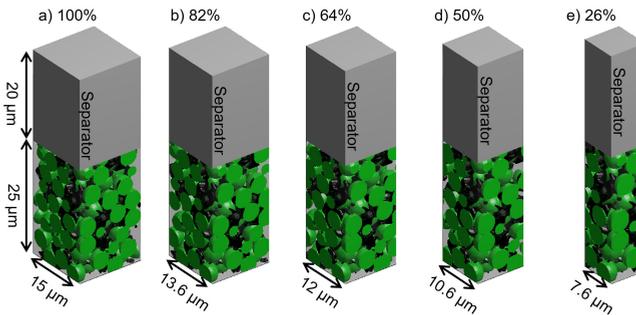


Abbildung A.8: a) Referenzvolumen und b-e) ausgeschnittene Volumenabschnitte unterschiedlicher Größe. Die resultierenden Strukturen sind nach ihrem Volumenanteil am Referenzvolumen benannt.

Tabelle A.2: Mikrostrukturparameter der Volumenabschnitte unterschiedlicher Größe. Die Benennung erfolgt nach dem Volumenanteil des jeweiligen Ausschnitts am Referenzvolumen.

Parameter	a) 100%	b) 82%	c) 64%	d) 50%	e) 26%
$\varepsilon_s / \%$	49.16	50.31	49.89	49.44	49.36
$\varepsilon_l / \%$	29.54	27.79	27.99	27.32	28.80
$\varepsilon_{CB} / \%$	21.26	21.90	22.08	23.21	21.82
$a_{\text{aktiv}} / \mu\text{m}^{-1}$	0.411	0.405	0.399	0.383	0.405
$\tau_1 / -$	3.441	4.541	4.514	4.468	3.100
$\langle r \rangle_{\text{EDT}} / \mu\text{m}$	2.086	2.024	2.043	1.969	2.041

Abbildung A.9 a) zeigt, dass die Entladekurven nur einen geringen Einfluss der Größe des Volumenabschnitts aufweisen. Die geringen Abweichungen werden im Folgenden untersucht.

Die verschiedenen Volumenabschnitte haben statistisch begründet unterschiedliche Porenräume und Tortuositäten (vgl. Tabelle A.2). Die Höhe der Elektrolytüberspannung η_1 in Abbildung A.9b steht in direkter Korrelation dem Quotienten τ_1/ε_l , der ein Maß für die mikrostrukturelle Hemmung des Elektrolyttransports darstellt [Mac56].

Obwohl alle Mikrostrukturen mit der gleichen Partikelgröße erzeugt wurden, ermittelt die EDT leicht unterschiedliche mittlere Partikelradien $\langle r \rangle_{\text{EDT}}$. Die Partikel an den Schnittkanten sind unregelmäßig. Somit haben nicht alle Partikel in der Struktur die gleiche Größe, was zu leichten Schwankungen der Diffusionsüberspannung führt. Dies ist ein Randeffect, der jedoch einen Fehler der Festkörperdiffusionsüberspannung η_{diff} in Abbildung A.9c von weniger als 10mV verursacht.

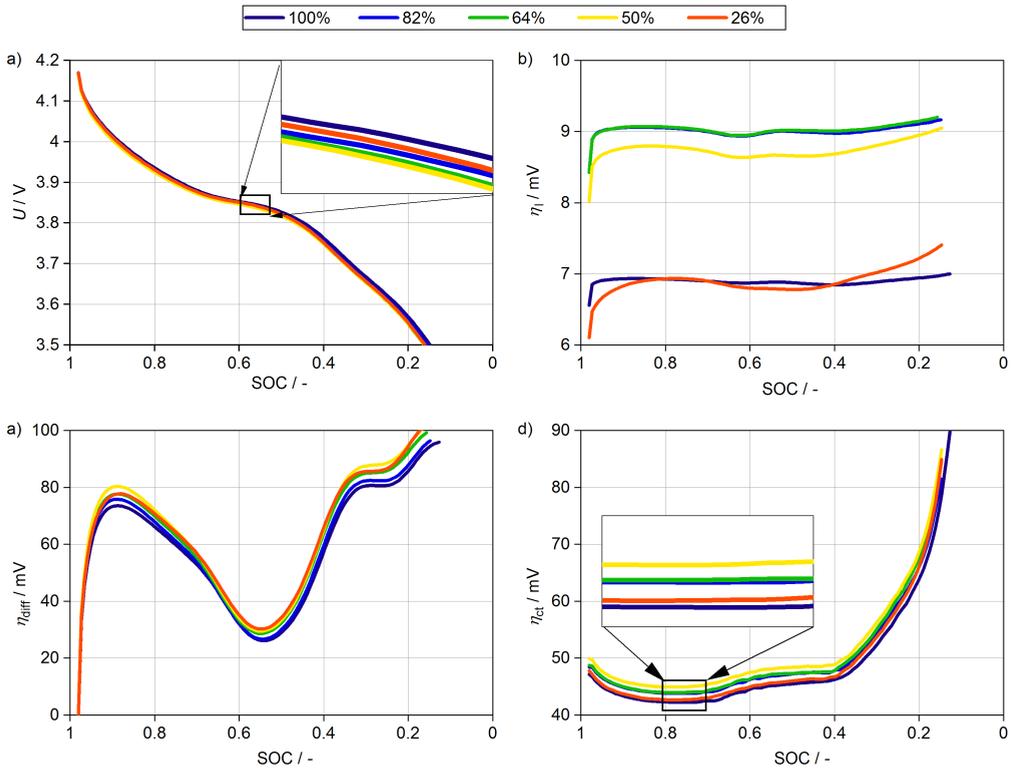


Abbildung A.9: Simulationsergebnisse der Modelle mit unterschiedlichen Volumenabschnitten: a) 3C-Entladekurven, b) Elektrolyttransport Überspannung η_l , c) Festkörperdiffusions Überspannung η_{diff} und d) Ladungstransfer Überspannung η_{ct} .

