

Modellierung und Simulation chemisch-mechanisch gekoppelter Prozesse in Batterie-Aktivmaterialpartikeln

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

von der KIT-Fakultät für Mathematik
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

M.Sc. Raphael Schoof

geb. in Bad Mergentheim

Tag der mündlichen Prüfung:

Hauptreferent:

Korreferent:

18.09.2024

Prof. Dr. Willy Dörfler

Prof. Dr. Christian Wieners



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

Kurzfassung

Zur Verbesserung von Lithium-Ionen-Batterien können numerische Simulationen eingesetzt und damit Entwicklungsprozesse beschleunigt werden. Insbesondere Silizium ist ein vielversprechender Kandidat für das Anodenmaterial der nächsten Generation elektrochemischer Speicher. Auf Kathodenseite ist Lithium-Eisenphosphat (LFP) eine geeignete Wahl. In der vorliegenden Arbeit werden chemisch-mechanisch gekoppelte Modellansätze für diese Materialien vorgestellt, numerisch effizient umgesetzt und analysiert, um das charakteristische Verhalten des jeweiligen Materials zu untersuchen. Insbesondere werden aufgrund der großen Deformationen bei der Lithiierung und der Delithiierung von Silizium mechanische Einschränkungen als Hindernis-Kontakt-Problem untersucht und (visko-) plastische Deformationen zu den chemischen und elastischen finiten Deformationen ergänzt. Für die Langlebigkeit der Energiespeicher ist das Verständnis des mechanischen Zusammenspiels zwischen dem Batterie-Aktivmaterialpartikel und der umgebenden Solid-Electrolyte-Interphase (SEI) von großer Bedeutung. Für eine effiziente numerische Vorgehensweise werden u.a. der primal-duale aktive Mengen-Algorithmus sowie die statische Kondensation und der Return-Mapping-Algorithmus angewendet. Auf Grundlage eines adaptiven Lösungsalgorithmus in Raum und Zeit (variable Ordnung, variable Zeitschrittweite) können angemessene Rechenzeiten erreicht werden. Automatisches Differenzieren und eine geeignete Parallelisierung reduzieren die Simulationsdauer ebenfalls. Um die approximative Lösung zu bewerten, wird für den rein chemischen Fall mit homogenen Neumann-Randbedingungen für das Phasenseparationsmaterial LFP eine residual-basierte a-posteriori-Fehlerschranke bewiesen und im Vergleich zu dem Gradientenschätzer und dem Kelly-Fehlerschätzer numerisch untersucht. Des Weiteren wird der Einfluss verschiedener Definitionen des elastischen Verzerrungstensors und der Mobilität auf das chemisch-mechanische Verhalten simulativ analysiert. Numerische Studien für den 1D radial-symmetrischen Fall und 2D sphärischen bzw. elliptischen Fall für Silizium und LFP liefern wichtige Einblicke in das Materialverhalten, u.a. Änderungen der Konzentrationsverteilungen durch mechanische Spannungen und den Vergleich von plastischen und viskoplastischen Deformationen, auch für mehrere Lade- und Entladezyklen und verschiedene Geometrien. Für den Kanten-Anteil des residual-basierten Fehlerschätzers zeigt sich eine erhöhte Konvergenzordnung für gerade Polynomordnungen im Vergleich zum Zell-Anteil. Insgesamt zeigen sich bedeutsame Erkenntnisse durch die numerischen Studien über Silizium und LFP sowie des residual-basierten Fehlerschätzers und bieten noch zahlreiche zukünftige Erweiterungsmöglichkeiten.

Abstract

Numerical simulations can be used to improve lithium-ion batteries and thus speed up development processes. Silicon in particular is a promising candidate for the anode material of the next generation of electrochemical storage systems. Lithium iron phosphate (LFP) is a suitable choice on the cathode side. In the present work, chemo-mechanically coupled modeling approaches for these materials are presented, numerically efficiently implemented and analyzed to investigate the characteristic behavior of the respective material. In particular, due to the large deformations during lithiation and delithiation of silicon, mechanical constraints are analyzed as an obstacle-contact problem and (visco-) plastic deformations are added to the chemical and elastic finite deformations. Understanding the mechanical interaction between the battery active material particle and the surrounding solid electrolyte interphase (SEI) is of great relevance for the longevity of the energy storage systems. For an efficient numerical procedure, the primal-dual active set algorithm as well as the static condensation and the return mapping algorithm are used. Appropriate simulation times can be achieved on the basis of an adaptive solution algorithm in space and time (variable-order, variable-step size). Automatic differentiation and suitable parallelization also reduce the simulation time. In order to evaluate the approximate solution, a residual-based a-posteriori error bound is proved for the purely chemical case with homogeneous Neumann boundary conditions for the phase-separation material LFP and numerically investigated in comparison to a gradient recovery estimator and a Kelly error estimator. Furthermore, the influence of different definitions of the elastic strain tensor and the mobility on the chemo-mechanical behavior is simulatively analyzed. Numerical studies for the 1D radially symmetrical case and 2D spherical or elliptical case for silicon and LFP provide important findings into the material behavior, including changes of the concentration distribution due to mechanical stresses and the comparison of plastic and viscoplastic deformation, even for several charging and discharging cycles and various geometries. All in all, the numerical studies on silicon and LFP as well as the residual-based error estimator provide significant insights and still offer numerous possibilities for future extension.

Vorwort und Danksagung

Die vorliegende Arbeit ist während meiner Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Angewandte und Numerische Mathematik 2 (IANM2) am Karlsruher Institut für Technologie (KIT) entstanden. Ich danke der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) im Rahmen des Graduiertenkollegs SiMET (Simulation Mechanisch-Elektrisch-Thermischer Vorgänge in Lithium-Ionen-Batterien, Projektnummer 281041241) für die finanzielle Unterstützung und dem Land Baden-Württemberg für den Support durch bwHPC.

Im Folgenden möchte ich mich herzlich bei allen Personen bedanken, die mich bei der Entstehung dieser Arbeit unterstützt und begleitet haben.

Zunächst möchte ich meinem Erstbetreuer Prof. Dr. Willy Dörfler meinen großen Dank aussprechen. Durch seine Erfahrung, seine Geduld und die vielen konstruktiven Diskussionen sowie fachlichen und nicht-fachlichen Gespräche hat er meine Arbeitsweise und die vorliegende Arbeit entscheidend geprägt. Die vielen Forschungsfreiheiten als wissenschaftlicher Mitarbeiter habe ich sehr geschätzt.

Ebenfalls möchte ich Prof. Dr. Christian Wieners für die Übernahme der Aufgabe des Zweitgutachters danken. Durch seine ausführlichen Rückmeldungen während eines Review-Prozesses ist die Qualität der Journal-Publikation und dieser Arbeit in vielerlei Hinsicht gestiegen.

Außerdem richtet sich mein Dank an alle aktuellen und ehemaligen Mitarbeitenden der Arbeitsgruppe und des Instituts. Leider war ein Teil der ersten Hälfte meiner Zeit am Institut mit vielen Einschränkungen aufgrund der Corona-Pandemie verbunden. Ich werde die gemeinsame Zeit mit Kaffeepausen, Mittagessen, Forschungstreffen, fachlichen und nicht-fachlichen Gesprächen vor Ort oder virtuell nicht vergessen. So möchte ich mich besonders bei Z. Veszelka, P. Kraft, M. Sukhova, K. Chockalingam, M. Elasmi, S. Karch, T. Laufer, J. Doll, D. Eckhardt, B. Verfürth, F. Krumbiegel und R. Maier sowie H. Schreiber-Schmoeger und N. Sonnefeld bedanken. Insbesondere habe ich F. Castelli für die inhaltliche Zusammenarbeit, die softwareseitige Grundlage dieser Arbeit, das Verfassen gemeinsamer Publikationen und viele Erinnerungen an Forschungstreffen zu danken. Weiter möchte ich mich bei J. Jeßberger für vielzählige Kaffeepausen, bei S. Simonis für zahlreiche Tipps und eine schöne Zeit in Tokio, bei S. Ito für die gemeinsamen Tage in Japan sowie bei der gesamten LBRG bedanken, ebenfalls bei J. Mödl für zahlreiche inspirierende Kekspausen und eine schöne Zeit in Lüttich, bei den Kolleginnen und Kollegen der anderen Arbeitsgruppen des Instituts für spannende Tischfußball-Duelle und zahlreiche Diskussionen bei der Umsetzung einer effizienten git-Nutzung (Dank an N. Baumgarten) sowie bei M. Reichardt und C. Knieling für den technischen Support.

Ohne das Graduiertenkolleg SiMET wäre diese Arbeit nicht so, wie sie jetzt ist. Ein besonderer Dank gilt dem gesamten SiMET-Team, insbesondere L. von Kolzenberg und L. Köbbing. Der interdisziplinäre Austausch und die zahlreichen Diskussionen auf Frühjahrs- und Herbsttreffen sowie Studientagen haben mich viele Dinge in einer anderen Perspektive sehen lassen. Vielen Dank an Y. Kuhn für die Bereitstellung der Leerlaufspannung von Graphit. Dem Trio danke ich für einmalige Treffen.

Der interfakultative Austausch mit dem Institut für Technische Mechanik (ITM), Lehrstuhl für Kontinuumsmechanik, hat mir neue Sichtweisen auf die plastische Modellierung eröffnet. Ich danke besonders A. Dyck für die kollegiale Zusammenarbeit sowie Prof. Dr.-Ing. habil. T. Böhlke für die gemeinsame Publikation. Dankend erkenne ich die Bereitschaft von J. Niermann an, eine interdisziplinäre Abschlussarbeit zu schreiben und danach als wissenschaftliche Hilfskraft weiter für diese Publikation zu arbeiten. Im Dank verbunden bin ich außerdem S. Dietrich, L. Kehrer, T. Karl, A. Prahs, M. Krause für die schöne Zeit in Oslo und vielen weiteren Kolleginnen und Kollegen am ITM und anderen Instituten des KIT und darüber hinaus für gemeinsame Erlebnisse.

Zu danken habe ich schließlich allen Studierenden, mit denen ich im Rahmen einer wissenschaftlichen Hilfstätigkeit (insbesondere B. Chen und T. Tuschner), einer Abschlussarbeit (insbesondere L. Flür) oder einem Seminarvortrag zusammengearbeitet habe und die meine Forschungsarbeiten auf diesem Wege unterstützt haben.

Zum Schluss bedanke ich mich von ganzem Herzen bei allen meinen Freunden, meiner Familie und insbesondere bei meiner Verlobten, die mich durch diese Phase meines Lebens mit Höhen und Tiefen begleitet, aufs Neue motiviert und unterstützt haben sowie Geduld und Verständnis zeigten. Ohne euch würde meine Dissertation in dieser Form nicht existieren.

Karlsruhe, im Juli 2024

Raphael Schoof

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	i
Abstract	iii
Vorwort und Danksagung	v
Inhaltsverzeichnis	ix
Abkürzungs- und Symbolverzeichnis	xi
1 Einleitung	1
2 Literaturübersicht	5
3 Notationen und Grundlagen	11
3.1 Mathematische Notationen	11
3.2 Zitierte mathematische Resultate	14
4 Kontinuumsmechanische Modellierung	19
4.1 Finite Deformation	19
4.2 Freie Energie	24
4.3 Chemische Betrachtungen	26
4.4 Elastische Deformation	29
4.5 Rand- und Anfangsbedingungen	30
4.6 Hindernis-Kontakt-Problem	31
4.7 Inelastisch-konstitutive Theorie	33
4.8 Partikel-SEI-Ansatz	37
5 Numerische Vorgehensweise	41
5.1 Problemformulierung	41
5.1.1 Einzelnes Batterie-Aktivmaterialpartikel	42
5.1.2 Hindernis-Kontakt-Problem	43
5.1.3 Inelastisch-konstitutive Theorie	43
5.1.4 Partikel-SEI-Ansatz	44
5.1.5 Kombinierte Partikel-SEI-Ansätze	45
5.2 Verfahren zur numerischen Lösung	46
5.2.1 Schwache Formulierung	47
5.2.1.1 Einzelnes Batterie-Aktivmaterialpartikel	47

5.2.1.2	Hindernis-Kontakt-Problem	47
5.2.1.3	Inelastisch-konstitutive Theorie	48
5.2.1.4	Partikel-SEI-Ansatz	50
5.2.2	Räumliche Diskretisierung	50
5.2.2.1	Batterie-Aktivmaterialpartikel	50
5.2.2.2	Hindernis-Kontakt-Problem	52
5.2.2.3	Inelastisch-konstitutive Theorie	57
5.2.2.4	Partikel-SEI-Ansatz	57
5.2.3	Zeitliche Diskretisierung	59
5.2.3.1	Batterie-Aktivmaterialpartikel	59
5.2.3.2	Hindernis-Kontakt-Problem: der primal-duale aktive Mengen-Algorithmus als semi-glattes Newton-Verfahren	60
5.2.3.3	Inelastisch-konstitutive Theorie: zeitliche Diskretisierung der inneren Variablen	63
5.2.3.4	Partikel-SEI-Ansatz	65
5.2.4	Adaptiver Lösungsalgorithmus	66
5.2.4.1	Einzelnes Batterie-Aktivmaterialpartikel	66
5.2.4.2	Hindernis-Kontakt-Problem	66
5.2.4.3	Inelastisch-konstitutive Theorie	67
5.2.4.4	Partikel-SEI-Ansatz	67
5.2.5	Residual-basierte a-posteriori-Fehlerabschätzungen	68
5.2.5.1	Fehleranalyse und a-posteriori-Fehlerabschätzungen	68
5.2.5.2	Residual-basierte a-posteriori-Fehlerabschätzungen für Finite-Elemente-Approximationen	80
5.2.5.3	Residual-basierter a-posteriori-Fehlerschätzer mit Mechanik	87
5.2.6	Automatisches Differenzieren	87
5.2.7	Message-Passing-Interface	88
6	Numerische Experimente	89
6.1	Simulationsaufbau	89
6.1.1	Geometrischer Aufbau	90
6.1.2	Details zur Implementierung	92
6.2	Numerische Ergebnisse	93
6.2.1	Einzelnes Batterie-Aktivmaterialpartikel	93
6.2.1.1	Vergleich der elastischen Verzerrungstensoren	95
6.2.1.2	Vergleich der Mobilitäten	97
6.2.1.3	MPI-Parallelisierung	98
6.2.2	Hindernis-Kontakt-Problem	99
6.2.3	Inelastisch-konstitutive Theorie	103
6.2.4	Partikel-SEI-Ansatz	110
6.2.5	Residuen-Fehlerschätzer	116
6.2.6	Weitere Parameter- und Modellierungs-Kombinationen	119
6.2.7	Validierung	121

7 Zusammenfassung und Ausblick	125
7.1 Zusammenfassung	125
7.2 Ausblick	128
A Weitere Informationen	131
A.1 Weitere Skizze einer Batteriezelle mit SEI	131
A.2 Weitere Definitionen und Schaubilder im Kontext der U_{OCV}	131
A.3 Verschiedenes	134
A.3.1 Adaptiver Lösungsalgorithmus	134
A.3.2 Weitere Informationen zum Simulationsaufbau	136
B Weitere Berechnungen und Ableitungen	141
B.1 Herleitung Kontinuitätsgleichung	141
B.2 Berechnungen der Ableitungen für unterschiedliche Ansätze	143
B.2.1 Allgemeine Ableitungen im BAP-Kontext	144
B.2.2 Berechnungen für das chemische Potential	145
B.2.3 Berechnungen für den ersten Piola–Kirchhoff-Tensor (elastischer Fall)	151
B.2.4 Berechnungen für die starke Formulierung	151
B.2.5 Berechnungen für den ersten Piola–Kirchhoff-Tensor (inelastischer Fall)	154
B.2.6 Berechnungen für die Newton–Raphson-Methode	157
B.2.7 Berechnungen für die Approximation der Linearisierung des Projektors	159
Abbildungsverzeichnis	165
Tabellenverzeichnis	171
Eigene Veröffentlichungen	173
Journalartikel	173
Konferenzbeiträge	173
Literaturverzeichnis	175

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Abkürzungen

AD	automatisches Differenzieren (von engl. <i>automatic differentiation</i>)	Seite 88
aSi	amorphes Silizium Li_xSi (von engl. <i>amorphous silicon</i>)	Seite 2
BAP	Batterie-Aktivmaterialpartikel (von engl. <i>battery active material particle</i>)	Seite 19
BDF	Formel zur Rückwärtsdifferenzierung (von engl. <i>backward differentiation formula</i>)	Seite 106
C-Rate	Ladegeschwindigkeit (von engl. <i>charging rate</i>)	Seite 28
DAE	differential-algebraische Gleichung (von engl. <i>differential algebraic equation</i>)	Seite 51
DOF	Freiheitsgrad (von engl. <i>degree of freedom</i>)	Seite 14
FEM	Finite-Elemente-Methode (von engl. <i>finite element method</i>)	Seite 13
GSV	Green–St-Venant	Seite 23
IBVP	Anfangs-Randwertproblem (von engl. <i>initial boundary value problem</i>)	Seite 41
KKT	Karush–Kuhn–Tucker	Seite 37
kol	von-Kolzenberg	Seite 24
lag	Lagrange	Seite 23
LFP	Lithium-Eisenphosphat Li_xFePO_4 (von engl. <i>lithium iron phosphate</i>)	Seite 1
Li	Lithium	Seite 1
LIB	Lithium-Ionen-Batterie	Seite 1
log	logarithmisch	Seite 23
MPI	Message-Passing-Interface (von engl. <i>message passing interface</i>)	Seite 88
NCP	nichtlineares Komplementaritätsproblem (von engl. <i>nonlinear complementary problem</i>)	Seite 55
NDF	Formel zur numerischen Differenzierung (von engl. <i>numerical differentiation formula</i>)	Seite 59
OCV	Leerlaufspannung (von engl. <i>open-circuit voltage</i>)	Seite 24
OCP	Hindernis-Kontakt-Problem (von engl. <i>obstacle contact problem</i>)	Seite 43

OpenMP	Open-Multi-Processing (von engl. <i>open multi-processing</i>)	Seite 88
PMV	partielles molares Volumen (von engl. <i>partial molar volume</i>)	Seite 23
PSM	Phasenseparationsmaterial (von engl. <i>phase-separating material</i>)	Seite 2
SEI	Solid-Electrolyte-Interphase (von engl. <i>solid electrolyte interphase</i>)	Seite 19
PPP	plastisches Partikel-Problem (von engl. <i>plastic particle problem</i>)	Seite 43
PSP	Partikel-SEI-Problem (von engl. <i>particle SEI problem</i>)	Seite 44
SOC	Ladezustand (von engl. <i>state of charge</i>)	Seite 28
SPP	einzelnes Partikel-Problem (von engl. <i>single particle problem</i>)	Seite 42

Symbole

Symbol	Beschreibung	
Latinische Symbole		
a	skalare Hilfsvariable	Seite 55
\mathcal{A}	Menge aller aktiven DOFs von \mathcal{P}	Seite 55
b	skalare Hilfsvariable	Seite 55
\mathbf{B}_h	diskrete Hilfsmatrix	Seite 54
c	Konzentration	Seite 23
C^k	Raum der k -stetig differenzierbaren Funktionen, $k \in \mathbb{N}_0$	Seite 12
\mathbf{C}	rechter Cauchy–Green-Tensor	Seite 21
\mathcal{C}	NCP-Funktion	Seite 55
\mathbb{C}	Steifigkeitstensor vierter Ordnung	Seite 26
d	Dimension	Seite 11
\mathbf{D}	symmetrischer Verzerrungsanteil von \mathbf{L}	Seite 22
\mathbf{D}_{pl}	plastische Dehnungsrate	Seite 35
\mathbf{D}_h	diskrete Diagonalmatrix	Seite 54
E	Elastizitätsmodul	Seite 26
\mathbf{E}	Verzerrungstensor	Seite 21
f	Hilfsfunktion	Seite 20
F_Y	Fließfunktion	Seite 35
$\mathbf{F} = \nabla_{\mathbf{R}} \Phi$	Deformationsgradient	Seite 19
$\mathbf{F} = \mathbf{F}_{\text{ch}} \mathbf{F}_{\text{el}} \mathbf{F}_{\text{pl}}$	multiplikative Zerlegung des Deformationsgradienten	Seite 34
\mathbf{F}_{ch}	chemischer Anteil des Deformationsgradienten	Seite 23
\mathbf{F}_{el}	elastischer Anteil des Deformationsgradienten	Seite 23
\mathbf{F}_{pl}	plastischer Anteil des Deformationsgradienten	Seite 34
F_a	Faraday-Konstante	Seite 25
g	Lückenfunktion (von engl. <i>gap function</i>)	Seite 32

\hat{g}	Projektion auf Hindernis	Seite 32
G	Schubmodul / zweite Lamé-Konstante	Seite 26
$H^k = W^{m,2}$	Hilbertraum	Seite 12
H^{-k}	Dualraum von H^k	Seite 13
\mathbf{H}	Verschiebungsgradient	Seite 21
i	Zählindex	Seite 11
\mathcal{I}	Menge aller inaktiven DOFs von \mathcal{P}	Seite 55
\mathbf{I}	Identitätstensor zweiter Ordnung	Seite 11
\mathbb{I}_{Π}	Linearisierung von \mathbf{P}_{Π}	Seite 65
j	Zählindex	Seite 11
$J = J_{\text{ch}}J_{\text{el}}J_{\text{pl}}$	multiplikative Zerlegung der Volumenänderung	Seite 34
k	Zählindex	Seite 11
k_n	Ordnung der Zeitintegration zum Zeitschritt t_n	Seite 59
K	Kompressionsmodul	Seite 65
K_{\square}	Hilfsfunktion in a-posteriori-Fehlerabschätzungen	Seite 71
l	Zählindex	Seite 11
L^p	skalärer Lebesgue-Raum mit $p \in [1, \infty)$	Seite 12
\mathbf{L}	Geschwindigkeitsgradient	Seite 22
m	skalarwertige Mobilität	Seite 26
\mathbf{m}	tensorwertige Mobilität	Seite 26
\mathbf{M}	Mandelscher Spannungstensor	Seite 35
n	Index für Zeitdiskretisierung	Seite 59
\mathbf{n}	Normalenvektor auf Ω	Seite 12
$\mathbf{n}_{\mathbf{R}}$	Normalenvektor auf $\Omega_{\mathbf{R}}$	Seite 30
N	Anzahl der Knoten von V_h	Seite 51
N_{Λ}	Anzahl der Knoten von Λ_h	Seite 53
$\mathbf{N}_{\mathbf{R}}$	Lithium-Fluss	Seite 26
N_{ext}	externer Lithium-Fluss	Seite 28
\mathcal{N}	Menge aller anderen DOFs von $\Omega_{\mathbf{R}}$: $\mathcal{S} \setminus \mathcal{P}$	Seite 52
P_h^k	Raum der Lagrangeschen finiten Elemente mit Polynomgrad $k \in \mathbb{N}$	Seite 14
\mathbf{P}	erster Piola–Kirchhoff-Spannungstensor	Seite 29
\mathcal{P}	Menge aller potentiellen Kontakt-DOFs auf $\Gamma_{\mathcal{P}}$	Seite 52
\mathbf{P}_{Π}	Projektor auf zulässige Spannungen	Seite 64
\mathbf{R}	Rotationsteil (schief-symmetrischer Anteil)	Seite 21
ds	Flächendifferential	Seite 20
\mathcal{S}	Menge aller DOFs von $\Omega_{\mathbf{R}}$: $\mathcal{S} = \mathcal{P} \cup \mathcal{N}$	Seite 52
\mathbf{T}	zweiter Piola–Kirchhoff-Spannungstensor	Seite 30
t	Zeit	Seite 12
t_n	Zeitschritt	Seite 59

t_{cycle}	Zeitdauer für Zyklus	Seite 28
U_{OCV}	OCV-Kurve	Seite 24
$\mathbf{u} = \mathbf{x} - \mathbf{X}_{\text{R}}$	zeitabhängiger Verschiebungsvektor	Seite 19
\mathbf{U}	rechter Dehnungsanteil	Seite 21
v_{PMV}	partielles molares Volumen des BAPs	Seite 23
\mathbf{v}	Geschwindigkeit	Seite 20
$d\mathbf{v}$	Volumendifferential	Seite 20
V	skalarwertiger Funktionenraum	Seite 14
V_{Ω}	Volumen von Ω	Seite 23
\mathbf{V}^*	vektorwertiger Funktionenraum	Seite 47
\mathbf{V}^+	Teilmenge von \mathbf{V}^*	Seite 48
$W^{m,p}$	Sobolev-Raum mit $p \in [1, \infty]$ und $m \in \mathbb{N}$.	Seite 12
\mathbf{W}	schief-symmetrischer Rotationsanteil von \mathbf{L}	Seite 22
$\mathbf{x} = \Phi(t, \mathbf{X}_{\text{R}})$	Position im Eulerschen Gebiet	Seite 19
$d\mathbf{x}$	Gebietsdifferential	Seite 20
\mathbf{X}_{R}	Anfangsposition	Seite 19
z	Hilfsvariable	Seite 25

Griechische Symbole

α	Koeffizient in NCP-Funktion	Seite 55
α_1, α_2	Koeffizient in chemischer Energiedichte	Seite 25
$\hat{\alpha}_2$	Hilfsvariable in a-posteriori-Fehlerabschätzung	Seite 71
α_{τ_n}	Koeffizient für adaptive Zeitdiskretisierung	Seite 59
γ_{cell}	Koeffizient des Zellanteils für Residuenschätzer	Seite 87
γ_{face}	Koeffizient des Kantenanteils für Residuenschätzer	Seite 87
γ^{iso}	isotroper Verfestigungsparameter	Seite 35
Γ_{in}	zusätzlicher innerer Rand des Gebiets	Seite 90
$\Gamma_{\text{R,inter},t_{\text{end}}}$	Zeit-Ort-Zylinder für den Rand zwischen Partikel- und SEI-Referenzgebiet $\Gamma_{\text{R,inter},t_{\text{end}}} := (0, t_{\text{end}}) \times (\partial\Omega_{\text{R,P}} \cap \partial\Omega_{\text{R,S}})$	Seite 39
$\Gamma_{\mathcal{P}}$	potentielle Kontaktzone	Seite 52
δ_{ij}	Kronecker-Delta	Seite 14
$\varepsilon_{\text{pl}}^{\text{eq}}$	äquivalente plastische Dehnung	Seite 36
ε	Deformationsanteil (symmetrischer Anteil)	Seite 21
ζ	skalarwertige Testfunktion	Seite 47
η_{cell}	Zellanteil des Residuenschätzers	Seite 87
η_{face}	Kantenanteil des Residuenschätzers	Seite 87
κ	Koeffizient der Grenzfläche	Seite 25
\varkappa	Hilfsvariable	Seite 65
λ	erste Lamé-Konstante	Seite 26
λ_{ch}	Faktor des konzentrationsinduzierten Verformungsgradienten	Seite 23

λ_M	Lagrangescher Multiplikator	Seite 53
μ	chemisches Potential	Seite 27
ν	Poissonzahl	Seite 26
ξ_k	skalare Basisfunktion: Eintrag ungleich Null von ξ_k von DOF k	Seite 53
ξ	vektorwertige Testfunktion	Seite 47
ξ_k	vektorwertige Testfunktion von DOF k	Seite 53
ρ_R	Massendichte des Materials in Ω_R	Seite 24
σ_F	Funktion der Fließspannung	Seite 35
σ_Y	Fließspannung	Seite 35
σ	Cauchyscher Spannungstensor	Seite 29
τ_n	Zeitschrittweite zur Zeit t_n	Seite 59
φ	skalarwertige Testfunktion	Seite 47
ϕ	skalarwertige Testfunktion	Seite 53
ϕ	vektorwertige Testfunktion	Seite 53
Φ	Deformation	Seite 19
χ	vektorwertige Testfunktion	Seite 50
ψ	gesamte freie Energie	Seite 24
ψ_{ch}	chemischer Anteil der freien Energie	Seite 24
ψ_{el}	elastischer Anteil der freien Energie	Seite 24
ψ_{int}	Grenzflächenanteil der freien Energie	Seite 24
Ω	Momentanplatzierung (Eulersches Gebiet)	Seite 19
Ω_R	Referenzgebiet (Lagrangesches Gebiet)	Seite 19
$\Omega_{t_{\text{end}}}$	Zeit-Ort-Zylinder als $\Omega_{t_{\text{end}}} := (0, t_{\text{end}}) \times \Omega$	Seite 12
$\Omega_{R,t_{\text{end}}}$	Zeit-Ort-Zylinder als $\Omega_{R,t_{\text{end}}} := (0, t_{\text{end}}) \times \Omega_R$	Seite 26
Ω_{com}	Rechengebiet	Seite 90

Mathematische Symbole

$\partial\Omega_R$	Rand von Ω_R	Seite 19
∇_R	Gradientenvektor im Referenzgebiet	Seite 19
$\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}$	Skalarprodukt zweier Vektoren \mathbf{a} und \mathbf{b}	Seite 11
$\mathbf{A}\mathbf{b}$	Matrix-Vektor-Multiplikation der Matrix \mathbf{A} und des Vektors \mathbf{b}	Seite 11
$\mathbf{A} : \mathbf{B}$	Frobenius-Skalarprodukt von zwei Tensoren \mathbf{A} und \mathbf{B}	Seite 11
$\mathcal{A}[\mathbf{B}]$	Reduzierung der letzten beiden Indizes des Tensors dritter Ordnung \mathcal{A} und des Tensors zweiter Ordnung \mathbf{B}	Seite 11
$\mathbb{A}[\mathbf{B}]$	Reduzierung der letzten beiden Indizes des Tensors vierter Ordnung \mathbb{A} und des Tensors zweiter Ordnung \mathbf{B}	Seite 11
\circ	sukzessive Ausführung von linearen Abbildungen	Seite 146
∂_{\square}	partielle Ableitung bezüglich \square	Seite 12
z_{\square}	partielle Ableitung von \square bezüglich z	Seite 61
\mathbf{G}_{\square}	partielle Ableitung von \square bezüglich \mathbf{G}	Seite 61

$\Delta_n \square$	Differenz zwischen nächstem und aktuellem Zeitschritt: $\square^{n+1} - \square^n$ oder $\square_{n+1} - \square_n$	Seite 64
\mathbb{N}	natürliche Zahlen	Seite 11
\mathbb{R}	reelle Zahlen	Seite 11
$\text{tr}(\square)$	Spur von Matrix \square	Seite 11
$\det(\square)$	Determinante von \square	Seite 19
$\exp(\square)$	Exponentialfunktion von \square	Seite 16
$\ln(\square)$	natürlicher Logarithmus von \square	Seite 13
$\max(\square)$	Maximaler Wert von \square	Seite 55
$ \cdot $	Betragsfunktion und Euklidische Norm	Seite 12
$\ \cdot\ _V$	Norm des Funktionenraums V	Seite 12
$\ \cdot\ _0$	L^2 -Norm	Seite 13
$\ \cdot\ _1$	H^1 -Norm	Seite 13
$\ \cdot\ _{m,p,\Omega}$	Norm des Sobolev-Raums $W^{m,p}(\Omega)$	Seite 13

Indizes und Sonstiges

\square_0	Berücksichtigung der Variablen zur Anfangsbedingung t_0	Seite 31
$\square_{>0}$	Einschränkung von \square auf Werte größer als 0	Seite 12
\square_{ch}	chemischer Anteil von \square	Seite 24
\square_{el}	elastischer Anteil von \square	Seite 24
\square_{int}	Grenzflächenanteil von \square	Seite 24
\square_{kol}	Ansatz nach von-Kolzenberg	Seite 24
\square_{lag}	Ansatz nach (Lagrange) Green–St-Venant (GSV)	Seite 23
\square_{log}	Henckyscher Ansatz / logarithmischer Ansatz	Seite 23
\square_h	endlich dimensionale Funktion von \square oder algebraische Darstellung von \square bezüglich der Basisfunktion	Seite 14
\square_{max}	maximaler Anteil von \square	Seite 23
$\square_{\mathcal{P}}$	diskreter Vektor mit allen Einträgen der Menge \mathcal{P}	Seite 55
\square_{pl}	plastischer Anteil von \square	Seite 34
\square_{R}	Berücksichtigung der Variablen im Referenzgebiet	Seite 19
\square^{dev}	deviatorischer Anteil von \square	Seite 35
\square^{tri}	Trial-Anteil von \square (von engl. <i>trial part</i>)	Seite 49
\square^{T}	Transponierte von \square	Seite 21
$\square^{-\text{T}}$	Invertierte Transponierte von \square	Seite 20
$\bar{\square}$	Normierte Variable von \square mit \square_{max}	Seite 23
$\bar{\Omega}$	Abschluss des Gebiets Ω	Seite 12
$\tilde{\square}$	Dimensionslose Variable von \square	Seite 41
$\hat{\square}$	Modifizierte Variable von \square	Seite 27
$\dot{\square}$	Zeitableitung von \square	Seite 12

1 Einleitung

Wiederaufladbare Batterien sind eine der Schlüsseltechnologien für die heutige und zukünftige Energiespeicherung, um den Herausforderungen des Klimawandels zu begegnen [7, 8]. So sind elektrochemische Energiespeicher aus unserem täglichen Leben nicht mehr wegzudenken, z.B. in Smartphones, Laptops, E-Autos und vielen weiteren elektronischen Geräten, siehe [9, Kapitel 1.2], [10, Vorwort] und [11]. Ebenfalls ist der elektrochemische Energiespeicher zur Stabilisierung des Energienetzes von entscheidender Bedeutung, um Schwankungen der erneuerbaren Energiequellen wie Solar- und Windstrom auszugleichen [12, 13]. Lithium-Ionen-Batterien (LIBs) sind aktuell die beliebteste wiederaufladbare Batterietechnologie aufgrund ihrer vergleichsweise hohen Energiedichte und guten Langlebigkeit [10, 14–19]. Während des Ladens und Entladens treten komplexe elektrisch-chemisch-mechanisch gekoppelte Prozesse auf [20], welche im Fokus aktueller Forschungsarbeiten stehen. Zielsetzungen dabei sind beispielsweise die Kapazität der Batterien zu erhöhen, die Lebensdauer zu verlängern, die Kosten zu senken und ein schnelles Laden zu ermöglichen [21–24]. Ein vielversprechender Ansatz dafür ist das Verändern der eingesetzten Materialien, aus denen die Batterien bestehen [25–29]. Die Untersuchung von thermischen Effekten ist ebenfalls ein entscheidender Faktor zur Weiterentwicklung und Verbesserung von LIBs [30, 31], was in der vorliegenden Arbeit jedoch nicht weiter betrachtet wird.

Abbildung 1.1 stellt eine schematische Skizze einer LIB während eines Ladevorgangs durch eine externe Spannungsversorgung dar. Lithium (Li)-Atome werden in der Kathode zu Li^+ -Ionen und Elektronen oxidiert. Während die Li^+ -Ionen durch den Elektrolyt und den Separator (nicht durchdringbar für die Elektronen) zur Anodenseite wandern, bewegen sich die Elektronen über den Stromableiter durch den äußeren Stromkreis mit der externen Spannungsversorgung auf die Anodenseite. Über den Stromableiter gelangen die Elektronen wieder zu den Li^+ -Ionen und reduzieren die Li^+ -Ionen wieder zu Li-Atomen. Bei Nutzung des elektrochemischen Speichers als Stromlieferant ist der Prozess umgekehrt. Die Elektronen und die Li^+ -Ionen wandern von der Anodenseite zur Kathodenseite. Dabei versorgen die Elektronen einen elektrischen Verbraucher, z.B. ein Smartphone. Das Einlagern von Lithium im Aktivmaterial wird *Lithiierung* genannt, der umgekehrte Prozess *Delithiierung*. Üblicherweise wird für das Kathodenmaterial Lithium-Cobalt(III)-Oxid (LCO, Li_xCoO_2), Lithium-Nickel-Mangan-Cobalt-Oxide (NMC, $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$) oder Lithium-Eisenphosphat (LFP, Li_xFePO_4) und als Anodenmaterial Graphit (C) verwendet [33].

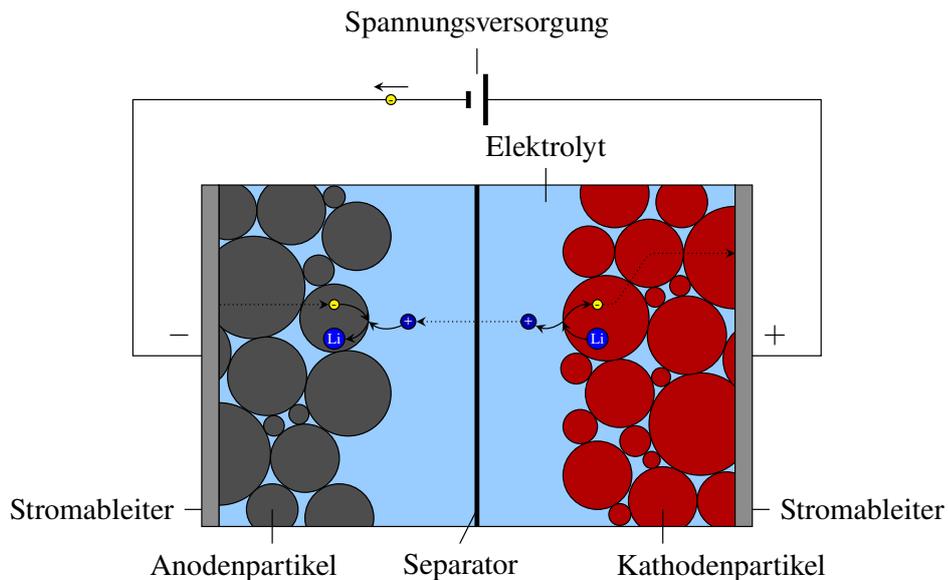


Abbildung 1.1: Schematische Skizze einer Batteriezelle während des Ladevorgangs mit \bullet als Elektronen, \oplus als Li^+ -Ionen und $\textcircled{\text{Li}}$ als Li-Atome, basierend auf [32, Abbildung 3.1].

Neben experimentellen Untersuchungen sind numerische Simulationen aus Kostengründen in der Forschung von grundlegender Bedeutung [34]. So wurden in den vergangenen Jahren verschiedene Modelle entwickelt, die die diversen Effekte (chemisch, mechanisch, elektrochemisch und thermisch) auf unterschiedlichen Skalen (Partikel-Ebene, Halbzell-Ebene, Zell-Ebene) untersuchen [20, 35–37].

Die Modelle werden in numerischen Simulationen abgebildet, um durch geeignete Annäherungen bzw. Approximationen die modellierten Eigenschaften und gewünschten Vorhersagen zu untersuchen. So können durch Diskretisierung die verschiedenen kontinuierlichen Probleme mit unterschiedlichen numerischen Ansätzen, z.B. der Finite-Differenzen-Methode (FDM) [38], der Finite-Elemente-Methode (FEM) [39, 40] oder der Finite-Volumen-Methode (FVM) [41], erforscht werden. Neben kommerzieller Software wie MATLAB [42], z.B. in [43], Abaqus [44], z.B. in [45] oder COMSOL [46], z.B. in [47], existiert auch Open-Source-Software wie PyBaMM [48], z.B. in [49], zur Untersuchung Batterie-spezifischer Probleme.

In dieser Arbeit werden chemisch-mechanisch gekoppelte Prozesse im Batterie-Aktivmaterial, ausgehend von der Partikel-Ebene, modelliert und numerisch simuliert. Hierfür wird aufbauend auf einem chemisch-elastisch gekoppelten Modell mit einem Cahn–Hilliard-Ansatz und finiten Deformationen für das Phasenseparationsmaterial (PSM) LFP in der Kathode [50] der Wechsel zum Anodenmaterial Silizium mittels numerischer Simulationen untersucht. Dieser Wechsel ist insbesondere von großem Interesse, da amorphes Silizium (aSi , Li_xSi) im Gegensatz zum heute üblicherweise verwendeten Anodenmaterial Graphit eine fast zehnfache theoretische Kapazität aufweist [51–53] und damit ein vielversprechender Kandidat für die nächste Generation von LIBs ist [54]. Jedoch kann die zusätzliche Speicherung von Li zu einer Volumenvergrößerung von bis zu 300 % führen, verglichen mit einer Ausdehnung von ca. 10 % bei Graphit [20, 55] bzw.

ca. 7% bei LFP [56]. Aufgrund der großen Verformungen von Silizium soll das mechanische Spannungsverhalten erforscht werden, u.a. wenn sich das Partikel nicht mehr frei ausdehnen kann. Beispielsweise trifft das entsprechende Partikel auf andere Partikel, auf den Stromableiter oder auf das Batteriegehäuse. Wie in einigen numerischen Studien gezeigt wurde, verhalten sich die großen mechanischen Verformungen nicht nur elastisch, sondern es treten auch plastische bzw. viskoplastische Verformungen auf, die die Lebensdauer und die Kapazität von Batterien beeinflussen [57–62].

Unabhängig vom genauen Material sind Batterie-Aktivmaterialpartikel (BAP) (von engl. *battery active material particle*) in der Anode von einer weiteren Schicht, der Solid-Electrolyte-Interphase (SEI) (von engl. *solid electrolyte interphase*) umgeben, die eine entscheidende Rolle für die Lebensdauer einer LIB spielt [63–65]. In Abbildung A.1 ist die schematische Skizze einer Batteriezelle mit der SEI an der Anodenseite ergänzt, die aus einer dichten inneren Schicht und einer porösen äußeren Schicht besteht [66, 67]. In Wirklichkeit ist die SEI-Schicht überall auf den Anodenpartikeln verteilt und in Abbildung A.1 nur vereinfacht dargestellt.

Um Simulationsergebnisse in einer angemessenen Rechenzeit zu erhalten, sind räumlich und zeitlich adaptive numerische Methoden entscheidend. Insbesondere, wenn die Skalen während der Simulation deutlich variieren. Besonders für das PSM ist ein effizientes adaptives Verfahren von großem Vorteil [50]. Für die räumliche Verfeinerung wird dort ein Gradientenschätzer [68, Kapitel 4] und für das zeitliche Integrationsverfahren eine Formel zur numerischen Differenzierung (NDF) (von engl. *numerical differential formulation*) von linearen Mehrschrittverfahren [69–71] verwendet. Als Alternative für das räumlich adaptive Kriterium werden in dieser Arbeit noch der Kelly-Fehlerschätzer [72–74] und ein residual-basierter Fehlerschätzer untersucht. Im Gegensatz zum Gradientenschätzer muss für den residual-basierten Fehlerschätzer kein zusätzliches Gleichungssystem gelöst werden, wobei im Vergleich zum Kelly-Fehlerschätzer (und zum Gradientenschätzer) der residual-basierte Fehlerschätzer nicht allgemein formuliert werden kann, sondern problemabhängig ist. Für eine Reduzierung der Simulationsdauer wird eine Parallelisierung mittels OpenMP (von engl. *open multi-processing*) bzw. mittels Message-Passing-Interface (MPI) (von engl. *message passing interface*) untersucht. Die Nutzung von automatischem Differenzieren (AD) wird als weiteres moderneres numerisches Hilfsmittel in den Lösungsalgorithmus integriert, um die manuelle analytische Ableitung der Jacobi-Matrix nicht per Hand zu bestimmen sowie den Assemblierungsprozess dafür zu umgehen. Für die numerischen Simulationen wird die FEM genutzt, aufbauend auf der Open-Source-Software deal.II [74, 75].