Die Ladungstransferüberspannung η_{ct} in Abbildung A.9d zeigt kleine Abweichungen, die direkt mit den statistischen Schwankungen der aktiven Oberfläche der Volumenausschnitte korrelieren. Die Strukturen bieten eine unterschiedliche Oberfläche für die Interkalationsreaktion, die die Ladungstransferstromdichte und damit die entsprechende Überspannung bestimmt.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass bereits das kleinste Volumen von $7.5 \times 7.5 \times 25 \mu\text{m}^3$ repräsentative Ergebnisse liefert. Die resultierenden Abweichungen unter 20 mV ergeben sich aus kleinen Variationen der Mikrostruktureigenschaften, die über effektive Mikrostrukturparameter in den homogenisierten Modellen berücksichtigt werden. Um die Repräsentativität für die Mikrostrukturvariationen in Kapitel 5.1 zu gewährleisten, wird dennoch ein Volumen von mindestens $15 \times 15 \times 25 \mu\text{m}^3$ simuliert.

A.2.3 Messaufbau für die PHEV1-Zelle

Zur Vermessung der PHEV1-Zelle wurde im Rahmen dieser Arbeit ein hochstromfähiger Messstand auf Basis eines Zahner Zennium mit zwei externen Power-Potentiostaten PP242 aufgebaut (Abbildung A.10a). Damit wird eine Gleichstromanregung von bis zu 80 A in einem Spannungsbereich von ± 5 V ermöglicht. Die Umluft-Klimakammer vom Typ WK3-340/70 dient der Sicherstellung einer definierten Anfangs- und Umgebungstemperatur der Zelle.

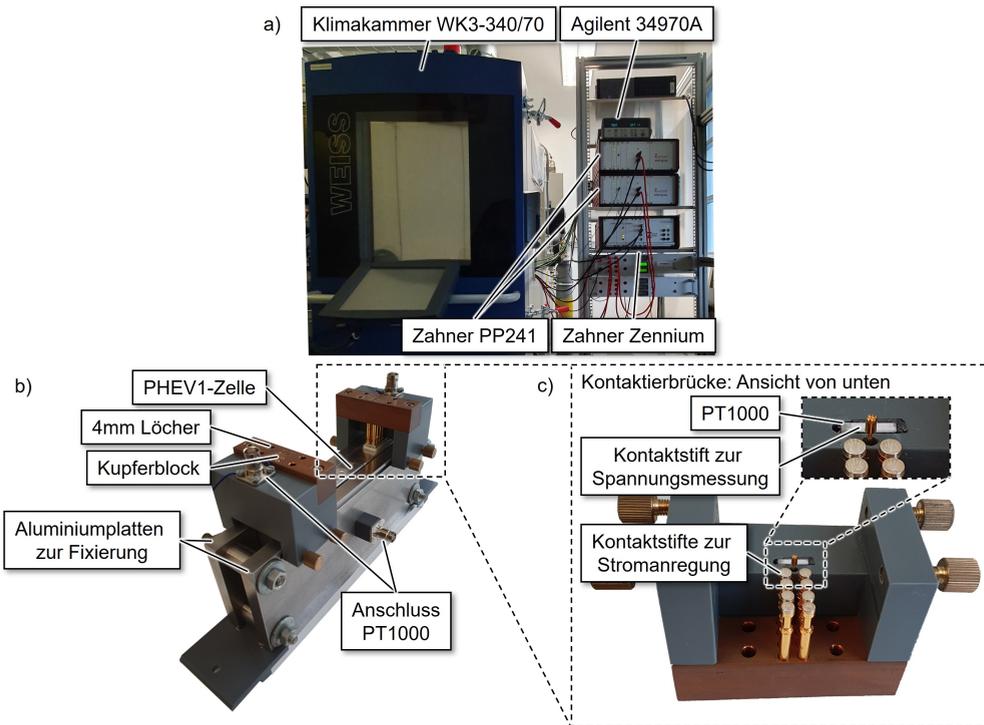


Abbildung A.10: Messaufbau zur Vermessung der PHEV1-Zelle: a) Klimakammer und Messgeräte, b) Fixierung und Kontaktierung der Zelle in der Klimakammer und c) Detailbild einer Kontaktierbrücke von unten.

Zur Stromanregung der Zellpole wurden acht Hochstromstifte von Typ F735C der Firma Feinmetall GmbH in einen $20 \times 74 \times 20$ cm³ großen Kupferblock eingeschraubt (Abbildung A.10c). Die Köpfe der Kontaktstifte sind zu Verringerung des Kontaktwiderstandes mit einer AgNi Legierung überzogen. In den Kupferblock sind außerdem 4 mm Löcher zum Anschluss von Bananensteckern eingebracht, sowie ein PT1000-Temperaturfühler zur Temperaturmessung und ein separater Kontaktstift zur Spannungsmessung an den Zellpolen.

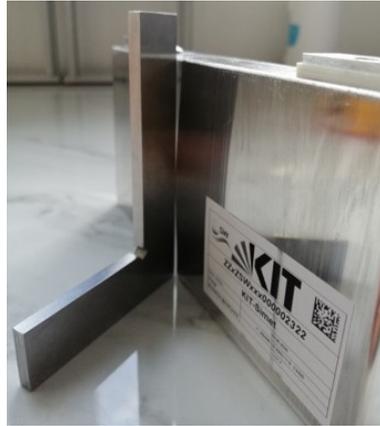


Abbildung A.11: Außenwölbung der PHEV1-Zelle.

Zur Fixierung der Zelle und der Kontaktbrücke wurde die Zelle zwischen 12 mm dicke Aluminiumplatten eingespannt (Abbildung A.10b). Durch die Außenwölbung der PHEV1-Zelle (vgl. Abbildung A.11) ergibt sich eine kleine Kontaktfläche zur Aluminiumplatte von ca. 20 mm Durchmesser in Mitte der Außenflächen. In diesem Bereich wurde ebenfalls ein PT1000 zur Temperaturmessung der Zellwand angebracht.

Zur Bereitstellung von Messkanälen zur Temperatur und Spannungsmessung, zusätzlich zur Spannungsmessung des Zennium, wurde ein Datenlogger vom Typ 34970A der Firma Agilent verwendet. Durch gleichzeitige Messung der Spannung an den Kupferblöcken und an den Zellpolen bei bekannter Gleichstromanregung wurde der Kontaktwiderstand zwischen Kupferblock und Zellpol zu $0.45 \text{ m}\Omega$ bestimmt.

A.2.4 Vergleich von Rekonstruktion und generierter Mikrostruktur der PHEV-1 Kathode

Zur Initialisierung des Strukturgenerators wurden zunächst 803 Aktivmaterialpartikel und 56 Leiterfragmente aus der Rekonstruktion der PHEV1-Kathode separiert und in entsprechenden Datenbanken gespeichert. Um zu überprüfen, ob die daraus generierten Strukturen repräsentativ für die Kathode der PHEV1-Zelle sind, werden in Abbildung A.12 die 3D-Darstellungen und die Partikelgrößenverteilung einer generierten Struktur einem Ausschnitt der rekonstruierten Kathode gegenübergestellt. Darüber hinaus vergleicht Tabelle A.3 die entsprechenden charakteristischen Mikrostrukturparameter.

Sowohl der optische Vergleich der 3D-Darstellungen, als auch die Gegenüberstellung der Mikrostrukturparameter zeigen eine gute Übereinstimmung beider Strukturen. Der Eindruck einer

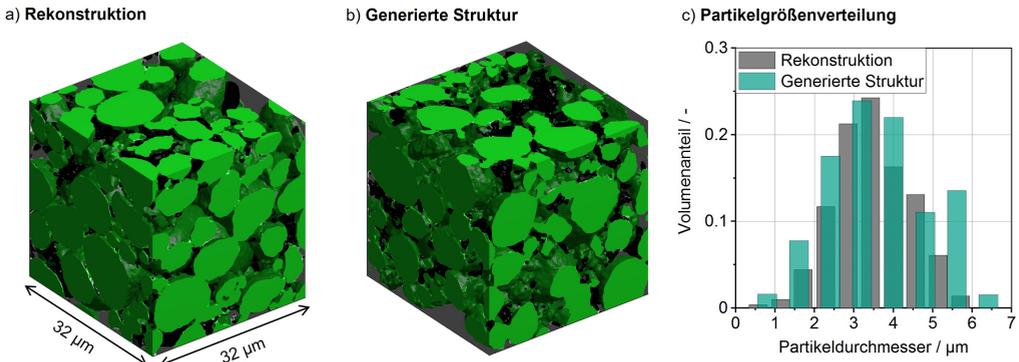


Abbildung A.12: 3D-Darstellungen von a) einem Ausschnitt der rekonstruierten Kathode der PHEV1-Zelle und b) einer virtuell generierten Struktur sowie c) Gegenüberstellung der Partikelgrößenverteilung beider Strukturen.

Tabelle A.3: Vergleich der Mikrostrukturparameter von Rekonstruktion und generierter Mikrostruktur.

Parameter	$\epsilon_{AM} / -$	$\epsilon_{CB} / -$	$\epsilon_1 / -$	$a_{aktiv} / \mu\text{m}^{-1}$	$\tau_1 / -$	$\langle r_p \rangle / \mu\text{m}$
Rekonstruktion	0.600	0.075	0.325	0.84	2.46	3.42
Generierte Struktur	0.602	0.075	0.322	0.83	2.42	3.70

etwas poröseren generierten Struktur in Abbildung A.12 wird durch die Phasenanteile in Tabelle A.3 widerlegt. Darin zeigt lediglich die durchschnittliche Partikelgröße eine signifikante Abweichung von 8%. Die Partikelgrößenverteilung in Abbildung A.12c weist dagegen eine hohe Übereinstimmung auf, wobei die generierte Struktur eine etwas breite Verteilung besitzt und, durch die statistische Partikelplatzierung bedingt, etwas mehr Partikel im Größenbereich um 5,7µm enthält. Folglich ist der Mikrostrukturgenerator mit den entsprechenden CB- und AM-Datenbanken geeignet, repräsentative Mikrostrukturvariationen der PHEV1-Kathode zu erzeugen.

A.2.5 Definition des RVE für Mikrostrukturvariationen in Kapitel 5.3

Die Rechenzeit des Mikrostrukturmodells steigt stark mit dem Volumen der simulierten Kathodenstruktur. Zu kleine Strukturen bilden hingegen die Mikrostruktureigenschaften nicht repräsentativ ab. Als geeigneter Kompromiss zwischen Rechenzeit und Genauigkeit soll im Folgenden ein repräsentatives Volumenelement für die Mikrostrukturvariationen in Kapitel 5.3 gefunden werden.

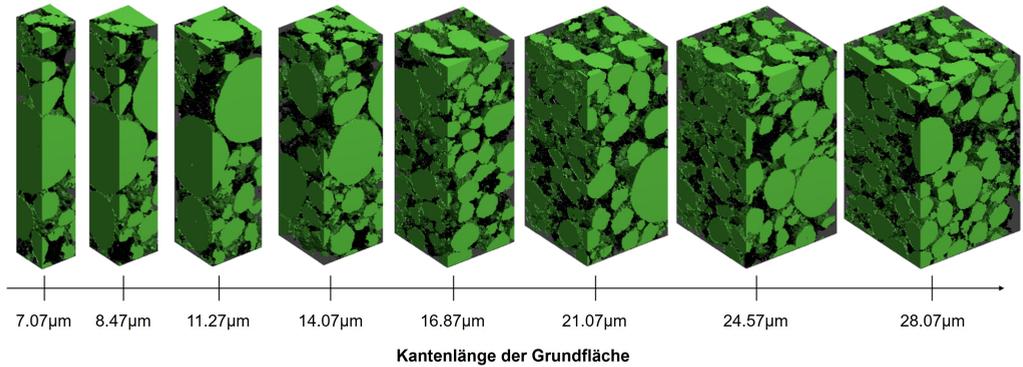


Abbildung A.13: Volumenausschnitte einer Kathodenstruktur unterschiedlicher Grundfläche.