Insgesamt werden in dieser Arbeit folgende Dinge erarbeitet: Aufbauend auf dem Cahn–Hilliard-Ansatz mit rein elastischen finiten Deformationen und mit einem räumlich adaptiven Verfahren mit dem Gradientenschätzer sowie einem Zeitintegrationsschema mit variabler Schrittweite und variabler Ordnung wird die kontinuumsmechanische Theorie für Materialien erweitert, die mit einer experimentellen Spannungskurve modelliert werden können. Hierbei werden verschiedene Ansätze für den elastischen Verzerrungstensor sowie für die Mobilität betrachtet. Zusätzliche Modellerweiterungen werden numerisch effizient integriert: So wird das

System partieller Differentialgleichungen um die Theorie des Hindernis-Kontakt-Problems ergänzt. Weiter werden (visko-) plastische bzw. raten-unabhängige / raten-abhängige Effekte mit Hilfe einer Projektorformel bzw. statischer Kondensation numerisch sinnvoll zum bisherigen System an Gleichungen hinzugefügt, ohne dass das System bzw. die Anzahl der zu lösenden Freiheitsgrade (DOFs) (von engl. *degrees of freedom*) vergrößert werden muss. Gleiches gilt für das Hindernis-Kontakt-Problem, bei dem der primal-duale aktive Mengen-Algorithmus als semi-glatte Newton-Verfahren interpretiert wird und somit keine Erhöhung der zu lösenden DOFs erforderlich ist [76]. Nur für den Partikel-SEI-Ansatz, ein gekoppeltes System zwischen einem Partikel mit einer umgebenden SEI, wird das System an nichtlinearen partiellen Differentialgleichungen um die Verschiebung der SEI im SEI-Gebiet ergänzt. Der Return-Mapping-Algorithmus sorgt im raten-unabhängigen Fall für eine direkte Berechnung der entsprechenden Variablen für den nächsten Zeitschritt, wohingegen beim raten-abhängigen Fall eine zusätzliche skalare Gleichung auf Integrationspunktebene gelöst werden muss. Diese Erweiterungen werden also mathematisch effizient zum bisherigen System an Gleichungen hinzugefügt und sollen mit numerisch effektiven Hilfsmitteln wie AD und MPI ergänzt werden. Für den Fall des rein chemischen Problems mit homogenen Neumann-Randbedingungen wird für LFP eine residual-basierte a-posteriori-Fehlerabschätzung bewiesen und numerisch analysiert. Im chemisch-elastischen Fall wird für aSi der residual-basierte Fehlerschätzer ebenfalls numerisch untersucht. Hierzu werden die Ergebnisse mit den beiden anderen Fehlerschätzern, Gradientenschätzer und Kelly-Fehlerschätzer, verglichen. Insgesamt werden für Silizium und LFP zahlreiche Modellerweiterungen betrachtet und numerisch effizient in den Lösungsalgorithmus einbezogen, die im Batteriekontext so noch nicht vorhanden sind. Für LFP wird im chemischen Fall eine neue residual-basierte a-posteriori-Fehlerschranke bewiesen.

Diese Arbeit ist wie folgt gegliedert: Die Einordnung der Modellierung und der numerischen Methoden in den aktuellen Stand der Literatur wird in Kapitel 2 dargelegt. Anschließend werden die in dieser Arbeit verwendeten mathematischen Notationen und grundlegende mathematische Ergebnisse in Kapitel 3 eingeführt. Danach wird in Kapitel 4 die kontinuumsmechanische Modellierung erklärt: Zunächst werden für den Standardfall eines sich frei ausdehnenden chemisch-elastisch gekoppelten BAPs mit finiten Deformationen die unterschiedlichen Ansätze für den elastischen Verzerrungstensor und für die Mobilität präsentiert. Ausgehend von diesem Standardfall werden die verschiedenen Modellerweiterungen für das Hindernis-Kontakt-Problem, die inelastisch-konstitutive Theorie und der Partikel-SEI-Ansatz eingeführt. Kapitel 5 erklärt sukzessiv die numerische Vorgehensweise: schwache Formulierung, räumliche und zeitliche Diskretisierung sowie der verwendete adaptive Lösungsalgorithmus. Der Beweis für die analytische residual-basierte a-posteriori-Fehlerabschätzung wird in Kapitel 5.2.5 ausgeführt. Kapitel 6 präsentiert und diskutiert die numerischen Ergebnisse für die Anwendung eines BAPs für den Fall eines 1D radial-symmetrischen Gebiets und eines 2D Gebiets sowie die numerischen Ergebnisse für den residual-basierten Fehlerschätzer und verschiedene Validierungen der Modellierungsansätze. Abschließend fasst Kapitel 7 die Arbeit zusammen und es wird ein Ausblick für weiterführende Ansätze gegeben.

2 Literaturübersicht

In diesem Kapitel werden die genutzten Modellierungsansätze und die numerische Vorgehensweise in die Literatur eingeordnet.

Numerische Untersuchungen von Lithium-Ionen-Batterien können auf verschiedenen Ebenen vorgenommen werden, z.B. einer großformatigen Zelle wie in [77, 78], auf Mikroskalen-Ebene wie in [32, 79] oder auf Partikel-Ebene wie in [59, 67, 80–82].

Aufbauend auf [50, 80] wird sich die vorliegende Arbeit auf die Modellierung und Simulation von Batterie-Aktivmaterial auf Partikel-Ebene fokussieren. Auf Kathodenseite wird Lithium-Eisenphosphat (LFP) untersucht, welches als Phasenseparationsmaterial (PSM) bekannt ist und mit einem Cahn–Hilliard-Ansatz modelliert wird [50, 81, 83, 84]. Das Phänomen der Phasenseparation tritt auch bei anderen Materialien wie Lithium-Manganoxid (LMO, $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$) oder Natrium-Eisenphosphat (NFP, Na_xFePO_4) auf [82, 85–87]. Durch das Ungleichgewicht der Lithium-Konzentrationen der zwei unterschiedlichen Phasen treten mechanische Spannungen innerhalb des Aktivmaterials auf.

Da amorphes Silizium (aSi) aufgrund der höheren Energiedichte im Vergleich zu Graphit ein geeigneter Kandidat für das Anodenmaterial ist, wird dieses Material auf der Anodenseite untersucht [51–53]. Der (De-)Lithiierungsvorgang für Silizium ist eine Legierungsreaktion [88, 89], während für LFP und Graphit ein (De-)Interkalierungsvorgang stattfindet [90, 91]. Wenn die Partikel größer als 150 nm sind, führen die großen Verformungen zu mechanischen Instabilitäten, z.B. Partikelbruch und Pulverisierung [92]. Ebenso sind eine Zerstörung der materiellen Struktur, elektronische Isolierung, instabile SEI, geringer Coulomb-Wirkungsgrad und begrenzte Zyklierfähigkeit besondere Herausforderungen für die Nutzung von Siliziumanoden [25, 26, 93, 94]. Nanostrukturen [26, 95] und insbesondere Nano-Wires [20, 93] scheinen für das Anodenmaterial eine geeignete Struktur zu sein. Der Einfluss der Partikelgröße von Silizium wird in [96] untersucht, wobei eine ultradünne Struktur von Vorteil sein kann [95]. Schnelles Laden ist insbesondere für die Nutzung von E-Autos von großem Interesse [22, 97]. Anisotrope Effekte in der Lithiierung und Delithiierung können ebenfalls betrachtet werden [89], was in dieser Arbeit jedoch keine Berücksichtigung findet. Für die Modellierung von aSi wird dem Ansatz von [67] gefolgt und für den chemischen Anteil in der Energiedichte im Gegensatz zur logarithmischen Double-Well-Funktion für PSM auf eine experimentelle Leerlaufspannung von aSi gesetzt. In dieser Arbeit wird das Modell mit einem einphasigen Mechanismus nach der anfänglichen zweiphasigen Umwandlung von aSi im ersten Halbzyklus beschrieben, vergleiche [98]. Dies steht im Gegensatz zu [88], wo eine Phasentrennung auch nach dem ersten Halbzyklus gemessen wird. In anderen Arbeiten wird auch mit einer Zwei-Phasen-Lithiierung gearbeitet [61, 99–102]. Dieser

Effekt für aSi kann in zukünftigen Arbeiten weiter untersucht werden. Für weitere Informationen zur chemisch-mechanisch gekoppelten Modellierung wird auf [20, 57, 103] und die darin enthaltenden Referenzen verwiesen.

Der chemische Teil des Modells, der die Diffusion von Li-Ionen während des Ladens und Entladens beschreibt, basiert auf einer Diffusionsgleichung und setzt die Konzentrationsänderungen mit dem Gradienten des chemischen Potentials der Spezies und der Mobilität der Spezies in Beziehung [59, 81]. Für die elastische Deformation wird ein linear elastischer Ansatz gewählt [67], da der Großteil der Deformation auf den chemischen Anteil zurückzuführen ist [2, Anhang F]. Ein weiterer Ansatz für große mechanische Deformationen ist der Neo-Hookean-Ansatz, vergleiche [104]. Die Kopplung von Verformung und Diffusion entsteht durch die von den Li-Ionen verursachten Verzerrungen sowie durch den Einfluss mechanischer Spannungen auf das chemische Potential. Im Vergleich zu einem Ansatz mit kleinen Deformationen, im Kontext des Cahn–Hilliard-Ansatzes auch Cahn–Larché-Ansatz genannt [82, 105–110], wird aufgrund der großen Verformungen für aSi ein Ansatz mit finiten Deformationen verwendet [67]. Hierzu finden sich in der Literatur unterschiedliche Definitionen für den elastischen Verzerrungstensor, z.B. der Lagrangesche Green–St-Venant-Verzerrungstensor, der logarithmische Hencky-Verzerrungstensor und der von-Kolzenberg-Verzerrungstensor, vergleiche Definition 4.1.10. Die Auswirkungen auf die mechanischen Spannungen eines einzelnen BAPs und den Fall einer elastischen SEI werden in dieser Arbeit für aSi simulativ untersucht. Obwohl für ein elastisches Partikel die ersten beiden Definitionen des Verzerrungstensors ähnliche Ergebnisse aufweisen, spielt die Definition eine entscheidende Rolle für eine elastische SEI, ob die numerische Simulation abbricht oder nicht [3]. Ebenso lassen sich für die Mobilität, die in dieser Arbeit als isotrop angenommen wird, verschiedene Definitionen in der Literatur finden, vergleiche Definition 4.3.3. Insbesondere eine zusätzliche Berücksichtigung von mechanischen Effekten zum chemischen Anteil erscheint im chemisch-mechanisch gekoppelten Ansatz sinnvoll. Hierbei werden dann beide Anteile, chemisch und elastisch, im chemischen Potential als Grundlage genutzt [67].

Für Silizium-Anoden werden Volumeneinschränkungen der gesamten Lithium-Ionen-Elektrode durch externe Spannungen in [111, 112] untersucht. Im Gegensatz zu theoretischen Berechnungen können sich diese sogar positiv auf die Kapazität, die Lebensdauer, die Anodendichte und die Erzeugung einer gleichmäßigen und dichten SEI auswirken [111, 112]. Daher muss dieser Aspekt weiter untersucht werden und es besteht weiterer Forschungsbedarf. Nach [113] findet die Lithiierung bevorzugt an freien Oberflächen statt, wenn die Silizium-Nano-Wire mechanisch eingespannt werden. In dieser Arbeit wird folgende Situation betrachtet: Das BAP kann sich zunächst frei ausdehnen und stößt dann auf ein Hindernis. Es tritt ein Kontakt-Problem auf, vergleiche [114, 115]. Es gibt verschiedene Möglichkeiten, solche Änderungen der Randbedingungen zu erfassen, mit unterschiedlichen Vor- und Nachteilen, z.B. eine Penalty-Formulierung, eine erweiterte Lagrangesche Formulierung oder duale Lagrangesche Multiplikatoren, vergleiche [116, Kapitel 17] und [76, 117–120] und die dortigen Referenzen. Diese Hindernis-Randbedingung kann als Karush-Kuhn-Tucker (KKT)-Komplementaritätsbedingung geschrieben werden. Die

Gleichungen werden auch Signorini-Bedingungen genannt, da sie erstmals von A. Signorini [121, 122] für den einseitigen Normalkontakt formuliert wurden. Für diese Art von Ungleichheitsbedingungen ist der primal-duale aktive Mengen-Algorithmus eine effiziente Technik und kann als semi-glattes Newton-Verfahren interpretiert werden, vergleiche [119, 123–128] und [75, Tutorial 41]. Der Ansatz des dualen Lagrangeschen Multiplikators erfüllt die Ungleichheitsbedingungen für die Hinderniseinschränkungen im schwachen integralen Sinn und hat den Vorteil, dass die Anzahl der Freiheitsgrade des Systems nicht geändert werden muss [76]. In [129] wird festgestellt, dass eine Kontaktbedingung zu geringeren Li-Konzentrationen im Kontaktbereich führt. Die Simulation eines BAPs mit begrenzter Volumenänderung aufgrund von Ungleichheitsbedingungen am Rand ist eine numerische Herausforderung, da sich der Kontaktbereich, der eine höhere Gitterauflösung erfordert, mit der Zeit verändert. Darüber hinaus erfordert der Wechsel vom Laden zum Entladen einer Lithium-Ionen-Batterie für Langzeit-Zyklusuntersuchungen (auch unabhängig vom Hindernis-Kontakt-Problem) einen geeigneten adaptiven Mechanismus zur räumlichen und zeitlichen Steuerung.

In zahlreichen numerischen Studien wird gezeigt, dass die großen Deformationen von aSi mit plastischen Deformationen verbunden sind, was mit der Lebensdauer und der Kapazität der Batterie verknüpft ist [57–59, 61, 62, 101, 130]. Während einige Modelle die plastische Deformation als raten-abhängig betrachten [59, 61, 101], setzen andere auf eine raten-unabhängige plastische Theorie [130, 131]. Weder die strukturelle Entwicklung auf atomarer Ebene noch das mechanische Verhalten des aSi während der Lithiierung- und Delithiierungszyklen sind gut verstanden [132]. Dies gilt auch für den detaillierten Mechanismus der plastischen Verformung. Mehrere Studien kommen jedoch zu dem Schluss, dass während des Ladens und Entladens Plastizität auftritt. In experimentellen Studien, z. B. in [133], wird ein raten-abhängiges plastisches Verhalten als Erklärung für das beobachtete Verhalten angenommen. Im Gegensatz dazu scheint eine numerische Studie auf molekularer Ebene in [134] auf eine raten-unabhängige Plastizität hinzuweisen. Die Einführung der plastischen Verformung für die numerische Simulation ist eine weitere Herausforderung, da die zusätzlichen Variablen entweder als weitere Freiheitsgrade im untersuchten System betrachtet werden [43, 67], oder es wird statische Kondensation verwendet [135–138], um zu einer primalen Formulierung zu gelangen [59, 127]. Letztere Variante ist insbesondere für 2D und 3D Simulationen interessant, da sich sonst das zu lösende Gleichungssystem zusätzlich stark vergrößert. Da in der experimentellen Literatur kein Konsens über die Mechanismen der plastischen Verformung von aSi besteht [132–134], werden in dieser Arbeit sowohl eine geschwindigkeitsabhängige Viskoplastizität als auch eine geschwindigkeitsunabhängige Plastizitätstheorie formuliert und die unterschiedlichen Auswirkungen auf das Partikelverhalten diskutiert. Weiter wird explizit ein Projektor auf die zulässigen Spannungen hergeleitet und es wird die klassische Methode des Return-Mapping-Algorithmus genutzt, vergleiche [139, Kapitel 3] und [127, 140, 141]. Dies ist problemlos mit dem Ansatz der logarithmischen Hencky-Verzerrung anwendbar [142, 143].

Die große Volumenausdehnung des Siliziums hat entscheidende Auswirkungen auf die umgebende Solid-Electrolyte-Interphase (SEI) während des Anschwellens und des Schrumpfens

und kann zu mechanischen Instabilitäten führen [20, 67, 144, 145]. Die SEI bzw. ein besseres Verständnis dieser ist ein Schlüssel zur Verbesserung der Leistung, Effizienz und Lebensdauer von Lithium-Ionen-Batterien mit Siliziumanoden [94, 146, 147], spielt aber auch bei Graphitanoden eine wichtige Rolle [148]. Die SEI weist eine elastische und plastische Verformung auf, bevor sie bei wiederholten Zyklen aufbrechen und wieder heilen kann [67]. Die SEI bildet sich aufgrund der Instabilität des Elektrolyten im Kontakt mit den Anodenpartikeln und schützt den Elektrolyten so vor weiterer Zersetzung [64, 149, 150]. Während der Lagerung und des Batteriebetriebs wächst die SEI durch Elektronentransport von der Anode zum Elektrolyten weiter an [67, 151, 152]. Die innere SEI bleibt während des Zyklierens intakt [153]. Für Simulationen von Silizium-SEI-Anoden ist es somit wichtig, die mechanischen Spannungen innerhalb der SEI zu berücksichtigen und deren Auswirkungen auf das Aktivmaterial zu beachten. So können z.B. eine elektrische Spannungshysterese [43] und große elektrische Überpotentialspannungen mit langsamer Relaxation [154] die Lebensdauer und Leistung der Batterie beeinflussen. Auf Basis der logarithmischen Hencky-Verzerrung werden raten-unabhängige und raten-abhängige plastische Verformungen der SEI untersucht, ohne die Anzahl der Gleichungen für den plastischen Anteil des Deformationsgradienten zu erhöhen [3, 4]. Im raten-abhängigen Fall wird eine typische mechanische Spannungsüberrelaxation festgestellt [133].

In der Literatur wird auf die Bedeutung unsymmetrischer Geometrien für die mechanischen Eigenschaften während des Zyklierens hingewiesen [155], daher wird in dieser Arbeit neben einem sphärischen bzw. zylindrischen Aufbau [43, 67, 101, 156] die Mechanik eines elliptischen Silizium-Nano-Wires, der mit SEI bedeckt ist, untersucht. Hierfür werden vom 1D radial-symmetrischen Fall ausgehend die 2D elliptische Geometrie für einen chemisch-elastischen Siliziumkern sowie eine elastisch-viskoplastische SEI-Schale untersucht. In beiden Fällen werden drei Halbzyklen betrachtet: eine erste Lithiierung, gefolgt von einer ersten Delithiierung und einer zweiten Lithiierung.

Sowohl Ansätze mit finiten Differenzen [43, 58, 67] als auch mit finiten Elementen [50, 59] sind zur Diskretisierung der resultierenden Gleichungen vorgeschlagen worden, wobei FEM in jüngster Zeit aufgrund ihrer besseren Anwendbarkeit auf komplexe Geometrien überwiegend verwendet wurden. Im Gegensatz zu einer Finite-Differenzen-Diskretisierung [43, 67] oder einer konstanten räumlichen Diskretisierung mit einer uniformen Zeitdiskretisierung [60] sind adaptive Lösungsstrategien in Raum und Zeit unerlässlich, um numerische Simulationsergebnisse in angemessener Zeit zu erhalten. Das Phasenseparationsmaterial LFP ist z.B. in [50] mit einem räumlich und zeitlich adaptiven Lösungsalgorithmus mit finiten Elementen höherer Ordnung und einem Zeitintegrationsverfahren mit variablen Zeitschritten und variabler Ordnung gelöst worden. Der in dieser Arbeit verwendete Lösungsalgorithmus basiert auf [50, Algorithmus 1], vergleiche Algorithmus 3. Der Algorithmus basiert auf einem Gradientenschätzer [68, Kapitel 4] als räumliches Verfeinerungskriterium und einem adaptiven Zeitintegrationsverfahren mit einem linearen Mehrschrittverfahren NDF mit variabler Ordnung und variabler Zeitschrittweite [69–71]. In der Literatur finden sich auch zahlreiche andere Möglichkeiten für das Zeitintegrationsverfahren, z.B. in [79, 157–164]. In [165] finden sich Konvergenzanalysen für das BDF(2)-Verfahren

für den Cahn–Hilliard-Ansatz. In der `deal.II`-Bibliothek steht der Kelly-Fehlerschätzer als räumliches Verfeinerungskriterium zur Verfügung und approximiert den Fehler durch Integration des Sprungs der Lösungsgradienten entlang der Flächen aller Zellen [72–74]. Ebenfalls wird ein residual-basierter Fehlerschätzer als räumliches Verfeinerungskriterium herangezogen, siehe [166, Kapitel 9.2], [167, Kapitel 1.2], [40, Kapitel 3.8] und [168–171]. Eine dual gewichtete residual-basierte Methode wird in [172, Kapitel 3.5] untersucht. Nach [173, Kapitel 1.6] und [174, 175] wurde in [176, 177] bewiesen, dass auf einem uniformen quadratischen Gitter der Fehler der FEM entweder vom Zell-Residuum oder vom Kanten-Residuum kontrolliert wird, abhängig davon, ob der Polynomgrad gerade oder ungerade ist. Diese Abhängigkeit des Polynomgrads in Bezug auf die Konvergenzordnung für die Anteile des Residuenschätzers tritt in dieser Arbeit ebenfalls bei numerischen Studien auf. Nach [178] ist der Kanten-Anteil für a-posteriori-Fehlerabschätzungen für lineare finite Elemente dominierend. In [171] existiert ein residual-basierter a-posteriori-Fehlerschätzer für die Cahn–Hilliard-Gleichung nur mit polynomialer Ansatzfunktion und wird in dieser Arbeit für eine logarithmische Ansatzfunktion erweitert und hergeleitet, welche im Kontext der Batteriemodellierung besser geeignet sind. Für mechanische Kopplungen werden in [179–181] entsprechende Ansätze vorgestellt.

Darüber hinaus werden in dieser Arbeit zur Verringerung der Rechenzeit die MPI-Parallelisierung [5] und für den Fall der inelastisch-konstitutiven Theorie automatisches Differenzieren (AD) angewendet.

Im Folgenden werden einige wichtige mathematische Fragestellungen zur Lösbarkeit einiger Spezialfälle der betrachteten Gleichungen angegeben. Der Beweis für die Existenz des chemischen Cahn–Hilliard-Problems ohne mechanische Betrachtung wird in [80, Theorem 3.1] skizziert. Hierzu wird insbesondere die Existenz der approximierten Lösungen mit degenerierter Mobilität genutzt [182, Theorem 1]. Die Existenz der Lösung für homogene Neumann-Randbedingungen und polynomialer Energiedichte wird in [183] bewiesen. Weiter werden die Existenz und Eindeutigkeit der numerischen Lösung und ihre Konvergenz mit der Lösung des kontinuierlichen Problems für den Cahn–Hilliard-Gleichung mit einer logarithmischen freien Energie in [184] formuliert. Ergebnisse zur Existenz der skalaren Cahn–Hilliard-Gleichung ohne Elastizität werden in [185, Theorem 2.1] für den Fall einer glatten freien Energiedichte gegeben und in [186, Theorem 2] für den Fall einer logarithmischen freien Energiedichte. Die Wohlgestelltheit und Stabilitätsschranken der diskreten Lösungen werden in [187] formuliert, ebenso Konvergenz in einer Raumdimension. In [188, Theorem 2.2] wird die Existenz einer Lösung bewiesen. Weitere Untersuchungen zur Konvergenz und zur Wohlgestelltheit für spezielle Cahn–Hilliard-Systeme sind in [189, 190] zu finden. Optimale Ordnungsfehlerschranken für den Cahn–Hilliard-Ansatz mit konstanter Mobilität werden in verschiedenen Normen in [191] hergeleitet. Für den Cahn–Larché-Ansatz wird in [109, Theorem 3.2] die Existenz einer schwachen Lösung für homogene Elastizität sowie in [109, Theorem 4.1] die Eindeutigkeit bewiesen. Bei der homogenen Elastizität hängt der Elastizitätstensor nicht von der Konzentration ab. Weiter werden in [107] die Lösbarkeit und die Eindeutigkeit der Lösungen für das diskrete Verfahren sowie die Konvergenz des Verfahrens auf Grundlage einer abnehmenden

Energie gezeigt. Für inhomogene Elastizität, also wenn die Verzerrung von der Konzentration abhängt, ist kein Ergebnis zur Eindeutigkeit bekannt [107]. A-priori-Fehlerabschätzungen für das semi-diskrete Verfahren werden in [106, Theorem 1] bewiesen. Für die linearisierte Cahn–Larché-Gleichung werden in [192] eine a-priori-Fehlerabschätzung und in Theorem 2 die Eindeutigkeit einer schwachen Lösung formuliert. Für das Hindernis-Kontakt-Problem im rein mechanischen Fall mit kleinen Deformationen wird in [193, Kapitel III.6, Theorem 6.4] die Eindeutigkeit einer schwachen Lösung formuliert. Für weitere Details der diskreten Lösung und optimalen a-priori-Fehlerabschätzungen wird auf [194–196] verwiesen. In [197, Theorem 1] wird für ein plastisches Modell mit Verfestigung und kleinen Deformationen die Existenz einer starken Lösung der variationellen Ungleichung gezeigt. Für quasi-statische finite Plastizität werden lokale Existenz und Eindeutigkeit in [198] für Polykristalle mit Korngrenzenrelaxation bewiesen. Globale Existenz wird nicht gezeigt und kann nicht erwartet werden, da es naturgemäß möglich ist, dass sich das Material mit der Zeit abbaut [198]. Die Konvergenz für adaptive FEM für einen elastisch-plastischen Ansatz wird in [199] diskutiert. Die Wohlgestelltheit des multiskalen Modells nach J. Newmann wird in [200] erforscht. Verschiedene Vorkonditionierer für die numerische Lösung partieller Differentialgleichungen im Batterie-Kontext bzw. für die Cahn–Hilliard-Gleichung sind in [80, Theorem 4.1] und [201, 202] bzw. [203, 204] zu finden.

Diese Arbeit basiert auf einigen **Vorveröffentlichungen**. So ist das Hindernis-Kontakt-Problem für aSi ausführlich in [1] vorgestellt und diskutiert worden. Die elliptischen 2D Ergebnisse für LFP mit Hindernis-Kontakt sind zusätzlich in der vorliegenden Arbeit ergänzt. Die (visko-) plastische Theorie sowie numerische Ergebnisse für aSi sind in [2] im Detail präsentiert. In [3] und [4] sind jeweils die Herleitungen und Ausführungen des Partikel-SEI-Ansatzes für die 1D radial-symmetrische Geometrie und die 2D elliptische Geometrie zu finden. Die MPI-Parallelisierung ist in [5] für aSi und LFP mit der Untersuchung des Einflusses von schnellem Laden auf die mechanischen Spannungen dargelegt. Der residual-basierte Fehlerschätzer für den chemisch-elastisch gekoppelten Prozess für aSi ist in [6] untersucht. Die analytische residual-basierte a-posteriori-Fehlerabschätzung sowie die neue Modell-Kombination für das 1D radial-symmetrische Partikel im plastischen Fall mit Hindernis-Kontakt sind zusätzlich in der vorliegenden Arbeit hinzugefügt.

3 Notationen und Grundlagen

Im Folgenden werden alle wichtigen mathematischen Notationen eingeführt, gefolgt von grundlegenden mathematischen Ergebnissen, die für diese Arbeit wichtig sind.

3.1 Mathematische Notationen

Sofern nicht anders angegeben, werden in dieser Arbeit Klein- und Großbuchstaben für skalare Größen verwendet, z.B. (a, b, c, \dots) , (A, B, C, \dots) oder $(\alpha, \beta, \gamma, \dots)$, fettgedruckte kursive Klein- und Großbuchstaben für vektorielle Größen (Vektoren) bzw. Tensoren erster Ordnung, z.B. $(\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}, \dots)$ oder $(\mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{C}, \dots)$, fettgedruckte nicht-kursive Großbuchstaben für Tensoren zweiter Ordnung bzw. Matrizen, z.B. $(\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}, \dots)$ oder $(\mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{C}, \dots)$, (bis auf wenige Ausnahmen) kalligraphische Großbuchstaben für Tensoren dritter Ordnung, z.B. $(\mathcal{A}, \mathcal{B}, \mathcal{C}, \dots)$, und lateinische Tafelgroßbuchstaben für Tensoren vierter Ordnung, z.B. $(\mathbb{A}, \mathbb{B}, \mathbb{C}, \dots)$. Fettgedruckte griechische Buchstaben können Vektoren oder Matrizen sein. Weiter werden die positiven natürlichen Zahlen mit \mathbb{N} bezeichnet und die reellen Zahlen mit \mathbb{R} .

Nun wird die folgende Notation für eine skalare Größe $a \in \mathbb{R}$, Vektoren $\mathbf{a}, \mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2 \in \mathbb{R}^d$, Tensoren zweiter Ordnung $\mathbf{A}, \mathbf{A}_1, \mathbf{A}_2, \mathbf{B} \in \mathbb{R}^{d,d}$, die Identität zweiter Ordnung $\mathbf{I} \in \mathbb{R}^{d,d}$, einem Tensor dritter Ordnung $\mathcal{A} \in \mathbb{R}^{d,d,d}$ und einem Tensor vierter Ordnung $\mathbb{A} \in \mathbb{R}^{d,d,d,d}$ mit der Raumdimension $d \in \{1; 2; 3\}$ verwendet:

$$\begin{aligned} a &= \mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2, & \mathbf{a}_1 &= \mathbf{A}\mathbf{a}_2, & \mathbf{A}_1 &= \mathbf{A}_2\mathbf{A}_3, & \mathbf{a} &= \mathcal{A}[\mathbf{A}], & \mathbf{A}_1 &= \mathbb{A}[\mathbf{A}_2], \\ a &= \mathbf{A}_1 : \mathbb{A}[\mathbf{A}_2] \\ a &= \mathbf{A}_1 : \mathbf{A}_2 = \text{tr}(\mathbf{A}_1^T \mathbf{A}_2) = \text{tr}(\mathbf{A}_2^T \mathbf{A}_1) = \text{tr}(\mathbf{A}_1 \mathbf{A}_2^T) = \text{tr}(\mathbf{A}_2 \mathbf{A}_1^T) = \mathbf{A}_2 : \mathbf{A}_1, \end{aligned}$$

wobei $\square \cdot \square = \sum_{i=1}^d \square_i \square_i$ das Skalarprodukt zweier Vektoren, $\square : \square = \sum_{i,j=1}^d \square_{ij} \square_{ij}$ das Frobenius-Skalarprodukt und $\text{tr}(\mathbf{A}) = \sum_{i=1}^d A_i$ die Spur des Tensors \mathbf{A} bezeichnen. Alle obigen Gleichungen beinhalten beliebige Größen und sind unabhängig voneinander. Eine Dimensionsreduktion bezieht sich immer auf die hinteren Einträge, z.B. für einen Tensor vierter Ordnung \mathbb{A} und einem Tensor zweiter Ordnung \mathbf{B} in Indexnotation:

$$\begin{aligned} \mathbb{A}[\mathbf{B}] &= A_{ijkl} B_{mn} (\mathbf{e}_i \otimes \mathbf{e}_j \otimes \mathbf{e}_k \otimes \mathbf{e}_l) [(\mathbf{e}_m \otimes \mathbf{e}_n)] \\ &= A_{ijkl} B_{mn} \delta_{km} \delta_{ln} \mathbf{e}_i \otimes \mathbf{e}_j \\ &= A_{ijkl} B_{kl} \mathbf{e}_i \otimes \mathbf{e}_j. \end{aligned}$$

Hierbei sind e_{\square} die kartesischen Einheitsvektoren und es wird die Einsteinsche Summenkonvention [205, Kapitel 1.1] verwendet. Weiter wird für die Tensoren erster Ordnung \mathbf{a} , \mathbf{b} und $\mathbf{c} \in \mathbb{R}^N$ mit $N \in \mathbb{N}$

$$\mathbf{a} = [\mathbf{b}] [\mathbf{c}]$$

als $a_i = b_i c_i$ für alle $i = 1, \dots, N$ geschrieben sowie für $\mathbf{a} \in \mathbb{R}^N$ und für eine Indexmenge \mathcal{P} (Ausnahme in der Notationskonvention) mit $|\mathcal{P}| \leq N$:

$$\mathbf{a}_{\mathcal{P}} = \mathbf{0}$$

als $a_p = 0$ für alle $p \in \mathcal{P}$, was jeweils komponentenweise verstanden wird. Für den Betrag und für die Euklidische Norm auf dem \mathbb{R}^N wird $|\cdot|$ geschrieben.

Ein räumliches Gebiet Ω wird als nichtleer, offen, zusammenhängend und beschränkte Teilmenge von \mathbb{R}^d angenommen. Der Abschluss von Ω wird mit $\bar{\Omega}$ bezeichnet, der Rand mit $\partial\Omega = \Gamma$ sowie der äußere Normalenvektor mit \mathbf{n} . Alle Funktionen können von einer Ortsvariablen $\mathbf{x} \in \Omega$ oder zusätzlich von einer Zeitvariablen $t \in (0, t_{\text{end}})$ mit $t_{\text{end}} \in \mathbb{R}_{>0}$ abhängig sein. Somit wird der Zeit-Ort-Zylinder als $\Omega_{t_{\text{end}}} := (0, t_{\text{end}}) \times \Omega$ geschrieben. Dann sind $u: \Omega_{t_{\text{end}}} \rightarrow \mathbb{R}$, $\mathbf{v}: \Omega_{t_{\text{end}}} \rightarrow \mathbb{R}^d$ und $\mathbf{A}: \Omega_{t_{\text{end}}} \rightarrow \mathbb{R}^{d,d}$ jeweils entsprechend glatte skalare, vektorielle und tensorielle Funktionen. Die zeitliche Ableitung des Skalars u wird mit $\partial_t u$ oder \dot{u} gekennzeichnet, die partielle Ableitung nach x_i , $i \in [1, \dots, d]$, mit $\partial_i u$ und die Normalenableitung auf dem Rand mit $\partial_{\mathbf{n}} u$. Der Gradient u wird als $\nabla u = (\partial_i u)_i \in \mathbb{R}^d$ und die Divergenz von $\mathbf{v} = (v_i)_i$ als $\nabla \cdot \mathbf{v} = \sum_i^d \partial_i v_i \in \mathbb{R}$ angegeben. Der Laplace-Operator, angewendet auf ein Skalar u , beinhaltet die Summe der zweiten partiellen Ableitungen $\Delta u = \nabla \cdot \nabla u = \sum_i^d \partial_i^2 u \in \mathbb{R}$. Der Gradient eines Vektorfelds oder eine vektorwertigen Funktion \mathbf{v} ist eine Matrix, auch Jacobi-Matrix genannt: $\mathbf{J}_{\mathbf{v}} = \nabla \mathbf{v} = (\partial_j v_i)_{ij}$. Die Divergenz einer Matrix $\mathbf{A} = (A_{ij})_{ij}$ wird zu einem Vektor: $\nabla \cdot \mathbf{A} = \left(\sum_j^d \partial_j A_{ij} \right)_i$.

Im Folgenden werden häufig verwendete Funktionenräume eingeführt:

- $C^k(\Omega)$ ist der Raum der k -stetig differenzierbaren Funktionen, $k \in \mathbb{N}_0$.
- $C(\bar{\Omega})$ enthält Funktionen, die auch auf dem Rand stetig sind.
- $C_0^k(\Omega)$ ist der Teilraum von $C^k(\Omega)$, der am Rand die Werte Null hat.
- L^p mit $p \in [1, \infty)$ bezeichnet die skalaren Lebesgue-Räume mit Norm $\|\cdot\|_{L^p}$. Für $p = 2$ wird die Lebesgue-Norm vom L^2 -Skalarprodukt $\|\cdot\|_{L^2}^2 = (\cdot, \cdot)_{L^2}$ induziert.
- $L^2(\Omega; \mathbb{R}^d)$ bzw. $L^2(\Omega; \mathbb{R}^{d,d})$ kennzeichnen die Lebesgue-Räume für vektorwertige bzw. tensorielle Funktionen.
- $W^{m,p}(\Omega)$ sind die Sobolev-Räume mit $p \in [1, \infty]$ und $m \in \mathbb{N}$. Für den Spezialfall $p = 2$ wird $W^{m,2}(\Omega) = H^m(\Omega)$ gesetzt. Die *Sobolev-Norm* wird mit $\|f\|_{W^{m,p}(\Omega)}^p = \sum_{|\alpha|_1 \leq m} \|D^\alpha f\|_{L^p}^p$ mit der Multi-Index-Notation $\alpha \in \mathbb{N}_0^d$, $D^\alpha = D^{\alpha_1} \cdot \dots \cdot D^{\alpha_d}$, angegeben. Die H^1 -Norm ist somit $\|f\|_{H^1}^2 = \|f\|_{L^2}^2 + \|f\|_{H^1}^2 = \|f\|_{L^2}^2 + \|\nabla f\|_{L^2}^2$. Die Norm $\|\cdot\|_{L^2}$

wird auch als $\|\cdot\|_0$ abgekürzt, ebenso $\|\cdot\|_{H^1}$ als $\|\cdot\|_1$ sowie $\|\cdot\|_{W^{m,p}(\Omega)}$ als $\|\cdot\|_{m,p,\Omega}$. Der Dualraum von H^m wird mit H^{-m} geschrieben.

- $H_0^k(\Omega)$ ist die Vervollständigung von $C_0^\infty(\Omega)$ bezüglich der Sobolev-Norm $\|f\|_{H^k}$, $k \in \mathbb{N}$. Weiter wird für das Skalarprodukt zweier skalarwertiger Funktionen $a_1, a_2 \in L^2(\Omega)$

$$(a_1, a_2) = (a_1, a_2)_\Omega = \int_{\Omega} a_1 a_2 \, d\mathbf{X}$$

geschrieben, für das Skalarprodukt zweier vektorwertiger Funktionen $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2 \in L^2(\Omega; \mathbb{R}^d)$

$$(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2) = (\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2)_\Omega = \int_{\Omega} \mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \, d\mathbf{X}$$

und für das Skalarprodukt zweier Tensoren zweiter Ordnung $\mathbf{A}_1, \mathbf{A}_2 \in L^2(\Omega; \mathbb{R}^{d,d})$

$$(\mathbf{A}_1, \mathbf{A}_2) = (\mathbf{A}_1, \mathbf{A}_2)_\Omega = \int_{\Omega} \mathbf{A}_1 : \mathbf{A}_2 \, d\mathbf{X}.$$

Integrale am Rand eines Gebiets, also $\Gamma = \partial\Omega$, werden mit dem Index des jeweiligen Randes gekennzeichnet, z.B.

$$(a_1, a_2)_\Gamma = \int_{\Gamma} a_1 a_2 \, d\mathbf{S}.$$

Die duale Paarung wird entsprechend mit $\langle \square, \square \rangle$ gekennzeichnet.

Der natürliche Logarithmus wird mit $\ln: (0, \infty) \rightarrow \mathbb{R}$ geschrieben.

Bemerkung 3.1.1. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die Argumente einer Funktion bzw. einer Variablen nur an wichtigen Stellen oder bei Neueinführung gelistet, ansonsten weggelassen. Dies gilt ebenso bei Normen, wenn aus dem Kontext klar ist, welches Gebiet gemeint ist, z.B. wird $L^2(\Omega)$ zu L^2 . Weiter ist $C > 0$ eine beliebige generische Konstante und kann immer unterschiedlich sein, auch innerhalb einer Gleichung bzw. einer Herleitung.

Abschließend werden die Notationen für die Finite-Elemente-Methode (FEM) (von engl. *finite element method*) eingeführt. Dafür sei \mathcal{T}_h (weitere Ausnahme der Notationskonvention) eine zulässige Triangulierung des Rechengebiets Ω_h , das eine polygonale Approximation eines Referenzgebiets $\Omega_{\mathbb{R}}$ ist [40, Kapitel 2.5]. Somit gilt $\cup_{K \in \mathcal{T}_h} K = \bar{\Omega}_h$. In dieser Arbeit wird die frei verfügbare Finite-Elemente-Bibliothek deal.II [74, 75] verwendet, daher sind die Zellen K (Elemente von \mathcal{T}_h) des diskreten Rechengebiets folgende Objekte: in 1D Intervalle, in 2D Vierecke oder in 3D Hexaeder. Der Parameter $h := \max_{K \in \mathcal{T}_h} (h_K)$ bestimmt die maximale Gitterweite aller Zelldurchmesser h_K der Zellen $K \in \mathcal{T}_h$. Die Menge aller inneren Kanten und aller Kanten am Rand wird mit $\mathcal{F}_{\text{in}} \cup \mathcal{F}_{\text{b}} = \mathcal{F}_h$ (Ausnahme der Notationskonvention) angegeben.

Der Sprung einer stückweisen glatten Funktion u über $F \in \mathcal{F}_h$ für K, K^+ und $K^- \in \mathcal{T}_h$ und $K^+ \neq K^-$ wird als

$$[[u]]_F := \begin{cases} u^+ - u^-, & \text{für } F \in \mathcal{F}_{\text{in}}, F = K^+ \cap K^-, \\ u, & \text{für } F \in \mathcal{F}_{\text{b}}, F \in K \end{cases}$$

berechnet, wobei u^+, u^- die Funktionswerte von u in K^+, K^- sind.

Der endlich-dimensionale Unterraum eines Funktionenraums V wird mit $V_h \subset V$ gekennzeichnet, ebenso die diskrete Approximation $u_h \in V_h$ von der kontinuierlichen Funktion $u \in V$. Der Raum der Lagrangeschen finiten Elemente mit Polynomgrad $k \in \mathbb{N}$ wird mit $P_h^k := \{v_h \in C^0(\bar{\Omega}_h) : \forall K \in \mathcal{T}_h, v_h|_K \in \mathbb{P}^k\}$ bezeichnet. Es sei ein Lagrangesches finites Element mit Knoten $\mathbf{p}^1, \dots, \mathbf{p}^N$ und der nodalen Basis $\varphi_1, \dots, \varphi_N$ gegeben [206, Kapitel 4.4.1]. Die Anzahl der Freiheitsgrade (DOFs) (von engl. *degrees of freedom*) sei $N \in \mathbb{N}$. Der Orthogonal-Projektions-Operator $\Pi_h: V \rightarrow V_h$ mit $V = L^2(\Omega)$ bzw. $V = H^1(\Omega)$ und $V_h = P_h^k$ ist der Operator, der u mit $\Pi_h u := \sum_{i=1}^N u(\mathbf{p}^i) \varphi_i \in V_h$ am nächsten in P_h^k bezüglich der L^2 -Norm bzw. H^1 -Norm abbildet [207, Kapitel 1.6.3]. Weiter gilt $\varphi_i(\mathbf{p}^j) = \delta_{ij}$ mit dem Kronecker-Delta δ_{ij} . Somit gilt für die diskrete Funktion: $u_h = \sum_{i=1}^N u_i \varphi_i$ mit $u_i = u_h(\mathbf{X}_i)$ und dem Koeffizientenvektor $\mathbf{u} = (u_i)_i \in \mathbb{R}^N$.