Abbildung A.13 zeigt Ausschnitte einer ursprünglich $50\text{ }\mu\text{m} \times 50\text{ }\mu\text{m} \times 32\text{ }\mu\text{m}$ ($L \times B \times H$) großen Kathodenstruktur, die in der Größe ihrer Grundfläche variieren. Die Kantenlänge der Grundfläche reicht von $7.07\text{ }\mu\text{m}$ bis $28.07\text{ }\mu\text{m}$. Ausschnitte dieser Größen wurden an möglichst vielen verschiedenen Positionen der ursprünglichen Kathodenstruktur herausgetrennt und deren charakteristische Parameter ausgewertet. Das Ergebnis dieser Auswertung ist in Abbildung A.14 aufgetragen.

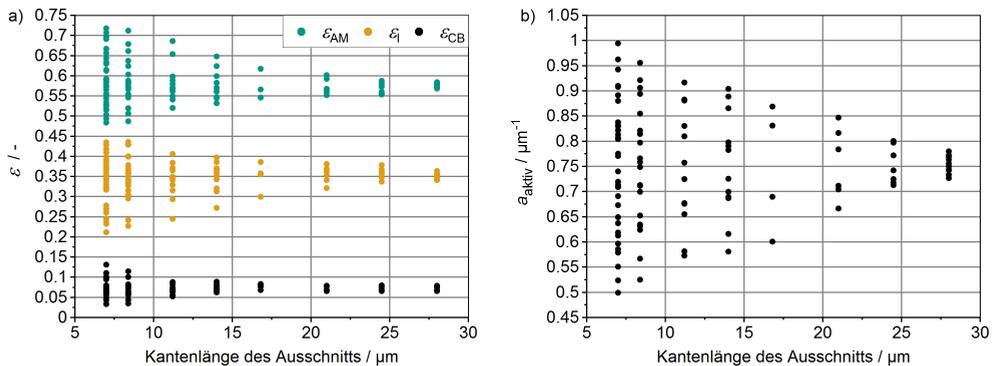


Abbildung A.14: Streuung der Phasenanteile (a) und der aktiven Oberfläche (b) verschiedener Ausschnitte aus einer Mikrostruktur über die Kantenlänge der Grundfläche des Ausschnitts.

Sowohl die Werte für die Phasenanteile (Abbildung A.14a) als auch die aktive Oberfläche (Abbildung A.14b) weisen bei kleinen Kantenlängen große Streuungen auf und konvergieren für steigende Kantenlängen. Für das größte Volumenelement mit $28.07 \times 28.07\text{ }\mu\text{m}^2$ Grundfläche sind die Standardabweichungen für alle drei Phasen kleiner als ein Prozent und die Standardabweichung der aktiven Oberfläche beträgt 1.69%.

Die Standartabweichungen bei einer Kantenlänge von $14\ \mu\text{m}$ sind mit 3.49% für den Porenanteil, 3.44% für den AM-Anteil und 0.84% für den CB-Anteil ausreichend gering. Jedoch ist zum einen die Standartabweichung der aktiven Oberfläche mit 10.38% relativ hoch und zum anderen lassen sich bei dieser Kantenlänge einige der größten Partikel aus der Partikeldatenbank nicht in das Kathodenvolumen einfügen. Um eine Platzierung aller Partikelgrößen zu ermöglichen, wird daher eine Struktur mit $25\ \mu\text{m}$ Kantenlänge als repräsentatives Volumenelement gewählt. Die Standardabweichungen bei dieser Volumengröße sind mit 3.82% für die aktive Oberfläche, 1.26% für den AM-Anteil, 0.59% für den CB-Anteil und 1.28% für die Porosität hinreichend klein.

A.2.6 Parametersatz für die großformatige Zelle in Kapitel 5.5

Die Parametrierung in Kapitel 5.5 erfolgt für eine großformatige Zelle mit NCA/LCO-Blendkathode und Graphitanode. Die Zelle hat die Außenmaße $45 \times 173 \times 125\ \text{mm}^3$ und eine Kapazität von $120\ \text{A h}$. Die Elektrolytparameter entsprechen der vorgestellten Parametrierung in Kapitel 4.3.6. Die weiteren Modellparameter und deren Quellen sind in den Tabellen A.4 und A.5 zusammengefasst. Eine ausführliche Beschreibung des Parametersatzes ist in [Sch21a] zu finden.

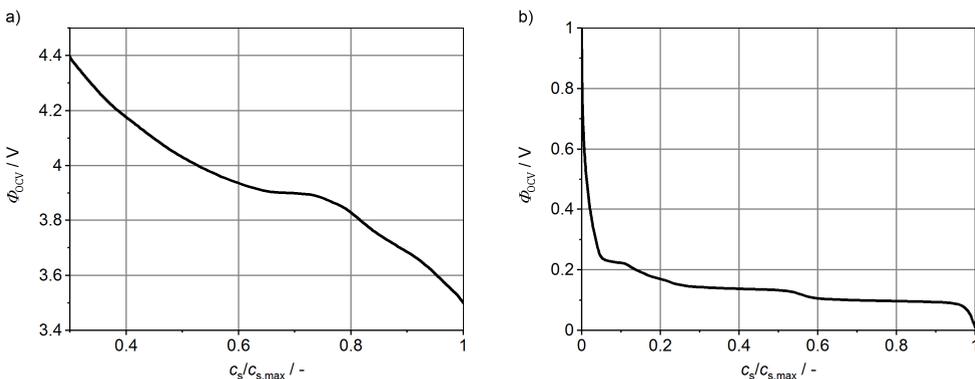


Abbildung A.15: Gleichgewichtsspannung a) der NCA/LCO-Blendkathode und b) der Graphitanode.

Tabelle A.4: Thermische und elektrochemische Parameter der modellierten Graphitanode, LCO/NCA-Kathode und des Separators.

Parameter	Anode	Separator	Kathode
Φ_{OCV} / V	Abb. A.15b	-	Abb. A.15a
$d / \mu m$	90 [Wei20]	25	75 [Alm19]
$\epsilon_s / -$	0.75 [Wei20]	-	0.569 [Alm19]
$\epsilon_l / -$	0.25 [Wei20]	0.5	0.261 [Alm19]
$\tau_l / -$	4.17 [Wei20]	1.4	4.29 [Alm19]
a_{aktiv}	0.31 [Wei20]	-	0.65 [Alm19]
$\langle r_p \rangle / \mu m$	6.27 [End15]	-	4.06 [Alm19]
$\sigma_{s,eff} / S m^{-1}$	2203.8 [End13]	-	166 ^a
$k / m s^{-2}$	$4.038 \cdot 10^{-8}$ [Wei20]	-	$2.319 \cdot 10^{-9}$ [Wei20]
$E_{A,ct} / eV$	0.52 [Wei20]	-	0.52 [Wei20]
$R_{SEI} / \Omega cm^{-2}$	86.769 [Wei20]	-	-
$E_{A,SEI} / eV$	0.82 [Wei20]	-	-
$E_{A,D} / eV$	0.36 [Kul06]	-	0.33 [Eck15a]
$d\Phi_{OCV}/dT / V K^{-1}$	$f(SOC)^b$ [Rey03]	-	$f(SOC)^b$ [Rey04]

^a in [Sch21a] experimentell ermittelter Wert.

^b SOC-abhängiger Verlauf aus der entsprechenden Literaturquelle übernommen.

Tabelle A.5: Thermische Transportparameter der Batteriekomponenten für $T = 25^\circ C$ und einen Ladezustand von SOC 50%.

Komponente	therm. Leitfähigkeit	Dichte	spez. Wärmekapazität
	$\kappa / W m^{-1} K^{-1}$	$\rho / kg m^{-3}$	$c_p / J kg^{-1} K^{-1}$
Anoden Aktivmaterial	-	2071 ^a	843 ^a
Kathoden Aktivmaterial	-	4136 ^a	723 ^a
Anodenbeschichtung ^d	3.63 ^a	1812 ^a	981 ^a
Kathodenbeschichtung ^d	0.58 ^a	3392 ^a	815 ^a
Separator	0.3 ^c [Ric17a]	1072	1649 ^b
Elektrolyt		1285 ^b	1648 ^b
Stromableiter Anode	401 [Ull13]	8960 [Ull13]	384 ^b
Stromableiter Kathode	236 [Ull13]	2700 [Ull13]	904 ^b

^a in [Sch21a] experimentell ermittelter Wert, temperatur- und SOC-abhängig.

^b in [Sch21a] experimentell ermittelter Wert, temperaturabhängig.

^c kombinierter Wert als Elektrolyt getränkter Separator.

^d Werte der Elektrolyt getränkten porösen Schicht.

A.2.7 Iterative Suche der Bereichsgrenzen in Kapitel 5.6

Um die zugehörige C-Rate einer Bereichsgrenze in Kapitel 5.6 mit einer Genauigkeit von 0.05 C zu ermitteln, ohne das gesamte Kennfeld mit einem entsprechend kleinen Intervall abzutasten, wurde ein Algorithmus zur iterativen Verfeinerung des C-Rateninkrements an den Bereichsgrenzen entwickelt. Dieser ist in Abbildung A.16 für den Fall der Entladung schematisch dargestellt und wird im Folgenden erläutert.

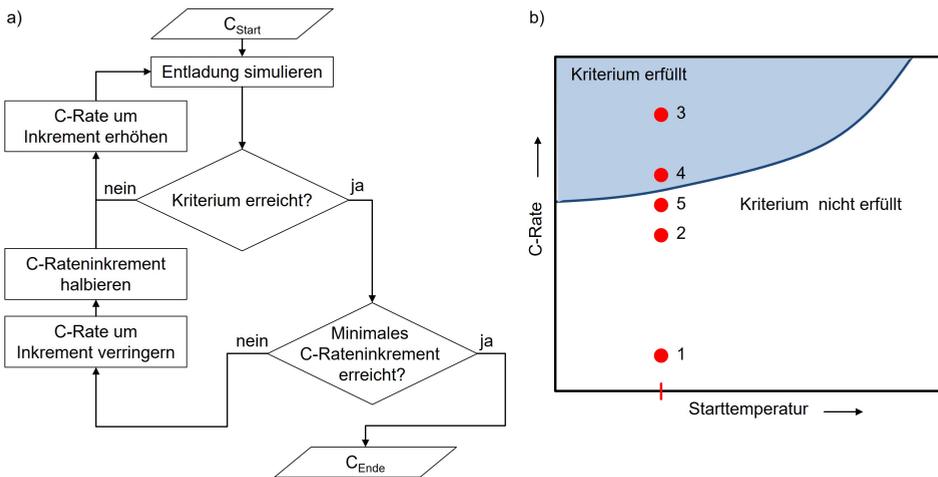


Abbildung A.16: Algorithmus zur iterativen Suche einer Bereichsgrenze: a) Ablaufdiagramm mit iterativer Verfeinerung des C-Rateninkrements und b) simulierte C-Raten im Kennfeld bei einer bestimmten Starttemperatur, wobei die Zahlen die Iteration des Algorithmus kennzeichnen.

Die Ermittlung der Bereichsgrenze wird jeweils für eine vorgegebene Starttemperatur ausgeführt. Die erste simulierte Entladung erfolgt mit der C-Rate C_{Start} . Anschließend wird überprüft, ob bei der Entladung das Kriterium erfüllt wurde, das die Bereichsgrenze charakterisiert. In Kapitel 5.6 sind das beispielsweise das Überschreiten einer Maximaltemperatur oder das Vorkommen von Lithium-Plating an der Anode. Ist das Kriterium nicht erfüllt, wird die C-Rate erhöht und erneut eine Entladung simuliert. Das voreingestellte C-Rateninkrement ist dabei 0.4C. Dieser Vorgang wird wiederholt, bis das Kriterium erstmalig erfüllt wird (Iteration 3 in Abbildung A.16b). Ist das Kriterium erfüllt, aber das minimale C-Rateninkrement von 0.05C noch nicht erreicht, wird das C-Rateninkrement halbiert und mit diesem Inkrement nach der Bereichsgrenze gesucht (Iteration 4 und 5). In der 6. Iteration in Abbildung A.16b würde demnach ein Betriebspunkt betroffen, der in Iteration 4 bereits gerechnet wurde. Der Algorithmus erkennt jedoch, welche C-Rate bereits gerechnet wurden, sodass kein Betriebspunkt doppelt gerechnet wird. Dieser Prozess wird so lange durchlaufen, bis das minimale C-Rateninkrement von 0.05C erreicht ist und die Betriebsgrenze C_{Ende} des Kriteriums hinreichend genau ermittelt wurde.