3.2 Zitierte mathematische Resultate

Nach der Einführung aller wichtigen Notationen werden im Folgenden in dieser Arbeit verwendete Theoreme, Lemmata, Propositionen und Korollare zitiert.

Theorem 3.2.1 (Lax–Milgram Theorem [208, Theorem 1 in Kapitel 6.2.1]). *Sei nun V ein reeller Hilbertraum mit Norm $\|\cdot\|_V$ und Skalarprodukt $(\cdot, \cdot)_V$. Weiter sei $\langle \cdot, \cdot \rangle_V$ die duale Paarung von V mit seinem Dualraum. Angenommen, dass*

$$a: V \times V \rightarrow \mathbb{R}$$

eine Bilinearform ist, für die die Konstanten $\varepsilon_0, M_0 > 0$ existieren derart, dass

$$|a(u, v)| \leq M_0 \|u\|_V \|v\|_V$$

für alle $u, v \in V$ (stetige Bilinearform) und

$$a(u, u) \geq \varepsilon_0 \|u\|_V^2$$

für alle $u \in V$ (V -elliptische bzw. koerzive Bilinearform) sind. Schließlich sei $f: V \rightarrow \mathbb{R}$ ein beschränktes lineares Funktional auf V mit

$$|\langle f, v \rangle_V| \leq M_f \|v\|_V$$

für alle $v \in V$ (stetige Linearform) mit $M_f \geq 0$. Dann existiert eine eindeutige Lösung $u \in V$ derart, dass

$$a(u, v) = \langle f, v \rangle_V$$

für alle $v \in V$ ist und es gilt die *a-priori*-Schranke $\|u\|_V \leq \frac{M_f}{\varepsilon_0}$.

Lemma 3.2.2 (Céa-Lemma [40, 4.2 in Kapitel 2.4]). *Die Bilinearform a sei V -elliptisch. Ferner seien u bzw. u_h die Lösungen der Variationsaufgabe in V bzw. in $V_h \subset V$. Dann ist*

$$\|u - u_h\|_V \leq \frac{C}{\varepsilon_0} \inf_{v_h \in V_h} \|u - v_h\|_V.$$

Lemma 3.2.3 (Cléments Approximationsoperator [207, Lemma 1.127 (ii)]). *Unter den Annahmen aus [207, Kapitel 1.6.1] gelten folgende Approximationseigenschaften: Für $K \in \mathcal{T}_h$ bezeichne \tilde{K} die Menge der Elemente in \mathcal{T}_h , die mindestens einen Knoten mit K teilen. Sei F eine Kante zwischen zwei Elementen von \mathcal{T}_h und es bezeichne \tilde{F} die Menge der Elemente in \mathcal{T}_h , die mindestens einen Knoten mit F teilen. Seien l, m und p mit $1 \leq p < \infty$ und $0 \leq l \leq m \leq k+1$. Dann existiert eine Konstante $C > 0$ derart, dass*

$$\|v - \Pi_h v\|_{l,p,K} \leq Ch_K^{m-l} \|v\|_{m,p,\tilde{K}}$$

für $v \in W^{m,p}(\tilde{K})$ und $\forall K \in \mathcal{T}_h$ ist. Ähnlich folgt, wenn $l + \frac{1}{p} \leq m \leq k+1$:

$$\|v - \Pi_h v\|_{l,p,F} \leq Ch_K^{m-l-\frac{1}{p}} \|v\|_{m,p,\tilde{F}}$$

für $v \in W^{m,p}(\tilde{F})$ und $K \in \mathcal{T}_h$.

Proposition 3.2.4 (Approximationseigenschaften für glatte Funktionen [207, Proposition 1.134 (i)]). *Seien $k \geq 1$ und $1 \leq l \leq k$. Es existiert eine Konstante $C > 0$ derart, dass für $v \in H^{l+1}(\Omega)$*

$$\begin{aligned} \|v - \Pi_h v\|_{0,\Omega} &\leq Ch^{l+1} \|v\|_{l+1,\Omega}, \\ \|v - \Pi_h v\|_{1,\Omega} &\leq Ch^l \|v\|_{l+1,\Omega} \end{aligned}$$

sind.

Theorem 3.2.5 (Hilbertraum-Fehlerabschätzungen [206, Theorem 4.29] und [206, Theorem 4.34]). *Sei u die Lösung eines elliptischen Randwertproblems in H^{k+1} , alle finiten Elemente*

erfüllen $P_h^k \subset V_h \subset V$ und \mathcal{T}_h sei eine quasiuniforme Triangulierung. Dann gelten für die Galerkin Approximation u_h die Abschätzungen

$$\|u - u_h\|_{1,\Omega} \leq Ch^k \|u\|_{k+1,\Omega}$$

sowie

$$\|u - u_h\|_{0,\Omega} \leq Ch^{k+1} \|u\|_{k+1,\Omega}.$$

Korollar 3.2.6 ((Skalierte) Version des Spezialfalls der Youngschen Ungleichung [208, Appendix B.2.d.]). *Zunächst wird von der allgemeinen Youngschen Ungleichung [209] der Spezialfall für $p, q > 1$ mit $\frac{1}{q} + \frac{1}{p} = 1$ und $a, b \geq 0$ formuliert:*

$$ab \leq \frac{a^p}{p} + \frac{b^q}{q}. \quad (3.1)$$

Der Spezialfall wird in der skalierten Version benötigt, welche Folgendes besagt: Für $x, y \in \mathbb{R}$, $\varepsilon > 0$, $p, q > 1$ mit $\frac{1}{q} + \frac{1}{p} = 1$ gilt [208, Appendix B.2.d.]:

$$|xy| \leq \varepsilon |x|^p + \frac{(p\varepsilon)^{1-q}}{q} |y|^q. \quad (3.2)$$

Dies folgt aus dem Spezialfall mit $a := (\varepsilon p)^{1/p} |x|$ und $b := (\varepsilon p)^{-1/p} |y|$.

Lemma 3.2.7 (Gronwall-Lemma in differentieller Form [208, Appendix B.2.j.(i)]). *Sei η eine nichtnegative, absolut stetige Funktion auf $[0, t_{end}]$, welche für fast alle t die differentielle Ungleichung*

$$\dot{\eta}(t) \leq \alpha(t)\eta(t) + \beta(t)$$

erfüllt, wobei $\alpha(t)$ und $\beta(t)$ nichtnegative, integrierbare Funktionen auf $[0, t_{end}]$ sind. Dann gilt für alle $0 \leq t \leq t_{end}$

$$\begin{aligned} \eta(t) &\leq \exp\left(\int_0^t \alpha(s) ds\right) \eta(0) + \int_0^t \beta(s) \exp\left(\int_s^t \alpha(\hat{s}) d\hat{s}\right) ds \\ &\leq \exp\left(\int_0^t \alpha(s) ds\right) \left[\eta(0) + \int_0^t \beta(s) ds\right]. \end{aligned}$$

Bemerkung 3.2.1. Für das Hindernis-Kontakt-Problem wird in Kapitel 5.2.3.2 das semi-glatte Newton-Verfahren benötigt. Daher wird in Algorithmus 1 der Standardfall der Newton–Raphson-Methode gezeigt. Bei der Berechnung des Newton-Updates wird in dieser Arbeit bei den Ableitungen höherer Dimensionen $[\nabla \delta \cdot]$ geschrieben.

Algorithmus 1 Newton–Raphson-Methode für glatte Systeme, um eine Lösung \mathbf{y}^* zu bestimmen, derart, dass $\mathbf{F}(\mathbf{y}^*) = \mathbf{0}$ für $\mathbf{F}: \mathbb{R}^d \rightarrow \mathbb{R}^d$.

Sei $\mathbf{F}: \mathbb{R}^d \rightarrow \mathbb{R}^d$ stetig differenzierbar gegeben und $\mathbf{y}^0 \in \mathbb{R}^d$, $k := 0$:

1: Solange keine Abbruchregel erfüllt ist, löse

$$\nabla \mathbf{F}(\mathbf{y}^k) [\delta \mathbf{y}^k] = -\mathbf{F}(\mathbf{y}^k)$$

2: Setze $\mathbf{y}^{k+1} := \mathbf{y}^k + \delta \mathbf{y}^k$, $k := k + 1$, und gehe zu Linie 1

4 Kontinuumsmechanische Modellierung

Aufbauend auf den Vorveröffentlichungen [1–6] wird in diesem Kapitel die Theorie für die Modellierung eines Batterie-Aktivmaterialpartikels (BAP) (von engl. *battery active material particle*) zunächst für den Standardfall einer frei ausdehnenden chemisch-elastisch gekoppelten Konfiguration vorgestellt. Dafür wird zunächst der Ansatz der finiten Deformation in Kapitel 4.1 präsentiert, gefolgt von einem thermodynamisch konsistenten Kontinuumsmodell, welches auf einer freien Energie (Kapitel 4.2) sowie weiteren chemischen Betrachtungen (Kapitel 4.3) und elastischen Deformationen (Kapitel 4.4) aufbaut. Basierend auf der Theorie für ein einzelnes Batterie-Aktivmaterialpartikel werden weitere Effekte wie das Hindernis-Kontakt-Problem in Kapitel 4.6, inelastische Deformationen in Kapitel 4.7, Partikel mit umgebender Solid-Electrolyte-Interphase (SEI) (von engl. *solid-electrolyte interphase*) mit elastischer und inelastischer SEI in Kapitel 4.8 eingeführt.

4.1 Finite Deformation

Sei das Referenzgebiet $\Omega_R \subset \mathbb{R}^d$, $d \in \{1; 2; 3\}$, offen und beschränkt mit hinreichend glattem Rand $\partial\Omega_R$. Gleiches gilt für die Momentanplatzierung Ω . Weiterhin wird angenommen, dass alle Funktionen hinreichend glatt sind.

Definition 4.1.1 (Deformation). Die aktuelle Position $\mathbf{x}: \mathbb{R}_{\geq 0} \times \bar{\Omega}_R \rightarrow \bar{\Omega}$, $(t, \mathbf{X}_R) \mapsto \mathbf{x}(t, \mathbf{X}_R)$ in der Momentanplatzierung bzw. im Eulerschen Gebiet $\bar{\Omega}$ wird über die Abbildung $\Phi: \mathbb{R}_{\geq 0} \times \bar{\Omega}_R \rightarrow \bar{\Omega}$,

$$\Phi(t, \mathbf{X}_R) := \mathbf{X}_R + \mathbf{u}(t, \mathbf{X}_R) = \mathbf{x}(t, \mathbf{X}_R)$$

in Abhängigkeit einer beliebigen Anfangsposition \mathbf{X}_R in der Referenzkonfiguration bzw. im Lagrangeschen Gebiet $\bar{\Omega}_R$ und der Zeit $t \in [t_0, t_{\text{end}}]$ mit $0 = t_0 < t_{\text{end}} < \infty$ beschrieben. Daraus folgt die Verschiebung $\mathbf{u}: \mathbb{R}_{\geq 0} \times \bar{\Omega}_R \rightarrow \mathbb{R}^d$, $\mathbf{u}(t, \mathbf{X}_R) := \mathbf{x} - \mathbf{X}_R$ [205, Kapitel 2.2]. Die Funktion Φ wird *Deformation* genannt, wenn $\det(\nabla_R \Phi) > 0$ gilt [40, Kapitel 6.1].

Definition 4.1.2 (Deformationsgradient). Der *Deformationsgradient* $\mathbf{F}: \mathbb{R}^{d,d} \rightarrow \mathbb{R}^{d,d}$ ist der Gradient der Deformation [205, Kapitel 2.4]:

$$\mathbf{F}(\nabla_R \mathbf{u}) = \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{X}_R}(t, \mathbf{X}_R) = \mathbf{I} + \nabla_R \mathbf{u}(t, \mathbf{X}_R)$$

mit der Identitätsmatrix \mathbf{I} (Identität zweiter Ordnung) und dem Gradienten der Verschiebung $\nabla_{\mathbf{R}}\mathbf{u}: \mathbb{R}_{\geq 0} \times \overline{\Omega}_{\mathbf{R}} \rightarrow \mathbb{R}^{d,d}$ in Bezug auf die Raumkoordinaten der Referenzkonfiguration, vergleiche [210, Kapitel VI §1] und [205, Kapitel 2.4].

Definition 4.1.3 (Geschwindigkeit). Die *Geschwindigkeit* \mathbf{v} ist die zeitliche Ableitung der aktuellen Position:

$$\mathbf{v}(t, \mathbf{X}_{\mathbf{R}}) = \dot{\mathbf{x}}(t, \mathbf{X}_{\mathbf{R}}) = \frac{\partial \Phi}{\partial t}(t, \mathbf{X}_{\mathbf{R}}).$$

Bemerkung 4.1.1. Alle Größen, die von Interesse sind, können entweder bezüglich der Referenzkonfiguration $\Omega_{\mathbf{R}}$ in Abhängigkeit von $\mathbf{X}_{\mathbf{R}}$ oder bezüglich der aktuellen Konfiguration Ω in Abhängigkeit von \mathbf{x} geschrieben werden. Es gilt zum Beispiel, dass es für eine beliebige skalare Funktion f in der Momentanplatzierung Ω eine entsprechende Größe $f_{\mathbf{R}}$ in der Referenzkonfiguration $\Omega_{\mathbf{R}}$ gibt:

$$f_{\mathbf{R}}(t, \mathbf{X}_{\mathbf{R}}) = f(t, \mathbf{x}).$$

Die Änderung einer beliebigen Größe $f_{\mathbf{R}}$ bezüglich der Zeit kann direkt berechnet werden, da $\mathbf{X}_{\mathbf{R}}$ nicht zeitabhängig ist. Jedoch muss für eine Änderung der Größe f das zugrunde liegende Geschwindigkeitsfeld \mathbf{v} berücksichtigt werden. Das geschieht durch die materielle Zeitableitung [205, Kapitel 2.3]:

$$\begin{aligned} \frac{Df_{\mathbf{R}}}{Dt}(t, \mathbf{X}_{\mathbf{R}}) &= \dot{f}_{\mathbf{R}}(t, \mathbf{X}_{\mathbf{R}}) := \frac{Df}{Dt}(t, \mathbf{x}) \\ &= \frac{\partial f}{\partial t}(t, \mathbf{x}) + \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial t}(t, \mathbf{X}_{\mathbf{R}}) \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{x}}(t, \mathbf{x}) \\ &= \frac{\partial f}{\partial t}(t, \mathbf{x}) + \mathbf{v}(t, \mathbf{X}_{\mathbf{R}}) \cdot \nabla f(t, \mathbf{x}). \end{aligned} \quad (4.1)$$

Definition 4.1.4 (Nansons Formel). Die Relation von einer infinitesimal kleinen Oberfläche zwischen der Momentanplatzierung und der Referenzkonfiguration ist mit der Volumenausdehnung $J = \det(\mathbf{F}) = \frac{V_{\Omega}}{V_{\Omega_{\mathbf{R}}}} > 0$ als *Nansons Formel* durch

$$d\mathbf{s} = J\mathbf{F}^{-\top} d\mathbf{S}_{\mathbf{R}}$$

gegeben [205, Kapitel 2.4]. Dabei bezeichnet V_{Ω} bzw. $V_{\Omega_{\mathbf{R}}}$ jeweils die Volumina der Momentanplatzierung bzw. des Referenzgebiets. Weiter gelten die Beziehungen für ein Linienelement und ein Volumenelement:

$$d\mathbf{x} = \mathbf{F} d\mathbf{X}_{\mathbf{R}} \quad \text{und} \quad d\mathbf{v} = \det(\mathbf{F}) dV_{\mathbf{R}}.$$

Bemerkung 4.1.2. Nach Definition 4.1.2 ergibt sich der Verschiebungsgradient \mathbf{H} zu

$$\mathbf{H}(\nabla_{\mathbf{R}}\mathbf{u}) = \nabla_{\mathbf{R}}\mathbf{u} = \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial \mathbf{X}_{\mathbf{R}}} = \mathbf{F} - \mathbf{I}$$

und kann in einen Rotationsanteil \mathbf{R} (schief-symmetrischer Anteil) und einen Deformationsanteil ε (symmetrischer Anteil) aufgeteilt werden:

$$\mathbf{H} = \underbrace{\frac{1}{2}(\mathbf{H} + \mathbf{H}^{\top})}_{=: \varepsilon} + \underbrace{\frac{1}{2}(\mathbf{H} - \mathbf{H}^{\top})}_{=: \mathbf{R}}.$$

Definition 4.1.5 (Polarzerlegung, rechter Dehnungstensor). In der Theorie der finiten Deformation kann der Deformationsgradient \mathbf{F} in einen Rotations- und einen Dehnungsanteil mittels der eindeutigen *Polarzerlegung* (erst deformiert, dann rotiert) aufgeteilt werden:

$$\mathbf{F} = \mathbf{R}\mathbf{U}, \quad \mathbf{R}^{\top}\mathbf{R} = \mathbf{I}.$$

Der Tensor \mathbf{U} ist als *rechter Dehnungstensor* bekannt, ist symmetrisch und positiv definit [205, Kapitel 2.6].

Definition 4.1.6 (Rechter Cauchy–Green–Deformationstensor). Der symmetrische und positiv definite *rechte Cauchy–Green–Deformationstensor* \mathbf{C} hängt nur vom Deformationsgradienten des Systems ab [205, Kapitel 2.5]:

$$\mathbf{C}(\nabla_{\mathbf{R}}\mathbf{u}) = \mathbf{F}^{\top}\mathbf{F} = (\mathbf{F}^{\top}\mathbf{F})^{\top} = \mathbf{C}^{\top}. \quad (4.2)$$

Bemerkung 4.1.3. Ausgehend von Gleichung (4.2) wird der Green–Lagrangesche Verzerrungstensor als Differenz zur Referenzkonfiguration definiert:

$$\mathbf{E}(\nabla_{\mathbf{R}}\mathbf{u}) = \frac{1}{2}(\mathbf{C} - \mathbf{I}) = \frac{1}{2}(\mathbf{F}^{\top}\mathbf{F} - \mathbf{I})$$

und wird vorzugsweise in der Theorie der finiten Deformation verwendet, da er gegenüber Rotationen invariant [205, Kapitel 2.6] ist. Um mit der Theorie der infiniten Verzerrung für kleine Verformungen konsistent zu sein [40, Kapitel 6.1], wird für $\|\mathbf{H}\| \ll 1$ die Näherung

$$\begin{aligned} \mathbf{E} &= \frac{1}{2}(\mathbf{C} - \mathbf{I}) = \frac{1}{2}((\mathbf{H} + \mathbf{I})(\mathbf{H} + \mathbf{I})^{\top} - \mathbf{I}) \\ &= \frac{1}{2}\left(\underbrace{\mathbf{H}\mathbf{H}^{\top}}_{\approx 0} + \mathbf{H} + \mathbf{H}^{\top}\right) \\ &\approx \frac{1}{2}(\mathbf{H} + \mathbf{H}^{\top}) = \varepsilon \end{aligned}$$

betrachtet. Die zeitliche Entwicklung des Deformationsgradiententensors wird durch

$$\dot{\mathbf{F}} = \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{X}_R} = \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \mathbf{X}_R} = \frac{\partial}{\partial \mathbf{X}_R} \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial t} = \frac{\partial \dot{\mathbf{x}}}{\partial \mathbf{X}_R}$$

ausgedrückt [205, Kapitel 2.7] und die Änderung der Transformation im Lagrangeschen Gebiet wird auf das Eulersche Gebiet via

$$\dot{\mathbf{F}}\mathbf{F}^{-1} = \frac{\partial \dot{\mathbf{x}}}{\partial \mathbf{X}_R} \frac{\partial \mathbf{X}_R}{\partial \mathbf{x}} = \frac{\partial \dot{\mathbf{x}}}{\partial \mathbf{x}} = \nabla \mathbf{v} = \mathbf{L}$$

transformiert. Der Geschwindigkeitsgradient \mathbf{L} kann im Allgemeinen in einen symmetrischen Verzerrungsanteil \mathbf{D} und einen schief-symmetrischen Rotationsanteil \mathbf{W} aufgeteilt werden:

$$\mathbf{L} = \mathbf{D} + \mathbf{W} := \frac{1}{2}(\mathbf{L} + \mathbf{L}^\top) + \frac{1}{2}(\mathbf{L} - \mathbf{L}^\top).$$

Definition 4.1.7 (Multiplikative Zerlegung des Deformationsgradienten). Bei finiten Deformationen kann der Deformationsgradient \mathbf{F} *multiplikativ zerlegt* werden und es wird auf den Ansatz aus [211, Kapitel 10.4], [212, Kapitel 8.2.2] und [59, 67] mit

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}_{\text{ch}}\mathbf{F}_{\text{el}} = \mathbf{F}_{\text{rev}} \quad (4.3)$$

zurückgegriffen.

Bemerkung 4.1.4. Eine Skizze der multiplikativen Zerlegung aus Gleichung (4.3) ist in Abbildung 4.1 dargestellt.

Bemerkung 4.1.5. Somit gibt es Berechnungen für die Volumenänderungen der chemischen und elastischen Deformationsgradienten

$$J_{\text{el}} = \det(\mathbf{F}_{\text{el}}) > 0 \quad \text{und} \quad J_{\text{ch}} = \det(\mathbf{F}_{\text{ch}}) > 0,$$

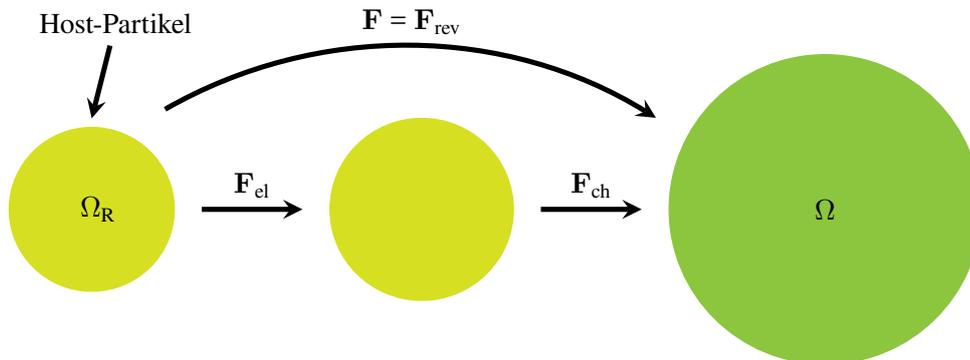


Abbildung 4.1: Multiplikative Zerlegung für den Ansatz der finiten Deformation mit chemischen und elastischen Effekten $\mathbf{F} = \mathbf{F}_{\text{rev}} = \mathbf{F}_{\text{ch}}\mathbf{F}_{\text{el}}$, basierend auf [1, Abbildung 1] und [67, Abbildung 1].

wobei $V_\Omega/V_{\Omega_R} = J = J_{\text{el}}J_{\text{ch}} > 0$ gilt und V_\square die Volumina des jeweiligen Gebiets sind.

Definition 4.1.8 (Chemischer Anteil des Deformationsgradienten). Der *chemische Anteil* \mathbf{F}_{ch} des Deformationsgradienten entsteht aufgrund von Änderungen in der Lithiumkonzentration und wird im Falle isotroper Ausdehnung über

$$\mathbf{F}_{\text{ch}}(\bar{c}_R) = \lambda_{\text{ch}}(\bar{c}_R)\mathbf{I}$$

mit $\lambda_{\text{ch}}(\bar{c}_R) = \sqrt[3]{1 + v_{\text{PMV}}c_{\text{max}}\bar{c}_R} = \sqrt[3]{J_{\text{ch}}}$ berechnet. Hier bezeichnet $v_{\text{PMV}} > 0$ das partielle molare Volumen (PMV) und $\bar{c}_R = c_R/c_{\text{max}}$ die normalisierte Lithium-Konzentration im Referenzgebiet Ω_R bezüglich der maximalen Konzentration c_{max} des Host-Materials in mol m^{-3} in der Referenzkonfiguration von $c_R: \mathbb{R}_{\geq 0} \times \bar{\Omega}_R, (t, \mathbf{X}_R) \mapsto c_R(t, \mathbf{X}_R)$.

Bemerkung 4.1.6. Im Allgemeinen werden die batteriebezogenen Ansätze, z.B. der chemische Anteil \mathbf{F}_{ch} des Deformationsgradienten, für den drei-dimensionalen Fall hergeleitet. Jedoch sind alle Variablen und Gleichungen mathematisch auch für niedrigere Dimensionen gültig.

Definition 4.1.9 (Elastischer Anteil des Deformationsgradienten). Der *elastische Anteil* \mathbf{F}_{el} des Deformationsgradienten entsteht aufgrund von mechanischen Spannungen. Somit kann \mathbf{F}_{el} über $\mathbf{F}_{\text{el}}(\bar{c}_R, \nabla_R \mathbf{u}) = \mathbf{F}_{\text{ch}}^{-1}\mathbf{F} = \lambda_{\text{ch}}^{-1}\mathbf{F}$ berechnet werden.

Bemerkung 4.1.7. In Kapitel 4.7 werden weiterhin inelastische Verformungen durch plastische Effekte mit einem plastischen Anteil \mathbf{F}_{pl} aufgrund hoher elastischer Spannungen in den Ansatz der multiplikativen Zerlegung ergänzt. Der plastische Anteil wird als innere Variable eingeführt [213] und wird in Kapitel 4.7 genauer erläutert.

Definition 4.1.10 (Verschiedene Ansätze für den elastischen Verzerrungstensor). In der Literatur finden sich unterschiedliche Definitionen für den elastischen rechten Cauchy–Green-Verzerrungstensor: Zunächst wird der häufig verwendete Green–St-Venant (GSV) Ansatz vorgestellt, oft auch einfach *der* Lagrangesche (lag) Verzerrungstensor genannt [212, Kapitel 8.1]:

$$\mathbf{E}_{\text{el,lag}}(\bar{c}_R, \nabla_R \mathbf{u}) := \frac{1}{2}(\mathbf{F}_{\text{el}}^\top \mathbf{F}_{\text{el}} - \mathbf{I}) = \frac{1}{2}(\lambda_{\text{ch}}^{-2} \mathbf{F}^\top \mathbf{F} - \mathbf{I}). \quad (4.4)$$

Weiter ist die Definition als (Lagrangescher) logarithmischer (log) Henckyscher Verzerrungstensor in [212, Kapitel 8.1] zu finden:

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_{\text{el,log}}(\bar{c}_R, \nabla_R \mathbf{u}) &:= \ln\left(\sqrt{\mathbf{F}_{\text{el}}^\top \mathbf{F}_{\text{el}}}\right) = \ln\left(\sqrt{\mathbf{C}_{\text{el}}}\right) = \ln\left(\mathbf{U}_{\text{el}}\right) \\ &= \sum_{l=1}^3 \ln(\sqrt{\eta_{\text{el},l}}) \mathbf{r}_{\text{el},l} \otimes \mathbf{r}_{\text{el},l} \end{aligned}$$

mit den Eigenwerten $\eta_{\text{el},l}$ und den Eigenvektoren $\mathbf{r}_{\text{el},l}$ von \mathbf{C}_{el} . Zuletzt wird der Ansatz von *von-Kolzenberg* aus [50] mit der Abkürzung (kol) vorgestellt, bei dem der chemische Cauchy–Green-Deformationstensor vom gesamten Cauchy–Green-Deformationstensor subtrahiert wird:

$$\mathbf{E}_{\text{el,kol}}(\bar{\mathbf{c}}_{\text{R}}, \nabla_{\text{R}} \mathbf{u}) := \frac{1}{2} (\mathbf{F}^{\text{T}} \mathbf{F} - \mathbf{F}_{\text{ch}}^{\text{T}} \mathbf{F}_{\text{ch}}) = \frac{1}{2} (\mathbf{F}^{\text{T}} \mathbf{F} - \lambda_{\text{ch}}^2 \mathbf{I}). \quad (4.5)$$

Bemerkung 4.1.8. Die Polarzerlegung des elastischen Teils \mathbf{F}_{el} des Deformationsgradienten ist durch den Rotations- und Deformationsanteil gegeben:

$$\mathbf{F}_{\text{el}} = \mathbf{R}_{\text{el}} \mathbf{U}_{\text{el}}, \quad \mathbf{R}_{\text{el}}^{\text{T}} \mathbf{R}_{\text{el}} = \mathbf{I} \quad (4.6)$$

mit dem rechten Dehnungstensor \mathbf{U}_{el} , der eindeutig, symmetrisch und positiv definit ist. Somit gilt für den elastischen rechten Cauchy–Green-Tensor

$$\mathbf{C}_{\text{el}} = \mathbf{F}_{\text{el}}^{\text{T}} \mathbf{F}_{\text{el}} = \mathbf{U}_{\text{el}}^2.$$

4.2 Freie Energie

Im nächsten Schritt wird ein thermodynamisch konsistentes Kontinuumsmodell genutzt, welches auf einer freien Energie $\psi: [0, 1] \times \mathbb{R}^d \times \mathbb{R}^{d,d} \rightarrow \mathbb{R}$ basiert und eine strikt positive Entropieproduktion garantiert [65, Kapitel 2.2], [67, 214].

Definition 4.2.1 (Freie Energie). Es wird die *freie Energie* mit Hilfe eines Phasensfeld-Ansatzes gewählt [50, 81, 82, 99, 215], die aus einem chemischen Anteil $\psi_{\text{ch}}: [0, 1] \rightarrow \mathbb{R}$, einem Grenzflächenanteil $\psi_{\text{int}}: \mathbb{R}^d \rightarrow \mathbb{R}$ und einem mechanischen Anteil $\psi_{\text{el}}: [0, 1] \times \mathbb{R}^{d,d} \rightarrow \mathbb{R}$ besteht:

$$\psi(\bar{\mathbf{c}}_{\text{R}}, \nabla_{\text{R}} \bar{\mathbf{c}}_{\text{R}}, \nabla_{\text{R}} \mathbf{u}) := \psi_{\text{ch}}(\bar{\mathbf{c}}_{\text{R}}) + \psi_{\text{int}}(\nabla_{\text{R}} \bar{\mathbf{c}}_{\text{R}}) + \psi_{\text{el}}(\bar{\mathbf{c}}_{\text{R}}, \nabla_{\text{R}} \mathbf{u}). \quad (4.7)$$

Bemerkung 4.2.1. Der chemische Anteil ψ_{ch} und der Grenzflächenanteil ψ_{int} bleiben von elastischen Deformationen unbeeinflusst, wohingegen der mechanische Anteil ψ_{el} auch von elastischen Verformungen abhängt.

Definition 4.2.2 (Massendichte). Die einzelnen Anteile der Energiedichte werden mit der *Massendichte* ρ_{R} des Host-Materials über $\rho_{\text{R}} \psi$ definiert [67].

Definition 4.2.3 (Chemische Energiedichte). Die *chemische Energiedichte* ist für ein Material mit einem Phasenseparationsansatz (PSM: Phasenseparationsmaterial) durch eine logarithmische Double-Well-Funktion gegeben, wohingegen bei anderen Materialien, z.B. bei aSi oder Graphit, zur Modellierung die experimentelle Leerlaufspannung (von engl. *open-circuit voltage*), die sogenannte OCV-Kurve $U_{\text{OCV}}: [0, 1] \rightarrow \mathbb{R}_{>0}$ in V für aSi, vergleiche Definition A.2.1,

genutzt wird [1, 5, 50, 67]:

$$\rho_{\text{R}}\psi_{\text{ch}}(\bar{c}_{\text{R}}) := \begin{cases} R_{\text{gas}}Tc_{\text{max}}\left(\alpha_1\bar{c}_{\text{R}} - \frac{\alpha_2}{2}\bar{c}_{\text{R}}^2 + \bar{c}_{\text{R}}\ln(\bar{c}_{\text{R}}) + (1 - \bar{c}_{\text{R}})\ln(1 - \bar{c}_{\text{R}})\right), & \text{für PSM,} \\ -c_{\text{max}}\int_0^{\bar{c}_{\text{R}}} \text{Fa} U_{\text{OCV}}(z) dz, & \text{sonst.} \end{cases} \quad (4.8a)$$

Hierbei bezeichnet R_{gas} die universelle Gaskonstante in $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$, T die Betriebstemperatur in K und Fa die Faraday-Konstante in A s mol^{-1} . Die Terme mit $\alpha_1 > 0$ und $\alpha_2 > 0$ berücksichtigen die energetischen Beiträge aus der Wechselwirkung von Lithium-Ionen mit dem Host-Material (α_1) und anderen Lithium-Ionen (α_2) [82], wohingegen die beiden logarithmischen Terme die Mischungsentropie für eine ideale Lösung darstellen [81].

Der Ansatz aus Gleichung (4.8b) basiert auf einer Messung und steht im Gegensatz zu den meisten bestehenden Arbeiten, da der chemische Beitrag häufig auf Mischungsentropieansätzen für ideale Gase beruht, vergleiche z.B. [58, 59]. Die Annahme, dass sich Li wie ein ideales Gas verhält, kann als fragwürdig angesehen werden, was den Ansatz motiviert, den chemischen Beitrag auf eine Messung zu stützen. Dies führt dazu, dass ein chemisches Potential nicht symmetrisch um $\bar{c}_{\text{R}} = 0,5$ ist, vergleiche Abbildung A.3, was bei dem Modell der Mischungsentropie nicht der Fall ist. Die experimentelle Leerlaufspannung für aSi ist in Gleichung (A.1) angegeben und in Abbildung A.2 abgebildet.

Definition 4.2.4 (Freie Grenzflächenenergiedichte). Die *freie Grenzflächenenergiedichte*

$$\rho_{\text{R}}\psi_{\text{int}}(\nabla_{\text{R}}\bar{c}_{\text{R}}) = \frac{1}{2}R_{\text{gas}}Tc_{\text{max}}\nabla_{\text{R}}\bar{c}_{\text{R}} \cdot \boldsymbol{\kappa}\nabla_{\text{R}}\bar{c}_{\text{R}} \quad (4.9)$$

mit einem symmetrisch und positiv definiten Koeffiziententensor der Grenzflächenenergiedichte $\boldsymbol{\kappa} \in \mathbb{R}_{\text{sym}}^{d,d}$, der die Energiebestrafung für die Aufrechterhaltung von Konzentrationsgradienten unterschiedlicher Ausrichtung im System darstellt [216].

Bemerkung 4.2.2. In dieser Arbeit wird der isotrope Fall betrachtet, sodass sich der Spezialfall zu $\boldsymbol{\kappa} = \kappa\mathbf{I}$ mit einem skalaren Koeffizienten für die Grenzflächenenergiedichte $\kappa > 0$ ergibt. Somit lässt sich die Energiedichte als $\rho_{\text{R}}\psi_{\text{int}}(\nabla_{\text{R}}\bar{c}_{\text{R}}) = \frac{1}{2}R_{\text{gas}}Tc_{\text{max}}\kappa|\nabla_{\text{R}}\bar{c}_{\text{R}}|^2$ schreiben. Für weitere Informationen bezüglich der Wahl des Koeffizienten der Grenzfläche κ wird auf [50] und [80, Kapitel 7.2.2] verwiesen. Im Allgemeinen ist der Beitrag ψ_{int} nur für Materialien mit einem Phasenseparationsansatz vorhanden. Für andere Fälle verschwindet die Grenzflächenenergiedichte:

$$\kappa \begin{cases} > 0, & \text{für PSM,} \\ \equiv 0, & \text{sonst.} \end{cases} \quad (4.10a)$$

$$(4.10b)$$

Definition 4.2.5 (Mechanische Energiedichte). Der mechanische Anteil ist durch einen linearen elastischen Ansatz gegeben, der quadratisch in der elastischen Verzerrung ist [60, 81, 142]:

$$\rho_{\text{R}}\psi_{\text{el}} = \frac{1}{2}\mathbf{E}_{\text{el}} : \mathbf{C}[\mathbf{E}_{\text{el}}]. \quad (4.11)$$

Hierbei ist \mathbb{C} der konstante, isotrope Steifigkeitstensor des Host-Materials, gegeben über $\mathbb{C}[\mathbf{E}_{\text{el}}] = \lambda \text{tr}(\mathbf{E}_{\text{el}}) \mathbf{I} + 2G\mathbf{E}_{\text{el}}$. Die erste und zweite Lamé-Konstante sind $\lambda = 2G\nu/(1 - 2\nu)$ und $G = E/(2(1 - 2\nu))$, abhängig vom Elastizitätsmodul $E > 0$, auch E-Modul genannt, und der Poisson-Zahl $\nu > 0$ des Host-Materials.

4.3 Chemische Betrachtungen

Nun werden die Kontinuitätsgleichung zur Bestimmung der zeitlichen Änderung der Lithium-Konzentration, der Lithium-Fluss und das chemische Potential eingeführt.

Definition 4.3.1 (Kontinuitätsgleichung). Um die zeitliche Änderung der Lithium-Konzentration im Referenzgebiet zu beschreiben, wird folgende *Kontinuitätsgleichung* mit $\Omega_{\text{R},t_{\text{end}}} := (0, t_{\text{end}}) \times \Omega_{\text{R}}$ genutzt:

$$\partial_t \bar{c}_{\text{R}} = -\nabla_{\text{R}} \cdot \mathbf{N}_{\text{R}}(\bar{c}_{\text{R}}, \nabla_{\text{R}} \mu, \nabla_{\text{R}} \mathbf{u}) \quad \text{in } \Omega_{\text{R},t_{\text{end}}} \quad (4.12)$$

mit dem Lithium-Fluss $\mathbf{N}_{\text{R}} := -\mathbf{m}_{\text{R}}(\bar{c}_{\text{R}}, \nabla_{\text{R}} \mathbf{u}) \nabla_{\text{R}} \mu$, der tensoriellen Mobilität \mathbf{m}_{R} und dem chemischen Potential μ .

Definition 4.3.2 (Lithium-Fluss im isotropen Fall). In dieser Arbeit wird die Mobilität im isotropen Fall (identisch in alle Richtungen) benutzt. Somit gilt $\mathbf{m}_{\text{R}} = m\mathbf{I}$ und damit für den *Lithium-Fluss*:

$$\mathbf{N}_{\text{R}}(\bar{c}_{\text{R}}, \nabla_{\text{R}} \mu, \nabla_{\text{R}} \mathbf{u}) = -\mathbf{m}_{\text{R}}(\bar{c}_{\text{R}}, \nabla_{\text{R}} \mathbf{u}) \nabla_{\text{R}} \mu = -m(\bar{c}_{\text{R}}, \nabla_{\text{R}} \mathbf{u}) \mathbf{I} \nabla_{\text{R}} \mu = -m(\bar{c}_{\text{R}}, \nabla_{\text{R}} \mathbf{u}) \nabla_{\text{R}} \mu.$$

Bemerkung 4.3.1. Zur weiteren Herleitung des Lithium-Flusses wird auf Anhang B.1 verwiesen.

Definition 4.3.3 (Verschiedene Mobilitäten im isotropen Fall). In der Literatur finden sich unterschiedliche Definitionen für die skalare Mobilität. Hier sollen die wichtigsten Formulierungen vorgestellt werden. Eine häufig verwendete Definition nach [50, 59, 81, 82] ist im PSM Fall:

$$m_{\text{PSM}}(\bar{c}_{\text{R}}) := \frac{c_{\text{max}}}{R_{\text{gas}} T} D_{\text{R}} \bar{c}_{\text{R}} (1 - \bar{c}_{\text{R}}) \quad (4.13)$$

mit der Diffusionskonstanten $D_{\text{R}} > 0$ in der Referenzplatzierung. Ebenfalls ist es im Fall einer vorliegenden OCV-Kurve (vergleiche Definition 4.2.3) möglich, die Mobilität über das chemische Potential zu definieren, wobei das chemische Potential sowohl aus chemischen als auch aus elastischen Anteilen besteht [1–3, 5, 6, 43, 67]:

$$m_{\text{OCV}}(\bar{c}_{\text{R}}, \nabla_{\text{R}} \mathbf{u}) := D_{\text{R}} \left(\frac{\partial \mu_{\text{ch}}}{\partial c_{\text{R}}}(\bar{c}_{\text{R}}) + \frac{\partial \mu_{\text{el}}}{\partial c_{\text{R}}}(\bar{c}_{\text{R}}, \nabla_{\text{R}} \mathbf{u}) \right)^{-1}. \quad (4.14)$$

Weiter kann für den Fall einer verwendeten OCV-Kurve auch nur der chemische Anteil im chemischen Potential für die Mobilität berücksichtigt werden:

$$m_{\text{OCV,ch}}(\bar{c}_{\text{R}}) := D_{\text{R}} \left(\frac{\partial \mu_{\text{ch}}}{\partial c_{\text{R}}}(\bar{c}_{\text{R}}) \right)^{-1}. \quad (4.15)$$

Ebenfalls kann bei Nutzung einer OCV-Kurve die um $\bar{c}_{\text{R}} = 0,5$ symmetrische Mobilität verwendet werden:

$$\begin{aligned} \hat{m}_{\text{OCV}}(\bar{c}_{\text{R}}) &:= D_{\text{R}} \left(\frac{\partial \mu_{\text{el}}}{\partial c_{\text{R}}}(\bar{c}_{\text{R}}, \nabla_{\text{R}} \mathbf{u}) + \frac{R_{\text{gas}} T}{c_{\text{max}}} \frac{1}{\bar{c}_{\text{R}}(1 - \bar{c}_{\text{R}})} \right)^{-1}, \\ \hat{m}_{\text{OCV,ch}}(\bar{c}_{\text{R}}) &:= m_{\text{PSM}}(\bar{c}_{\text{R}}), \end{aligned} \quad (4.16)$$

entweder in Kombination mit Mechanik oder rein chemisch. Als letzte Möglichkeit wird eine konstante Mobilität eingeführt:

$$m_{\text{const}} := \frac{c_{\text{max}}}{R_{\text{gas}} T} D_{\text{R}}. \quad (4.17)$$

Bemerkung 4.3.2. Wird im PSM-Fall Gleichung (4.14) ohne Mechanik, also $\mu_{\text{el}} = 0$, verwendet (daraus ergibt sich Gleichung (4.15)) und $\alpha_1 = \alpha_2 = 0$, so folgt damit Gleichung (4.16) und somit Gleichung (4.13), da $(\partial_{c_{\text{R}}} \mu_{\text{ch}})^{-1} = (R_{\text{gas}} T \partial_{c_{\text{R}}} (\ln(\bar{c}_{\text{R}}) - \ln(1 - \bar{c}_{\text{R}})))^{-1} = (R_{\text{gas}} T / (\bar{c}_{\text{R}}(1 - \bar{c}_{\text{R}}))) c_{\text{max}}^{-1} = (\bar{c}_{\text{R}}(1 - \bar{c}_{\text{R}})) c_{\text{max}} / R_{\text{gas}} T$. Wenn im PSM-Fall Gleichung (4.14) verwendet wird, wird für die Berechnung der Mobilität $\alpha_1 = \alpha_2 = 0$ gesetzt.

Bemerkung 4.3.3. Nach der Bemerkung in [81, Kapitel 3.5] vereinfacht sich für den PSM-Fall ohne Mechanik und mit $\alpha_1 = \alpha_2 = 0$ der Gradient des chemischen Potentials zu $\nabla \mu = R_{\text{gas}} T / (\bar{c}_{\text{R}}(1 - \bar{c}_{\text{R}}) c_{\text{max}}) \nabla c_{\text{R}}$. Eingesetzt in den Lithium-Fluss reduziert sich die Kontinuitätsgleichung zum klassischen Fickschen Gesetz $\partial_t c_{\text{R}} = D_{\text{R}} \Delta c_{\text{R}}$. Ebenso folgt das Ergebnis mit dem Ansatz aus Gleichung (4.15), da $\nabla \mu = \partial_{c_{\text{R}}} \mu \nabla c_{\text{R}}$ eingesetzt zu $\partial_t c_{\text{R}} = D_{\text{R}} \Delta c_{\text{R}}$ wird.

Definition 4.3.4 (Chemisches Potential). Das *chemische Potential* $\mu: \mathbb{R}_{\geq 0} \times \bar{\Omega}_{\text{R}} \rightarrow \mathbb{R}$, $(t, \mathbf{X}_{\text{R}}) \mapsto \mu(t, \mathbf{X}_{\text{R}})$ ist als variationelle Ableitung $\delta E_{\text{GL}} / \delta \bar{c}_{\text{R}}$ der Ginzburg–Landau freien Energie $\Psi(\bar{c}_{\text{R}}, \nabla_{\text{R}} \mathbf{u}) = \int_{\Omega_{\text{R}}} (\rho_{\text{R}} \psi) \, d\mathbf{X}_{\text{R}}$ [106, 217, 218] gegeben und es folgt mit Gleichungen (4.8)–(4.11)

$$\begin{aligned} \mu &= \partial_{c_{\text{R}}}(\rho_{\text{R}} \psi) - \nabla_{\text{R}} \cdot \partial_{\nabla_{\text{R}} c_{\text{R}}}(\rho_{\text{R}} \psi) \\ &= \partial_{c_{\text{R}}}(\rho_{\text{R}} \psi_{\text{ch}}) + \partial_{c_{\text{R}}}(\rho_{\text{R}} \psi_{\text{el}}) - \nabla_{\text{R}} \cdot \partial_{\nabla_{\text{R}} c_{\text{R}}}(\rho_{\text{R}} \psi_{\text{int}}) \\ &= \mu_{\text{ch}} + \mu_{\text{el}} - R_{\text{gas}} T \kappa \Delta \bar{c}_{\text{R}}. \end{aligned} \quad (4.18)$$

Bemerkung 4.3.4. Im Fall $\kappa = 0$ wird keine variationelle Ableitung benötigt, sondern das chemische Potential ergibt sich aus der partiellen Ableitung nach c_{R} .

Definition 4.3.5 (Chemischer Anteil von μ). Der *chemische Anteil* μ_{ch} des chemischen Potentials hängt vom Material ab und wird wie folgt bestimmt:

$$\mu_{\text{ch}}(\bar{c}_{\text{R}}) := \begin{cases} R_{\text{gas}} T \left[\alpha_1 + \alpha_2 \bar{c}_{\text{R}} + \ln \left(\frac{\bar{c}_{\text{R}}}{1 - \bar{c}_{\text{R}}} \right) \right], & \text{für PSM,} \\ -\text{Fa} U_{\text{OCV}}(\bar{c}_{\text{R}}), & \text{sonst.} \end{cases} \quad (4.19\text{a})$$

$$(4.19\text{b})$$

Definition 4.3.6 (Elastischer Anteil von μ). Die genaue Definition von μ_{el} hängt von der jeweiligen Definition von \mathbf{E}_{el} aus Gleichungen (4.4)-(4.5) ab. So folgen für die unterschiedlichen Ansätze:

$$\begin{aligned} \mu_{\text{el,lag}}(\bar{c}_{\text{R}}, \nabla_{\text{R}} \mathbf{u}) &= -\frac{v_{\text{PMV}}}{3} \lambda_{\text{ch}}^{-5} (\mathbf{F}^{\text{T}} \mathbf{F}) : \mathbf{C}[\mathbf{E}_{\text{el,lag}}] = -\frac{v_{\text{PMV}}}{3 \lambda_{\text{ch}}^3} \lambda_{\text{ch}}^{-2} \mathbf{F} \mathbf{C}[\mathbf{E}_{\text{el,lag}}] : \mathbf{F}, \\ \mu_{\text{el,log}}(\bar{c}_{\text{R}}, \nabla_{\text{R}} \mathbf{u}) &= -\frac{v_{\text{PMV}}}{3} \lambda_{\text{ch}}^{-3} \mathbf{I} : \mathbf{C}[\mathbf{E}_{\text{el,log}}] = -\frac{v_{\text{PMV}}}{3 \lambda_{\text{ch}}^3} \text{tr}(\mathbf{C}[\mathbf{E}_{\text{el,log}}]), \\ \mu_{\text{el,kol}}(\bar{c}_{\text{R}}, \nabla_{\text{R}} \mathbf{u}) &= -\frac{v_{\text{PMV}}}{3} \lambda_{\text{ch}}^{-3} \mathbf{I} : \mathbf{C}[\mathbf{E}_{\text{el,kol}}] = -\frac{v_{\text{PMV}}}{3 \lambda_{\text{ch}}^3} \text{tr}(\mathbf{C}[\mathbf{E}_{\text{el,kol}}]). \end{aligned}$$

Bemerkung 4.3.5. Die genauen Herleitungen für die Berechnungen des chemischen Potentials, insbesondere die Berechnungen des elastischen Anteils, sind in Anhang B.2.2 zu finden.

Definition 4.3.7 (C-Rate). Die Laderate, auch *C-Rate* genannt, charakterisiert die Stunden der vollständigen Ladung der Batterie-Aktivmaterialpartikel: $\text{C-Rate} = 1/t_{\text{cycle}}$. Ein Ladestrom von 1 C bedeutet also, dass die Batterie in 1 h vollständig geladen ist, von 0,5 C in 2 h und so weiter [219].

Definition 4.3.8 (Externer Lade-Fluss N_{ext}). Nach [50, 59] wird ein gleichmäßiger und konstanter externer Lithium-Fluss $N_{\text{ext}} \in \mathbb{R}$ als konstanter Strom (von engl. *constant current*) mit entweder negativem oder positivem Vorzeichen für das Laden und Entladen des Host-Partikels bezüglich der C-Rate angewendet. N_{ext} wird in der Dimension 1/h nach Skalierung mit $c_{\text{max}}/A_{\text{V}}$ für die spezifische Oberfläche $A_{\text{V}} = \text{Oberfläche}/\text{Volumen}$ von Ω_{R} in $\text{m}^2 \text{m}^{-3}$ angegeben [50]. Somit kann der *externe Lade-Fluss* N_{ext} in C entsprechend in SI-Einheiten umgerechnet werden:

$$\frac{1\text{h}}{3600\text{s}} \frac{c_{\text{max}}}{A_{\text{V}}} N_{\text{ext}}[\text{C}] = |N_{\text{ext}}| [\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}]. \quad (4.20)$$

Definition 4.3.9 (Ladezustand (SOC)). Die Simulationszeit t und der *Ladezustand* (SOC) (von engl. *state of charge*) werden über $\text{SOC}: \mathbb{R}_{\geq 0} \rightarrow [0, 1]$ mit

$$\text{SOC}(t) := \frac{1}{V_{\Omega_{\text{R}}}} \int_{\Omega_{\text{R}}} \frac{c_{\text{R}}}{c_{\text{max}}} d\mathbf{X}_{\text{R}} = \frac{c_{\text{R},0}}{c_{\text{max}}} + N_{\text{ext}} [\text{C}] \cdot t [\text{h}], \quad (4.21)$$

mit dem Volumen $V_{\Omega_{\text{R}}}$ von Ω_{R} und einer konstanten Anfangsbedingung $c_{\text{R}}(0, \cdot) = c_{\text{R},0} \in (0, c_{\text{max}})$ miteinander in Verbindung gebracht.

4.4 Elastische Deformation

Für die Berechnung der elastischen Deformation \mathbf{u} wird die Impulsbilanz auf dem Referenzgebiet Ω_R formuliert. Weiter werden die dazu erforderlichen Spannungstensen eingeführt, wie der erste und zweite Piola–Kirchhoff-Tensor \mathbf{P} bzw. \mathbf{S} sowie der Cauchysche Spannungstensor $\boldsymbol{\sigma}$.

Definition 4.4.1 (Impulsbilanz). Die *Impulsbilanz* im Referenzgebiet ohne weitere Betrachtung von möglichen Volumenkräften und Trägheitskräften wird wie folgt definiert [50, 67]:

$$\mathbf{0} = \nabla_R \cdot \mathbf{P} \quad \text{in } \Omega_{R,t_{\text{end}}}$$

mit dem ersten Piola–Kirchhoff-Tensor \mathbf{P} .

Definition 4.4.2 (Erster Piola–Kirchhoff-Spannungstensor). Der *erste Piola–Kirchhoff-Spannungstensor* $\mathbf{P}(\bar{\mathbf{c}}_R, \nabla_R \mathbf{u}) \in \mathbb{R}^{d,d}$ wird über

$$\mathbf{P} = \partial_{\mathbf{F}}(\rho_R \psi) = 2\mathbf{F} \partial_{\mathbf{C}}(\rho_R \psi) \quad (4.22)$$

hergeleitet [205, Kapitel 6.1]. Für die zweite Gleichheit in Gleichung (4.22) wird auf Anhang B.2.3 bzw. Definition B.2.4 verwiesen.

Definition 4.4.3 (Cauchysche Spannungstensor). Der erste Piola–Kirchhoff-Tensor \mathbf{P} aus Gleichung (4.22) und der *Cauchysche Spannungstensor* $\boldsymbol{\sigma} \in \mathbb{R}_{\text{sym}}^{d,d}$ in der Momentanplatzierung sind über [205, Kapitel 3.1]

$$\boldsymbol{\sigma} = \mathbf{P}\mathbf{F}^T / \det(\mathbf{F}) = \mathbf{P}\mathbf{F}^T / J \quad (4.23)$$

mit Hilfe der Formel von Nanson aus Definition 4.1.4 für ein Vektorelement eines infinitesimal kleinen Oberflächenbereichs miteinander verknüpft.

Definition 4.4.4 (Unterschiedliche Definitionen für den ersten Piola–Kirchhoff-Tensor (elastischer Fall)). Je nach Definition des zugrundeliegenden elastischen Verzerrungstensors \mathbf{E}_{el} ergeben sich unterschiedliche Definitionen des ersten Piola–Kirchhoff-Tensors:

$$\mathbf{P}_{\text{lag}}(\bar{\mathbf{c}}_R, \nabla_R \mathbf{u}) = \lambda_{\text{ch}}^{-2} \mathbf{F} \mathbf{C}[\mathbf{E}_{\text{el,lag}}], \quad (4.24)$$

$$\mathbf{P}_{\text{log}}(\bar{\mathbf{c}}_R, \nabla_R \mathbf{u}) = \mathbf{F} (\mathbf{F}_{\text{rev}}^T \mathbf{F}_{\text{rev}})^{-1} \mathbf{C}[\mathbf{E}_{\text{el,log}}], \quad (4.25)$$

$$\mathbf{P}_{\text{kol}}(\bar{\mathbf{c}}_R, \nabla_R \mathbf{u}) = \mathbf{F} \mathbf{C}[\mathbf{E}_{\text{el,kol}}], \quad (4.26)$$

vergleiche Anhang B.2.3.

Definition 4.4.5 (Zweiter Piola–Kirchhoff-Spannungstensor). Der zweite Piola–Kirchhoff-Spannungstensor $\mathbf{T} \in \mathbb{R}_{\text{sym}}^{d,d}$ ist symmetrisch und über $\mathbf{T} = \mathbf{F}^{-1}\mathbf{P}$ definiert [205, Kapitel 3.4]. Damit ergibt sich ein Zusammenhang mit dem Cauchyschen Spannungstensor aus Gleichung (4.23):

$$\mathbf{T} = J\mathbf{F}^{-1}\boldsymbol{\sigma}\mathbf{F}^{-\top}.$$

Bemerkung 4.4.1 (Starke Formulierung). In Kapitel 5.2.5.3 werden für den residual-basierten Fehlerschätzer mit Berücksichtigung der Mechanik im Lagrangeschen Fall für ein Material ohne Phasenseparation, also $\kappa = 0$, die Divergenz des Lithium-Flusses \mathbf{N}_R und die Divergenz des ersten Piola–Kirchhoff-Tensor \mathbf{P} in expliziter Form benötigt. Dafür werden die Ableitungen $\nabla_R \cdot \mathbf{N}_R$ sowie $\nabla_R \cdot \mathbf{P}$ benötigt. Für die genauen Herleitungen von

$$\nabla_R \cdot \mathbf{N}_R = -\left(\partial_{c_R} m \nabla_R c_R + \nabla_R^2 \mathbf{u} [\partial_{\nabla_R \mathbf{u}} m]\right) \cdot \nabla_R \mu - m \Delta_R \mu.$$

sowie

$$\nabla_R \cdot \mathbf{P} = \partial_{\nabla_R \mathbf{u}} \partial_{c_R} \mathbf{E}_{\text{el}} [\mathbf{C} [\mathbf{E}_e]] \nabla_R c_R + \lambda_{\text{ch}}^{-2} \left(\nabla_R \mathbf{F} [\mathbf{C} [\mathbf{E}_{\text{el}}]] + \mathbf{F} \nabla_R \cdot (\mathbf{C} [\mathbf{E}_{\text{el}}]) \right).$$

und für die einzelnen Definitionen der auftretenden Terme wird auf Anhang B.2.4 verwiesen.

4.5 Rand- und Anfangsbedingungen

Für den Standardfall eines frei ausdehnenden chemisch-elastisch gekoppelten Batterie-Aktivmaterialpartikels werden abschließend die zugehörigen Randbedingungen angegeben. Ebenfalls wird die Butler–Volmer-Bedingung eingeführt, um den elektrochemischen Einfluss an der Partikeloberfläche zu berücksichtigen.

Definition 4.5.1 (Randbedingungen für den Standardfall). Die allgemeinen *Randbedingungen für den Standardfall*, dass sich das Batterie-Aktivmaterialpartikel chemisch-elastisch frei ausbreiten kann, lauten wie folgt [5, 50]:

$$\begin{cases} \mathbf{N}_R \cdot \mathbf{n}_R = N_{\text{ext}} & \text{auf } \partial\Omega_{R,t_{\text{end}}}, & (4.27a) \\ \nabla_R \bar{c}_R \cdot \mathbf{n}_R = 0 & \text{auf } \partial\Omega_{R,t_{\text{end}}}, & (4.27b) \\ \mathbf{P} \mathbf{n}_R = \mathbf{0} & \text{auf } \partial\Omega_{R,t_{\text{end}}}, & (4.27c) \end{cases}$$

wobei \mathbf{n}_R der äußere Einheitsvektor der Referenzkonfiguration Ω_R ist. Gleichung (4.27a) ist die Randbedingung für den Lithium-Fluss und bedeutet, dass der Lithium-Fluss orthogonal auf dem Rand des Referenzgebiets ist. Sie entspricht also einer inhomogenen Neumann-Randbedingung für das chemische Potential μ . Gleichung (4.27b) ist eine homogene Neumann-Randbedingung für die Lithium-Konzentration und sorgt dafür, dass der Gradient der Lithium-Konzentration am Rand des Referenzgebiets in Normalenrichtung verschwindet, also ist die Konzentration

orthogonal zum Rand. Die letzte Gleichung (4.27c) beschreibt, dass am Partikelrand Spannungsfreiheit vorliegt. Sie überträgt sich mit Nansons Formel aus Definition 4.1.4 auch auf die Momentanplatzierung: $\mathbf{P}n_R = \boldsymbol{\sigma}n = \mathbf{0}$.

Definition 4.5.2 (Butler–Volmer-Bedingung). Nach [59] wird die elektrische Spannung $U > 0$ in V mit einer *Butler–Volmer-Bedingung* an der Partikeloberfläche berechnet, um auch den elektrochemischen Einfluss der Oberfläche zu berücksichtigen. Dann ist die Spannung durch

$$U = U_0 - \frac{\mu_{\text{surf}}}{F_a} - \frac{2R_{\text{gas}}T}{F_a} \sinh^{-1} \left(\frac{F_a N_{\text{ext}}}{2j_0(\bar{c}_{R,\text{surf}})} \right)$$

gegeben. Das Referenzpotential U_0 ist von der Gegenelektrode abhängig. Die konzentrationsabhängige Austauschstromdichte ist $j_0(\bar{c}_{R,\text{surf}}) = k_0 \sqrt{\bar{c}_{R,\text{surf}}(1 - \bar{c}_{R,\text{surf}})}$, wobei $k_0 > 0$ eine konstante Stromdichte ist, die materialspezifisch ist. Die dimensionslose Oberflächenkonzentration wird mit $\bar{c}_{R,\text{surf}} \in (0, c_{\text{max}})$ bezeichnet und das chemische Oberflächenpotential mit $\mu_{\text{surf}} \in \mathbb{R}$.

Bemerkung 4.5.1. Weitere Informationen und Herleitungen bezüglich der elektrisch-chemischen Oberflächenreaktion sind in [220, Kapitel 2.6] und den darin zitierten Referenzen zu finden.

Definition 4.5.3 (Anfangsbedingung). Als *Anfangsbedingung* wird eine konstante Anfangskonzentration $c_R(0, \cdot) = c_{R,0} \in (0, 1)$ gewählt.

Bemerkung 4.5.2. Es sei darauf hingewiesen, dass eine Anfangskonzentration $c_{R,0} \notin \{0; 1\}$ gewählt wird, da für diese Werte die Mobilität verschwinden kann und das chemische Potential im PSM-Fall in Gleichung (4.19a) explodieren kann, je nach Definition. Diese Einschränkung ist nicht restriktiv, da vollständig entladene oder vollständig geladene Batterie-Aktivmaterialpartikel in der Realität vermieden werden.

4.6 Hindernis-Kontakt-Problem

In der Situation eines sich frei ausdehnenden Partikels während des Ladens und Entladens wird eine spannungsfreie Randbedingung in normaler Richtung am Partikelrand im Referenzgebiet angenommen [5, 50], vergleiche Gleichung (4.27c). Wenn jedoch eine Situation betrachtet wird, in der sich das Partikel nicht mehr frei ausdehnen kann, z.B. wenn es mit anderen Partikeln, dem Stromableiter oder dem Batteriegehäuse in Kontakt kommt, muss für das Hindernis-Kontakt-Problem diese Randbedingung angepasst werden. Das bedeutet, dass ein Kontaktproblem als Einschränkung bzw. Restriktion für die Partikelschwellung behandelt werden muss. Eine schematische Darstellung eines Lithierungs- und Delithierungszyklus ist in Abbildung 4.2 dargestellt: In diesem Beispiel ist der Querschnitt eines lithiumarmen Partikels von einem quadratischen Hindernis umgeben. Das Partikel dehnt sich aus, bis es mit dem Hindernis in Berührung kommt. In Folge dessen wird die spannungsfreie Randbedingung in normaler Richtung durch eine Beschränkung der Verschiebung ersetzt, sodass Spannungen ungleich Null in normaler Richtung

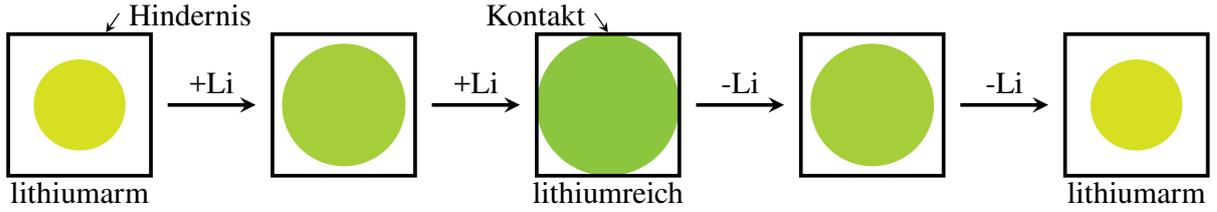


Abbildung 4.2: Schematische Skizze der Lithiierung und anschließender Delithiierung eines repräsentativen Batterie-Aktivmaterialpartikels mit Volumenvergrößerung, Berührung des Hindernisses und wieder Ablösung vom Hindernis, basierend auf [1, Abbildung 2].

möglich sind. Bei der Delithiierung löst sich das Partikel von dem Hindernis und schrumpft wieder, bis es in einen lithiumarmen Zustand zurückkehrt.

Im Folgenden wird die spannungsfreie Randbedingung in Gleichung (4.27c) durch eine geeignete Randbedingung ersetzt, um den Hindernis-Kontakt mit einzubeziehen.

Definition 4.6.1 (Hindernis-Kontakt-Problem in der Momentanplatzierung). Wie in [119, 126] wird die neue Randbedingung komponentenweise wie folgt formuliert:

$$\begin{cases} \mathbf{u} \leq \mathbf{g} & \text{auf } \partial\Omega_{t_{\text{end}}}, & (4.28a) \\ \boldsymbol{\sigma} \mathbf{n} \leq \mathbf{0} & \text{auf } \partial\Omega_{t_{\text{end}}}, & (4.28b) \\ [\mathbf{u} - \mathbf{g}] [\boldsymbol{\sigma} \mathbf{n}] = \mathbf{0} & \text{auf } \partial\Omega_{t_{\text{end}}} & (4.28c) \end{cases}$$

mit dem äußeren Einheitsvektor \mathbf{n} der aktuellen Konfiguration Ω im Sinne des Spurooperators [40, Kapitel 2.3].

Bemerkung 4.6.1. Die letzte Gleichung ist komponentenweise zu verstehen, wie es in Kapitel 3.1 eingeführt wurde.

Definition 4.6.2 ((Zeitunabhängiges) Hindernis)). Sei \hat{G} das Gebiet, das Ω_R umfasst, d.h. $\Omega_R \subset \hat{G}$, mit Rand $\partial\hat{G}$, der das (zeitunabhängige) Hindernis definiert.

Definition 4.6.3 (Projektion auf das Hindernis). Die *Projektion* eines beliebigen Punkts \mathbf{X}_R von $\partial\Omega_R$ auf den nächsten Randpunkt von $\partial\hat{G}$ für jede Komponente parallel zu den Koordinatenachsen wird als $\hat{\mathbf{g}}: \partial\Omega_R \rightarrow \partial\hat{G}$, $\mathbf{X}_R \mapsto \hat{\mathbf{g}}(\mathbf{X}_R)$ eingeführt.

Definition 4.6.4 (Lücken-Funktion (von engl. *gap function*)). Die *Lücken-Funktion* wird als $\mathbf{g}: \partial\Omega_R \rightarrow \mathbb{R}_{>0}^d$, $\mathbf{g}(\mathbf{X}_R) := \hat{\mathbf{g}}(\mathbf{X}_R) - \mathbf{X}_R$ definiert.

Bemerkung 4.6.2. Die Lücken-Funktion \mathbf{g} wird z.B. für den zweidimensionalen Fall in Abbildung 6.3 angedeutet.

Bemerkung 4.6.3. Gleichung (4.28a) bedeutet, dass die zeitabhängige Verschiebung \mathbf{u} komponentenweise kleiner oder gleich der Lücken-Funktion \mathbf{g} zwischen dem Partikel und dem Hindernis sein muss. Weiter drückt Gleichung (4.28b) aus, dass für jede Komponente der

Cauchy-Spannungstensor in Normalenrichtung Null oder kleiner als Null ist. Der letztere Fall gibt an, dass Druckspannung für die jeweilige Koordinatenkomponente vorliegt. Die letzte Gleichung (4.28c) ist die Komplementaritätsbedingung und spezifiziert, dass eine der zwei Gleichungen (4.28a) oder (4.28b) Null sein muss, während die andere Bedingung ungleich Null sein kann. Auch dies wird komponentenweise für jede Komponente des zugrunde liegenden Koordinatensystems interpretiert. Beispielsweise ist es auch möglich, dass in der ersten Komponente die Verschiebung gleich der Lücken-Funktion ist und in der ersten Komponente des Cauchy-schen Spannungsvektors in Normalenrichtung eine Druckspannung vorliegt, in der zweiten Komponente jedoch der Cauchy-Spannungsvektor in Normalenrichtung Null ist und die Verschiebungskomponente kleiner ist als die Lücken-Funktionskomponente. Kurz gefasst: Wenn das Partikel keinen Kontakt mit dem Hindernis hat, muss die Spannung in jeder Komponente des Cauchy-Spannungstensors in normaler Richtung gleich Null sein oder umgekehrt, wenn Druckspannungen vorhanden sind, muss das Partikel in jeder Komponente Kontakt mit dem Hindernis haben. Diese Art von Randhindernisproblem ist auch bekannt als *Signorini-Problem* oder *dünnes Hindernisproblem* (von engl. *thin obstacle problem*) [221, Kapitel 1.11].

Definition 4.6.5 (Hindernis-Kontakt-Problem in der Referenzplatzierung). Da alle konstitutiven Gleichungen im Referenzgebiet formuliert werden, wird die Formel von Nanson aus Definition 4.1.4 angewendet und es folgt $\partial\Omega_{\mathbf{R},t_{\text{end}}} := (0, t_{\text{end}}) \times \partial\Omega_{\mathbf{R}}$ für Gleichung (4.28):

$$\left\{ \begin{array}{ll} \mathbf{u} - \mathbf{g} \leq \mathbf{0} & \text{auf } \partial\Omega_{\mathbf{R},t_{\text{end}}}, \\ -\mathbf{P}\mathbf{n}_{\mathbf{R}} \geq \mathbf{0} & \text{auf } \partial\Omega_{\mathbf{R},t_{\text{end}}}, \\ [\mathbf{u} - \mathbf{g}] [-\mathbf{P}\mathbf{n}_{\mathbf{R}}] = \mathbf{0} & \text{auf } \partial\Omega_{\mathbf{R},t_{\text{end}}}. \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} (4.29a) \\ (4.29b) \\ (4.29c) \end{array}$$

Bemerkung 4.6.4. Um diese Art von Ungleichheits-Randbedingungen zu lösen, wird der primal-duale aktive Mengen-Algorithmus (von engl. *primal-dual active set algorithm*) [76, 123] verwendet. Dieser Algorithmus wird in Kapitel 5.2.3.2 eingeführt und wird in den numerischen Lösungsalgorithmus mit einbezogen. Zusammen wird das als *semi-glatte Newton-Algorithmus* (von engl. *semismooth Newton algorithm*) [119] interpretiert.

4.7 Inelastisch-konstitutive Theorie

Wie bereits in Bemerkung 4.1.7 angesprochen, werden in diesem Kapitel inelastische Effekte im bisherigen chemisch-elastisch gekoppelten Ansatz mit berücksichtigt.

Definition 4.7.1 (Multiplikative Zerlegung des Deformationsgradienten (inelastischer Fall)). In der *multiplikativen Zerlegung* aus Gleichung (4.3) wird der plastische

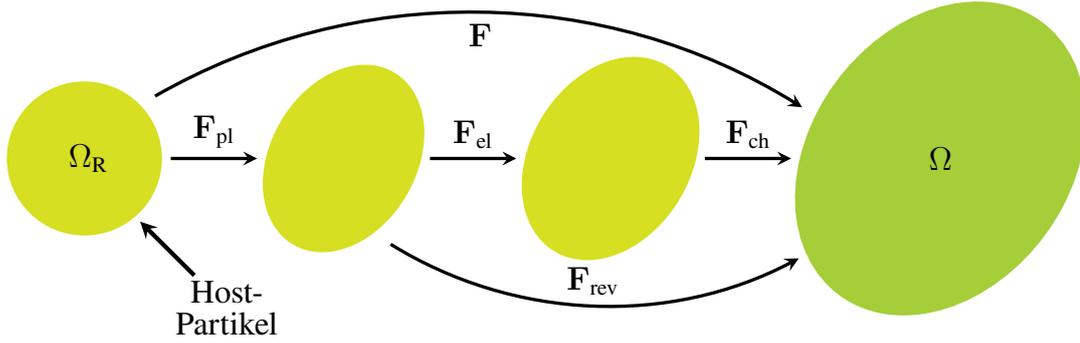


Abbildung 4.3: Multiplikative Zerlegung für den Ansatz der finiten Deformation mit chemischen, elastischen und plastischen Effekten $\mathbf{F} = \mathbf{F}_{\text{ch}}\mathbf{F}_{\text{el}}\mathbf{F}_{\text{pl}} = \mathbf{F}_{\text{rev}}\mathbf{F}_{\text{pl}}$, basierend auf [67, Abbildung 1].

Teil $\mathbf{F}_{\text{pl}}: \mathbb{R}_{\geq 0} \times \bar{\Omega}_{\text{R}} \rightarrow \mathbb{R}_{\text{sym}}^{d,d}, (t, \mathbf{X}_{\text{R}}) \mapsto \mathbf{F}_{\text{pl}}(t, \mathbf{X}_{\text{R}})$ des Deformationsgradienten eingeführt, vergleiche [211, Kapitel 10.4] und [212, Kapitel 8.2.2], [59, 67]:

$$\begin{aligned} \mathbf{F}(\nabla_{\text{R}}\mathbf{u}) &= \mathbf{F}_{\text{ch}}(\bar{c}_{\text{R}})\mathbf{F}_{\text{el}}(\bar{c}_{\text{R}}, \nabla_{\text{R}}\mathbf{u}, \mathbf{F}_{\text{pl}})\mathbf{F}_{\text{pl}}(t, \mathbf{X}_{\text{R}}) \\ &= \mathbf{F}_{\text{rev}}(\bar{c}_{\text{R}}, \nabla_{\text{R}}\mathbf{u}, \mathbf{F}_{\text{pl}})\mathbf{F}_{\text{pl}}(t, \mathbf{X}_{\text{R}}). \end{aligned}$$

Bemerkung 4.7.1. Der plastische Anteil des Deformationsgradienten ist irreversibel. Eine schematische Skizze der Zerlegung ist in Abbildung 4.3 abgebildet.

Definition 4.7.2 (Elastischer Anteil des Deformationsgradienten (inelastischer Fall)). Mit dem chemischen Anteil \mathbf{F}_{ch} und dem plastischen Anteil \mathbf{F}_{pl} ergibt sich der *elastische Anteil* via $\mathbf{F}_{\text{el}}(\bar{c}_{\text{R}}, \nabla_{\text{R}}\mathbf{u}, \mathbf{F}_{\text{pl}}) = \mathbf{F}_{\text{ch}}^{-1}\mathbf{F}\mathbf{F}_{\text{pl}}^{-1} = \lambda_{\text{ch}}^{-1}\mathbf{F}\mathbf{F}_{\text{pl}}^{-1}$.

Bemerkung 4.7.2. Da sich das Volumen durch plastische Verformungen nicht ändert, ergeben sich insgesamt folgende Volumenänderungen:

$$\begin{aligned} J &= \det(\mathbf{F}) = J_{\text{el}}J_{\text{ch}}J_{\text{pl}} = V_{\Omega}/V_{\Omega_{\text{R}}} > 0, & J_{\text{ch}} &= \det(\mathbf{F}_{\text{ch}}) > 0, \\ J_{\text{el}} &= \det(\mathbf{F}_{\text{el}}) > 0, & J_{\text{pl}} &= \det(\mathbf{F}_{\text{pl}}) \stackrel{!}{=} 1. \end{aligned}$$

Definition 4.7.3 (Unterschiedliche Definitionen für den ersten Piola–Kirchhoff-Tensor (inelastischer Fall)). Durch die zusätzliche Betrachtung des plastischen Anteils des Deformationsgradienten ergeben sich neue Definitionen für den ersten Piola–Kirchhoff-Tensor:

$$\mathbf{P}_{\text{lag}}(\bar{c}_{\text{R}}, \nabla_{\text{R}}\mathbf{u}, \mathbf{F}_{\text{pl}}) = \lambda_{\text{ch}}^{-2}\mathbf{F}\mathbf{F}_{\text{pl}}^{-\text{T}}\mathbf{F}_{\text{pl}}^{-1}\mathbf{C}[\mathbf{E}_{\text{el,lag}}], \quad (4.30)$$

$$\mathbf{P}_{\text{log}}(\bar{c}_{\text{R}}, \nabla_{\text{R}}\mathbf{u}, \mathbf{F}_{\text{pl}}) = \mathbf{F}(\mathbf{F}_{\text{rev}}^{\text{T}}\mathbf{F}_{\text{rev}})^{-1}\mathbf{F}_{\text{pl}}^{-\text{T}}\mathbf{F}_{\text{pl}}^{-1}\mathbf{C}[\mathbf{E}_{\text{el,log}}], \quad (4.31)$$

$$\mathbf{P}_{\text{kol}}(\bar{c}_{\text{R}}, \nabla_{\text{R}}\mathbf{u}, \mathbf{F}_{\text{pl}}) = \mathbf{F}\mathbf{F}_{\text{pl}}^{-\text{T}}\mathbf{F}_{\text{pl}}^{-1}\mathbf{C}[\mathbf{E}_{\text{el,kol}}], \quad (4.32)$$

vergleiche Anhang B.2.5.

Bemerkung 4.7.3. Ebenfalls sind dann weitere Funktionen von dem plastischen Anteil des Deformationsgradienten abhängig, z.B. $\psi(\bar{c}_R, \nabla_R \bar{c}_R, \nabla_R \mathbf{u}, \mathbf{F}_{pl})$, $\psi_{el}(\bar{c}_R, \nabla_R \mathbf{u}, \mathbf{F}_{pl})$, $N_R(\bar{c}_R, \nabla_R \mu, \nabla_R \mathbf{u}, \mathbf{F}_{pl})$ sowie $m(\bar{c}_R, \nabla_R \mathbf{u}, \mathbf{F}_{pl})$.

Definition 4.7.4 (Evolutionsgleichung für \mathbf{F}_{pl}). Nach [205, Kapitel 2.7] und [59] hat die *Evolutionsgleichung* für den plastischen Anteil \mathbf{F}_{pl} des Deformationsgradienten für elastisch und plastisch isotrope Materialien (bei denen ein plastischer Spin vernachlässigbar ist) die Form

$$\dot{\mathbf{F}}_{pl} = \mathbf{L}_{pl} \mathbf{F}_{pl} = \mathbf{D}_{pl} \mathbf{F}_{pl}. \quad (4.33)$$

Definition 4.7.5 (Mandelscher Spannungstensor). Die *Mandel-Spannung* $\mathbf{M}(\bar{c}_R, \nabla_R \mathbf{u}, \mathbf{F}_{pl}) \in \mathbb{R}^{d,d}$ wird über $\mathbf{M} := \mathbf{C}_{rev} \mathbf{S}_{rev} = J_{rev} \mathbf{F}_{rev}^T \boldsymbol{\sigma} \mathbf{F}_{rev}^{-T} = J_{el} J_{ch} \mathbf{F}_{el}^T \boldsymbol{\sigma} \mathbf{F}_{el}^{-T}$ eingeführt [67].

Bemerkung 4.7.4. Auf der Grundlage der Herleitungen in [59, 60, 81] für koaxiales und isotropes Materialverhalten von \mathbf{C}_{el} sowie $\dot{\mathbf{C}}_{el}$ wird ein hyperelastisches Gesetz zwischen der freien Energiedichte in der spannungsfreien Konfiguration und der Mandel-Spannung \mathbf{M} aufgestellt. Im Fall dieser Arbeit ist \mathbf{M} linear in \mathbf{E}_{el} und durch

$$\mathbf{M} = \frac{\partial(\rho_R \psi)}{\partial \mathbf{E}_{el}} = \mathbf{C}[\mathbf{E}_{el}] = \lambda \operatorname{tr}(\mathbf{E}_{el}) \mathbf{I} + 2G \mathbf{E}_{el}$$

gegeben.

Bemerkung 4.7.5. Wie in der Einleitung bereits erwähnt, werden zwei inelastische Modelle betrachtet und deren Einfluss auf die Batterieleistung verglichen. Es wird mit einer raten-unabhängigen von Mises-Plastizität mit isotroper Verfestigung begonnen, die für die Mandel-Spannung formuliert wird, vergleiche [139, Kapitel 2.3] und [59, 67, 127, 141, 222].

Definition 4.7.6 (Fließfunktion (raten-unabhängig)). Die *Fließfunktion* (von engl. *yield function*) im raten-unabhängigen Fall lautet

$$F_Y(\bar{c}_R, \nabla_R \mathbf{u}, \mathbf{F}_{pl}, \varepsilon_{pl}^{eq}) := \|\mathbf{M}^{dev}\| - \sigma_F(\bar{c}_R, \varepsilon_{pl}^{eq}) \leq 0 \quad (4.34)$$

mit dem deviatorischen Spannungstensor $\mathbf{M}^{dev} = \mathbf{M} - \frac{1}{d} \operatorname{tr}(\mathbf{M}) \mathbf{I} \in \mathbb{R}^{d,d}$ und der Frobeniusnorm $\|\cdot\|$.

Definition 4.7.7 (Fließspannung (raten-unabhängig)). Die konzentrationsabhängige *Fließspannung* (von engl. *yield stress*) $\sigma_F(\bar{c}_R, \varepsilon_{pl}^{eq}) > 0$ im raten-unabhängigen Fall lautet $\sigma_F := \sigma_Y(\bar{c}_R) + \gamma^{iso} \varepsilon_{pl}^{eq}$. Die Fließspannung besteht aus zwei Teilen: einem konzentrationsabhängigen Teil $\sigma_Y(\bar{c}_R)$, der ein Verhalten zur Enthärtung (von engl. *softening*) beschreibt, und einem linearen isotropen Verfestigungsteil mit einem skalaren Parameter $\gamma^{iso} > 0$. Die Größe ε_{pl}^{eq} ist die akkumulierte äquivalente inelastische Dehnung und wird über Definition 4.7.9 eingeführt.

Bemerkung 4.7.6. Ideale Plastizität ist für $\gamma^{\text{iso}} = 0$ gegeben. Das Enthärtungsverhalten von $\sigma_Y(\bar{c}_R)$ ist inspiriert durch [59, 134] und ist eingebunden über

$$\sigma_Y(\bar{c}_R) := \sigma_{Y,\min} \bar{c}_R + (1 - \bar{c}_R) \sigma_{Y,\max}.$$

Definition 4.7.8 (Zulässigkeit plastisches Fließen). Plastisches Fließen ist nur zulässig, wenn $F_Y = 0$. Zur Beschreibung des plastischen Fließens bei Erreichen dieser Fließgrenze wird das Prinzip der maximalen plastischen Dissipation herangezogen [67, 139, 223]. Mit diesem Postulat aus der Plastizitätstheorie kann die zugehörige Fließregel definiert werden, die das plastische Fließen auf die normale Richtung der Fließfläche $\partial_M F_Y$ beschränkt:

$$\mathbf{D}_{\text{pl}}(\bar{c}_R, \nabla_R \mathbf{u}, \mathbf{F}_{\text{pl}}, \varepsilon_{\text{pl}}^{\text{eq}}) = \dot{\varepsilon}_{\text{pl}}^{\text{eq}} \mathbf{N}_{\text{pl}} = \dot{\varepsilon}_{\text{pl}}^{\text{eq}} \frac{\partial F_Y}{\partial \mathbf{M}} = \dot{\varepsilon}_{\text{pl}}^{\text{eq}} \frac{\mathbf{M}^{\text{dev}}}{\|\mathbf{M}^{\text{dev}}\|}. \quad (4.35)$$

Hier ist $\mathbf{D}_{\text{pl}} \in \mathbb{R}^{d,d}$ das Maß für die plastische Dehnungsrate [59, 224].

Definition 4.7.9 (Äquivalente plastische Dehnung (raten-unabhängig)). Die skalare *äquivalente* (von engl. *equivalent*) *plastische Dehnung* $\varepsilon_{\text{pl}}^{\text{eq}}: \mathbb{R}_{\geq 0} \times \bar{\Omega}_R \rightarrow \mathbb{R}_{>0}$, $(t, \mathbf{X}_R) \mapsto \varepsilon_{\text{pl}}^{\text{eq}}(t, \mathbf{X}_R)$ ist wie folgt definiert:

$$\varepsilon_{\text{pl}}^{\text{eq}}(t, \cdot) = \varepsilon_{\text{pl}}^{\text{eq}}(t) := \int_0^t \|\mathbf{D}_{\text{pl}}\| \, dz = \int_0^t \dot{\varepsilon}_{\text{pl}}^{\text{eq}} \, dz. \quad (4.36)$$

Sie beschreibt eine Zunahme der Fließspannung $\sigma_F(\bar{c}_R, \varepsilon_{\text{pl}}^{\text{eq}})$.

Definition 4.7.10 (Anfangsbedingungen). Als *Anfangsbedingungen* für die äquivalente plastische Vergleichsdehnung werden $\varepsilon_{\text{pl}}^{\text{eq}}(0, \cdot) = 0$ sowie für den plastischen Anteil des Deformationsgradienten $\mathbf{F}_{\text{pl}}(0, \cdot) = \mathbf{I}$ gewählt.

Bemerkung 4.7.7. Um mit einem eindimensionalen Zugversuch übereinzustimmen, wird die konzentrationsabhängige Fließspannung $\sigma_Y(\bar{c}_R)$ mit dem Faktor $\sqrt{2/3}$ skaliert, vergleiche [139, Kapitel 2.3.1].

Bemerkung 4.7.8. Das zweite untersuchte Modell ist ein viskoplastisches (raten-abhängiges) Materialmodell, das von [59] vorgeschlagen wurde. Dabei wird ein viskoplastisches Materialverhalten ohne isotrope Verfestigung berücksichtigt, d.h. $\gamma^{\text{iso}} = 0$.

Definition 4.7.11 (Äquivalente plastische Dehnung (raten-abhängig)). Im raten-abhängigen Fall ergibt sich diese Formulierung für die äquivalente plastische Dehnung:

$$\dot{\varepsilon}_{\text{pl}}^{\text{eq}} = \begin{cases} 0, & \|\mathbf{M}^{\text{dev}}\| \leq \sigma_Y(\bar{c}_R), \\ \dot{\varepsilon}_0 \left(\frac{\|\mathbf{M}^{\text{dev}}\| - \sigma_Y(\bar{c}_R)}{\sigma_Y^*} \right)^\beta, & \|\mathbf{M}^{\text{dev}}\| > \sigma_Y(\bar{c}_R), \end{cases} \quad (4.37a)$$

$$(4.37b)$$

wobei $\sigma_Y^* > 0$, $\dot{\varepsilon}_0 > 0$ und $\beta > 0$ jeweils eine spannungsdimensionierte Konstante, eine plastische Referenzzugdehnungsrate und ein Maß für die Dehnungsratenempfindlichkeit des Materials sind.