A.2.8 Zelldaten zur multiskaligen Optimierung in Kapitel 5.7

A.2.8.1 Optimierte Parametersätze

Tabelle A.6 listet die in Kapitel 5.7 ermittelten optimierten Parametersätze der PHEV1-Zelle für verschiedene geforderte C-Raten auf.

Tabelle A.6: Optimierte Parametersätze der PHEV1-Zelle für verschiedene geforderte C-Raten.

Parameter	Werte						
geforderte C-Rate / h^{-1}	0.5	1	2	3	4	6	9
Kapazität / Ah	32.8	30.9	27.8	25.5	24.1	22.3	20.6
5 min Peakleistung / W	225.3	357.5	506.6	629.7	704.9	764.6	798.8
Energiedichte / WhL^{-1}	383.3	361.8	326.5	300.2	282.9	261.9	242.8
Leistungsdichte / kWL^{-1}	0.715	1.135	1.609	2.000	2.239	2.428	2.537
Elektrodenfläche im Wickel / m^2	0.842	0.874	0.904	0.926	0.993	1.125	1.414
$d_- / \mu m$	88.2	83.9	81.3	77.2	69.9	56.3	39.4
$\epsilon_{AM,-} / -$	0.809	0.769	0.692	0.654	0.634	0.644	0.679
$\epsilon_{i,-} / -$	0.191	0.231	0.308	0.346	0.366	0.356	0.321
$\tau_{i,-} / -$	8.28	6.32	4.28	3.68	3.43	3.54	4.06
$a_{aktiv,-} / \mu m^{-1}$	0.450	0.478	0.516	0.527	0.532	0.530	0.520
$d_+ / \mu m$	68.4	65.5	61.7	61.7	56.8	51.0	38.0
$\epsilon_{AM,+} / -$	0.776	0.733	0.678	0.609	0.580	0.528	0.523
$\epsilon_{CB} / -$	0.058	0.061	0.069	0.075	0.076	0.080	0.084
$\epsilon_{i,+} / -$	0.166	0.206	0.253	0.315	0.344	0.392	0.394
$a_{aktiv,+} / \mu m^{-1}$	0.693	0.753	0.799	0.837	0.850	0.848	0.839
$\tau_{i,+} / -$	8.70	4.75	3.32	2.49	2.25	1.99	2.00

A.2.8.2 Datenbank Batemo Cell Explorer

Tabelle A.7 listet die in Abbildung 5.41 (Kapitel 5.7) dargestellten Daten aus dem BATEMO CELL EXPLORER sowie weitere enthaltene Zelldaten auf.

Tabelle A.7: Ausgewählte Daten der Zelldatenbank des BATEMO CELL EXPLORER [Bat21].

Zellname	Format	Kapazität	Energiedichte	Leistungsdichte
		Ah	WhL ⁻¹	kWL ⁻¹
LithiumWerks APR18650-M1B	18650	1.2	230	2.39
LG Chem ICR18650-HD2	18650	2.0	438	4.19
Samsung INR18650-20R	18650	2.0	443	4.30
muRata US18650-VTC4	18650	2.1	474	4.42
Molicel INR18650-P28B	18650	2.6	569	5.22
muRata US18650-VTC5D	18650	2.6	554	5.07
Molicel INR18650-P26A	18650	2.6	559	4.83
LG Chem INR18650-H26A	18650	2.6	566	4.95
muRata US18650-VTC5A	18650	2.5	528	4.73
Samsung INR18650-25R(8)	18650	2.5	548	4.49
Samsung INR18650-25R(5)	18650	2.5	548	3.90
muRata US18650-VTC5	18650	2.6	570	4.04
LG Chem ICR18650-HE4	18650	2.4	533	3.95
Samsung INR18650-30Q(6)	18650	3.0	646	4.32
Samsung INR18650-30Q	18650	3.0	645	4.60
muRata US18650-VTC6	18650	2.9	634	4.29
Samsung INR18650-35E	18650	3.3	713	2.66
LG Chem INR18650-M36	18650	3.2	691	2.55
LG Chem INR18650-MJ1	18650	3.2	705	2.53
Sanyo NCR18650-GA	18650	3.3	707	2.65
Panasonic NCR18650-G	18650	3.3	720	2.10
LG Chem INR18650-MH1	18650	3.0	665	2.40
DMEGC INR18650-29E	18650	2.9	631	2.55
Samsung INR18650-29E(6)	18650	2.9	620	2.57
Samsung ICR18650-26J	18650	2.6	560	2.05
Samsung INR18650-29E(7)	18650	2.8	624	2.81
LG Chem INR18650-M29	18650	2.7	603	3.04
LG Chem INR18650-HG2	18650	2.8	608	3.23