Definition 4.7.12 (KKT-Bedingungen (raten-unabhängig)). Die klassischen Be- und Entlastungsbedingungen für die raten-unabhängige Plastizität werden durch die Karush–Kuhn–Tucker (*KKT*)-Bedingungen [139, Kapitel 1.2.1], [212, Kapitel 3.2] und [67] beschrieben:

$$F_Y \leq 0, \quad \dot{\varepsilon}_{\text{pl}}^{\text{eq}} \geq 0, \quad F_Y \dot{\varepsilon}_{\text{pl}}^{\text{eq}} = 0. \quad (4.38)$$

Bemerkung 4.7.9. In Bezug zur klassischen Notation der Be- und Entlastung ist der Prozess elastisch und keine plastischen Deformationen treten auf, wenn $F_Y < 0$, was $\dot{\varepsilon}_{\text{pl}}^{\text{eq}} \equiv 0$ erfordert.

Definition 4.7.13 (Konsistenzbedingung (raten-unabhängig)). Die *Konsistenzbedingung* für die Entwicklung der inelastischen Dehnungen im Falle der raten-unabhängigen Plastizität lautet:

$$\text{wenn } F_Y = 0 : \quad \dot{\varepsilon}_{\text{pl}}^{\text{eq}} \geq 0, \quad \dot{F}_Y \leq 0, \quad \dot{\varepsilon}_{\text{pl}}^{\text{eq}} \dot{F}_Y = 0, \quad (4.39)$$

sodass die plastische Dehnung während der Belastung zunehmen kann, aber nicht während der Entlastung.

Definition 4.7.14 (Entwicklungsgleichung $\dot{\varepsilon}_{\text{pl}}^{\text{eq}}$ (raten-abhängig)). Im viskoplastischen Fall werden die KKT-Bedingungen und die Konsistenzbedingung durch die *Entwicklungsgleichung* der äquivalenten plastischen Dehnung in Gleichung (4.37) ersetzt, vergleiche [139, Kapitel 1.7].

4.8 Partikel-SEI-Ansatz

In diesem Kapitel soll der bisherige Modellansatz eines alleinigen Batterie-Aktivmaterialpartikels durch eine umgebende SEI mit elastischen und plastischen Effekten erweitert werden.

Definition 4.8.1 (Partikel-SEI-Gebiet). Sei $\Omega_R \subset \mathbb{R}^3$ wie bisher das Referenzgebiet, welches das *Partikel-SEI-Gebiet* in der Referenzkonfiguration darstellt. Weiter sei das Referenzgebiet in ein Partikelgebiet $\Omega_{R,P}$ sowie ein SEI-Gebiet $\Omega_{R,S}$ aufgeteilt: $\Omega_R := \Omega_{R,P} \cup \Omega_{R,S}$. Die Momentanplatzierung wird jeweils ohne den Index \square_R dargestellt. Eine schematische Skizze ist in Abbildung 4.4 abgebildet.

Bemerkung 4.8.1. Es ist zu beachten, dass es für beide Gebiete $\Omega_{R,P}$ und $\Omega_{R,S}$ jeweils eigene Deformationsgradienten \mathbf{F}_P und \mathbf{F}_S gibt. Es werden für alle Variablen, die auf beiden Gebieten vorkommen, der Index des jeweiligen Gebiets hinzugefügt: \square_P und \square_S . Insbesondere existieren zwei Verschiebungen: Die Verschiebung des Partikels $\mathbf{u}_P : \overline{\Omega}_{R,P,t_{\text{end}}} \rightarrow \mathbb{R}^3$ und die Verschiebung der SEI $\mathbf{u}_S : \overline{\Omega}_{R,S,t_{\text{end}}} \rightarrow \mathbb{R}^3$ mit $\Omega_{R,\square,t_{\text{end}}} := (0, t_{\text{end}}) \times \Omega_{R,\square}$ für $\square \in \{P, S\}$. Wenn aus dem Kontext hervorgeht, welches Gebiet betrachtet wird, kann der Index \square_P oder \square_S aus Gründen der Lesbarkeit weggelassen werden. Insbesondere kann der inelastische Ansatz für das Partikel auch auf die SEI übertragen werden.

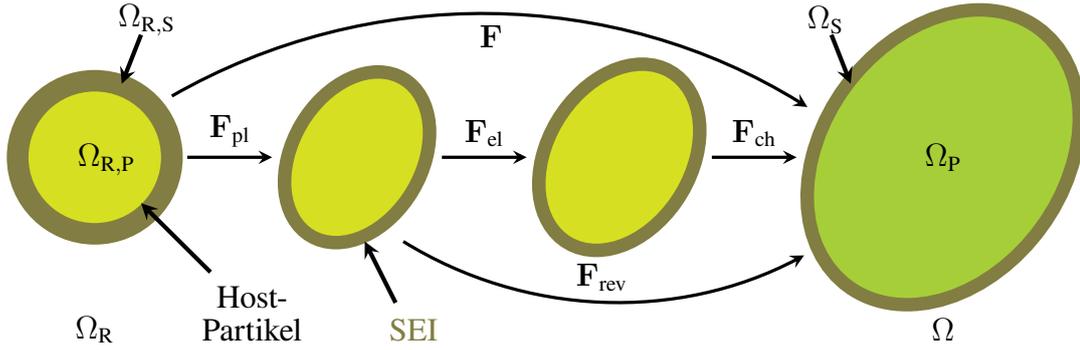


Abbildung 4.4: Multiplikative Zerlegung für den Ansatz der finiten Deformation mit chemischen, elastischen und plastischen Effekten $\mathbf{F} = \mathbf{F}_{\text{ch}}\mathbf{F}_{\text{el}}\mathbf{F}_{\text{pl}} = \mathbf{F}_{\text{rev}}\mathbf{F}_{\text{pl}}$ im Partikelgebiet $\Omega_{R,P}$ bzw. Ω_P und SEI-Gebiet $\Omega_{R,S}$ bzw. Ω_S , basierend auf [67, Abbildung 1].

Definition 4.8.2 (Freie Energie). Die *freie Energie* im Partikel-Referenzgebiet besteht aus

$$\psi(\bar{c}_R, \nabla_R \bar{c}_R, \nabla_R \mathbf{u}, \mathbf{F}_{\text{pl}}) = \psi_{\text{ch}}(\bar{c}_R) + \psi_{\text{int}}(\nabla_R \bar{c}_R) + \psi_{\text{el}}(\bar{c}_R, \nabla_R \mathbf{u}, \mathbf{F}_{\text{pl}}), \quad (4.40)$$

wobei im SEI-Gebiet $\Omega_{R,S}$ sowohl $\psi_{\text{ch}} \equiv 0$ als auch $\psi_{\text{int}} \equiv 0$ gilt. Es ist zu beachten, dass in der SEI keine Konzentration und kein chemisches Potential vorhanden sind und folglich nicht als Abhängigkeit in den Funktionen auftreten, z.B. $\psi_{\text{el},S}(\nabla_R \mathbf{u}, \mathbf{F}_{\text{pl}})$.

Definition 4.8.3 (Chemischer Anteil des Deformationsgradienten für die SEI). Weiter gilt für $\mathbf{F}_{\text{ch},S} = \mathbf{I}$ im SEI-Gebiet.

Bemerkung 4.8.2. Wird im gekoppelten Partikel-SEI-Fall das Partikel rein elastisch betrachtet wie z.B. in [3, 4], dann gilt im Partikel-Gebiet $\mathbf{F}_{\text{pl},P} = \mathbf{I}$.

Bemerkung 4.8.3. Nach [3] ist die Definition des elastischen Verzerrungstensors im SEI-Gebiet ein wichtiger Punkt im Fall einer rein elastischen SEI. Eine rein elastische SEI ist der erste Schritt bei der Erweiterung von einem reinen Partikel-Ansatz hin zu einer gekoppelten Partikel-SEI-Konfiguration. Wie in [3] werden in dieser Arbeit für die SEI der (Lagrangesche) GSV-Ansatz $\mathbf{E}_{\text{el},\text{lag}}$ sowie der (Lagrangesche) logarithmische Henckysche Ansatz $\mathbf{E}_{\text{el},\text{log}}$ berücksichtigt.

Bemerkung 4.8.4. Insgesamt werden für die SEI folgende Fälle berücksichtigt [3]:

- 1.) rein elastisch mit dem Lagrangeschen GSV-Verzerrungstensor,
- 2.) rein elastisch mit dem logarithmischen Henckyschen Verzerrungstensor,
- 3.) plastisch,
- 4.) viskoplastisch.

In den letzten beiden Fällen wird der logarithmische Henckysche Verzerrungstensor verwendet.

Definition 4.8.4 (Zwei Gleichungen für die Impulsbilanz). Neben der Kontinuitätsgleichung für die Konzentration und der Gleichung für das chemische Potential im Referenzgebiet des Partikels ergeben sich in Folge dessen zwei Gleichungen für die Impulsbilanz, jeweils eine im Referenzgebiet für das elastische Partikel und eine im Referenzgebiet für die SEI:

$$\begin{cases} \mathbf{0} = -\nabla_{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{P}_P(\bar{c}_R, \nabla_{\mathbf{R}} \mathbf{u}_P) & \text{in } \Omega_{R,P,t_{\text{end}}}, \\ \mathbf{0} = -\nabla_{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{P}_S(\nabla_{\mathbf{R}} \mathbf{u}_S, \mathbf{F}_{\text{pl}}) & \text{in } \Omega_{R,S,t_{\text{end}}}. \end{cases} \quad (4.41a)$$

$$\quad (4.41b)$$

Definition 4.8.5 (Randbedingungen für den Partikel-SEI-Ansatz). Zusätzlich zu den *Randbedingungen* für den Lithium-Fluss in Gleichung (4.27a) und für den Konzentrationsgradienten in Gleichung (4.27b) für das Referenzgebiet des Partikels werden folgende Randbedingungen und Bedingungen an den Schnitt zwischen Partikel- und SEI-Gebiet mit $\Gamma_{R,\text{inter},t_{\text{end}}} := (0, t_{\text{end}}) \times \Gamma_{R,\text{inter}} = (0, t_{\text{end}}) \times (\partial\Omega_{R,P} \cap \partial\Omega_{R,S})$, dem äußeren SEI-Rand $\partial\hat{\Omega}_{R,S,t_{\text{end}}} := (0, t_{\text{end}}) \times (\partial\Omega_{R,S} \setminus \Gamma_{R,\text{inter}})$ und dem äußeren Normalenvektor $\mathbf{n}_R = \mathbf{n}_{R,P} = -\mathbf{n}_{R,S}$ auf $\Gamma_{R,\text{inter}}$ gefordert:

$$\begin{cases} \mathbf{u}_P = \mathbf{u}_S & \text{auf } \Gamma_{R,\text{inter},t_{\text{end}}}, \\ \mathbf{P}_P \mathbf{n}_R = \mathbf{P}_S \mathbf{n}_R & \text{auf } \Gamma_{R,\text{inter},t_{\text{end}}}, \\ \mathbf{P}_S \mathbf{n}_{R,S} = \mathbf{0} & \text{auf } \partial\hat{\Omega}_{R,S,t_{\text{end}}}. \end{cases} \quad (4.42a)$$

$$\quad (4.42b)$$

$$\quad (4.42c)$$

Gleichung (4.42a) und Gleichung (4.42b) bedeuten, dass im Schnitt der beiden Referenzgebiete die Verschiebungen und die Spannungen in Normalenrichtung gleich sein sollen, während Gleichung (4.42c) der Spannungsfreiheit am SEI-Rand entspricht.

Definition 4.8.6 (Anfangsbedingungen). Für die *Anfangsbedingungen* einer plastischen SEI wird auf Definition 4.7.10 verwiesen, wobei die dortige Definition auf die Variablen der SEI und das SEI-Referenzgebiet übertragen werden.

5 Numerische Vorgehensweise

In diesem Kapitel wird die numerische Vorgehensweise eingeführt. Nach der Entdimensionierung in Kapitel 5.1 wird zunächst die starke Form der für die verschiedenen Theorie-Ansätze des Anfangsrandwertproblems (IBVP) (von engl. *initial boundary value problem*) aus Kapitel 4 formuliert. Danach wird in Kapitel 5.2 die schwache Formulierung der verschiedenen Fälle vorgestellt, gefolgt von der räumlichen und zeitlichen Diskretisierung sowie vom adaptiven Lösungsalgorithmus. In Kapitel 5.2.5 wird eine obere Schranke für einen a-posteriori-Residuenfehlerschätzer für einen chemischen Spezialfall mit LFP bewiesen sowie für das chemisch-mechanisch gekoppelte Problem alle benötigten Terme der starken Form für aSi hergeleitet. So werden in Kapitel 5.2.5.3 drei verschiedene Fehlerschätzer für die räumliche Diskretisierung eingeführt.

5.1 Problemformulierung

Bevor das IBVP für den Standardfall eines einzelnen BAP, für das Hindernis-Kontakt-Problem, für die inelastisch-konstitutive Theorie sowie für den Partikel-SEI-Ansatz präsentiert wird, wird zur Verbesserung der numerischen Stabilität eine Entdimensionierung der Modellgleichungen durchgeführt. Die C-Rate aus Definition 4.3.7 gibt die Stunden für die Aufladung der Partikel an. Die Zykluszeit $t_{\text{cycle}} = 1/\text{C-Rate}$ wird für die zeitliche Skalierung genutzt und hängt von der C-Rate ab, vergleiche Definition 4.3.7. Weiter werden der Partikelradius L_0 im Referenzgebiet für die räumliche Skalierung und die maximale Konzentration c_{max} im Referenzgebiet als Referenzkonzentration herangezogen. Tabelle 5.1 gibt alle dimensionslosen Variablen an. Die dimensionslose Kennzahl \tilde{E} bzw. die dimensionslose Kennzahl $\tilde{\kappa}$ werden verwendet, um die mechanische Energieskala bzw. die Grenzflächenenergieskala mit der chemischen Energieskala zu verknüpfen, während die dimensionslose Fourier-Zahl Fo verwendet wird, um die Diffusionszeitskala mit der Prozesszeitskala in Beziehung zu setzen. Diese dimensionslosen Größen werden von nun an in den Modellgleichungen berücksichtigt. Zur besseren Lesbarkeit wird auf eine Akzentuierung der dimensionslosen Größen verzichtet.

Tabelle 5.1: Dimensionslose Variablen für die verwendeten Modellgleichungen, basierend auf [2, Tabelle 1].

$\tilde{t} = t/t_{\text{cycle}}$	$\tilde{c}_R = c_R/c_{\text{max}}$	$\tilde{E} = E/R_{\text{gas}}T c_{\text{max}}$	$\widetilde{\rho_R \psi} = \rho_R \psi / R_{\text{gas}} T c_{\text{max}}$
$\tilde{\mathbf{X}}_R = \mathbf{X}_R / L_0$	$\tilde{v}_{\text{PMV}} = v_{\text{PMV}} c_{\text{max}}$	$\text{Fo} = D_R t_{\text{cycle}} / L_0^2$	$\tilde{U}_{\text{OCV}} = \text{Fa} U_{\text{OCV}} / R_{\text{gas}} T$
$\tilde{\mathbf{u}} = \mathbf{u} / L_0$	$\tilde{\mu} = \mu / R_{\text{gas}} T$	$\tilde{N}_{\text{ext}} = N_{\text{ext}} t_{\text{cycle}} / L_0 c_{\text{max}}$	$\tilde{\kappa} = \kappa / L_0^2$

5.1.1 Einzelnes Batterie-Aktivmaterialpartikel

Nach der Entdimensionierung wird nun das dimensionslose IBVP in der starken Form für den Standardfall eines einzelnen Batterie-Aktivmaterialpartikels, das sich frei ausdehnen kann, formuliert. Hierzu dient die Theorie aus den Kapiteln 4.1-4.5 als Grundlage. Neben der Konzentration c_R und der Verschiebung \mathbf{u} als Lösungsvariablen wird das chemische Potential μ als zusätzliche Lösungsvariable eingeführt, damit die Regularitätsanforderungen höherer Ordnung für die Finite-Elemente-Methode aus den Differentialoperatoren höherer Ordnung vermieden werden [50, 99, 225]. Somit wird für eine allgemeine mathematische Problemformulierung der Gleichungssatz nach der Konzentration c_R , nach dem chemischen Potential μ und nach der Verschiebung \mathbf{u} gelöst. Der Deformationsgradient \mathbf{F} aus Definition 4.1.7, der elastische Anteil des Deformationsgradienten \mathbf{F}_{el} aus Definition 4.1.9, der Verzerrungstensor \mathbf{E}_{el} aus Definition 4.1.10 und der Spannungstensor \mathbf{P} aus Definition 4.4.4 werden aus der Konzentration c_R , dem chemischen Potential μ und der Verschiebung \mathbf{u} berechnet. Der Cauchysche Spannungstensor wird in einem Nachbearbeitungsschritt ermittelt. Weiter sei die Verschiebung \mathbf{u} durch geeignete Randbedingungen unabhängig von Starrkörperrotationen [50]. Wenn das Partikel geladen wird, liegt ein negatives Vorzeichen für den Lithium-Fluss N_{ext} vor, wenn das Partikel entladen wird, ein positives Vorzeichen. Im Folgenden seien $d = 3$ und $\Omega_{R,t_{end}} := (0, t_{end}) \times \Omega_R$. Das finale System von Gleichungen basiert auf [50]:

Definition 5.1.1 (Einzelnes Partikel-Problem (SPP) (von engl. *single particle problem*)). Seien $t_{end} > 0$ die finale Simulationszeit und $\Omega_R \subset \mathbb{R}^d$ ein geeignetes Referenzgebiet, das ein beliebig geformtes repräsentatives einzelnes BAP darstellt. Finde die normierte Konzentration $c_R : [0, t_{end}] \times \overline{\Omega}_R \rightarrow [0, 1]$, das chemische Potential $\mu : [0, t_{end}] \times \overline{\Omega}_R \rightarrow \mathbb{R}$ und die Verschiebung $\mathbf{u} : [0, t_{end}] \times \overline{\Omega}_R \rightarrow \mathbb{R}^d$, die

$$(SPP) \left\{ \begin{array}{ll} \partial_t c_R = -\nabla_R \cdot \mathbf{N}_R(c_R, \nabla_R \mu, \nabla_R \mathbf{u}) & \text{in } \Omega_{R,t_{end}}, \quad (SPPa) \\ \mu = \partial_{c_R}(\rho\psi)(c_R, \nabla_R c_R, \nabla_R \mathbf{u}) & \\ -\nabla_R \cdot \partial_{\nabla_R c_R}(\rho\psi)(c_R, \nabla_R c_R, \nabla_R \mathbf{u}) & \text{in } \Omega_{R,t_{end}}, \quad (SPPb) \\ \mathbf{0} = \nabla_R \cdot \mathbf{P}(c_R, \nabla_R \mathbf{u}) & \text{in } \Omega_{R,t_{end}}, \quad (SPPc) \\ \mathbf{N}_R \cdot \mathbf{n}_R = N_{ext} & \text{auf } \partial\Omega_{R,t_{end}}, \quad (SPPd) \\ \nabla_R c_R \cdot \mathbf{n}_R = 0 & \text{auf } \partial\Omega_{R,t_{end}}, \quad (SPPe) \\ \mathbf{P} \mathbf{n}_R = \mathbf{0} & \text{auf } \partial\Omega_{R,t_{end}}, \quad (SPPf) \\ c_R(0, \cdot) = c_{R,0} & \text{in } \Omega_R \quad (SPPg) \end{array} \right.$$

erfüllen, wobei Starrkörperrotationen durch geeignete Randbedingungen für die Verschiebung \mathbf{u} verhindert werden.

Bemerkung 5.1.1. Es ist zu beachten, dass die ursprüngliche Formulierung von Gleichung (SPP) für den chemischen Verformungsgradienten im 3D Fall hergeleitet wurde, aber alle Variablen und Gleichungen sind mathematisch auch in niedrigeren Dimensionen, d.h. $d = 1, 2$, gültig.

5.1.2 Hindernis-Kontakt-Problem

Nun wird aufbauend auf Gleichung (SPP) die Änderung in den Randbedingung für die Verschiebung aus Kapitel 4.6 ergänzt. Hierzu wird Gleichung (SPPf) durch Gleichungen (4.29a)-(4.29c) ersetzt.

Definition 5.1.2 (Hindernis-Kontakt-Problem (OCP) (von engl. *obstacle contact problem*)). Seien $t_{\text{end}} > 0$ die finale Simulationszeit und $\Omega_{\text{R}} \subset \mathbb{R}^d$ ein geeignetes Referenzgebiet, das ein beliebig geformtes repräsentatives einzelnes BAP darstellt. Weiter sei ein geeignetes (statisches, d.h. zeitunabhängiges) Hindernis $\partial\hat{G}$ mit entsprechender Lückenfunktion \mathbf{g} gegeben. Finde die normierte Konzentration $c_{\text{R}} : [0, t_{\text{end}}] \times \bar{\Omega}_{\text{R}} \rightarrow [0, 1]$, das chemische Potential $\mu : [0, t_{\text{end}}] \times \bar{\Omega}_{\text{R}} \rightarrow \mathbb{R}$ und die Verschiebung $\mathbf{u} : [0, t_{\text{end}}] \times \bar{\Omega}_{\text{R}} \rightarrow \mathbb{R}^d$, die

$$(\text{OCP}) \left\{ \begin{array}{ll} \partial_t c_{\text{R}} = -\nabla_{\text{R}} \cdot \mathbf{N}_{\text{R}}(c_{\text{R}}, \nabla_{\text{R}} \mu, \nabla_{\text{R}} \mathbf{u}) & \text{in } \Omega_{\text{R}, t_{\text{end}}}, \quad (\text{OCPa}) \\ \mu = \partial_{c_{\text{R}}}(\rho\psi)(c_{\text{R}}, \nabla_{\text{R}} c_{\text{R}}, \nabla_{\text{R}} \mathbf{u}) \\ \quad - \nabla_{\text{R}} \cdot \partial_{\nabla_{\text{R}} c_{\text{R}}}(\rho\psi)(c_{\text{R}}, \nabla_{\text{R}} c_{\text{R}}, \nabla_{\text{R}} \mathbf{u}) & \text{in } \Omega_{\text{R}, t_{\text{end}}}, \quad (\text{OCPb}) \\ \mathbf{0} = \nabla_{\text{R}} \cdot \mathbf{P}(c_{\text{R}}, \nabla_{\text{R}} \mathbf{u}) & \text{in } \Omega_{\text{R}, t_{\text{end}}}, \quad (\text{OCPc}) \\ \mathbf{N}_{\text{R}} \cdot \mathbf{n}_{\text{R}} = N_{\text{ext}} & \text{auf } \partial\Omega_{\text{R}, t_{\text{end}}}, \quad (\text{OCPd}) \\ \nabla_{\text{R}} c_{\text{R}} \cdot \mathbf{n}_{\text{R}} = 0 & \text{auf } \partial\Omega_{\text{R}, t_{\text{end}}}, \quad (\text{OCPe}) \\ \mathbf{u} - \mathbf{g} \leq \mathbf{0}, \quad -\mathbf{P} \mathbf{n}_{\text{R}} \geq \mathbf{0}, \quad [\mathbf{u} - \mathbf{g}] [-\mathbf{P} \cdot \mathbf{n}_{\text{R}}] = \mathbf{0} & \text{auf } \partial\Omega_{\text{R}, t_{\text{end}}}, \quad (\text{OCPf}) \\ c_{\text{R}}(0, \cdot) = c_{\text{R},0} & \text{in } \Omega_{\text{R}} \quad (\text{OCPg}) \end{array} \right.$$

erfüllen.

Bemerkung 5.1.2. Es wird daran erinnert, $[\cdot][\cdot]$ komponentenweise zu verstehen ist, vergleiche Definition 4.6.1 bzw. Kapitel 3.1.

5.1.3 Inelastisch-konstitutive Theorie

Basierend auf Gleichung (SPP) wird nun das dimensionslose IBVP für die inelastisch-konstitutive Theorie aus Kapitel 4.7 formuliert. Hierfür werden die Definitionen für \mathbf{F} aus Definition 4.7.1, für \mathbf{F}_{el} aus Definition 4.7.2 und für \mathbf{P} aus Definition 4.7.3 verwendet. Weiter wird für die Fließspannung $\sigma_{\text{Y}}(c_{\text{R}})$ zur Entdimensionierung die gleiche Skalierung wie für den E-Modul E genutzt.

Definition 5.1.3 (Plastisches Partikel-Problem (PPP) (von engl. *plastic particle problem*)). Seien $t_{\text{end}} > 0$ die finale Simulationszeit und $\Omega_{\text{R}} \subset \mathbb{R}^d$ ein geeignetes Referenzgebiet, das ein

beliebig geformtes repräsentatives einzelnes BAP darstellt. Finde die normierte Konzentration $c_R: [0, t_{\text{end}}] \times \overline{\Omega_R} \rightarrow [0, 1]$, das chemische Potential $\mu: [0, t_{\text{end}}] \times \overline{\Omega_R} \rightarrow \mathbb{R}$ und die Verschiebung $\mathbf{u}: [0, t_{\text{end}}] \times \overline{\Omega_R} \rightarrow \mathbb{R}^d$ sowie die lokal definierten inneren Größen $\mathbf{F}_{\text{pl}}: [0, t_{\text{end}}] \times \overline{\Omega_R} \rightarrow \mathbb{R}_{\text{sym}}^{d,d}$ und $\varepsilon_{\text{pl}}^{\text{eq}}: [0, t_{\text{end}}] \times \overline{\Omega_R} \rightarrow \mathbb{R}_{\geq 0}$, die

$$\begin{array}{l}
 \text{(PPP)} \left\{ \begin{array}{ll}
 \partial_t c_R = -\nabla_R \cdot \mathbf{N}_R(c_R, \nabla_R \mu, \nabla_R \mathbf{u}, \mathbf{F}_{\text{pl}}) & \text{in } \Omega_{R,t_{\text{end}}}, \quad \text{(PPPa)} \\
 \mu = \partial_{c_R}(\rho\psi)(c_R, \nabla_R c_R, \nabla_R \mathbf{u}, \mathbf{F}_{\text{pl}}) \\
 \quad - \nabla_R \cdot \partial_{\nabla_R c_R}(\rho\psi)(c_R, \nabla_R c_R, \nabla_R \mathbf{u}, \mathbf{F}_{\text{pl}}) & \text{in } \Omega_{R,t_{\text{end}}}, \quad \text{(PPPb)} \\
 \mathbf{0} = \nabla_R \cdot \mathbf{P}(c_R, \nabla_R \mathbf{u}, \mathbf{F}_{\text{pl}}) & \text{in } \Omega_{R,t_{\text{end}}}, \quad \text{(PP Pc)} \\
 F_Y(c_R, \nabla_R \mathbf{u}, \mathbf{F}_{\text{pl}}, \varepsilon_{\text{pl}}^{\text{eq}}) \leq 0, \quad \dot{\varepsilon}_{\text{pl}}^{\text{eq}} \geq 0, \quad F_Y \dot{\varepsilon}_{\text{pl}}^{\text{eq}} = 0 & \text{in } \Omega_{R,t_{\text{end}}}, \quad \text{(PP Pd)} \\
 \mathbf{N}_R \cdot \mathbf{n}_R = N_{\text{ext}} & \text{auf } \partial\Omega_{R,t_{\text{end}}}, \quad \text{(PP Pe)} \\
 \nabla_R c_R \cdot \mathbf{n}_R = 0 & \text{auf } \partial\Omega_{R,t_{\text{end}}}, \quad \text{(PP Pf)} \\
 \mathbf{P} \mathbf{n}_R = \mathbf{0} & \text{auf } \partial\Omega_{R,t_{\text{end}}}, \quad \text{(PP Pg)} \\
 c_R(0, \cdot) = c_{R,0} & \text{in } \Omega_R, \quad \text{(PP Ph)} \\
 \mathbf{F}_{\text{pl}}(0, \cdot) = \mathbf{I} & \text{in } \Omega_R, \quad \text{(PP Pi)} \\
 \varepsilon_{\text{pl}}^{\text{eq}}(0, \cdot) = 0 & \text{in } \Omega_R \quad \text{(PP Pj)}
 \end{array} \right.
 \end{array}$$

erfüllen.

Bemerkung 5.1.3. Wenn statt eines plastischen Ansatzes der viskoplastische Ansatz betrachtet wird, wird nach Definition 4.7.14 nun Gleichung (4.37) anstelle von Gleichung (PP Pd) berücksichtigt.

Bemerkung 5.1.4. Die Verwendung bzw. die Behandlung des plastischen Anteils des Deformationsgradienten \mathbf{F}_{pl} und der äquivalenten plastischen Dehnung $\varepsilon_{\text{pl}}^{\text{eq}}$ als innere Variablen, vergleiche [213], wird näher in Kapitel 5.2.1.3 und Kapitel 5.2.3.3 erläutert.

5.1.4 Partikel-SEI-Ansatz

Basierend auf Gleichung (SPP) wird nun eine umgebende SEI für den Partikel-SEI-Ansatz aus Kapitel 4.8 hinzugefügt. Wie in Kapitel 5.1.1 erwähnt, werden die entsprechenden Variablen für die SEI wieder aus der Lösungsvariablen \mathbf{u}_S berechnet, z.B. der Deformationsgradient \mathbf{F}_S . Der Cauchysche Spannungstensor $\boldsymbol{\sigma}_S$ wird ebenfalls wieder in einem Nachbearbeitungsschritt berechnet.

Definition 5.1.4 (Partikel-SEI-Problem (PSP) (von engl. *particle SEI problem*)). Seien $t_{\text{end}} > 0$ die finale Simulationszeit und $\Omega_R \subset \mathbb{R}^d$ ein geeignetes Referenzgebiet, das ein beliebig geformtes repräsentatives Partikel mit umgebender SEI darstellt: $\Omega_R = \Omega_{R,P} \cup \Omega_{R,S}$. Finde die normierte Konzentration $c: [0, t_{\text{end}}] \times \overline{\Omega_{R,P}} \rightarrow [0, 1]$, das chemische Potential $\mu: [0, t_{\text{end}}] \times \overline{\Omega_{R,P}} \rightarrow \mathbb{R}$ und

die Verschiebungen $\mathbf{u}_P: [0, t_{\text{end}}] \times \overline{\Omega}_{R,P} \rightarrow \mathbb{R}^d$ sowie $\mathbf{u}_S: [0, t_{\text{end}}] \times \overline{\Omega}_{R,S} \rightarrow \mathbb{R}^d$ und die lokal definierten inneren Größen $\mathbf{F}_{\text{pl}}: [0, t_{\text{end}}] \times \overline{\Omega}_{R,S} \rightarrow \mathbb{R}_{\text{sym}}^{d,d}$ und $\varepsilon_{\text{pl}}^{\text{eq}}: [0, t_{\text{end}}] \times \overline{\Omega}_{R,S} \rightarrow \mathbb{R}_{\geq 0}$, die

$$\begin{array}{l}
 \text{(PSP)} \left\{ \begin{array}{ll}
 \partial_t c_R = -\nabla_{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{N}_R(c_R, \nabla_{\mathbf{R}} \mu, \nabla_{\mathbf{R}} \mathbf{u}) & \text{in } \Omega_{R,P,t_{\text{end}}}, \quad \text{(PSPa)} \\
 \mu = \partial_{c_R}(\rho\psi)(c_R, \nabla_{\mathbf{R}} c_R, \nabla_{\mathbf{R}} \mathbf{u}) \\
 \quad - \nabla_{\mathbf{R}} \cdot \partial_{\nabla_{\mathbf{R}} c_R}(\rho\psi)(c_R, \nabla_{\mathbf{R}} c_R, \nabla_{\mathbf{R}} \mathbf{u}) & \text{in } \Omega_{R,P,t_{\text{end}}}, \quad \text{(PSPb)} \\
 \mathbf{0} = \nabla_{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{P}_P(c_R, \nabla_{\mathbf{R}} \mathbf{u}) & \text{in } \Omega_{R,P,t_{\text{end}}}, \quad \text{(PSPc)} \\
 \mathbf{0} = \nabla_{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{P}_S(\nabla_{\mathbf{R}} \mathbf{u}, \mathbf{F}_{\text{pl}}) & \text{in } \Omega_{R,S,t_{\text{end}}}, \quad \text{(PSPd)} \\
 F_Y(\nabla_{\mathbf{R}} \mathbf{u}, \mathbf{F}_{\text{pl}}, \varepsilon_{\text{pl}}^{\text{eq}}) \leq 0, \quad \varepsilon_{\text{pl}}^{\text{eq}} \geq 0, \quad F_Y \varepsilon_{\text{pl}}^{\text{eq}} = 0 & \text{in } \Omega_{R,S,t_{\text{end}}}, \quad \text{(PSPe)} \\
 \mathbf{N}_R \cdot \mathbf{n}_R = N_{\text{ext}} & \text{auf } \partial\Omega_{R,P,t_{\text{end}}}, \quad \text{(PSPf)} \\
 \nabla_{\mathbf{R}} c_R \cdot \mathbf{n}_R = 0 & \text{auf } \partial\Omega_{R,P,t_{\text{end}}}, \quad \text{(PSPg)} \\
 \mathbf{u}_P = \mathbf{u}_S & \text{auf } \Gamma_{R,\text{inter},t_{\text{end}}}, \quad \text{(PSPh)} \\
 \mathbf{P}_P \mathbf{n}_R = \mathbf{P}_S \mathbf{n}_R & \text{auf } \Gamma_{R,\text{inter},t_{\text{end}}}, \quad \text{(PSPi)} \\
 \mathbf{P}_S \mathbf{n}_{R,S} = \mathbf{0} & \text{auf } \partial\hat{\Omega}_{R,S,t_{\text{end}}}, \quad \text{(PSPj)} \\
 c_R(0, \cdot) = c_{R,0} & \text{in } \Omega_{R,P}, \quad \text{(PSPk)} \\
 \mathbf{F}_{\text{pl}}(0, \cdot) = \mathbf{I} & \text{in } \Omega_{R,S}, \quad \text{(PSPl)} \\
 \varepsilon_{\text{pl}}^{\text{eq}}(0, \cdot) = 0 & \text{in } \Omega_{R,S} \quad \text{(PSPm)}
 \end{array} \right.
 \end{array}$$

erfüllen, wobei für den viskoplastischen SEI-Ansatz auf Bemerkung 5.1.3 verwiesen wird und die Variablen bezüglich der SEI im Referenzgebiet entsprechend gemeint sind.

5.1.5 Kombinierte Partikel-SEI-Ansätze

Aufbauend auf den Kapiteln 5.1.1-5.1.4 können alle Ansätze kombiniert werden. Damit ergibt sich ein gekoppeltes chemisch-elastisch-(visko-)plastisches Partikel-SEI-Problem mit mechanischen Einschränkungen am äußeren Rand sowohl für PSM als auch für Materialien, die auf einer OCV-Kurve basieren. Sowohl das Partikel als auch die SEI können sich elastisch und (visko-) plastisch verformen. Insgesamt ergibt sich folgendes IBVP:

Definition 5.1.5 (Kombiniertes Partikel-SEI-Problem (PSP) (von engl. *combined particle SEI problem*)). Seien t_{end} die finale Simulationszeit und $\Omega_R \subset \mathbb{R}^d$ ein geeignetes Referenzgebiet, das ein beliebig geformtes repräsentatives Partikel mit umgebender SEI darstellt: $\Omega_R = \Omega_{R,P} \cup \Omega_{R,S}$. Finde die normierte Konzentration $c_R: [0, t_{\text{end}}] \times \overline{\Omega}_{R,P} \rightarrow [0, 1]$, das chemische Potential $\mu: [0, t_{\text{end}}] \times \overline{\Omega}_{R,P} \rightarrow \mathbb{R}$ und die Verschiebungen $\mathbf{u}_P: [0, t_{\text{end}}] \times \overline{\Omega}_{R,P} \rightarrow \mathbb{R}^d$ sowie $\mathbf{u}_S: [0, t_{\text{end}}] \times \overline{\Omega}_{R,S} \rightarrow \mathbb{R}^d$ und die lokal definierten inneren Größen $\mathbf{F}_{\text{pl},P}: [0, t_{\text{end}}] \times \overline{\Omega}_{R,P} \rightarrow$

$\mathbb{R}_{\text{sym}}^{d,d}, \varepsilon_{\text{pl},\text{P}}^{\text{eq}} : [0, t_{\text{end}}] \times \bar{\Omega}_{\text{R},\text{P}} \rightarrow \mathbb{R}_{\geq 0}, \mathbf{F}_{\text{pl},\text{S}} : [0, t_{\text{end}}] \times \bar{\Omega}_{\text{R},\text{S}} \rightarrow \mathbb{R}_{\text{sym}}^{d,d}$ und $\varepsilon_{\text{pl},\text{S}}^{\text{eq}} : [0, t_{\text{end}}] \times \bar{\Omega}_{\text{R},\text{S}} \rightarrow \mathbb{R}_{\geq 0}$,
 die

$$\begin{array}{l}
 \left. \begin{array}{l}
 \partial_t c_{\text{R}} = -\nabla_{\text{R}} \cdot \mathbf{N}_{\text{R}}(c_{\text{R}}, \nabla_{\text{R}} \mu, \nabla_{\text{R}} \mathbf{u}, \mathbf{F}_{\text{pl}}) \quad \text{in } \Omega_{\text{R},\text{P},t_{\text{end}}}, \quad (\text{CPSPa}) \\
 \mu = \partial_{c_{\text{R}}}(\rho\psi)(c_{\text{R}}, \nabla_{\text{R}} c_{\text{R}}, \nabla_{\text{R}} \mathbf{u}, \mathbf{F}_{\text{pl}}) \\
 \quad - \nabla_{\text{R}} \cdot \partial_{\nabla_{\text{R}} c_{\text{R}}}(\rho\psi)(c_{\text{R}}, \nabla_{\text{R}} c_{\text{R}}, \nabla_{\text{R}} \mathbf{u}, \mathbf{F}_{\text{pl}}) \quad \text{in } \Omega_{\text{R},\text{P},t_{\text{end}}}, \quad (\text{CPSPb}) \\
 \mathbf{0} = \nabla_{\text{R}} \cdot \mathbf{P}_{\text{P}}(c_{\text{R}}, \nabla_{\text{R}} \mathbf{u}, \mathbf{F}_{\text{pl}}) \quad \text{in } \Omega_{\text{R},\text{P},t_{\text{end}}}, \quad (\text{CPSPc}) \\
 \mathbf{0} = \nabla_{\text{R}} \cdot \mathbf{P}_{\text{S}}(\nabla_{\text{R}} \mathbf{u}, \mathbf{F}_{\text{pl}}) \quad \text{in } \Omega_{\text{R},\text{S},t_{\text{end}}}, \quad (\text{CPSPd}) \\
 F_{\text{Y}}(c_{\text{R}}, \nabla_{\text{R}} \mathbf{u}, \mathbf{F}_{\text{pl}}, \varepsilon_{\text{pl}}^{\text{eq}}) \leq 0, \quad \dot{\varepsilon}_{\text{pl}}^{\text{eq}} \geq 0, \quad F_{\text{Y}} \dot{\varepsilon}_{\text{pl}}^{\text{eq}} = 0 \quad \text{in } \Omega_{\text{R},\text{P},t_{\text{end}}}, \quad (\text{CPSPe}) \\
 F_{\text{Y}}(\nabla_{\text{R}} \mathbf{u}, \mathbf{F}_{\text{pl}}, \varepsilon_{\text{pl}}^{\text{eq}}) \leq 0, \quad \dot{\varepsilon}_{\text{pl}}^{\text{eq}} \geq 0, \quad F_{\text{Y}} \dot{\varepsilon}_{\text{pl}}^{\text{eq}} = 0 \quad \text{in } \Omega_{\text{R},\text{S},t_{\text{end}}}, \quad (\text{CPSPf}) \\
 \mathbf{N}_{\text{R}} \cdot \mathbf{n}_{\text{R}} = N_{\text{ext}} \quad \text{auf } \partial\Omega_{\text{R},\text{P},t_{\text{end}}}, \quad (\text{CPSPg}) \\
 \nabla_{\text{R}} c_{\text{R}} \cdot \mathbf{n}_{\text{R}} = 0 \quad \text{auf } \partial\Omega_{\text{R},\text{P},t_{\text{end}}}, \quad (\text{CPSPh}) \\
 \mathbf{u}_{\text{P}} = \mathbf{u}_{\text{S}} \quad \text{auf } \Gamma_{\text{R},\text{inter},t_{\text{end}}}, \quad (\text{CPSPi}) \\
 \mathbf{P}_{\text{P}} \mathbf{n}_{\text{R}} = \mathbf{P}_{\text{S}} \mathbf{n}_{\text{R}} \quad \text{auf } \Gamma_{\text{R},\text{inter},t_{\text{end}}}, \quad (\text{CPSPj}) \\
 \mathbf{u} - \mathbf{g} \leq \mathbf{0}, \quad -\mathbf{P} \mathbf{n}_{\text{R}} \geq \mathbf{0}, \quad [\mathbf{u} - \mathbf{g}] [-\mathbf{P} \cdot \mathbf{n}_{\text{R}}] = \mathbf{0} \quad \text{auf } \partial\hat{\Omega}_{\text{R},\text{S},t_{\text{end}}}, \quad (\text{CPSPk}) \\
 c_{\text{R}}(0, \cdot) = c_{\text{R},0} \quad \text{in } \Omega_{\text{R},\text{P}}, \quad (\text{CPSPl}) \\
 \mathbf{F}_{\text{pl}}(0, \cdot) = \mathbf{I} \quad \text{in } \Omega_{\text{R},\text{P}}, \quad (\text{CPSPm}) \\
 \varepsilon_{\text{pl}}^{\text{eq}}(0, \cdot) = 0 \quad \text{in } \Omega_{\text{R},\text{P}}, \quad (\text{CPSPn}) \\
 \mathbf{F}_{\text{pl}}(0, \cdot) = \mathbf{I}, \quad \text{in } \Omega_{\text{R},\text{S}}, \quad (\text{CPSPo}) \\
 \varepsilon_{\text{pl}}^{\text{eq}}(0, \cdot) = 0 \quad \text{in } \Omega_{\text{R},\text{S}}, \quad (\text{CPSPp})
 \end{array} \right\} \text{(CPSP)}
 \end{array}$$

erfüllen, wobei für die viskoplastischen Ansätze auf den Hinweis am Ende von Definition 5.1.4 und auf Bemerkung 5.1.3 verwiesen wird.