Samsung INR21700-30T	21700	3.1	468	2.39
Molicel INR21700-P42B	21700	4.0	592	5.29
Samsung INR21700-40T	21700	3.9	573	4.77
Molicel INR21700-P42A	21700	3.8	570	4.44
muRata US21700-VTC6A	21700	3.8	549	4.25
Lishen LR2170-SA	21700	3.9	557	2.58
Samsung INR21700-50S	21700	5.0	742	4.07
LG Chem INR21700-M50L	21700	4.8	722	3.03
Samsung INR21700-48X	21700	4.7	713	2.99
BAK Battery N21700CG-50	21700	4.9	704	2.73
Panasonic TESLA Model Y	21700	4.5	689	2.71
Panasonic TESLA Model 3	21700	4.7	707	2.66
LG Chem INR21700-M50U	21700	4.7	707	2.55
LG Chem INR21700-M48	21700	4.6	700	2.51
Samsung INR21700-50E	21700	4.9	730	2.41
Panasonic NCR2170-M	21700	5.0	755	2.35
LG Chem INR21700-M50T	21700	4.8	700	2.09
LG Chem E66A	pouch	63.5	648	2.90
LG Chem E61V	pouch	61.1	641	2.79
LG Chem E63B	pouch	61.1	598	1.63
LG Chem A7	pouch	51.1	524	3.36
Unknown Manufacturer Lincoln Aviator	pouch	43.0	542	3.00
Unknown Manufacturer Toyota Camry	prismatisch	4.3	130	1.39
Samsung Honda Clarity	prismatisch	28.0	282	2.43
Samsung BMW 530e	prismatisch	29.5	333	3.01
SAPB VW eGolf	prismatisch	39.9	421	2.65
Samsung CS0495RT001A	prismatisch	48.9	388	2.49
CALB L148N50B	prismatisch	51.3	498	2.35
Lishen C-PR51A	prismatisch	53.1	481	2.66
Samsung CS1200R	prismatisch	123.9	461	2.44

A.3 Probenliste

Tabelle A.8 listet die Zellen auf, die für die Parametrierungsmessungen (Kapitel 4) und Validierungsmessungen (Kapitel 5.2) verwendet wurden.

Tabelle A.8: Übersicht der untersuchten Zellen, deren Messergebnisse in dieser Arbeit verwendet wurden.

Zellnummer	Elektroden	Messungen
AK-M01K-6994	NMC/Graphit	C-Ratenvariation bei verschiedenen Temperaturen
AK-M01K-7230	NMC/Graphit	C-Ratenvariation bei verschiedenen Temperaturen
AK-A03E-7478	NMC/Graphit	C-Ratenvariation in Experimentalzelle
AK-A03E-7479	NMC/Graphit	C-Ratenvariation in Experimentalzelle
AK-A03E-7480	NMC/Graphit	C-Ratenvariation in Experimentalzelle
AK-A03E-7481	NMC/Graphit	C-Ratenvariation in Experimentalzelle
AK-A03E-7383	NMC/Graphit	Formierung von Anodenprobe und SOC 50 einstellen für symmetrische Zelle (AK-I01E-7408)
AK-A03E-7384	NMC/Graphit	Formierung von Anodenprobe und SOC 50 einstellen für symmetrische Zelle (AK-I01E-7409)
AK-A03E-7385	NMC/Graphit	Formierung von Anodenprobe und SOC 50 einstellen für symmetrische Zelle (AK-I01E-7409)
AK-A03E-7391	NMC/Graphit	Formierung von Anodenprobe und SOC 50 einstellen für symmetrische Zelle (AK-I01E-7408)
AK-I01E-7408	Graphit/Graphit	EIS an symmetrischer Anoden-Experimentalzelle
AK-I01E-7409	Graphit/Graphit	EIS an symmetrischer Anoden-Experimentalzelle
AK-H03E-7199	NMC/Li	Formierung von Kathodenprobe und SOC 50 einstellen für symmetrische Zelle (AK-H03E-7205)
AK-H03E-7200	NMC/Li	Formierung von Kathodenprobe und SOC 50 einstellen für symmetrische Zelle (AK-H03E-7205)
AK-H03E-7201	NMC/Li	Formierung von Kathodenprobe und SOC 50 einstellen für symmetrische Zelle (AK-H03E-7206)
AK-H03E-7202	NMC/Li	Formierung von Kathodenprobe und SOC 50 einstellen für symmetrische Zelle (AK-H03E-7206)
AK-H01E-7205	NMC/NMC	EIS an symmetrischer Kathoden-Experimentalzelle
AK-H01E-7206	NMC/NMC	EIS an symmetrischer Kathoden-Experimentalzelle

A.4 Veröffentlichungen, Tagungsbeiträge und betreute studentische Arbeiten

Nachfolgend werden die während dieser Arbeit entstandenen Veröffentlichungen, Tagungsbeiträge und betreuten studentischen Arbeiten aufgelistet.

A.4.1 Veröffentlichungen

- A. Schmidt, D. Oehler, A. Weber, Th. Wetzel, E. Ivers-Tiffée, „A multi scale multi domain model for large format lithium-ion batteries“, *Electrochimica Acta* 393, 139046, 2021.
- A. Schmidt, E. Ramani, J. Joos, Th. Carraro, A. Weber, M. Kamlah, E. Ivers-Tiffée, „Understanding Deviations between Spatially Resolved and Homogenized Cathode Models of Lithium-Ion Batteries“, *Energy Technology* 9(6), 2000881, 2021.
- J. Joos, A. Buchele, A. Schmidt, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, „Virtual Electrode Design for Lithium Ion Battery Cathodes“, *Energy Technology* 9(6), 2000891, 2021.
- J. Costard, J. Joos, A. Schmidt, E. Ivers-Tiffée, „Charge transfer parameters of NMC cathodes evaluated by a transmission line modelling approach“, *Energy Technology* 9(6), 2000866, 2021.

A.4.2 Tagungsbeiträge

- A. Schmidt, J. Joos, A. Buchele, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, Posterbeitrag: „Modelling of complex 3D microstructures of lithium-ion cathodes“, *Kraftwerk Batterie (Online-Konferenz)*, 28.04-29.04.2021.
- J. Gandert, T. Grün, P. Müller-Welt, K. Nowoseltschenko, S. Paarmann, A. Schmidt, T. Wetzel, Posterbeitrag: „Holistic design of flexible lithium-ion pouch cells – Project Agilo-Bat“, *Kraftwerk Batterie (Online-Konferenz)*, 28.04-29.04.2021.
- J. Joos, A. Schmidt, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, Vortrag: „Analyzing the Microstructure of Lithium Ion Battery Cathodes by using Tomography Methods“, *8th GeoDict User Meeting (Kaiserslautern, Deutschland)*, 28.09-25.09.2019.
- A. Schmidt, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, Vortrag: „An extended homogenized FEM model for Li-ion Batteries“, *70th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (Durban, Südafrika)*, 04.08-09.08.2019.