Bemerkung 5.1.5. Es ist ebenso möglich, einen kombinierten Ansatz mit einem plastischen Partikel mit Hindernis-Kontakt-Problem zu kombinieren. Dann bezieht sich Gleichung (CPSPk) wieder auf das Referenzgebiet des Partikels.

5.2 Verfahren zur numerischen Lösung

Im nächsten Schritt wird das verwendete Verfahren vorgestellt, um eine numerische Lösung für die in Kapitel 5.1 gesuchten Lösungsvariablen zu finden. Hierzu wird zunächst eine schwache Formulierung für die unterschiedlichen Ansätze in Kapitel 5.2.1 präsentiert. Nach der räumlichen und zeitlichen Diskretisierung in Kapitel 5.2.2 und in Kapitel 5.2.3 gibt Kapitel 5.2.4 einen räumlich und zeitlich adaptiven Lösungsalgorithmus an. In Kapitel 5.2.5 für den Spezialfall des chemischen PSM mit homogenen Neumann-Randbedingungen wird eine obere a-posteriori-Residuenfehlerschranke bewiesen. Insgesamt werden in Kapitel 5.2.5.3 drei

verschiedene Fehlerschätzer für die räumliche Adaptivität eingeführt. Um die numerische Berechnung zu beschleunigen, werden in Kapitel 5.2.6 das numerische Werkzeug des automatischen Differenzierens (AD) (von engl. *automatic differentiation*) sowie in Kapitel 5.2.7 die Methode des verteilten Rechnens, Message-Passing-Interface (MPI) (von engl. *message passing interface*) vorgestellt.

5.2.1 Schwache Formulierung

Um die schwache Formulierung der Gleichungssysteme aus Kapitel 5.1 zu erhalten, werden die partiellen Differentialgleichungen (PDEs) (von engl. *partial differential equations*) mit Testfunktionen multipliziert, über das Referenzgebiet Ω_R integriert und partiell integriert.

5.2.1.1 Einzelnes Batterie-Aktivmaterialpartikel

Die schwache Formulierung von Gleichung (SPP) lautet wie folgt:

Definition 5.2.1 (Schwache Formulierung von (SPP)). Finde für $t \in (0, t_{\text{end}})$ die Lösungen $c_R(t, \cdot) \in V \cap \{z \in V : z \in [0, 1]\}$ mit $V := H^k(\Omega_R)$, $\partial_t c_R(t, \cdot) \in V^{-k} := H^{-k}(\Omega_R)$, $\mu(t, \cdot) \in V$ und $\mathbf{u}(t, \cdot) \in \mathbf{V}^* := H_*^k(\Omega_R; \mathbb{R}^d)$ sowie $k \in \mathbb{N}$ hinreichend groß, um eine mathematisch wohlgestellte Formulierung zu gewährleisten [213], derart, dass

$$\left\{ \begin{array}{l} \langle \varphi, \partial_t c_R \rangle = -(\nabla_R \varphi, m(c_R, \nabla_R \mathbf{u}) \nabla_R \mu) - (\varphi, N_{\text{ext}})_{\partial \Omega_R}, \\ 0 = -(\zeta, \mu) + (\zeta, \partial_{c_R}(\rho_R \psi_{\text{ch}})(c_R) + \partial_{c_R}(\rho_R \psi_{\text{el}})(c_R, \nabla_R \mathbf{u})) \\ \quad + \kappa(\nabla_R \zeta, \nabla_R c_R), \\ \mathbf{0} = -(\nabla_R \boldsymbol{\xi}, \mathbf{P}(c_R, \nabla_R \mathbf{u})) \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} (5.6a) \\ (5.6b) \\ (5.6c) \end{array}$$

für alle Testfunktionen $\varphi, \zeta \in V$ und $\boldsymbol{\xi} \in \mathbf{V}^*$ sowie $c_R(0, \cdot) = c_{R,0}$ in Ω_R gilt. Der Raum H_*^k beinhaltet weitere entsprechende Randbedingungen, die in Kapitel 6.1.1 für den jeweiligen Anwendungsfall spezifiziert werden. Für die Definitionen der Skalarprodukte und der dualen Paarung wird auf Kapitel 3.1 verwiesen.

Bemerkung 5.2.1. Obige Situation entspricht dem Suchen der Lösungen in den jeweiligen Bochnerräumen [208, Kapitel 5.9.2], z.B. $\mu \in L^2((0, t_{\text{end}}); V)$.

5.2.1.2 Hindernis-Kontakt-Problem

Aufbauend auf Definition 5.2.1 kann die schwache Formulierung für das Hindernis-Kontakt-Problem aus Definition 5.1.2 über ein Minimierungsproblem auf einer konvexen Menge, vergleiche [226, Kapitel 1.2] und [227–229], oder äquivalent von einer variationellen Ungleichung, siehe z.B. [221, Kapitel 1.11], [230, Kapitel 2.1], [231, Kapitel II.6], [226, Kapitel 1.2] und [229], hergeleitet werden.

Definition 5.2.2 (Variationelle Ungleichung von (OCP)). Finde die Lösungen $c_R(t, \cdot) \in V \cap \{z \in V : z \in [0, 1]\}$, $\partial_t c_R(t, \cdot) \in V^{-1}$, $\mu(t, \cdot) \in V$ und $\mathbf{u}(t, \cdot) \in \mathbf{V}^+ := \{\mathbf{v} \in \mathbf{V}^* : \mathbf{v} \leq \mathbf{g} \text{ auf } \partial\Omega_R\}$ derart, dass

$$\begin{cases} \langle \varphi, \partial_t c_R \rangle = -(\nabla_R \varphi, m(c_R, \nabla_R \mathbf{u}) \nabla_R \mu) - (\varphi, N_{\text{ext}})_{\partial\Omega_R}, & (5.7a) \\ 0 = -(\zeta, \mu) + (\zeta, \partial_{c_R}(\rho_R \psi_{\text{ch}})(c_R) + \partial_{c_R}(\rho_R \psi_{\text{el}})(c_R, \nabla_R \mathbf{u})) \\ \quad + \kappa(\nabla_R \zeta, \nabla_R c_R), & (5.7b) \\ 0 \leq (\nabla_R(\boldsymbol{\xi} - \mathbf{u}), \mathbf{P}(c_R, \nabla_R \mathbf{u})) & (5.7c) \end{cases}$$

für alle Testfunktionen $\varphi, \zeta \in V$ und $\boldsymbol{\xi} \in \mathbf{V}^+$ sowie $c_R(0, \cdot) = c_{R,0}$ in Ω_R sind.

Bemerkung 5.2.2. Für die Formulierung als Sattelpunktproblem wird [123, 125], [75, Tutorial 41] und [127] gefolgt. Hierzu wird der Lagrangesche Multiplikator $\boldsymbol{\lambda} := -\boldsymbol{\sigma} \mathbf{n} = -\mathbf{P} \mathbf{n}_R \in \mathbb{R}^d$ eingeführt.

5.2.1.3 Inelastisch-konstitutive Theorie

In einem ersten Schritt zur numerischen Lösung wird die schwache Formulierung von (PPP) als primal gemischte variationelle Ungleichung wie in [127] angegeben. Die schwache Formulierung kann auch aus einem Minimierungsproblem hergeleitet werden, vergleiche [139, Kapitel 1.4.2] und [206, Kapitel 7.3]. Neben den Funktionenräumen aus Kapitel 5.2.1.1 wird noch $\hat{\mathbf{V}} := H^k(\Omega_R, \mathbb{R}_{\text{sym}}^{d,d})$ mit $k \in \mathbb{N}$ wie oben gegeben.

Definition 5.2.3 (Variationelle Ungleichung von (PPP)). In Anlehnung an [50, 127, 223, 224], folgt die schwache Formulierung als primal gemischte variationelle Ungleichung: Finde Lösungen c_R, μ, \mathbf{u} und innere Variablen \mathbf{F}_{pl} und $\varepsilon_{\text{pl}}^{\text{eq}}$ mit $c_R(t, \cdot) \in V \cap \{z \in V : z \in [0, 1]\}$, $\mu(t, \cdot) \in V$, $\partial_t c_R(t, \cdot) \in V^{-1}$, $\mathbf{u}(t, \cdot) \in \mathbf{V}^*$, $\mathbf{F}_{\text{pl}}(t, \cdot) \in \hat{\mathbf{V}}$ und $(\mathbf{P}(t, \cdot), \varepsilon_{\text{pl}}^{\text{eq}}(t, \cdot)) \in \{L^2(\Omega_R, \mathbb{R}^{d,d}), L^2(\Omega_R, \mathbb{R}_{\geq 0}) : F_Y \leq 0\} =: \mathbf{Y}$ derart, dass

$$\begin{cases} \langle \varphi, \partial_t c_R \rangle = -(\nabla_R \varphi, m(c_R, \nabla_R \mathbf{u}, \mathbf{F}_{\text{pl}}) \nabla_R \mu) - (\varphi, N_{\text{ext}})_{\partial\Omega_R}, & (5.8a) \\ 0 = -(\zeta, \mu) + (\zeta, \partial_{c_R}(\rho_R \psi_{\text{ch}})(c_R) + \partial_{c_R}(\rho_R \psi_{\text{el}})(c_R, \nabla_R \mathbf{u}, \mathbf{F}_{\text{pl}})) \\ \quad + \kappa(\nabla_R \zeta, \nabla_R c_R), & (5.8b) \\ \mathbf{0} = -(\nabla_R \boldsymbol{\xi}, \mathbf{P}(c_R, \nabla_R \mathbf{u}, \mathbf{F}_{\text{pl}})), & (5.8c) \\ \mathbf{0} \leq (\mathbf{D}_{\text{pl}}, \mathbf{P}(c_R, \nabla_R \mathbf{u}, \mathbf{F}_{\text{pl}}) - \mathbf{P}^*) + \gamma^{\text{iso}}(\hat{\varepsilon}_{\text{pl}}^{\text{eq}}, \varepsilon_{\text{pl}}^{\text{eq}*} - \varepsilon_{\text{pl}}^{\text{eq}}) & (5.8d) \end{cases}$$

für alle Testfunktionen $\varphi, \zeta \in V$, $\boldsymbol{\xi} \in \mathbf{V}^*$ und $(\mathbf{P}^*, \varepsilon_{\text{pl}}^{\text{eq}*}) \in \mathbf{Y}$ sowie $c_R(0, \cdot) = c_{R,0}$, $\mathbf{F}_{\text{pl}}(0, \cdot) = \mathbf{I}$ und $\varepsilon_{\text{pl}}^{\text{eq}}(0, \cdot) = 0$ in Ω_R gilt.

Bemerkung 5.2.3. Gleichung (5.8) wird zu einem Sattelpunktproblem, das spezielle Techniken zur Lösung des zugehörigen linearen Systems erfordert [39, 127, 210]. In dieser Arbeit wird allerdings eine Version von Gleichung (5.8) ohne Gleichung (5.8d) zur leichteren Handhabung

und Durchführung der numerischen Studien bevorzugt. Daher wird Gleichung (5.8d) durch Verwendung einer primalen Formulierung mit einem Projektor auf die Menge der zulässigen Spannung eliminiert [127, 232], auch als statische Kondensation bekannt [135, 136, 138, 233].

Definition 5.2.4 (Raten-unabhängiger Projektor auf zulässige Mandel-Spannung). Nach [127] wird der stetige Projektor auf die zulässige Mandel-Spannung für beide betrachteten inelastischen konstitutiven Theorien eingeführt. Für das raten-unabhängige Modell lautet der Projektor

$$\mathbf{P}_{\Pi}(c_{\mathbf{R}}, \nabla_{\mathbf{R}} \mathbf{u}, \mathbf{F}_{\text{pl}}, \varepsilon_{\text{pl}}^{\text{eq}}) = \mathbf{M}(c_{\mathbf{R}}, \nabla_{\mathbf{R}} \mathbf{u}, \mathbf{F}_{\text{pl}}, \varepsilon_{\text{pl}}^{\text{eq}}) := \begin{cases} \mathbf{M}^{\text{tri}}, & \|\mathbf{M}^{\text{tri,dev}}\| \leq \sigma_{\mathbf{Y}}(c_{\mathbf{R}}) + \gamma^{\text{iso}} \varepsilon_{\text{pl}}^{\text{eq}}, \\ \left[\frac{\gamma^{\text{iso}}}{2G + \gamma^{\text{iso}}} + \left(1 - \frac{\gamma^{\text{iso}}}{2G + \gamma^{\text{iso}}}\right) \kappa(c_{\mathbf{R}}, \varepsilon_{\text{pl}}^{\text{eq}}) \frac{\sigma_{\mathbf{Y}}(c_{\mathbf{R}})}{\|\mathbf{M}^{\text{tri,dev}}\|} \right] \mathbf{M}^{\text{tri,dev}} \\ \quad + \frac{1}{3} \text{tr}(\mathbf{M}^{\text{tri}}) \mathbf{I}, & \|\mathbf{M}^{\text{tri,dev}}\| > \sigma_{\mathbf{Y}}(c_{\mathbf{R}}) + \gamma^{\text{iso}} \varepsilon_{\text{pl}}^{\text{eq}} \end{cases} \quad (5.9a)$$

mit $\kappa(c_{\mathbf{R}}, \varepsilon_{\text{pl}}^{\text{eq}}) = 1 - \frac{2G}{\sigma_{\mathbf{Y}}(c_{\mathbf{R}})} \varepsilon_{\text{pl}}^{\text{eq}}$ und \mathbf{M}^{tri} folgt aus einer rein elastischen Verformung, bezeichnet als den Trial-Anteil (von engl. *trial part*) von \mathbf{M} .

Bemerkung 5.2.4. Bei idealer Plastizität folgt der Projektor mit $\gamma^{\text{iso}} = 0$. Der Projektor für den geschwindigkeitsabhängigen viskoplastischen Ansatz ist in Kapitel 5.2.3.3 gegeben.

Bemerkung 5.2.5. Im Folgenden wird angenommen, dass \mathbf{F}_{pl} und $\varepsilon_{\text{pl}}^{\text{eq}}$ gegebene Größen sind. Weitere Erklärungen hierfür werden in den nachfolgenden Kapiteln 5.2.2.3 und 5.2.3.3 gegeben.

Definition 5.2.5 (Schwache primale Formulierung von (PPP)). Durch Anpassung von Gleichung (5.8) mit Hilfe der Projektorformulierung Gleichung (5.9) wird die schwache primale Formulierung erhalten: Für gegebene \mathbf{F}_{pl} und $\varepsilon_{\text{pl}}^{\text{eq}}$ finde Lösungen $c_{\mathbf{R}}, \mu, \mathbf{u}$ mit $c_{\mathbf{R}}(t, \cdot) \in V \cap \{z \in V : z \in [0, 1]\}$, $\mu(t, \cdot) \in V$, $\partial_t c_{\mathbf{R}}(t, \cdot) \in V^{-1}$ und $\mathbf{u}(t, \cdot) \in \mathbf{V}^*$ derart, dass

$$\begin{cases} \langle \varphi, \partial_t c_{\mathbf{R}} \rangle = -(\nabla_{\mathbf{R}} \varphi, m(c_{\mathbf{R}}, \nabla_{\mathbf{R}} \mathbf{u}, \mathbf{F}_{\text{pl}}) \nabla_{\mathbf{R}} \mu) - (\varphi, N_{\text{ext}})_{\partial \Omega_{\mathbf{R}}}, \end{cases} \quad (5.10a)$$

$$\begin{cases} 0 = -(\zeta, \mu) + \left(\zeta, \partial_{c_{\mathbf{R}}} (\rho_{\mathbf{R}} \psi_{\text{ch}}(c_{\mathbf{R}})) + \partial_{c_{\mathbf{R}}} (\rho_{\mathbf{R}} \psi_{\text{el}}(c_{\mathbf{R}}, \nabla_{\mathbf{R}} \mathbf{u}, \mathbf{F}_{\text{pl}})) \right) \\ \quad + \kappa(\nabla_{\mathbf{R}} \zeta, \nabla_{\mathbf{R}} c_{\mathbf{R}}), \end{cases} \quad (5.10b)$$

$$\begin{cases} 0 = -\left(\nabla_{\mathbf{R}} \boldsymbol{\xi}, \mathbf{P}(c_{\mathbf{R}}, \nabla_{\mathbf{R}} \mathbf{u}, \mathbf{F}_{\text{pl}}, \mathbf{P}_{\Pi}(c_{\mathbf{R}}, \nabla_{\mathbf{R}} \mathbf{u}, \mathbf{F}_{\text{pl}}, \varepsilon_{\text{pl}}^{\text{eq}})) \right) \end{cases} \quad (5.10c)$$

für alle Testfunktionen $\varphi, \zeta \in V$, $\boldsymbol{\xi} \in \mathbf{V}^*$ sowie $c_{\mathbf{R}}(0, \cdot) = c_{\mathbf{R},0}$, $\mathbf{F}_{\text{pl}}(0, \cdot) = \mathbf{I}$, $\varepsilon_{\text{pl}}^{\text{eq}}(0, \cdot) = 0$ in $\Omega_{\mathbf{R}}$, und $\mathbf{P}(c_{\mathbf{R}}, \nabla_{\mathbf{R}} \mathbf{u}, \mathbf{F}_{\text{pl}}, \mathbf{P}_{\Pi}(c_{\mathbf{R}}, \nabla_{\mathbf{R}} \mathbf{u}, \mathbf{F}_{\text{pl}}, \varepsilon_{\text{pl}}^{\text{eq}})) = \mathbf{F}(\mathbf{F}_{\text{rev}}^{\text{T}} \mathbf{F}_{\text{rev}})^{-1} (\mathbf{F}_{\text{pl}}^{-1})^{\text{T}} \mathbf{F}_{\text{pl}}^{-1} \mathbf{P}_{\Pi}(c_{\mathbf{R}}, \nabla_{\mathbf{R}} \mathbf{u}, \mathbf{F}_{\text{pl}}, \varepsilon_{\text{pl}}^{\text{eq}})$ mit \mathbf{P}_{Π} aus Gleichung (5.9) bzw. Gleichung (5.39) gilt.

Bemerkung 5.2.6. Dies bedeutet, dass die Ungleichungen (PPPd) in Gleichung (5.10c) mit jeweils Gleichung (5.9) oder Gleichung (5.39) kondensiert wird. Es ist zu beachten, dass durch die Verwendung des Projektors \mathbf{P}_{Π} die plastische Ungleichung in eine (nicht glatte, aber Lipschitz-stetige) nichtlineare Gleichung überführt wurde.

5.2.1.4 Partikel-SEI-Ansatz

Für den Partikel-SEI-Ansatz wird dem plastischen Ansatz aus Kapitel 5.2.1.3 im SEI-Gebiet gefolgt.

Definition 5.2.6 (Schwache primale Formulierung von (PSP)). Für gegebene \mathbf{F}_{pl} und $\varepsilon_{\text{pl}}^{\text{eq}}$ in $\Omega_{\text{R,S}}$ finde Lösungen $c_{\text{R}}, \mu, \mathbf{u}_{\text{P}}, \mathbf{u}_{\text{S}}$ mit $c_{\text{R}}(t, \cdot) \in V \cap \{z \in V : z \in [0, 1]\}$, $\mu(t, \cdot) \in V$, $\partial_t c_{\text{R}}(t, \cdot) \in V^{-1}$ und $\mathbf{u}_{\text{P}}(t, \cdot) \in \mathbf{V}_{\text{P}}^*$ sowie $\mathbf{u}_{\text{S}}(t, \cdot) \in \mathbf{V}_{\text{S}}^*$ derart, dass

$$\left\{ \begin{array}{l} \langle \varphi, \partial_t c_{\text{R}} \rangle = -(\nabla_{\text{R}} \varphi, m(c_{\text{R}}, \nabla_{\text{R}} \mathbf{u}_{\text{P}}) \nabla_{\text{R}} \mu) - (\varphi, N_{\text{ext}})_{\Gamma_{\text{R,inter}}}, \end{array} \right. \quad (5.11a)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} 0 = -(\zeta, \mu) + (\zeta, \partial_{c_{\text{R}}}(\rho_{\text{R}} \psi_{\text{ch}})(c_{\text{R}}) + \partial_{c_{\text{R}}}(\rho_{\text{R}} \psi_{\text{el}})(c_{\text{R}}, \nabla_{\text{R}} \mathbf{u}_{\text{P}})) \\ \quad + \kappa(\nabla_{\text{R}} \zeta, \nabla_{\text{R}} c_{\text{R}}), \end{array} \right. \quad (5.11b)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{0} = -(\nabla_{\text{R}} \boldsymbol{\xi}, \mathbf{P}_{\text{P}}(c_{\text{R}}, \nabla_{\text{R}} \mathbf{u}_{\text{P}})) + (\boldsymbol{\xi}, \mathbf{P}_{\text{S}} \mathbf{n}_{\text{R}})_{\Gamma_{\text{R,inter}}} \end{array} \right. \quad (5.11c)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{0} = -(\nabla_{\text{R}} \boldsymbol{\chi}, \mathbf{P}_{\text{S}}(\nabla_{\text{R}} \mathbf{u}_{\text{S}}, \mathbf{F}_{\text{pl}}, \mathbf{P}_{\text{II}}(\nabla_{\text{R}} \mathbf{u}_{\text{S}}, \mathbf{F}_{\text{pl}}, \varepsilon_{\text{pl}}^{\text{eq}})) \\ \quad - (\boldsymbol{\chi}, \mathbf{P}_{\text{P}} \mathbf{n}_{\text{R}})_{\Gamma_{\text{R,inter}}} \end{array} \right. \quad (5.11d)$$

für alle Testfunktionen $\varphi, \zeta \in V$, $\boldsymbol{\xi} \in \mathbf{V}_{\text{P}}^*$, $\boldsymbol{\chi} \in \mathbf{V}_{\text{S}}^*$ sowie $c_{\text{R}}(0, \cdot) = c_{\text{R},0}$ in $\Omega_{\text{R,P}}$, $\mathbf{F}_{\text{pl}}(0, \cdot) = \mathbf{I}$, $\varepsilon_{\text{pl}}^{\text{eq}}(0, \cdot) = 0$ in $\Omega_{\text{R,S}}$ gilt, wobei \mathbf{V}_{P}^* und \mathbf{V}_{S}^* die angepassten Räume von \mathbf{V}^* auf den jeweiligen Gebieten sind. Der Projektor ist über $\mathbf{P}_{\text{II}}(\nabla_{\text{R}} \mathbf{u}_{\text{S}}, \mathbf{F}_{\text{pl}}, \varepsilon_{\text{pl}}^{\text{eq}}) = \mathbf{M} = \mathbf{C}[\mathbf{E}_{\text{el}}]$ in $\Omega_{\text{R,S}}$ mit der jeweiligen Projektorformulierung für den raten-unabhängigen oder raten-abhängigen plastischen Ansatz gegeben.

Bemerkung 5.2.7. Entsprechend kann zum kombinierten Partikel-SEI-Problem (CPSP) die schwache primale Formulierung aus den Kapiteln 5.2.1.2-5.2.1.4 geschrieben werden.

5.2.2 Räumliche Diskretisierung

In diesem Kapitel wird die räumliche Diskretisierung der schwachen Formulierungen aus Kapitel 5.2.1 eingeführt. Dafür wird ein Rechengebiet Ω_h genutzt, welches das Referenzgebiet durch ein Polytop approximiert. Zur Annäherung an die gekrümmten Ränder wird die isoparametrische Lagrangesche Finite-Elemente-Methode auf einer zulässigen Triangulierung \mathcal{T}_h gewählt [40, Kapitel 3.2].

5.2.2.1 Batterie-Aktivmaterialpartikel

Zu Beginn werden endlich dimensionale Unterräume eingeführt, gefolgt von den diskreten Lösungen. Schließlich wird mit dem Finite-Elemente-Ansatz die allgemeine nichtlineare Differential-Algebraische-Gleichung (DAE) (von engl. *differential algebraic equation*) formuliert.

Definition 5.2.7 (Endlich dimensionale Lagrangesche Finite-Elemente-Unterräume). Die *endlich dimensionalen Lagrangeschen Finite-Elemente-Unterräume* mit den jeweiligen Basisfunktionen werden wie folgt definiert:

$$\begin{aligned} V_h &= \text{span}\{\varphi_i : i = 1, \dots, N\} \subset V, \\ \mathbf{V}_h^* &= \text{span}\{\xi_j : j = 1, \dots, dN\} \subset \mathbf{V}^*, \end{aligned}$$

wobei N die Anzahl der Freiheitsgrade (DOFs) (von engl. *degrees of freedom*) des Raumes V_h bezeichnet.

Definition 5.2.8 (Diskrete Lösungen von (SPP)). Nun werden die *diskreten Lösungen* für die Konzentration $c_h: [0, t_{\text{end}}] \rightarrow V_h \cap \{z \in V_h : z \in [0, 1]\}$, für das chemische Potential $\mu_h: [0, t_{\text{end}}] \rightarrow V_h$ und für die Verschiebung $\mathbf{u}_h: [0, t_{\text{end}}] \rightarrow \mathbf{V}_h^*$ des räumlich diskreten Problems von Gleichung (5.6) gesucht.

Definition 5.2.9 (Finite-Elemente-Ansatz). Mit dem *Finite-Elemente-Ansatz* werden die diskreten Lösungsvariablen mit den Basis-Funktionen dargestellt:

$$\begin{aligned} c_h(t, \mathbf{X}_R) &= \sum_{i=1}^N c_i(t) \varphi_i(\mathbf{X}_R), & \mu_h(t, \mathbf{X}_R) &= \sum_{j=1}^N \mu_j(t) \zeta_j(\mathbf{X}_R), \\ \mathbf{u}_h(t, \mathbf{X}_R) &= \sum_{k=1}^{dN} u_k(t) \xi_k(\mathbf{X}_R). \end{aligned}$$

Definition 5.2.10 (Allgemeine nichtlineare DAE von (SPP)). Durch den Finite-Elemente-Ansatz kann das räumlich diskrete Problem aus Gleichung (5.6) als *allgemeine nichtlineare DAE* geschrieben werden: Finde $\mathbf{y}: [0, t_{\text{end}}] \rightarrow \mathbb{R}^{(2+d)N}$ derart, dass

$$\widehat{\mathbf{M}}_h \partial_t \mathbf{y} = \mathbf{f}(t, \mathbf{y}) \quad \text{für } (0, t_{\text{end}}], \quad \mathbf{y}(0) = \mathbf{y}^0 \quad (5.12)$$

gilt. Auf der linken Seite hat die System-Massenmatrix $\widehat{\mathbf{M}}_h \in \mathbb{R}^{(2+d)N, (2+d)N}$ mit

$$\widehat{\mathbf{M}}_h \mathbf{y} := \begin{pmatrix} \mathbf{M}_h \mathbf{c}_h \\ \mathbf{0} \\ \mathbf{0} \end{pmatrix}$$

nur einen Block-Eintrag $\mathbf{M}_h := [(\varphi_i, \varphi_j)]_{ij}$, $i, j = 1, \dots, N$, der nicht null ist, und daher ist die System-Massenmatrix singular. Die Matrix \mathbf{M}_h bezeichnet die Massenmatrix des Finite-Elemente-Raums V_h . Alle zeitabhängigen Lösungsvariablen werden in einer vektorwertigen Funktion

$$\mathbf{y}: [0, t_{\text{end}}] \rightarrow \mathbb{R}^{(2+d)N}, \quad t \mapsto \mathbf{y}(t) = \begin{pmatrix} (c_i)_i(t) \\ (\mu_j)_j(t) \\ (u_k)_k(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{c}_h(t) \\ \boldsymbol{\mu}_h(t) \\ \mathbf{u}_h(t) \end{pmatrix}$$

gesammelt. Auf der rechten Seite ist die vektorwertige Funktion $\mathbf{f}: [0, t_{\text{end}}] \times \mathbb{R}^{(2+d)N} \rightarrow \mathbb{R}^{(2+d)N}$ entsprechend der algebraischen Formulierung aus Gleichung (5.6) durch

$$\mathbf{f}(t, \mathbf{y}) := \begin{pmatrix} -\mathbf{K}_m(c_h, \nabla_{\mathbf{R}} \mathbf{u}_h) \boldsymbol{\mu}_h - \mathbf{N}_{\text{ext}} \\ -\mathbf{M}_h \boldsymbol{\mu}_h + \boldsymbol{\Psi}_{\text{ch}}(c_h) + \boldsymbol{\Psi}_{\text{el}}(c_h, \nabla_{\mathbf{R}} \mathbf{u}_h) + \kappa \mathbf{K}_1 c_h \\ -\mathbf{P}_h(c_h, \nabla_{\mathbf{R}} \mathbf{u}_h) \end{pmatrix} \quad (5.13)$$

gegeben. Hierbei sind die verbleibenden Größen in Gleichung (5.13) durch die Massenmatrix \mathbf{M}_h , den Steifigkeitsmatrizen $\mathbf{K}_m(c_h, \nabla_{\mathbf{R}} \mathbf{u}_h) = [(\nabla_{\mathbf{R}} \varphi_j, m(c_h, \nabla_{\mathbf{R}} \mathbf{u}_h) \nabla_{\mathbf{R}} \varphi_i)]_{ij}$ und $\mathbf{K}_1 = [(\nabla_{\mathbf{R}} \varphi_i, \nabla_{\mathbf{R}} \varphi_j)]_{ij}$, den Vektoren für die Nichtlinearität $\boldsymbol{\Psi}_{\text{ch}}(c_h) = [(\varphi_i, \partial_c \psi_{\text{ch}}(c_h))]_i$, $\boldsymbol{\Psi}_{\text{el}}(c_h, \nabla_{\mathbf{R}} \mathbf{u}_h) = [(\varphi_i, \partial_c \psi_{\text{el}}(c_h, \nabla_{\mathbf{R}} \mathbf{u}_h))]_i$ und $\mathbf{P}_h(c_h, \nabla_{\mathbf{R}} \mathbf{u}_h) = [(\nabla_{\mathbf{R}} \boldsymbol{\xi}_k, \mathbf{P}(c_h, \nabla_{\mathbf{R}} \mathbf{u}_h))]_k$ sowie den Randbedingungen $\mathbf{N}_{\text{ext}} = [(\varphi_i, N_{\text{ext}})_{\Gamma_{\text{ext}}}]_i$ gegeben.

Bemerkung 5.2.8. Für die Konzentration und das chemische Potential wird c_h sowie $\boldsymbol{\mu}_h$ für die algebraische Darstellung verwendet. Es ist zu beachten, dass \mathbf{u}_h sowohl die endlich dimensionale Funktion, Definition 5.2.9, als auch die algebraische Darstellung als Vektor bezüglich der Basisfunktion meint.

5.2.2.2 Hindernis-Kontakt-Problem

Für das Hindernis-Kontakt-Problem wird ähnlich vorgegangen wie im vorherigen Kapitel. Jedoch ist zu beachten, dass aufgrund des diskreten Sattelpunktproblems und des diskreten Lagrange-schen Multiplikator $\boldsymbol{\lambda}_h$ sowie der diskreten Kontakt-Randbedingungen weitere Diskretisierungsschritte erforderlich sind.

Definition 5.2.11 (Potentielle Kontaktzone und mögliche Kontakt-DOFs). Sei $\Gamma_{\mathcal{P}} \subseteq \partial\Omega_{\mathbf{R}}$ die *potentielle Kontaktzone*, also der Teil des Randes, der in Kontakt mit dem Hindernis sein kann. Somit werden alle *möglichen Kontakt-DOFs* auf $\Gamma_{\mathcal{P}}$ mit \mathcal{P} beschrieben, alle übrigen DOFs mit \mathcal{N} . Insgesamt gilt für die Menge aller DOFs \mathcal{S} somit $\mathcal{S} = \mathcal{P} \cup \mathcal{N}$ (weitere Ausnahme der Notationskonvention).

Definition 5.2.12 (Weitere endlich dimensionale Finite-Elemente-Unterräume). Zusätzlich zu Definition 5.2.7 werden folgende *weitere endlich dimensionale Finite-Elemente-Unterräume* definiert:

$$\begin{aligned} \mathbf{V}_h^+ &= \text{span}\{\boldsymbol{\xi}_k : k = 1, \dots, dN\} \subset \mathbf{V}^+, \\ \boldsymbol{\Lambda}_h &= \text{span}\{\phi_l : l = 1, \dots, dN_\Lambda\} \subset \boldsymbol{\Lambda}, \end{aligned}$$

wobei N_Λ die Gesamtzahl der Knoten der potenziellen Kontaktzone $\Gamma_{\mathcal{P}}$ ist. Damit gilt $|\mathcal{P}| = dN_\Lambda$. bezeichnet.

Bemerkung 5.2.9. Es sei darauf hingewiesen, dass der Funktionenraum des Lagrangeschen Multiplikators $\boldsymbol{\Lambda}$ der Dualraum des Spurraums ist, eingeschränkt auf die potentielle Kontaktzone $\Gamma_{\mathcal{P}}$. Für weitere Einzelheiten der Diskretisierung, insbesondere der Diskretisierung des Lagrangeschen Multiplikatorraums $\boldsymbol{\Lambda}_h$ wird auf [76, 194, 228, 234, 235] und die darin enthaltenen Referenzen verwiesen. Die Existenz und Eindeutigkeit der Verschiebung und des Lagrangeschen Multiplikators für den rein mechanischen Fall mit kleinen Deformationen wird z.B. in [193, Kapitel III.6] ausgeführt.

Definition 5.2.13 (Diskrete Lösungen von (OCP)). Es werden die *diskreten Lösungen* für die Konzentration $c_h : [0, t_{\text{end}}] \rightarrow V_h \cap \{z \in V_h : z \in [0, 1]\}$, für das chemische Potential $\mu_h : [0, t_{\text{end}}] \rightarrow V_h$, für die Verschiebung $\mathbf{u}_h : [0, t_{\text{end}}] \rightarrow \mathbf{V}_h^+$ und für den Lagrangeschen Multiplikator $\boldsymbol{\lambda}_h : [0, t_{\text{end}}] \rightarrow \boldsymbol{\Lambda}_h$ des räumlich diskreten Sattelpunktproblems von Gleichung (5.7) gesucht.

Definition 5.2.14 (Weiterer Finite-Elemente-Ansatz). Zusätzlich zu Definition 5.2.9 ist für den diskreten Lagrangeschen Multiplikator die Lösungsvariable

$$\boldsymbol{\lambda}_h(t, \mathbf{X}_R) = \sum_{l=1}^{dN_\Lambda} \lambda_l(t) \phi_l(\mathbf{X}_R)$$

gegeben.

Bemerkung 5.2.10. Für die vektorwertigen endlich dimensionalen Unterräume $\mathbf{V}_h^+ = \text{span}\{\boldsymbol{\xi}_k : k = 1, \dots, dN\}$ und entsprechend für $\boldsymbol{\Lambda}_h$ werden die skalarwertigen Basisfunktionen für den Eintrag des Basisfunktionsvektors von DOF k bzw. von DOF l der ungleich Null ist, als ξ_k bzw. als ϕ_l geschrieben.

Bemerkung 5.2.11. Wie in Bemerkung 5.2.8 bereits erwähnt, wird das gleiche Symbol für eine Funktion in \mathbf{V}_h^+ und $\boldsymbol{\Lambda}_h$ wie für die algebraische Darstellung bezüglich der Knotenbasis verwendet.

Definition 5.2.15 (Biorthogonalität). Nach [76, 123, 124] hat die *Biorthogonalität* der Basisfunktionen ξ_k und der dualen Basisfunktionen ϕ_l folgende Eigenschaft:

$$\int_{\Gamma_{\mathcal{P}}} \xi_k \cdot \phi_l \, d\mathbf{S}_R = \delta_{k,l} \int_{\Gamma_{\mathcal{P}}} \xi_k \, d\mathbf{S}_R \quad (5.14)$$

für alle $k = 1, \dots, dN$ und $l = 1, \dots, dN_{\Lambda}$. Für Gleichung (5.14) wird angenommen, dass die Basisfunktion ξ_k und die Basisfunktion ϕ_l mit dem gleichen Index k dem gleichen DOF auf $\Gamma_{\mathcal{P}}$ zugeordnet sind. Das Kronecker-Delta δ_{kl} kann wie folgt interpretiert werden [76]:

$$\delta_{kl} = \begin{cases} 1, & \text{DOF } k \text{ stimmt mit dem potentiellen Kontakt-DOF } l \text{ überein,} \\ 0, & \text{sonst.} \end{cases}$$

Definition 5.2.16 (Diskrete algebraische Darstellung der Impulsbilanzgleichung mit KKT-Bedingungen). Im Folgenden wird die Impulsbilanzgleichung aus Gleichung (OCPc) und die Verschiebungsungleichung am Rand aus Gleichung (OCPf) genauer betrachtet, um eine diskrete algebraische Formulierung herzuleiten. Seien \mathbf{u}_h und λ_h die Lösungen der diskreten variationellen Ungleichung. Dann kann die algebraische Darstellung der diskreten schwachen Formulierung von Gleichung (OCPc) wie folgt geschrieben werden:

$$-\mathbf{P}_h(c_h, \nabla_R \mathbf{u}_h) - \mathbf{B}_h \lambda_h = \mathbf{0} \quad \iff \quad \mathbf{P}_h(c_h, \nabla_R \mathbf{u}_h) + \mathbf{B}_h \lambda_h = \mathbf{0}$$

mit dem nichtlinearen Vektor $\mathbf{P}_h(c_h, \nabla_R \mathbf{u}_h)$ aus Definition 5.2.10 und der Matrix $\mathbf{B}_h = [(\xi_k, \phi_l)_{\Gamma_{\mathcal{P}}}]_{kl}$ für $k = 1, \dots, dN$, $l = 1, \dots, dN_{\Lambda}$. Mit einer geeigneten DOF-Nummerierung kann die Matrix \mathbf{B}_h als $\mathbf{B}_h = (\mathbf{0}, \mathbf{D}_h)^\top$ geschrieben werden. Aufgrund der Biorthogonalität in Gleichung (5.14) hat die Diagonalmatrix \mathbf{D}_h die Einträge

$$(\mathbf{D}_h)_{j,k} = \int_{\Gamma_{\mathcal{P}}} \xi_j \cdot \zeta_k \, d\mathbf{S}_R = \delta_{j,k} \int_{\Gamma_{\mathcal{P}}} \xi_k \, d\mathbf{S}_R \quad (5.15)$$

für alle $k, l = 1, \dots, dN_{\Lambda}$.

Nun wird die schwächere Integralbedingung für die starke punktweise Nicht-Durchdringbarkeitsbedingung von Gleichung (OCPf) für die diskrete Kontaktbedingung für alle $p \in \mathcal{P}$ betrachtet:

$$\int_{\Gamma_{\mathcal{P}}} \mathbf{u}_h \cdot \phi_p \, d\mathbf{S}_R \leq \int_{\Gamma_{\mathcal{P}}} \mathbf{g}_h \cdot \phi_p \, d\mathbf{S}_R =: \hat{g}_p \quad \iff \quad \int_{\Gamma_{\mathcal{P}}} u_p \xi_p \phi_p \, d\mathbf{S}_R \leq \hat{g}_p, \quad (5.16)$$

wobei u_p der skalare Koeffizient des diskreten Vektors \mathbf{u}_h von DOF p ist und \mathbf{g}_h ist eine geeignete Approximation von \mathbf{g} auf $\Gamma_{\mathcal{P}}$. Als Nächstes wird Gleichung (5.16) mit Hilfe von Gleichung (5.15) für die algebraische Darstellung der schwachen Nicht-Durchdringbarkeitsbedingung $\hat{u}_p :=$

$(D_h)_{pp} u_p \leq \hat{g}_p$ für alle $p \in \mathcal{P}$ umgeschrieben. Weiter wird die Bedingung für den Lagrangeschen Multiplikator in der gleichen Weise überarbeitet, um $\hat{\lambda}_p := (D_h)_{pp} \lambda_p$ mit der gleichen Definition für λ_p wie für u_p für alle DOFs $p \in \mathcal{P}$ zu erhalten.

Schließlich ist die diskrete algebraische Form der Impulsbilanzgleichung aus Gleichung (OCPC) und des Kontaktproblems aus Gleichung (OCPf) durch

$$\mathbf{P}_h(c_h, \nabla_{\mathbf{R}} \mathbf{u}_h) + \mathbf{B}_h \boldsymbol{\lambda}_h = \mathbf{0}, \quad (5.17a)$$

$$\hat{u}_p \leq \hat{g}_p, \quad \hat{\lambda}_p \geq 0, \quad \hat{\lambda}_p(\hat{u}_p - \hat{g}_p) = 0 \quad (5.17b)$$

für alle DOFs $p \in \mathcal{P}$ gegeben. Gleichung (5.17b) kann auch als diskrete KKT-Bedingung eines eingeschränkten Optimierungsproblems für Ungleichheitseinschränkungen identifiziert werden [123].

Definition 5.2.17 (NCP-Funktion). Die *NCP-Funktion* des nichtlinearen Komplementaritätsproblems (NCP) (von engl. *nonlinear complementarity problem*) ist wie folgt definiert (weitere Ausnahme der Notationskonvention):

$$\mathcal{C}(a, b) := b - \max(b + \alpha a, 0), \quad \forall a, b \in \mathbb{R} \quad (5.18)$$

mit beliebig festgelegtem $\alpha > 0$ [126]. Weiter ist folgende Äquivalenz wahr [119, 126]:

$$\mathcal{C}(a, b) = 0 \iff a \leq 0, \quad b \geq 0, \quad ab = 0. \quad (5.19)$$

Definition 5.2.18 (Diskrete algebraische Darstellung der Impulsbilanzgleichung mit NCP-Funktion). Eine Umformulierung der drei diskreten KKT-Bedingungen aus Gleichung (5.17b) auf Basis der NCP-Funktion führt zu:

$$\mathcal{C}(\hat{u}_p, \hat{\lambda}_p) = \hat{\lambda}_p - \max(\hat{\lambda}_p + \alpha(\hat{u}_p - \hat{g}_p), 0) = 0 \quad (5.20)$$

für alle DOFs $p \in \mathcal{P}$ und $\alpha > 0$. Insgesamt wird Gleichung (5.17) zu

$$\mathbf{P}_h(c_h, \nabla_{\mathbf{R}} \mathbf{u}_h) + \mathbf{B}_h \boldsymbol{\lambda}_h = \mathbf{0}, \quad (5.21a)$$

$$\mathcal{C}_{\mathcal{P}}(\mathbf{u}_h, \boldsymbol{\lambda}_h) = \mathbf{0} \quad (5.21b)$$

umgeschrieben. Dabei gilt die gleiche Definition für $\mathcal{C}_{\mathcal{P}}(\cdot, \cdot)$ in jeder Komponente wie in Gleichung (5.20) für alle $p \in \mathcal{P}$, vergleiche Kapitel 3.1.

Bemerkung 5.2.12. Als Beispiel wird ein viertel-förmiges Hindernis wie in Abbildung 5.1 betrachtet. Dort kann der physikalische Rand von $\Omega_{\mathbf{R}}$ als Γ_{ext} definiert werden. Die weiteren Ränder $\Gamma_{\mathbf{R},y}$ und $\Gamma_{\mathbf{R},x}$ seien zwei künstliche Ränder mit geeigneten Dirichlet-Randbedingungen für die Verschiebung \mathbf{u} . Der Rand Γ_{ext} ist der potentielle Kontaktrand $\Gamma_{\mathcal{P}}$ und wird in zwei Teile aufgeteilt: in den aktiven Kontaktrand $\Gamma_{\mathcal{A}}$ und in den inaktiven Kontaktrand $\Gamma_{\mathcal{I}}$ (weitere Ausnahme der Notationskonvention).

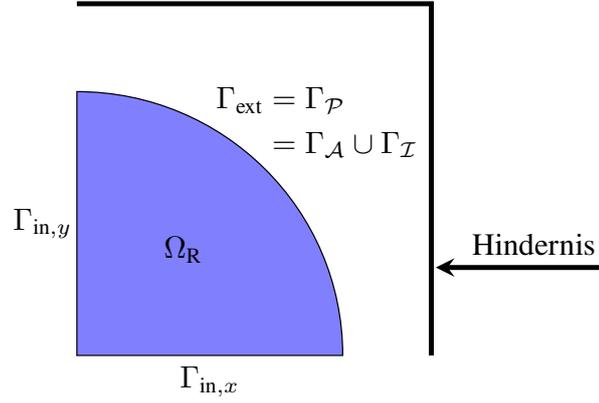


Abbildung 5.1: Alle Teile des Randes für das Beispiel eines 2D Viertel-Scheiben- Gebiets Ω_R , die wie folgt aufgeteilt sind: zwei künstliche Ränder $\Gamma_{\text{in},y}$ und $\Gamma_{\text{in},x}$ mit zusätzlichen Randbedingungen für die Tangentialkomponente der Verschiebung \mathbf{u} sowie der potentielle Kontaktrand $\Gamma_{\mathcal{P}}$, weiter unterteilt in den aktiven Kontaktrand $\Gamma_{\mathcal{A}}$ und den inaktiven Kontaktrand $\Gamma_{\mathcal{I}}$, basierend auf [1, Abbildung 3].

Definition 5.2.19 (Allgemeine nichtlineare DAE von (OCP)). Basierend auf in Definition 5.2.10 werden alle zeitabhängigen Lösungsvariablen in einer vektorwertigen Funktion

$$\mathbf{y}: [0, t_{\text{end}}] \rightarrow \mathbb{R}^{(2+d)N+dN_{\Lambda}}, \quad t \mapsto \mathbf{y}(t) = \begin{pmatrix} \mathbf{c}_h(t) \\ \boldsymbol{\mu}_h(t) \\ \mathbf{u}_h(t) \\ \boldsymbol{\lambda}_h(t) \end{pmatrix}$$

gesammelt. Nun kann die räumlich diskrete Formulierung des Sattelpunktproblems von (OCP) als *allgemeine nichtlineare DAE* geschrieben werden: Finde $\mathbf{y}: [0, t_{\text{end}}] \rightarrow \mathbb{R}^{(2+d)N+dN_{\Lambda}}$ derart, dass

$$\widehat{\mathbf{M}}_h \partial_t \mathbf{y} = \mathbf{f}(t, \mathbf{y}) \quad \text{für } (0, t_{\text{end}}], \quad \mathbf{y}(0) = \mathbf{y}^0 \quad (5.22)$$

gilt. Die System-Massenmatrix auf der linken Seite ist wie in Definition 5.2.10 gegeben. Für die rechte Seite ist $\mathbf{f}: [0, t_{\text{end}}] \times \mathbb{R}^{(2+d)N+dN_{\Lambda}} \rightarrow \mathbb{R}^{(2+d)N+dN_{\Lambda}}$ entsprechend der algebraischen Formulierung in Gleichung (5.21) durch

$$\mathbf{f}(t, \mathbf{y}) := \begin{pmatrix} -\mathbf{K}_m(c_h, \nabla_{\mathbf{R}} \mathbf{u}_h) \boldsymbol{\mu}_h - N_{\text{ext}} \\ -\mathbf{M}_h \boldsymbol{\mu}_h + \boldsymbol{\Psi}_{\text{ch}}(c_h) + \boldsymbol{\Psi}_{\text{el}}(c_h, \nabla_{\mathbf{R}} \mathbf{u}_h) + \kappa \mathbf{K}_1 c_h \\ \mathbf{P}_h(c_h, \nabla_{\mathbf{R}} \mathbf{u}_h) + \mathbf{B}_h \boldsymbol{\lambda}_h \\ \mathcal{C}_{\mathcal{P}}(\mathbf{u}_h, \boldsymbol{\lambda}_h) \end{pmatrix} \quad (5.23)$$

mit Definition 5.2.10 sowie den Definitionen 5.2.16 und 5.2.18 gegeben.

5.2.2.3 Inelastisch-konstitutive Theorie

Aufbauend auf Kapitel 5.2.2.1 werden nun die diskreten Lösungen und die allgemeine nichtlineare DAE von Gleichung (PPP) vorgestellt.

Bemerkung 5.2.13. Die inneren Variablen \mathbf{F}_{pl} und $\varepsilon_{\text{pl}}^{\text{eq}}$ werden in der gleichen Weise diskretisiert wie die Lösungsvariablen und werden mit $\mathbf{F}_{\text{pl},h}$ und $\varepsilon_{\text{pl},h}^{\text{eq}}$ geschrieben. Beide Projektionsformeln von Gleichung (5.9) und Gleichung (5.39) gelten auch für den diskreten Fall [2]. Es ist zu berücksichtigen, dass die beiden lokal definierten inneren Variablen nicht Teil des Lösungsvektors sind. Sie werden semi-implizit betrachtet [236] und die zeitliche Entwicklung wird in Kapitel 5.2.3.3 separat von der zeitlichen Entwicklung des Lösungsvektors eingeführt. Im Folgenden werden die inneren Variablen als gegebene Größen betrachtet.

Definition 5.2.20 (Diskrete Lösungen von (PPP)). Es wird für gegebene $\mathbf{F}_{\text{pl},h}$ und $\varepsilon_{\text{pl},h}^{\text{eq}}$ nach den Lösungsvariablen für die Konzentration $c_h: [0, t_{\text{end}}] \rightarrow V_h \cap \{z \in V_h : z \in [0, 1]\}$, für das chemische Potential $\mu_h: [0, t_{\text{end}}] \rightarrow V_h$ und für die Verschiebung $\mathbf{u}_h: [0, t_{\text{end}}] \rightarrow \mathbf{V}_h^*$ der diskreten Version von Gleichung (5.10) gelöst.

Definition 5.2.21 (Allgemeine nichtlineare DAE von (PPP)). Aufbauend auf Definition 5.2.10 wird das räumlich diskrete Problem als *allgemeine nichtlineare DAE* formuliert: Für gegebene $\mathbf{F}_{\text{pl},h}, \varepsilon_{\text{pl},h}^{\text{eq}}$ finde $\mathbf{y}: [0, t_{\text{end}}] \rightarrow \mathbb{R}^{(2+d)N}$ derart, dass

$$\widehat{\mathbf{M}}_h \partial_t \mathbf{y} - \mathbf{f}(t, \mathbf{y}, \mathbf{F}_{\text{pl},h}, \mathbf{P}_{\Pi}, \varepsilon_{\text{pl},h}^{\text{eq}}) = \mathbf{0} \quad \text{für } t \in (0, t_{\text{end}}], \quad \mathbf{y}(0) = \mathbf{y}^0$$

ist. Der Vektor \mathbf{f} besteht aus Matrizen und Vektoren, gegeben als $\mathbf{f}: [0, t_{\text{end}}] \times \mathbb{R}^{(2+d)N} \times \mathbb{R}_{\text{sym}}^{d,d} \times \mathbb{R}^{d,d} \times \mathbb{R}_{\geq 0} \rightarrow \mathbb{R}^{(2+d)N}$ mit

$$\mathbf{f}(t, \mathbf{y}, \mathbf{F}_{\text{pl},h}, \mathbf{P}_{\Pi}, \varepsilon_{\text{pl},h}^{\text{eq}}) := \begin{pmatrix} -\mathbf{K}_m(c_h, \nabla_{\mathbf{R}} \mathbf{u}_h, \mathbf{F}_{\text{pl},h}) \boldsymbol{\mu}_h - \mathbf{N}_{\text{ext}} \\ -\mathbf{M}_h \boldsymbol{\mu}_h + \boldsymbol{\Psi}_{\text{ch}}(c_h) + \boldsymbol{\Psi}_{\text{el}}(c_h, \nabla_{\mathbf{R}} \mathbf{u}_h, \mathbf{F}_{\text{pl},h}) + \kappa \mathbf{K}_1 c_h \\ -\mathbf{P}_h(c_h, \nabla_{\mathbf{R}} \mathbf{u}_h, \mathbf{F}_{\text{pl},h}, \mathbf{P}_{\Pi}(c_h, \nabla_{\mathbf{R}} \mathbf{u}_h, \mathbf{F}_{\text{pl},h}, \varepsilon_{\text{pl},h}^{\text{eq}})) \end{pmatrix} \quad (5.24)$$

und den entsprechend angepassten Matrizen und Vektoren aus Definition 5.2.10.

5.2.2.4 Partikel-SEI-Ansatz

Für den Partikel-SEI-Ansatz wird dem Kapitel 5.2.2.3 gefolgt und um die fehlenden Terme ergänzt.

Definition 5.2.22 (Weitere endlich dimensionale Finite-Elemente-Unterräume). Zusätzlich zu den bisherigen endlich dimensionalen Finite-Elemente-Unterräumen werden folgende Funktionenräume eingeführt:

$$\begin{aligned} \mathbf{V}_{\text{P},h}^* &= \text{span}\{\boldsymbol{\xi}_k : k = 1, \dots, dN_{\text{P}}\} \subset \mathbf{V}_{\text{P}}^*, \\ \mathbf{V}_{\text{S},h}^* &= \text{span}\{\boldsymbol{\chi}_m : m = 1, \dots, dN_{\text{S}}\} \subset \mathbf{V}_{\text{S}}^* \end{aligned}$$

auf den entsprechenden Gebieten $\Omega_{P,h}$ und $\Omega_{S,h}$ mit den jeweiligen DOFs N_P sowie N_S .

Bemerkung 5.2.14. Die Variable N für die DOFs von V_h aus den vorherigen Kapiteln 5.2.2.1-5.2.2.3 wird in diesem Kapitel durch die Variable N_P ersetzt.

Definition 5.2.23 (Diskrete Lösungen von (PSP)). Es wird für gegebene $\mathbf{F}_{pl,h}$ und $\varepsilon_{pl,h}^{eq}$ in $\Omega_{S,h}$ nach den Lösungsvariablen für die Konzentration $c_h: [0, t_{end}] \rightarrow V_h \cap \{z \in V_h : z \in [0, 1]\}$, für das chemische Potential $\mu_h: [0, t_{end}] \rightarrow V_h$ und für die Verschiebungen $\mathbf{u}_{P,h}: [0, t_{end}] \rightarrow \mathbf{V}_{P,h}^*$ sowie $\mathbf{u}_{S,h}: [0, t_{end}] \rightarrow \mathbf{V}_{S,h}^*$ der diskreten Version von Gleichung (5.11) gelöst.

Definition 5.2.24 (Weitere Finite-Elemente-Ansätze). Aufbauend auf Definition 5.2.9 werden zwei weitere *Finite-Elemente-Ansätze* definiert:

$$\mathbf{u}_{P,h}(t, \mathbf{X}_R) = \sum_{k=1}^{dN_P} u_{P,k}(t) \boldsymbol{\xi}_k(\mathbf{X}_R), \quad \mathbf{u}_{S,h}(t, \mathbf{X}_R) = \sum_{m=1}^{dN_S} u_{S,m}(t) \boldsymbol{\chi}_m(\mathbf{X}_R).$$

Definition 5.2.25 (Allgemeine nichtlineare DAE von (PSP)). Basierend auf Definition 5.2.21 wird das räumlich diskrete Problem mit dem zeitabhängigen Lösungsvektor

$$\mathbf{y}: [0, t_{end}] \rightarrow \mathbb{R}^{(2+d)N_P+dN_S}, \quad t \mapsto \mathbf{y}(t) = \begin{pmatrix} \mathbf{c}_h(t) \\ \boldsymbol{\mu}_h(t) \\ \mathbf{u}_{P,h}(t) \\ \mathbf{u}_{S,h}(t) \end{pmatrix}$$

als *allgemeine nichtlineare DAE* formuliert: Für gegebene $\mathbf{F}_{pl,h}$, $\varepsilon_{pl,h}^{eq}$ in $\Omega_{S,h}$ finde $\mathbf{y}: [0, t_{end}] \rightarrow \mathbb{R}^{(2+d)N_P+dN_S}$ derart, dass

$$\widehat{\mathbf{M}}_h \partial_t \mathbf{y} - \mathbf{f}(t, \mathbf{y}, \mathbf{F}_{pl,h}, \mathbf{P}_\Pi, \varepsilon_{pl,h}^{eq}) = \mathbf{0} \quad \text{für } t \in (0, t_{end}), \quad \mathbf{y}(0) = \mathbf{y}^0$$

gilt. Der Vektor \mathbf{f} wird entsprechend angepasst und ist wie folgt gegeben: $\mathbf{f}: [0, t_{end}] \times \mathbb{R}^{(2+d)N_P+dN_S} \times \mathbb{R}_{sym}^{d,d} \times \mathbb{R}^{d,d} \times \mathbb{R}_{\geq 0} \rightarrow \mathbb{R}^{(2+d)N_P+dN_S}$ mit

$$\mathbf{f}(t, \mathbf{y}, \mathbf{F}_{pl,h}, \mathbf{P}_\Pi, \varepsilon_{pl,h}^{eq}) := \begin{pmatrix} -\mathbf{K}_m(c_h, \nabla_R \mathbf{u}_{P,h}) \boldsymbol{\mu}_h - \mathbf{N}_{inter} \\ -\mathbf{M}_h \boldsymbol{\mu}_h + \boldsymbol{\Psi}_{ch}(c_h) + \boldsymbol{\Psi}_{el}(c_h, \nabla_R \mathbf{u}_{P,h}) + \kappa \mathbf{K}_1 c_h \\ -\mathbf{P}_h(c_h, \nabla_R \mathbf{u}_{P,h}) + \mathbf{P}_{S,inter} \\ -\mathbf{P}_h(\nabla_R \mathbf{u}_{S,h}, \mathbf{F}_{pl,h}, \mathbf{P}_\Pi(\nabla_R \mathbf{u}_{S,h}, \mathbf{F}_{pl,h}, \varepsilon_{pl,h}^{eq})) - \mathbf{P}_{P,inter} \end{pmatrix} \quad (5.25)$$

und den entsprechend angepassten Matrizen und Vektoren aus Definition 5.2.21 sowie den zwei neuen Randbedingungen $\mathbf{P}_{S,inter} = [(\boldsymbol{\xi}_k, \mathbf{P}_{S,h} \mathbf{n}_R)_{\Gamma_{inter}}]_k$ und $\mathbf{P}_{P,inter} = [(\boldsymbol{\chi}_m, \mathbf{P}_{P,h} \mathbf{n}_R)_{\Gamma_{inter}}]_m$.

Bemerkung 5.2.15. Wie in Bemerkung 5.2.7 kann entsprechend zum kombinierten Partikel-SEI-Problem (CPSP) die räumliche Diskretisierung sowie die Formulierung als allgemeine nichtlineare DAE aus den Kapiteln 5.2.2.2-5.2.2.4 durchgeführt werden.

5.2.3 Zeitliche Diskretisierung

In diesem Kapitel wird die zeitliche Diskretisierung der allgemeinen nichtlinearen DAEs aus dem vorherigen Kapitel 5.2.2 vorgestellt, um eine vollständig räumlich und zeitlich diskrete Problemformulierung zu erhalten. Insbesondere für das Hindernis-Kontakt-Problem und die inelastisch-konstitutive Theorie werden zusätzliche Aspekte wie der primal-duale aktive Mengen-Algorithmus als semi-glattes Newton-Verfahren in Kapitel 5.2.3.2 sowie die zeitliche Diskretisierung der inneren Variablen $\mathbf{F}_{\text{pl},h}$ und $\varepsilon_{\text{pl},h}^{\text{eq}}$ in Kapitel 5.2.3.3 genauer erläutert.

5.2.3.1 Batterie-Aktivmaterialpartikel

In dieser Arbeit wird für die zeitliche Diskretisierung dem Ansatz aus [50] gefolgt.

Bemerkung 5.2.16 (Zeitintegrationsschema). Es wird ein *Zeitintegrationsschema* der Familie der numerischen Differenzierungsformeln (NDFs) (von engl. *numerical differential formulas*) mit variablen Schrittweiten und variabler Ordnung angewendet, basierend auf MATLAB's ode15s [69–71, 237]. Dieser Ansatz ist angebracht, da die resultierenden DAEs aus Kapitel 5.2.2 in ähnlicher Weise wie eine steife gewöhnliche Differentialgleichung behandelt werden können. Der Algorithmus ändert adaptiv die Zeitschrittweite $t_{n+1} - t_n = \tau_n > 0$ und die Ordnung $k_n \in \{1; 2; 3; 4; 5\}$ durch eine Fehlerkontrolle.

Definition 5.2.26 (Voll diskretes Problem von (SPP)). Mit Bemerkung 5.2.16 lautet das vollständig räumlich und zeitlich diskrete Problem: Finde die diskrete Lösung $\mathbf{y}^{n+1} \approx \mathbf{y}(t_{n+1})$ durch sukzessives Lösen von

$$\alpha_{k_n} \widehat{\mathbf{M}}_h(\mathbf{y}^{n+1} - \Phi^n) = \tau_n \mathbf{f}(t_{n+1}, \mathbf{y}^{n+1}) \quad (5.26)$$

mit \mathbf{f} aus Gleichung (5.13), um einen Zeitschritt vorwärts von t_n zu $t_{n+1} = t_n + \tau_n$ zu gelangen. Die Variable Φ^n wird über eine gewichtete Summe der Lösungen aus den früheren Zeitschritten $\mathbf{y}^n, \dots, \mathbf{y}^{n-k_n}$ definiert und $\alpha_{k_n} > 0$ ist eine Konstante, die von der gewählten Ordnung k_n zur Zeit t_n abhängt, vergleiche [70, Kapitel 2.3] und [80, Kapitel 4.1.2]. Die Formel zur Berechnung von Φ^n ist in [80, Gleichung (4.20)] zu finden.

Bemerkung 5.2.17. Mit $\hat{\tau}_{k_n} = \tau_n / \alpha_{k_n}$ ähnelt Gleichung (5.26) einem impliziten Euler-Schema [80, Kapitel 4.1.2].

Bemerkung 5.2.18. Aufgrund der zeitabhängigen Neumann-Randbedingung N_{ext} beim Laden oder Entladen des Host-Partikels (je nach Vorzeichen), ist der Vektor \mathbf{f} auch explizit von der Zeit t abhängig.

Definition 5.2.27 (Anwendung der Newton–Raphson-Methode). Um die diskrete Lösung \mathbf{y}^{n+1} zu berechnen, wird die Newton–Raphson-Methode aus Algorithmus 1 auf

$$\mathbf{F}(\mathbf{y}^{n+1}) := \frac{1}{\hat{\tau}_{k_n}} \widehat{\mathbf{M}}_h(\mathbf{y}^{n+1} - \Phi^n) - \mathbf{f}(t_{n+1}, \mathbf{y}^{n+1}) = \mathbf{0}$$

angewendet, da die DAE nichtlinear ist. Somit wird in jedem Zeitschritt das Newton-Update berechnet. Hierzu wird die erste Ableitung der Größen aus Gleichung (5.26) benötigt. Die relevanten Ableitungen und weitere Hinweise zur Newton–Raphson-Methode sind in Anhang B.2.6 für den Ansatz mit einem inelastischen Partikel zu finden.

5.2.3.2 Hindernis-Kontakt-Problem: der primal-duale aktive Mengen-Algorithmus als semi-glatte Newton-Verfahren

Für das Hindernisproblem wird dem Vorgehen aus Kapitel 5.2.3.1 gefolgt, wobei alle Größen, insbesondere im Vektor \mathbf{f} , entsprechend aus Definition 5.2.19 angepasst werden müssen.

Bemerkung 5.2.19 (Primal-dualer aktiver Mengen-Algorithmus). Der nächste Schritt ist die Verwendung eines geeigneten iterativen Lösungsschemas zur Behandlung der NCP-Funktion in Gleichung (5.21b). Der *primal-duale aktive Mengen-Algorithmus* (von engl. *primal-dual active set algorithm*) ist die Strategie der Wahl, da es sich hierbei um einen iterativen Ansatz zur Behandlung der Bedingung in Gleichung (5.21b) handelt. So kann dieser Algorithmus die neuen aktiven und inaktiven Mengen \mathcal{A}_{k+1}^{n+1} und \mathcal{I}_{k+1}^{n+1} auf dem potentiellen Kontaktrand $\Gamma_{\mathcal{P}}$ in einem neuen Zeitschritt t_{n+1} bestimmen, vergleiche [76, 119, 123].

Bemerkung 5.2.20. Zunächst werden nur die Gleichungen (5.21a) und (5.21b) betrachtet, die für die Kontaktungleichheitsbedingung relevant sind.

Bemerkung 5.2.21 (Primal-dualer aktiver Mengen-Algorithmus als semi-glatte Newton-Verfahren). Da Gleichung (5.26) linearisiert werden muss, kann der primal-duale aktive Mengen Algorithmus als semi-glatte Newton-Verfahren interpretiert werden, vergleiche [119, 126, 127] und [75, Tutorial-41 und Tutorial-42]. Die Ergebnisse der lokal super-linearen Konvergenz und der globalen Konvergenz werden in [119] gezeigt.

Bemerkung 5.2.22 (Alternative Differenzierbarkeit). Da $\mathcal{C}(\cdot, \cdot)$ in Gleichung (5.21b) nicht klassisch differenzierbar ist, werden Newton-Techniken zum Lösen von Gleichung (5.21) benötigt, die Verallgemeinerungen der Ableitung einer Funktion erlauben. Diese Methoden werden verallgemeinerte Newton-Verfahren (von engl. *generalized Newton methods*) genannt, siehe z.B. [126] und die darin enthaltenen Referenzen. In dieser Arbeit wird das semi-glatte Newton-Verfahren nach [119, 126] vorgeschlagen. Die Eigenschaft der Semi-Glattheit des max-Operators in Gleichung (5.21b) führt zu lokalen Konvergenzeigenschaften des semi-glatte Newton-Verfahrens.

Definition 5.2.28 (Alternative Differenzierbarkeit für \mathcal{C}). Es wird eine Linearisierung der Funktion $\mathcal{C}(\cdot, \cdot)$, benötigt, die nicht klassisch differenzierbar ist. Als Ersatz kann das Konzept der

Slant-Differenzierbarkeit (von engl. *slant differentiability*) verwendet werden, vergleiche [126]. Die Funktion $\mathcal{C}(\cdot, \cdot)$ erfüllt die alternative Differenzierbarkeit mit

$$\frac{\partial}{\partial u_p} \mathcal{C}(\hat{u}_p, \hat{\lambda}_p) = \begin{cases} -\alpha (D_h)_{pp}, & \text{wenn } \hat{\lambda}_p + \alpha(\hat{u}_p - \hat{g}_p) > 0, \\ 0, & \text{wenn } \hat{\lambda}_p + \alpha(\hat{u}_p - \hat{g}_p) \leq 0, \end{cases} \quad (5.27a)$$

$$\frac{\partial}{\partial \lambda_p} \mathcal{C}(\hat{u}_p, \hat{\lambda}_p) = \begin{cases} 0, & \text{wenn } \hat{\lambda}_p + \alpha(\hat{u}_p - \hat{g}_p) > 0, \\ 1, & \text{wenn } \hat{\lambda}_p + \alpha(\hat{u}_p - \hat{g}_p) \leq 0. \end{cases} \quad (5.27b)$$

Bemerkung 5.2.23. Zur Erinnerung wird die Definition der potentiellen Kontakt-DOFs $\mathcal{P} = \mathcal{A} \cup \mathcal{I}$ mit den Mengen der aktiven und inaktiven DOFs sowie allen anderen DOFs \mathcal{N} nochmals ins Gedächtnis gerufen. Die Menge aller DOFs ist über $\mathcal{S} = \mathcal{P} \cup \mathcal{N}$ definiert.

Definition 5.2.29 (Ein Schritt des semi-glaten Newton-Verfahrens). Um *einen Schritt des semi-glaten Newton-Verfahrens* zu definieren, werden folgende Ableitungen des nichtlinearen Teils für die Jacobi-Matrix gegeben:

$${}_z \mathbf{A}_h = [(\nabla_{\mathbf{R}} \boldsymbol{\xi}_j, \partial_z \mathbf{P}_h(c_h^k, \nabla_{\mathbf{R}} \mathbf{u}_h^k) \varphi_i)]_{j,i}, \quad {}_{\mathbf{G}} \mathbf{A}_h = [(\nabla_{\mathbf{R}} \boldsymbol{\xi}_j, \partial_{\mathbf{G}} \mathbf{P}_h(c_h^k, \nabla_{\mathbf{R}} \mathbf{u}_h^k) [\nabla_{\mathbf{R}} \boldsymbol{\xi}_l])]_{j,l},$$

für $i = 1, \dots, N$ und $j, l = 1, \dots, dN$ mit jeweils der partiellen Ableitung bezüglich der ersten, skalaren Größe und der zweiten, tensoriellen Größe im k -ten Newton-Schritt, vergleiche Anhang B.2.6. Mit den Aufteilungen der Ableitungsmatrizen ${}_z \mathbf{A}_h, {}_{\mathbf{G}} \mathbf{A}_h$ sowie den Vektoren \mathbf{u}_h und $\boldsymbol{\lambda}_h$ für die unterschiedlichen Mengen aus Bemerkung 5.2.23 hat ein Schritt des semi-glaten Newton-Verfahrens folgende Form:

$$\begin{pmatrix} {}_z \mathbf{A}_{\mathcal{N}\mathcal{S}} & {}_{\mathbf{G}} \mathbf{A}_{\mathcal{N}\mathcal{N}} & {}_{\mathbf{G}} \mathbf{A}_{\mathcal{N}\mathcal{I}_k} & {}_{\mathbf{G}} \mathbf{A}_{\mathcal{N}\mathcal{A}_k} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ {}_z \mathbf{A}_{\mathcal{I}_k\mathcal{S}} & {}_{\mathbf{G}} \mathbf{A}_{\mathcal{I}_k\mathcal{N}} & {}_{\mathbf{G}} \mathbf{A}_{\mathcal{I}_k\mathcal{I}_k} & {}_{\mathbf{G}} \mathbf{A}_{\mathcal{I}_k\mathcal{A}_k} & \mathbf{D}_{\mathcal{I}_k} & \mathbf{0} \\ {}_z \mathbf{A}_{\mathcal{A}_k\mathcal{S}} & {}_{\mathbf{G}} \mathbf{A}_{\mathcal{A}_k\mathcal{N}} & {}_{\mathbf{G}} \mathbf{A}_{\mathcal{A}_k\mathcal{I}_k} & {}_{\mathbf{G}} \mathbf{A}_{\mathcal{A}_k\mathcal{A}_k} & \mathbf{0} & \mathbf{D}_{\mathcal{A}_k} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{I}_{\mathcal{I}_k} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & -\alpha \mathbf{D}_{\mathcal{A}_k} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta \mathbf{c}_{\mathcal{S}}^k \\ \delta \mathbf{u}_{\mathcal{N}}^k \\ \delta \mathbf{u}_{\mathcal{I}_k}^k \\ \delta \mathbf{u}_{\mathcal{A}_k}^k \\ \delta \boldsymbol{\lambda}_{\mathcal{I}_k}^k \\ \delta \boldsymbol{\lambda}_{\mathcal{A}_k}^k \end{pmatrix} \quad (5.28)$$

$$= - \begin{pmatrix} \mathbf{P}_{\mathcal{N}}(c_h^k, \nabla_{\mathbf{R}} \mathbf{u}_h^k) \\ \mathbf{P}_{\mathcal{I}_k}(c_h^k, \nabla_{\mathbf{R}} \mathbf{u}_h^k) + (\mathbf{B}_h \boldsymbol{\lambda}_h^k)_{\mathcal{I}_k} \\ \mathbf{P}_{\mathcal{A}_k}(c_h^k, \nabla_{\mathbf{R}} \mathbf{u}_h^k) + (\mathbf{B}_h \boldsymbol{\lambda}_h^k)_{\mathcal{A}_k} \\ \boldsymbol{\lambda}_{\mathcal{I}_k}^k \\ -\alpha (\mathbf{D}_{\mathcal{A}_k} \mathbf{u}_{\mathcal{A}_k}^k - \mathbf{g}_{\mathcal{A}_k}) \end{pmatrix}$$

mit den Definitionen von Gleichung (5.16) für alle aktiven DOFs mit $p \in \mathcal{A}_k$ für $\mathbf{g}_{\mathcal{A}_k}$ und $(\mathbf{B}_h)_{\mathcal{N}} = \mathbf{0}$. Die Matrix $\mathbf{I}_{\mathcal{I}_k}$ ist die Identitätsmatrix der Dimension $|\mathcal{I}_k|$.

Definition 5.2.30 (Wiederherstellung von $\lambda_{\mathcal{A}_k}^{k+1}$). In einem nächsten Schritt werden die verschiedenen Teilsysteme von Gleichung (5.28) genauer angesehen. Die vierte Zeile liefert

$$\lambda_{\mathcal{I}_k}^{k+1} = \lambda_{\mathcal{I}_k}^k + \delta \lambda_{\mathcal{I}_k}^k = \lambda_{\mathcal{I}_k}^k - \lambda_{\mathcal{I}_k}^k = 0 \quad (5.29)$$

und die letzte Zeile impliziert

$$\mathbf{u}_{\mathcal{A}_k}^{k+1} = \mathbf{u}_{\mathcal{A}_k}^k + \delta \mathbf{u}_{\mathcal{A}_k}^k = \mathbf{u}_{\mathcal{A}_k}^k + \mathbf{D}_{\mathcal{A}_k}^{-1} \mathbf{g}_{\mathcal{A}_k} - \mathbf{u}_{\mathcal{A}_k}^k = \mathbf{D}_{\mathcal{A}_k}^{-1} \mathbf{g}_{\mathcal{A}_k}. \quad (5.30)$$

Gleichung (5.29) und Gleichung (5.30) sind genau die Bedingungen für die aktiven und inaktiven Mengen im primal-dualen aktiven Mengen-Algorithmus. Nun wird das Untersystem von Gleichung (5.28) für die aktive Menge des Lagrangeschen Multiplikators betrachtet:

$$\begin{aligned} \lambda_{\mathcal{A}_k}^{k+1} &= \lambda_{\mathcal{A}_k}^k + \delta \lambda_{\mathcal{A}_k}^k \\ &= -\mathbf{D}_{\mathcal{A}_k}^{-1} \mathbf{P}_{\mathcal{A}_k}(\mathbf{c}_h^k, \nabla_{\mathbf{R}} \mathbf{u}_h^k) - \mathbf{D}_{\mathcal{A}_k}^{-1} (\mathbf{G} \mathbf{A}_h \delta \mathbf{u}^k)_{\mathcal{A}_k} - \mathbf{D}_{\mathcal{A}_k}^{-1} ({}_z \mathbf{A}_h \delta \mathbf{c}^k)_{\mathcal{A}_k}. \end{aligned} \quad (5.31)$$

Dies bedeutet, dass der Lagrangesche Multiplikator für die aktive Menge nur von den Lösungen $\delta \mathbf{c}^k$ und $\delta \mathbf{u}^k$ abhängt. Nun werden für einen Moment die beiden Mengen \mathcal{N} und \mathcal{I} zusammen als $\hat{\mathcal{S}}$ betrachtet, da die Untersysteme von Gleichung (5.28) für beiden Mengen gleich sind. Die Zusammenfassung der beiden Mengen ergibt

$$\begin{pmatrix} {}_z \mathbf{A}_{\hat{\mathcal{S}}, \mathcal{S}} & \mathbf{G} \mathbf{A}_{\hat{\mathcal{S}}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta \mathbf{c}_{\hat{\mathcal{S}}}^k \\ \delta \mathbf{u}_{\hat{\mathcal{S}}}^k \end{pmatrix} = - \left(\mathbf{P}_{\hat{\mathcal{S}}}(\mathbf{c}_h^k, \nabla_{\mathbf{R}} \mathbf{u}_h^k) + \mathbf{G} \mathbf{A}_{\hat{\mathcal{S}}, \mathcal{A}_k} \delta \mathbf{u}_{\mathcal{A}_k}^k \right) \quad (5.32)$$

für die Berechnung von $\mathbf{u}_{\hat{\mathcal{S}}}^{k+1}$.

Definition 5.2.31 (Final zu lösendes Gleichungssystem). Am Ende wird das reduzierte System

$$\begin{pmatrix} {}_z \mathbf{A}_{\mathcal{N}\mathcal{S}} & \mathbf{G} \mathbf{A}_{\mathcal{N}\mathcal{N}} & \mathbf{G} \mathbf{A}_{\mathcal{N}\mathcal{I}_k} & \mathbf{G} \mathbf{A}_{\mathcal{N}\mathcal{A}_k} \\ {}_z \mathbf{A}_{\mathcal{I}_k\mathcal{S}} & \mathbf{G} \mathbf{A}_{\mathcal{I}_k\mathcal{N}} & \mathbf{G} \mathbf{A}_{\mathcal{I}_k\mathcal{I}_k} & \mathbf{G} \mathbf{A}_{\mathcal{I}_k\mathcal{A}_k} \\ {}_z \mathbf{A}_{\mathcal{A}_k\mathcal{S}} & \mathbf{G} \mathbf{A}_{\mathcal{A}_k\mathcal{N}} & \mathbf{G} \mathbf{A}_{\mathcal{A}_k\mathcal{I}_k} & \mathbf{G} \mathbf{A}_{\mathcal{A}_k\mathcal{A}_k} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta \mathbf{c}_{\mathcal{S}}^k \\ \delta \mathbf{u}_{\mathcal{N}}^k \\ \delta \mathbf{u}_{\mathcal{I}_k}^k \\ \delta \mathbf{u}_{\mathcal{A}_k}^k \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} \mathbf{P}_{\mathcal{N}}(\mathbf{c}_h^k, \nabla_{\mathbf{R}} \mathbf{u}_h^k) \\ \mathbf{P}_{\mathcal{I}_k}(\mathbf{c}_h^k, \nabla_{\mathbf{R}} \mathbf{u}_h^k) \\ \mathbf{P}_{\mathcal{A}_k}(\mathbf{c}_h^k, \nabla_{\mathbf{R}} \mathbf{u}_h^k) \end{pmatrix} \quad (5.33)$$

zur Berechnung des Newton-Updates gelöst, wobei das Newton-Update auf Null für die DOFs der aktiven Menge eingeschränkt wird und der richtige Randwert für die neue Lösung als inhomogener Dirichlet-Randwert bereitgestellt wird. Dies kann über $\mathbf{u}_h^k := \mathbf{P}_{\mathcal{A}_{k+1}}(\mathbf{u}_h^k)$ mit der Projektion

$$\mathbf{P}_{\mathcal{A}_{k+1}}(\mathbf{u}_h)_p := \begin{cases} \hat{u}_p, & \text{wenn } p \notin \mathcal{A}_{k+1}, \\ \hat{g}_p, & \text{wenn } p \in \mathcal{A}_{k+1} \end{cases} \quad (5.34)$$

erfolgen. Nach Lösen des gesamten Newton-Systems und der Berechnung der neuen Lösungen kann der gesamte Lagrangesche Multiplikator über Gleichung (5.31) und Gleichung (5.29) wiedererlangt werden.

Bemerkung 5.2.24. Wie in [76] wird in dieser Arbeit folgender Ansatz verwendet:

$$\boldsymbol{\lambda}_{\mathcal{A}_k}^{k+1} = \boldsymbol{\lambda}_{\mathcal{A}_k}^k + \delta \boldsymbol{\lambda}_{\mathcal{A}_k}^k = -\mathbf{D}_{\mathcal{A}_k}^{-1} \mathbf{P}_{\mathcal{A}_k} (c_h^{k+1}, \nabla_{\mathbf{R}} \mathbf{u}_h^{k+1}), \quad (5.35)$$

der die gleiche Linearisierung wie Gleichung (5.31) besitzt. Dies entspricht einer inexakten Strategie, vergleiche [76, Algorithmus 3]. Außerdem wird der Rechenaufwand für eine zweite verschachtelte Schleife im Vergleich zu [76, Algorithmus 2] verringert. Der inexakte Fall ist jedoch eine zusätzliche Vereinfachung des Algorithmus, der in dieser Arbeit verwendetet wird. Dies bedeutet auch, dass nicht geklärt ist, ob die super-lineare Konvergenz erhalten bleibt [76].

Definition 5.2.32 (Voll diskretes Problem von (OCP)). Schließlich muss das semi-glatte Newton-Verfahren für einen Zeitschritt formuliert werden. Mit dem Konzept des semi-glaten Newton-Algorithmus kann die DAE aus Definition 5.2.19 aktualisiert werden und es können alle Teile, die mit dem Lagrangeschen Multiplikator $\boldsymbol{\lambda}$ zusammenhängen, entfernt werden. Daraus ergibt sich eine neue Definition von $\hat{\mathbf{y}}$ und $\hat{\mathbf{f}} \in \mathbb{R}^{(2+d)N}$, genauso wie in Definition 5.2.10. Im Folgenden wird nur das aktualisierte System betrachtet und die Akzentuierung $\tilde{\square}$ wird wieder weggelassen. Schließlich muss die aktualisierte Version der DAE von Definition 5.2.19 linearisiert werden, um das Newton-Update zu berechnen, wie in Definition 5.2.10.

5.2.3.3 Inelastisch-konstitutive Theorie: zeitliche Diskretisierung der inneren Variablen

Zu Beginn dieses Kapitels wird die zeitliche Entwicklung der inneren Variablen \mathbf{F}_{pl} und $\varepsilon_{\text{pl}}^{\text{eq}}$ hergeleitet, bevor das voll diskretisierte Problem von (PPP) formuliert wird. Die zeitliche Integration wird semi-implizit betrachtet [236] und die lokal definierten inneren Variablen werden getrennt von der zeitlichen Entwicklung der DAE aus Definition 5.2.21 aktualisiert.

Bemerkung 5.2.25. Alle Berechnungen von Gleichung (5.36) bis Gleichung (5.40) sind auch für die räumlich diskreten Variablen gültig, werden in diesem Kapitel aber aus Gründen der Lesbarkeit für den kontinuierlichen Fall geschrieben.

Definition 5.2.33 (Zeitdiskretisierung von \mathbf{F}_{pl}). Wird eine implizite exponentielle Abbildung auf Gleichung (4.33) mit der stetigen inneren Variable \mathbf{F}_{pl} angewendet, folgt nach [60, Anhang C.5] und [142, 213]

$$\mathbf{F}_{\text{pl}}^{n+1}(c_{\mathbf{R}}^{n+1}, \nabla_{\mathbf{R}} \mathbf{u}^{n+1}, \mathbf{F}_{\text{pl}}^n) = \exp(\tau_n \mathbf{D}_{\text{pl}}^{n+1}) \mathbf{F}_{\text{pl}}^n \quad (5.36)$$

von einem Zeitschritt t_n zum Nächsten $t_{n+1} = t_n + \tau_n$ mit Zeitschrittweite $\tau_n > 0$.

Definition 5.2.34 (Return-Mapping-Algorithmus). Für die raten-unabhängige Plastizität wird der bekannte *Return-Mapping-Algorithmus* [142, 143] (von engl. *return mapping algorithm*) in einer expliziten Formulierung verwendet:

$$\|\mathbf{M}^{n+1,\text{dev}}\| - \sigma_{\text{F}}(c_{\text{R}}^{n+1}, \varepsilon_{\text{pl}}^{\text{eq},n+1}) = \|\mathbf{M}^{\text{tri},\text{dev}}\| - 2G\Delta_n\varepsilon_{\text{pl}}^{\text{eq}} - (\sigma_{\text{Y}}(c_{\text{R}}^{n+1}) + \gamma^{\text{iso}}\varepsilon_{\text{pl}}^{\text{eq},n+1}) \stackrel{!}{=} 0 \quad (5.37)$$

$$\Leftrightarrow \varepsilon_{\text{pl}}^{\text{eq},n+1} = \frac{\|\mathbf{M}^{\text{tri},\text{dev}}\| + 2G\varepsilon_{\text{pl}}^{\text{eq},n} - \sigma_{\text{Y}}(c_{\text{R}}^{n+1})}{2G + \gamma^{\text{iso}}}, \quad (5.38)$$

wobei die deviatorische Trial-Spannung von \mathbf{M} als $\mathbf{M}^{\text{tri},\text{dev}} = \mathbb{C}[\mathbf{E}_{\text{el}}^{\text{tri},\text{dev}}(c_{\text{R}}^{n+1}, \nabla_{\text{R}}\mathbf{u}^{n+1}, \mathbf{F}_{\text{pl}}^n)]$ und die Differenz zwischen dem neuen und dem aktuellen Zeitschritt von $\varepsilon_{\text{pl}}^{\text{eq}}$ als $\Delta_n\varepsilon_{\text{pl}}^{\text{eq}} = \varepsilon_{\text{pl}}^{\text{eq},n+1} - \varepsilon_{\text{pl}}^{\text{eq},n}$ gegeben sind. Dies ist bei isotroper linearer Verfestigung einfach herzuleiten.

Definition 5.2.35 (Nächster Zeitschritt für innere Variablen). Nach der Berechnung der Lösungsvariablen des nächsten Zeitschritts können mit der Lösung für $\varepsilon_{\text{pl}}^{\text{eq},n+1}$ aus Gleichung (5.38) und den Anfangsbedingungen $\mathbf{F}_{\text{pl}}(0, \cdot) = \mathbf{I}$ und $\varepsilon_{\text{pl}}^{\text{eq}}(0, \cdot) = 0$ alle notwendigen Größen aktualisiert und $\mathbf{F}_{\text{pl}}^{n+1}$ berechnet werden.

Bemerkung 5.2.26. Für weitere Details bezüglich des zeitlichen Integrationsschemas für \mathbf{F}_{pl} im raten-unabhängigen Fall wird auf [60, Appendix C.5] verwiesen.