- J. Joos, A. Schmidt, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, Posterbeitrag: „Analyzing the Microstructure of Lithium Ion Battery Cathodes by using Tomography Methods“, *70th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (Durban, Südafrika)*, 04.08-09.08.2019.
- A. Schmidt, A. Weber, Vortrag: „Computational models of different complexity for performance simulation of lithium-ion batteries“, *Kraftwerk Batterie (Aachen, Deutschland)*, 03.04-04.04.2019.
- P. Seegert, M. Luge, A. Schmidt, O. Queisser, Th. Wetzel, Posterbeitrag: „Influence of microstructure parameters on the multi-physical transport processes and performance of Li-ion cells“, *Kraftwerk Batterie (Aachen, Deutschland)*, 03.04-04.04.2019.
- P. Seegert, A. Schmidt, O. Queisser, A. Weber, Th. Wetzel, Posterbeitrag: „Simulative investigation on the microstructure influences on the electrochemical-thermal behaviour in Li-ion cells“, *Materials Science and Engineering Congress (Darmstadt, Deutschland)*, 26.09. - 28.09.2018.
- P. Seegert, A. Schmidt, O. Queisser, D. J. Becker, Th. Wetzel, Posterbeitrag: „Simulation of microstructure influences on the multi-physical transport processes in Li-ion cells“, *15th Symposium on Fuel Cell and Battery Modelling and Experimental Validation (Aarau, Schweiz)*, 05.04. - 06.04.2018.
- P. Seegert, A. Schmidt, O. Queisser, D. J. Becker, Th. Wetzel, Posterbeitrag: „Investigation of microstructure influences on the multi-physical transport processes in Li-ion cells“, *Kraftwerk Batterie (Münster, Deutschland)*, 03.04-04.04.2018.

A.4.3 Betreute studentische Arbeiten

- Simon Meier, *Entwicklung eines 3-D orts aufgelösten Anodenmodells einer Lithium-Ionen-Batterie in COMSOL Multiphysics*, Masterarbeit, 2018.
- Phi Dang, *Impedanzmessung und -modellierung von Lithium-Ionen Batterien*, Masterarbeit, 2019.
- Alexander Buchele, *Methoden zur Analyse und zur stochastischen Generierung poröser Elektrodenstrukturen*, Masterarbeit, 2019.
- Daniel Meyer, *FEM Simulationsstudien der Mikrostruktur einer Lithium-Ionen-Kathode*, Bachelorarbeit, 2019.
- Elvedin Ramani, *Mikrostrukturgenerierung und -simulation zur modellbasierten Validierung homogenisierter Batteriemodelle*, Masterarbeit, 2020.

- Fatih Contur, *Charakterisierung eines Flüssigelektrolyten für Lithium-Ionen-Batterien*, Bachelorarbeit, 2020.
- Anther Daum, *Kühlkonzepte für Lithium-Ionen-Batterien*, Seminararbeit, 2021.
- Andrea Kinberger, *Anwendung eines elektrochemischen FEM-Modells auf eine großformatige Lithium-Ionen-Batterie*, Masterarbeit, 2021.
- Joel Canfora, *Mikrostrukturgenerierung und -simulation von Kathoden für Lithium-Ionen Batterien*, Masterarbeit, 2021.

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 Spritzgießsondervverfahren zur Herstellung von Mikroteilen 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 $(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3$.
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-gepressten, federstahldrahtverstärkten Aluminiumlegierung EN AW-6082.
ISBN 978-3-86644-933-6
- Band 12 Thilo Hammers
Wärmebehandlung und Recken von verbundstrang-gepressten 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 Mikrobiegebalken 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 SrTiO₃.
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 SrTiO₃ 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 $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Hochvoltspinellen.
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 Nilesa 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 Glaslotfugungen 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 Günter 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 Günter 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

- Band 107 Nikolai Zimmer
Nanoskalige Analytik der Mikrostruktur von hochdosig
bestrahltem Beryllium.
ISBN 978-3-7315-1178-6
- Band 108 Francesco Mazzocchi
Development of NbN based Kinetic Inductance Detectors
on sapphire and diamond substrates for fusion plasma
polarimetric diagnostics.
ISBN 978-3-7315-1181-6
- Band 109 Adrian Schmidt
Multiskalige Modellierung von Lithium-Ionen-Batterien.
ISBN 978-3-7315-1227-1

KARLSRUHER INSTITUT FÜR TECHNOLOGIE (KIT)
SCHRIFTENREIHE DES INSTITUTS FÜR ANGEWANDTE MATERIALIEN

Lithium-Ionen-Batterien enthalten eine Vielzahl gewickelter oder gestapelter Elektrodenlagen, die als mikroporöse Schichten ausgeprägt sind. Während des Lade- und Entladevorgangs laufen in den Zellen multiphysikalische Transport- und Transferprozesse auf unterschiedlichen Längenskalen ab. Diese Prozesse werden in der vorliegenden Arbeit über unterschiedliche Modellansätze abgebildet: ein Mikrostrukturmodell zur orts aufgelösten Simulation der elektrochemischen Prozesse innerhalb der porösen Elektroden sowie ein Multiskalenmodell zur gekoppelten Simulation der thermischen und elektronischen Transportvorgänge entlang des Elektrodenstapels. Die Modelle werden für eine prismatische Zelle parametrisiert und das resultierende Modellverhalten wird gegen experimentelle Daten validiert. Mit den entwickelten Modellen wird sowohl die Abhängigkeit der elektrochemischen Verluste von der Elektrodenmikrostruktur untersucht als auch die Wechselwirkung lokaler Prozesse mit der Potential- und Temperaturverteilung in großformatigen Zellen. Darüber hinaus werden zulässige Betriebsbedingungen der Zelle identifiziert sowie Potentiale hinsichtlich der Leistungs- und Energiedichtesteigerung aufgezeigt.

ISSN 2192-9963
ISBN 978-3-7315-1227-1