Definition 5.2.36 (Raten-abhängiger Projektor auf zulässige Mandel-Spannung). Nach [59, 81] ist der *raten-abhängige Projektor auf die zulässige Mandel-Spannung* über

$$\mathbf{P}_{\Pi}(c_{\text{R}}^{n+1}, \nabla_{\text{R}}\mathbf{u}^{n+1}, \mathbf{F}_{\text{pl}}^n, \Delta_n\varepsilon_{\text{pl}}^{\text{eq}}) = \mathbf{M}(c_{\text{R}}^{n+1}, \nabla_{\text{R}}\mathbf{u}^{n+1}, \mathbf{F}_{\text{pl}}^n, \Delta_n\varepsilon_{\text{pl}}^{\text{eq}}) := \begin{cases} \mathbf{M}^{\text{tri}}, & \|\mathbf{M}^{\text{tri},\text{dev}}\| \leq \sigma_{\text{Y}}(c_{\text{R}}^{n+1}), \\ \frac{\|\mathbf{M}^{\text{tri},\text{dev}}\| - 2G\Delta_n\varepsilon_{\text{pl}}^{\text{eq}}}{\|\mathbf{M}^{\text{tri},\text{dev}}\|} \mathbf{M}^{\text{tri},\text{dev}} + \frac{1}{3} \text{tr}(\mathbf{M}^{\text{tri}}) \mathbf{I}, & \|\mathbf{M}^{\text{tri},\text{dev}}\| > \sigma_{\text{Y}}(c_{\text{R}}^{n+1}) \end{cases} \quad (5.39a)$$

$$\quad (5.39b)$$

gegeben.

Definition 5.2.37 (Zusätzliche skalare Newton–Raphson-Methode). Für den raten-abhängigen Fall kann jedoch keine explizite Form für die akkumulierte plastische Dehnung für den nächsten Zeitschritt aufgrund der Nichtlinearität in Gleichung (4.37) hergeleitet werden. Stattdessen muss eine skalare Newton–Raphson-Methode für das aktuelle Zeitinkrement τ_n für $\Delta_n\varepsilon_{\text{pl}}^{\text{eq}}$ angewendet werden. Hierzu wird das implizite Euler-Schema verwendet: Löse Gleichung (4.37b) für $\|\mathbf{M}^{\text{tri},\text{dev}}\| > \sigma_{\text{Y}}(c_{\text{R}}^{n+1})$, indem die Beziehung von $\|\mathbf{M}^{n+1,\text{dev}}\| = \|\mathbf{M}^{\text{tri},\text{dev}}\| - 2G\Delta_n\varepsilon_{\text{pl}}^{\text{eq}}$ aus Gleichung (5.37) verwendet wird. Daraus ergibt sich das Residuum von Gleichung (4.37b)

$$r_{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_0 \left(\frac{\|\mathbf{M}^{\text{tri},\text{dev}}\| - 2G\Delta_n\varepsilon_{\text{pl}}^{\text{eq}} - \sigma_{\text{F}}(c_{\text{R}}^{n+1})}{\sigma_{\text{Y}^*}} \right)^{\beta} - \frac{\Delta_n\varepsilon_{\text{pl}}^{\text{eq}}}{\tau_n}. \quad (5.40)$$

Definition 5.2.38 (Voll diskretes Problem von (PPP)). Es wird wieder Kapitel 5.2.3.1 als Grundlage verwendet. Weiter wird die gleiche Zeitskala für die zeitliche Diskretisierung der allgemeinen nichtlinearen DAE sowie für die zeitliche Diskretisierung der inneren Variablen $\mathbf{F}_{\text{pl},h}$ und $\varepsilon_{\text{pl},h}^{\text{eq}}$ verwendet. Damit kann das räumlich und zeitlich voll diskrete Problem formuliert werden, um von einem Zeitschritt t_n zum Nächsten t_{n+1} zu gelangen: Für gegebene $\mathbf{F}_{\text{pl},h}^n$ und $\varepsilon_{\text{pl},h}^{\text{eq},n}$ finde die diskreten Lösungen $\mathbf{y}^{n+1} := \mathbf{y}(t_{n+1})$ durch sukzessives Lösen von

$$\alpha_{k_n} \widehat{\mathbf{M}}_h(\mathbf{y}^{n+1} - \Phi^n) - \tau_n \mathbf{f}(t_{n+1}, \mathbf{y}^{n+1}, \mathbf{F}_{\text{pl},h}^n, \mathbf{P}_{\Pi}, \varepsilon_{\text{pl},h}^{\text{eq},n}) = 0 \quad (5.41)$$

mit \mathbf{f} aus Gleichung (5.24). Nach Berechnung der neuen diskreten Lösung \mathbf{y}^{n+1} können die inneren Variablen $\mathbf{F}_{\text{pl},h}^n$ und $\varepsilon_{\text{pl},h}^{\text{eq},n}$ für die neuen Zeitschritte $\mathbf{F}_{\text{pl},h}^{n+1}$ und $\varepsilon_{\text{pl},h}^{\text{eq},n+1}$, wie in Definition 5.2.34, Bemerkung 5.2.26 und Definition 5.2.37 vorgestellt, aktualisiert werden.

Definition 5.2.39 (Approximation der Linearisierung). Um die Newton–Raphson-Methode im raten-unabhängigen oder im raten-abhängigen Fall anwenden zu können, wird die Ableitung der Projektoren benötigt. Beide Projektoren sind jedoch nicht formal differenzierbar. Jedoch erfüllen sie die alternative Differenzierbarkeit aus Definition 5.2.28, vergleiche [119, 127], und somit kann mit der formalen Linearisierung gearbeitet werden. Hierzu wird für den Projektor in Gleichung (5.9) der Ansatz nach [60, Anhang C.6] mit der formalen Linearisierung des Projektors $\mathbf{P}_{\Pi}(c_{\text{R}}, \nabla_{\text{R}} \mathbf{u}_h, \mathbf{F}_{\text{pl}}, \varepsilon_{\text{pl}}^{\text{eq}})$ um $\mathbf{E}_{\text{el}}^{\text{tri}}$ verwendet [127, 140]. Damit folgt im raten-unabhängigen Fall der konsistente algorithmische Modulus (von engl. *consistent algorithmic modulus*) als

$$\mathbb{I}_{\Pi}(c_{\text{R}}^{n+1}, \nabla_{\text{R}} \mathbf{u}^{n+1}, \mathbf{F}_{\text{pl}}^n, \varepsilon_{\text{pl}}^{\text{eq},n}) := \begin{cases} \mathbf{C}_K + \mathbf{C}_G, & \left\| \mathbf{C}[\mathbf{E}_{\text{el}}^{\text{tri,dev}}] \right\| \leq \sigma_{\text{Y}}(c_{\text{R}}^{n+1}) + \gamma_{\text{iso}} \varepsilon_{\text{pl}}^{\text{eq},n}, \\ \left(1 - \frac{\gamma_{\text{iso}}}{2G + \gamma_{\text{iso}}} \varkappa(c_{\text{R}}^{n+1}, \varepsilon_{\text{pl}}^{\text{eq},n}) \right) \frac{\sigma_{\text{Y}}(c_{\text{R}}^{n+1})}{\|\mathbf{M}^{\text{tri,dev}}\|} \\ \left(\mathbf{C}_G - 2G \frac{\mathbf{M}^{\text{tri,dev}} \otimes \mathbf{M}^{\text{tri,dev}}}{\|\mathbf{M}^{\text{tri,dev}}\|^2} \right) \\ + \frac{\gamma_{\text{iso}}}{2G + \gamma_{\text{iso}}} \mathbf{C}_G + \mathbf{C}_K, & \left\| \mathbf{C}[\mathbf{E}_{\text{el}}^{\text{tri,dev}}] \right\| > \sigma_{\text{Y}}(c_{\text{R}}^{n+1}) + \gamma_{\text{iso}} \varepsilon_{\text{pl}}^{\text{eq},n} \end{cases} \quad (5.42a)$$

mit $\mathbf{C}_G = 2G(I - \frac{1}{3}\mathbf{I} \otimes \mathbf{I})$, $\mathbf{C}_K = K\mathbf{I} \otimes \mathbf{I}$, dem Schubmodul K (von engl. *bulk modulus*) und \varkappa wie in Definition 5.2.4.

Bemerkung 5.2.27. Für die genaue Herleitung von Gleichung (5.42) sowie für die Approximation der Linearisierung im raten-abhängigen Fall wird auf Anhang B.2.7 verwiesen. Auch hier sind beide Linearisierungen für stetige Funktionen geschrieben, gelten aber auch für die diskreten Variablen.

5.2.3.4 Partikel-SEI-Ansatz

Schließlich wird das voll diskrete Problem für den Partikel-SEI-Ansatz formuliert:

Definition 5.2.40 (Voll diskretes Problem von (PSP)). Aufbauend auf Definition 5.2.38 wird das räumlich und zeitlich vollständig diskrete Problem von (PSP) formuliert: Für gegebene $\mathbf{F}_{\text{pl},h}^n$ und $\varepsilon_{\text{pl},h}^{\text{eq}}$ in $\Omega_{S,h}$ finde die diskrete Lösung $\mathbf{y}^{n+1} \approx \mathbf{y}(t_{n+1})$ durch sukzessives Lösen von

$$\alpha_{k_n} \widehat{\mathbf{M}}_h(\mathbf{y}^{n+1} - \Phi^n) - \tau_n \mathbf{f}(t_{n+1}, \mathbf{y}^{n+1}, \mathbf{F}_{\text{pl},h}^n, \mathbf{P}_{\Pi}, \varepsilon_{\text{pl},h}^{\text{eq},n}) = \mathbf{0}$$

mit \mathbf{f} aus Gleichung (5.25).

Bemerkung 5.2.28. Wie in Bemerkung 5.2.15 kann entsprechend zum kombinierten Partikel-SEI-Problem (CPSP) die zeitliche Diskretisierung als Kombination aus den Kapiteln 5.2.3.2–5.2.3.4 zusammengeführt werden.

5.2.4 Adaptiver Lösungsalgorithmus

In diesem Kapitel wird der adaptive Lösungsalgorithmus vorgestellt und für das Hindernis-Kontakt-Problem mit dem semi-glaten Newton-Verfahren in Kapitel 5.2.4.2 kombiniert.

5.2.4.1 Einzelnes Batterie-Aktivmaterialpartikel

Nach der Linearisierung der DAE aus Gleichung (5.12) mit der Newton–Raphson-Methode wird das Newton-Update mit einer direkten LU-Zerlegung berechnet.

Bemerkung 5.2.29. Es ist zu beachten, dass die Anzahl der Iterationsschritte beim Newton-Verfahren durch eine geeignete Wahl der Initialisierung reduziert werden kann. Die Ausgangswerte für den ersten Zeitschritt sind in Kapitel 6.1.1 angegeben, wohingegen bei der Zeitintegration ein Prädiktor-Schema angewendet wird [70].

Bemerkung 5.2.30 (Adaptiver Lösungsalgorithmus). Für den räumlich und zeitlich adaptiven Lösungsalgorithmus wird [50, Algorithmus 1] gefolgt, siehe Algorithmus 3. Hier werden ein zeitlicher Fehlerschätzer [69–71, 237] und ein spezieller räumlicher Fehlerschätzer verwendet. Sofern nicht anders geschrieben, wird ein Gradientenschätzer (von engl. *gradient recovery estimator*) zur Schätzung der räumlichen Regularität für jede Komponente der Lösungsvariablen benutzt [68, Kapitel 4], vergleiche Bemerkung A.3.1. Zur Markierung der Zellen für die lokale Vergrößerung und Verfeinerung werden die Parameter θ_c und θ_r mit einer Maximumsstrategie eingesetzt [238]. Schließlich wird eine gemischte Fehlerkontrolle mit folgenden Parametern durchgeführt: RelTol_t , AbsTol_t , RelTol_x und AbsTol_x . Weitere Einzelheiten finden sich in [50].

5.2.4.2 Hindernis-Kontakt-Problem

In diesem Kapitel wird genauer erläutert, wie das semi-glatte Newton-Verfahren mit dem zugrundeliegenden Vorgehen und genutzten Algorithmus aus Kapitel 5.2.4.1 kombiniert wird.

Bemerkung 5.2.31 (Kombinierter adaptiver Lösungsalgorithmus). Zusammen mit dem räumlich und zeitlich adaptiven Lösungsalgorithmus aus [50, Algorithmus 1] wird folgendes Vorgehen umgesetzt:

Algorithmus 2 Semi-glattes Newton-Verfahren für adaptiven Hindernis-Raum-Zeit-Algorithmus.

```

1: Initialisiere  $\mathcal{A}_1^0$  und  $\mathcal{I}_1^0$  derart, dass  $\mathcal{P}^0 = \mathcal{A}_1^0 \cup \mathcal{I}_1^0$  und  $\mathcal{A}_1^0 \cap \mathcal{I}_1^0 = \emptyset$ 
2: while  $t_n < t_{\text{end}}$  do
3:   Für gegebene  $\mathcal{T}_n, \tau_n, k_n$  und  $\mathbf{y}^n, \dots, \mathbf{y}^{n-k_n}$  setze  $k = 1$ 
4:   Extrapoliere  $\mathbf{y}^n, \dots, \mathbf{y}^{n-k_n}$ , um den Prädiktor  $\mathbf{y}^{n+1,(0)}$  in  $t_{n+1}$  zu berechnen
5:   while nicht konvergiert do
6:     Löse nach dem Newton-Update  $\delta \mathbf{y}^k$  (Einführung der Kontaktbedingung als zusätzliche
       Dirichlet-Randbedingungen und setze das Newton-Update auf Null für die DOFs in der
       aktiven Menge)
7:     Berechne  $\mathbf{y}^{n+1,k+1} = \mathbf{y}^{n+1,k} + \delta \mathbf{y}^k$ 
8:     Stelle  $\lambda^{n+1,k+1}$  wieder her und berechne neue  $\mathcal{A}_{k+1}^{n+1}$  und  $\mathcal{I}_{k+1}^{n+1}$ 
9:     Projiziere  $\mathbf{y}^{n+1,k+1}$  gemäß  $\mathcal{A}_{k+1}^{n+1}$  und aktualisiere die Einschränkungen
10:    if  $\mathcal{A}_{k+1}^{n+1} = \mathcal{A}_k^{n+1}$  und die Norm des Newton-Update ist entsprechend reduziert then
11:      Beende innere while-Schleife
12:    else if Norm des Newton-Update ist nicht entsprechend reduziert oder die maximale
      Newton-Iterationszahl ist erreicht then
13:      Verringere die Zeitschrittgröße und gehe zu Zeile 3
14:    else
15:      Aktualisiere  $k + 1 \rightarrow k$  und gehe zu Zeile 6
16:    end if
17:  end while
18:  Schreite einen Zeitschritt mit dem Raum- und Zeitalgorithmus fort [50, Algorithmus 1]
19: end while

```

Weitere Details bezüglich der Berechnung der Extrapolation sind in [80, Kapitel 4.1.2] zu finden.

5.2.4.3 Inelastisch-konstitutive Theorie

Nach der formalen Linearisierung der beiden Projektoren in Definition 5.2.39 und Bemerkung 5.2.27 wird das Newton-Update in jedem Zeitschritt berechnet. Insgesamt wird der räumlich und zeitlich adaptive Lösungsalgorithmus aus Kapitel 5.2.4.1 für den Ansatz der inelastisch-konstitutiven Theorie genutzt. Nach Berechnung der Lösungsvariablen (Konzentration, chemisches Potential und Verschiebung) für den nächsten Zeitschritt werden am Ende eines Zeitschritts die lokal definierten inneren Variablen für den nächsten Zeitschritt aktualisiert, vergleiche Definition 5.2.35 und Bemerkung 5.2.26.

5.2.4.4 Partikel-SEI-Ansatz

Es wird für den Partikel-SEI-Ansatz aus Kapitel 5.2.4.3 und dem darin vorgestellten adaptiven Algorithmus gefolgt.

Bemerkung 5.2.32. Entsprechend der Bemerkung 5.2.28 kann für das kombinierte Partikel-SEI-Problem (CPSP) der adaptive Algorithmus aus den Kapiteln 5.2.4.2-5.2.4.4 kombiniert werden.

5.2.5 Residual-basierte a-posteriori-Fehlerabschätzungen

In diesem Kapitel werden analytische residual-basierte a-posteriori-Fehlerabschätzungen für die klassische Cahn–Hilliard-Gleichung und die gemischte Formulierung mit homogenen Neumann-Randbedingungen für Finite-Elemente-Approximationen hergeleitet und bewiesen. Dazu wird die dimensionslose Konfiguration aus Gleichung (SPP) mit Mobilität $m_{\text{const}} = 1$ betrachtet. Da keine Mechanik berücksichtigt wird, wird der Index \square_{R} aus Gründen der Lesbarkeit in diesem Kapitel nicht beachtet. Im klassischen Fall liegt keine Aufteilung in zwei Differentialgleichungen vor, also existiert hier das chemische Potential als Hilfsvariable nicht. Weiter sei in diesem Kapitel $\Omega_{t_{\text{end}}} := (0, t_{\text{end}}) \times \Omega$ mit $\Omega \subset \mathbb{R}^d$, $d = 1, 2, 3$, ein beschränktes Gebiet mit einem C^2 -Rand $\partial\Omega$ oder ein konvexes polygonales Gebiet sowie $\partial\Omega_{t_{\text{end}}} := (0, t_{\text{end}}) \times \partial\Omega$.

In Kapitel 5.2.5.1 werden zunächst H^2 -Fehlerabschätzungen für die klassische Formulierung in Propositionen 5.2.1 und 5.2.2 sowie H^1 -Fehlerabschätzungen für die gemischte Formulierung in Propositionen 5.2.3–5.2.5 für die Differenz zwischen einer Störung und der exakten Lösung gezeigt. In Kapitel 5.2.5.2 werden diese Abschätzungen dann genutzt, um H^2 - bzw. H^1 -konforme residual-basierte a-posteriori-Fehlerabschätzungen für Finite-Elemente-Approximationen in Theorem 5.2.8 bzw. Theorem 5.2.11 zu beweisen.

Das Vorgehen in dieser Arbeit basiert auf den Schritten in [171], jedoch wird dort eine andere Energiedichte im Cahn–Hilliard-Problem gewählt. Der chemische Anteil des chemischen Potentials besteht dort nicht in dem logarithmischen Ansatz aus Gleichung (4.19a) (in dimensionsloser Konfiguration ohne $R_{\text{gas}}T$), sondern aus einem polynomialen Ansatz: In [171] wird $\frac{1}{\kappa}\hat{f}(c)$ mit $\hat{f}(c) = \partial_c\hat{F}(c)$ sowie der chemische Anteil der Energiedichte als $\hat{F}(c) = \frac{1}{4}(c^2 - 1)^2$ in dimensionsloser Konfiguration gewählt. Somit wird aus Gleichung (4.19a) in dimensionsloser Konfiguration in [171] dann $\frac{1}{\kappa}(c^2 - 1)c$. Durch die unterschiedlichen chemischen Energiedichten unterschieden sich die Ergebnisse deutlich. Im ersten Schritt wird in [171] eine Fehlerabschätzung der Ordnung $\exp(\kappa^{-3})$ bewiesen, welche dann durch einen weiteren Beweis in eine polynomiale Fehlerabschätzung mit niedriger Ordnung ergänzt wird, sofern die Störungen der Anfangsbedingung und der rechten Seite klein sind. Durch den logarithmischen Ansatz kann diese Ordnung in der Fehlerabschätzung jedoch nicht hergeleitet werden, da im Beweis von Proposition 2.2. in [171] der Ansatz aus Gleichung (2.19) nicht funktioniert, siehe Bemerkung 5.2.40. Im Vergleich zur Fehlerabschätzung der Ordnung $\exp(\kappa^{-3})$ in Proposition 2.1 in [171] wird im logarithmischen Fall eine Verbesserung der Ordnung zu $\exp(\kappa^{-1})$ erreicht, vergleiche Propositionen 5.2.1–5.2.5 und Theoreme 5.2.8 und 5.2.11.

5.2.5.1 Fehleranalysis und a-posteriori-Fehlerabschätzungen

In diesem Kapitel werden H^2 -Fehlerabschätzungen und H^1 -Fehlerabschätzungen der Ordnung $\exp(\kappa^{-1})$ für das klassische Cahn–Hilliard-Problem und die gemischte Formulierung hergeleitet.

H^2 -Fehlerabschätzungen. Zu Beginn werden zwei H^2 -Fehlerabschätzungen für die klassische Formulierung des Cahn–Hilliard-Problems bewiesen.

Definition 5.2.41 (Klassisches Cahn–Hilliard-Problem). Das *klassische Cahn–Hilliard-Problem* ist durch

$$\begin{cases} \partial_t c + \Delta(\kappa \Delta c - \partial_c(\rho\psi)) = 0 & \text{in } \Omega_{t_{\text{end}}}, & (5.43a) \\ \nabla c \cdot \mathbf{n} = 0 & \text{auf } \partial\Omega_{t_{\text{end}}}, & (5.43b) \\ \nabla(\kappa \Delta c - \partial_c(\rho\psi)) \cdot \mathbf{n} = 0 & \text{auf } \partial\Omega_{t_{\text{end}}}, & (5.43c) \\ c(0, \cdot) = c_0 & \text{in } \Omega & (5.43d) \end{cases}$$

gegeben, wobei die Funktion $c \in H^2(\Omega)$ mit $c \in [0, 1]$ gesucht ist.

Bemerkung 5.2.33. Nun werden die Ableitungen für die freie Energiedichte hergeleitet. Für $\rho\psi$ wird Gleichung (4.8) im dimensionslosen Kontext genutzt und damit folgt für $\partial_c(\rho\psi)$

$$\partial_c(\rho\psi) = \begin{cases} \alpha_1 - \alpha_2 c + \ln\left(\frac{c}{1-c}\right), & \text{für PSM,} \\ -\frac{d}{dc} U_{\text{ocv}}(c), & \text{sonst} \end{cases}$$

und somit gilt weiter

$$\partial_c^2(\rho\psi) = \begin{cases} -\alpha_2 + \frac{1}{c-c^2}, & \text{für PSM,} \\ -\frac{d^2}{dc^2} U_{\text{ocv}}(c), & \text{sonst.} \end{cases}$$

Bemerkung 5.2.34. Es wird nun die Situation von Kapitel 2.1 in [171] betrachtet.

Definition 5.2.42 (H^2 mit homogenen Neumann-Randbedingungen). Der Teilraum $H_N^2(\Omega)$ von $H^2(\Omega)$ mit entsprechender Norm von H^2 wird wie folgt definiert:

$$H_N^2(\Omega) := \left\{ \varphi \in H^2(\Omega) : \nabla \varphi \cdot \mathbf{n} = \frac{\partial \varphi}{\partial \mathbf{n}} = 0 \text{ auf } \partial\Omega \right\}. \quad (5.44)$$

Definition 5.2.43 (Variationelle Formulierung von Gleichung (5.43)). Die *variationelle Formulierung* des chemischen Problems (5.43) (ohne Kopplung mit Mechanik) ohne Nutzung des chemischen Potentials μ lautet: Suche $c(t, \cdot) \in H_N^2(\Omega) \cap \{z \in H_N^2(\Omega) : z \in [0, 1]\}$ für $t \in (0, t_{\text{end}})$ derart, dass

$$\begin{cases} \langle \partial_t c, \varphi \rangle + \kappa(\Delta c, \Delta \varphi) - (\nabla \partial_c(\rho\psi), \nabla \varphi) = 0 & \forall \varphi \in H_N^2(\Omega), & (5.45a) \\ c(0, \cdot) = c_0 & \text{in } \Omega & (5.45b) \end{cases}$$

mit der dualen Paarung $\langle \cdot, \cdot \rangle$ zwischen H_N^2 und dem Dualraum $(H_N^2(\Omega))^*$, $\partial_t c \in (H_N^2(\Omega))^*$ und $c_0 \in H_N^2(\Omega) \cap \{z \in H_N^2(\Omega) : z \in (0, 1)\}$, vergleiche Definition 4.5.3 und Bemerkung 4.5.2, gilt.

Bemerkung 5.2.35. In [183] wird bewiesen, dass für jedes $t_{\text{end}} > 0$ und $c_0 \in H_N^2(\Omega)$ für den Spezialfall der chemischen freien Energie aus [239] eine solche Lösung existiert und es folgt nach [171]:

$$c \in L^\infty((0, t_{\text{end}}); H_N^2(\Omega)) \cap L^2((0, t_{\text{end}}); H^4(\Omega)) \cap H^1((0, t_{\text{end}}); L^2(\Omega)).$$

Definition 5.2.44 (Störung von Gleichung (5.45)). Sei $\hat{c}(t, \cdot) \in H_N^2(\Omega) \cap \{z \in H_N^2(\Omega) : z \in [0, 1]\}$ eine *Störung* von c , die Folgendes für $t \in (0, t_{\text{end}})$, erfüllt:

$$\begin{cases} \langle \partial_t \hat{c}, \varphi \rangle + \kappa (\Delta \hat{c}, \Delta \varphi) - (\nabla \partial_c(\rho\psi)(\hat{c}), \nabla \varphi) = \langle \hat{r}, \varphi \rangle & \forall \varphi \in H_N^2(\Omega), & (5.46a) \\ \hat{c}(0, \cdot) = \hat{c}_0 & \text{in } \Omega & (5.46b) \end{cases}$$

mit $\hat{c}_0 \in H_N^2(\Omega) \cap \{z \in H_N^2(\Omega) : z \in (0, 1)\}$ und dem Residuum $\hat{r}(t, \cdot) \in \hat{H}^{-2}(\Omega) := (H_N^2(\Omega))^*$ von $\hat{c}(t, \cdot)$, also einer Störung der rechten Seite von Gleichung (5.43a). Es sei angenommen, dass $\langle \hat{r}, 1 \rangle = 0$ gilt und es sei folgende Norm definiert:

$$\|\hat{r}\|_{\hat{H}^{-2}(\Omega)} = \sup_{0 \neq \varphi \in H_N^2(\Omega)} \frac{\langle \hat{r}, \varphi \rangle}{\|\varphi\|_{H^2(\Omega)}}.$$

Definition 5.2.45 (Normierter Raum L_0^2). Es sei der *normierte Raum* $L_0^2(\Omega)$ durch

$$L_0^2(\Omega) = \left\{ \varphi \in L^2(\Omega) : \int_{\Omega} \varphi \, d\mathbf{x} = 0 \right\}$$

definiert.

Definition 5.2.46 (Inverser Laplace-Operator). Der *inverse Laplace-Operator* Δ wird als $\Delta^{-1}: L_0^2(\Omega) \rightarrow H^1(\Omega) \cap L_0^2(\Omega)$ definiert, sodass für beliebiges $\varphi \in L_0^2(\Omega)$ der Operator $\Delta^{-1}\varphi \in H^1(\Omega) \cap L_0^2(\Omega)$ gegeben ist als:

$$\left(\nabla(\Delta^{-1}\varphi), \nabla\zeta \right) = -(\varphi, \zeta) \quad \forall \zeta \in H^1(\Omega). \quad (5.47)$$

Bemerkung 5.2.36. Nach [171] gilt aufgrund der Regularitätstheorie von elliptischen Problemen unter den hier gemachten Voraussetzungen $\Delta^{-1}\varphi \in H_N^2(\Omega)$ und

$$\|\Delta^{-1}\varphi\|_{H^2(\Omega)} \leq C\|\varphi\|_{L^2(\Omega)} \quad (5.48)$$

mit einer Konstanten $C > 0$.

Definition 5.2.47 (Variationelle Formulierung der Differenz). Sei nun $w(t, \cdot) := \hat{c}(t, \cdot) - c(t, \cdot)$. Weiter wird angenommen, dass $w(0, \cdot) = \hat{c}_0 - c_0 \in L_0^2(\Omega)$. Da $c \in H_N^2(\Omega) \cap \{z \in H_N^2(\Omega) : z \in [0, 1]\}$ und $\hat{c} \in H_N^2(\Omega) \cap \{z \in H_N^2(\Omega) : z \in [0, 1]\}$ folgt damit durch $\int_{\Omega} w(t, \cdot) \, d\mathbf{x} =$

$\int_{\Omega} w(0, \cdot) \, d\mathbf{x}$, dass $w(t, \cdot) \in L_0^2(\Omega)$ ist. Wird nun Gleichung (5.45a) von Gleichung (5.46a) abgezogen, folgt

$$\langle \partial_t w, \varphi \rangle + \kappa (\Delta w, \Delta \varphi) + \left(\nabla (\partial_c(\rho\psi)(\hat{c}) - \partial_c(\rho\psi)(c)), \nabla \varphi \right) = \langle \hat{r}(t), \varphi \rangle \quad \forall \varphi \in H_N^2(\Omega). \quad (5.49)$$

Bemerkung 5.2.37. Als Nächstes wird eine Abschätzung von $\hat{c} - c$ in Abhängigkeit von \hat{r} und $\hat{c}_0 - c_0$ für die Cahn–Hilliard-Gleichung angegeben.

Definition 5.2.48 (Hilfsvariable $\hat{\alpha}_2$). Es wird die *Hilfsvariable* $\hat{\alpha}_2 := \alpha_2 - 4 > 0$ für $\alpha_2 > 4$ definiert.

Bemerkung 5.2.38. $\alpha_2 > 4$ ist für LFP als PSM mit $\alpha_2 = 9$ erfüllt [50]. Dies gilt ebenso für Natrium-Eisenphosphat (NFP) mit $\alpha_2 = 15$ [82].

Bemerkung 5.2.39. Aus Gründen der besseren Lesbarkeit kann im Folgenden für $c(t, \cdot)$ auch $c(t)$ geschrieben werden. Ebenfalls werden die Abkürzung $K_{\hat{\alpha}_2}, K_{\alpha_2, C_1}, \hat{K}_{\alpha_2, C_1}$ als Funktionen $K_{\hat{\alpha}_2}, K_{\alpha_2, C_1}, \hat{K}_{\alpha_2, C_1}: \mathbb{R}_{\geq 0} \rightarrow \mathbb{R}_{> 0}$,

$$\begin{aligned} K_{\hat{\alpha}_2}(t) &:= \exp\left(\frac{2\hat{\alpha}_2^2 t}{\kappa}\right) & \text{mit} & \quad K_{\hat{\alpha}_2}^2(t) = \exp\left(\frac{4\hat{\alpha}_2^2 t}{\kappa}\right), \\ K_{\alpha_2, C_1}(t) &:= \exp\left(\frac{(2\alpha_2^2 + C_1^2)t}{\kappa}\right) & \text{mit} & \quad K_{\alpha_2, C_1}^2(t) = \exp\left(\frac{(4\alpha_2^2 + 2C_1^2)t}{\kappa}\right) \end{aligned}$$

und

$$\hat{K}_{\alpha_2, C_1}(t) := \exp\left(\frac{(6\alpha_2^2 + 2C_1^2)t}{\kappa}\right)$$

eingeführt.

Proposition 5.2.1. *Seien c und \hat{c} die schwachen Lösungen von Gleichungen (5.45a)-(5.45b) und von Gleichungen (5.46a)-(5.46b). Dann gilt für den PSM-Fall mit $\alpha_2 > 4$ und mit einer von κ und $\hat{\alpha}_2$ unabhängigen Konstanten $C > 0$, dass für $t \in [0, t_{end}]$*

$$\begin{aligned} & \left\| \nabla \left(\Delta^{-1}(\hat{c}(t) - c(t)) \right) \right\|_{L^2}^2 + \kappa \int_0^t K_{\hat{\alpha}_2}^2(t-s) \left\| \nabla(\hat{c}(s) - c(s)) \right\|_{L^2}^2 \, ds \\ & \leq K_{\hat{\alpha}_2}^2(t) \left\| \nabla(\Delta^{-1}(\hat{c}_0 - c_0)) \right\|_{L^2}^2 + \frac{C}{\hat{\alpha}_2} \int_0^t K_{\hat{\alpha}_2}^2(t-s) \|\hat{r}(s)\|_{\dot{H}^{-2}}^2 \, ds \end{aligned}$$

ist.

Beweis von Proposition 5.2.1. Wird $\varphi = -\Delta^{-1}w \in H_N^2(\Omega)$ in Gleichung (5.49) eingesetzt, folgt mit Gleichung (5.47) und folgender Rechnung

$$\langle \partial_t w, \varphi \rangle = \langle \partial_t w, -\Delta^{-1}w \rangle = \langle \partial_t \nabla(\Delta^{-1}w), \nabla(\Delta^{-1}w) \rangle = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial t} \left\| \nabla(\Delta^{-1}w) \right\|_{L^2}^2$$

schließlich

$$\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial t} \|\nabla(\Delta^{-1}w)\|_{L^2}^2 + \kappa \|\nabla w\|_{L^2}^2 + (\partial_c(\rho\psi)(\hat{c}) - \partial_c(\rho\psi)(c), w) = -\langle \hat{r}, \Delta^{-1}w \rangle. \quad (5.50)$$

Mit der Definition von $\Delta^{-1}w$ folgt [171]:

$$\|w\|_{L^2}^2 = -\left(\nabla(\Delta^{-1}w), \nabla w\right) \leq \|\nabla(\Delta^{-1}w)\|_{L^2} \|\nabla w\|_{L^2}. \quad (5.51)$$

Nun gilt mit dem Mittelwertsatz mit $\hat{\xi} \in (0, 1)$ und mit $w = \hat{c} - c$

$$(\partial_c(\rho\psi)(\hat{c}) - \partial_c(\rho\psi)(c))w = \partial_c^2(\rho\psi)(\hat{\xi}\hat{c} + (1 - \hat{\xi})c)w^2. \quad (5.52)$$

Für den PSM-Fall ist $\partial_c^2(\rho\psi) \geq -\alpha_2 + 4 = -\hat{\alpha}_2$. Somit lässt sich der Integrand in Gleichung (5.53) punktweise nach unten abschätzen und es folgt mit $\hat{\alpha}_2 > 0$ sowie der skalierten Youngschen Ungleichung aus Korollar 3.2.6 in Gleichung (3.2) mit $p = q = 2$, $a = (\hat{\alpha}_2^{-2}\kappa^2/8)^{1/2} \|\nabla w\|_{L^2}$ und $b = (\hat{\alpha}_2^{-2}\kappa^2/8)^{-1/2} \|\nabla(\Delta^{-1}w)\|_{L^2}$, dass

$$\begin{aligned} (\partial_c(\rho\psi)(\hat{c}) - \partial_c(\rho\psi)(c), w) &\geq (-\alpha_2 + 4) \|w\|_{L^2}^2 = -\hat{\alpha}_2 \|w\|_{L^2}^2 \\ &\geq -\hat{\alpha}_2 \|\nabla w\|_{L^2} \|\nabla(\Delta^{-1}w)\|_{L^2} \\ &\geq -\hat{\alpha}_2 \frac{1}{2} (\hat{\alpha}_2^{-2}\kappa^2/4)^{1/2} \|\nabla w\|_{L^2}^2 \\ &\quad - \hat{\alpha}_2 \frac{1}{2} (\hat{\alpha}_2^{-2}\kappa^2/4)^{-1/2} \|\nabla(\Delta^{-1}w)\|_{L^2}^2 \\ &= -\hat{\alpha}_2 \frac{1}{2} (\hat{\alpha}_2^{-1}\kappa/2) \|\nabla w\|_{L^2}^2 - \hat{\alpha}_2 \frac{1}{2} (2\hat{\alpha}_2\kappa^{-1}) \|\nabla(\Delta^{-1}w)\|_{L^2}^2 \\ &= -\frac{\kappa}{4} \|\nabla w\|_{L^2}^2 - \hat{\alpha}_2^2 \kappa^{-1} \|\nabla(\Delta^{-1}w)\|_{L^2}^2 \end{aligned} \quad (5.54)$$

gilt. Mit einer ähnlichen Rechnung folgt

$$\begin{aligned} -\langle \hat{r}, \Delta^{-1}w \rangle &\leq \|\hat{r}\|_{\hat{H}^{-2}} \|\Delta^{-1}w\|_{H^2} \leq C \|\hat{r}\|_{\hat{H}^{-2}} \|w\|_{L^2} \\ &\leq \frac{C}{\hat{\alpha}_2} \|\hat{r}\|_{\hat{H}^{-2}}^2 + \hat{\alpha}_2 \|w\|_{L^2}^2 \\ &\leq \frac{C}{\hat{\alpha}_2} \|\hat{r}\|_{\hat{H}^{-2}}^2 + \frac{\kappa}{4} \|\nabla w\|_{L^2}^2 + \hat{\alpha}_2^2 \kappa^{-1} \|\nabla(\Delta^{-1}w)\|_{L^2}^2. \end{aligned}$$

Werden die beiden Abschätzungen zusammen mit Gleichung (5.50) kombiniert, gilt

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial t} \|\nabla(\Delta^{-1}w)\|_{L^2}^2 + \kappa \|\nabla w\|_{L^2}^2 - \frac{\kappa}{4} \|\nabla w\|_{L^2}^2 - \hat{\alpha}_2^2 \kappa^{-1} \|\nabla(\Delta^{-1}w)\|_{L^2}^2 \\ \leq \frac{C}{\hat{\alpha}_2} \|\hat{r}\|_{\hat{H}^{-2}}^2 + \frac{\kappa}{4} \|\nabla w\|_{L^2}^2 + \hat{\alpha}_2^2 \kappa^{-1} \|\nabla(\Delta^{-1}w)\|_{L^2}^2 \end{aligned}$$

und insgesamt

$$\frac{\partial}{\partial t} \|\nabla(\Delta^{-1}w)\|_{L^2}^2 + \kappa \|\nabla w\|_{L^2}^2 \leq \frac{C}{\hat{\alpha}_2} \|\hat{r}\|_{\hat{H}^{-2}}^2 + 4\hat{\alpha}_2^2 \kappa^{-1} \|\nabla(\Delta^{-1}w)\|_{L^2}^2.$$

Mit einer Anwendung der Gronwallschen Ungleichung für Anfangswertprobleme aus Lemma 3.2.7 auf die Gleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} \|\nabla(\Delta^{-1}w)\|_{L^2}^2 \leq 4\hat{\alpha}_2^2 \kappa^{-1} \|\nabla(\Delta^{-1}w)\|_{L^2}^2 + \left(\frac{C}{\hat{\alpha}_2} \|\hat{r}\|_{\hat{H}^{-2}}^2 - \kappa \|\nabla w\|_{L^2}^2 \right)$$

folgt

$$\begin{aligned} \|\nabla(\Delta^{-1}w(t))\|_{L^2}^2 &\leq \exp\left(\frac{4\hat{\alpha}_2^2 t}{\kappa}\right) \|\nabla(\Delta^{-1}w_0)\|_{L^2}^2 \\ &\quad + \frac{C}{\hat{\alpha}_2} \int_0^t \exp\left(\frac{4\hat{\alpha}_2^2(t-s)}{\kappa}\right) \|\hat{r}(s)\|_{\hat{H}^{-2}}^2 ds \\ &\quad - \kappa \int_0^t \exp\left(\frac{4\hat{\alpha}_2^2(t-s)}{\kappa}\right) \|\nabla w(s)\|_{L^2}^2 ds. \end{aligned}$$

und damit die Behauptung der Proposition. \square

Bemerkung 5.2.40. Aufgrund des logarithmischen Ansatzes in der verwendeten chemischen Energiedichte aus Gleichung (4.8a) kann nicht dem Ansatz aus Proposition 2.2 in [171] in Gleichung (2.19) gefolgt werden. Im Beweis von Proposition 2.2 in [171] wird der Ansatz $\hat{f}(\hat{c}) - f(c) = \partial_c \hat{f}(c)w + w^3 + 3cw$ genutzt, was dort aufgrund der polynomialen Funktion möglich ist, jedoch nicht im Fall des logarithmischen Ansatzes. Im Vergleich zu [171, Proposition 2.1] verbessert sich der Exponent von $\exp(\kappa^{-3})$ zu $\exp(\kappa^{-1})$. Mit dieser Verbesserung in der exponentiellen Ordnung wird in den kommenden Propositionen 5.2.2-5.2.5 und Theoremen 5.2.8 und 5.2.11. fortgefahren.

Proposition 5.2.2. *Unter den Voraussetzungen von Proposition 5.2.1 existieren von κ und α_2 unabhängige Konstanten $C, C_1 > 0$, sodass für $t \in [0, t_{end}]$*

$$\begin{aligned} \|\hat{c}(t) - c(t)\|_{L^2}^2 &+ \kappa \int_0^t K_{\alpha_2, C_1}^2(t-s) \|\Delta(\hat{c}(s) - c(s))\|_{L^2}^2 ds \\ &\leq K_{\alpha_2, C_1}^2(t) \|\hat{c}_0 - c_0\|_{L^2}^2 + \frac{C}{\kappa} \int_0^t K_{\alpha_2, C_1}^2(t-s) \|\hat{r}(s)\|_{\hat{H}^{-2}}^2 ds \end{aligned}$$

ist.

Beweis. Es wird dem Beweis von Proposition 5.2.1 gefolgt, jedoch wird $\varphi = w = \hat{c} - c$ in Gleichung (5.49) eingesetzt:

$$\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial t} \|w\|_{L^2}^2 + \kappa \|\Delta w\|_{L^2}^2 + \left(\nabla(\partial_c(\rho\psi)(\hat{c}) - \partial_c(\rho\psi)(c)), \nabla w \right) = \langle \hat{r}, w \rangle.$$

Wieder wird der Mittelwertsatz mit $\hat{\xi} \in (0, 1)$ und $\hat{\chi} := (\hat{\xi}\hat{c} + (1 - \hat{\xi})c)$ angewendet für:

$$\begin{aligned} \left(\nabla(\partial_c(\rho\psi)(\hat{c}) - \partial_c(\rho\psi)(c)), \nabla w \right) &= -(\partial_c(\rho\psi)(\hat{c}) - \partial_c(\rho\psi)(c), \Delta w) \\ &= -(\partial_c^2(\rho\psi)(\hat{\chi})w, \Delta w) \\ &= -(\Delta w, -\alpha_2 w) - \left(\Delta w, \frac{1}{\hat{\chi} - \hat{\chi}^2} w \right). \end{aligned} \quad (5.55)$$

Nach Bemerkung 4.5.2 wird $0 < c, \hat{c} < 1$ angenommen (ganz leere oder ganze volle Batterien werden in der Realität vermieden), sodass $\|\partial_c^2(\rho\psi)(\hat{\chi})\|_{L^\infty} < C_1$ bzw. $\|1/(\hat{\chi} - \hat{\chi}^2)\|_{L^\infty} < C_1$ gilt. Eine ähnliche Annahme wird in [171, Bemerkung 2.3] ebenfalls genutzt und in den Beweisen angewendet. Damit folgt mit der skalierten Youngschen Ungleichung aus Korollar 3.2.6 in Gleichung (3.2) mit $p = q = 2$, $a = (\alpha_2^{-2}\kappa^2/32)^{1/2}\|\Delta w\|_{L^2}$ und $b = (\alpha_2^{-2}\kappa^2/32)^{-1/2}\|w\|_{L^2}$ bzw. $a = (\kappa^2/32)^{1/2}\|\Delta w\|_{L^2}$ und $b = (\kappa^2/32)^{-1/2}\|w\|_{L^2}$

$$\begin{aligned} \left(\nabla(\partial_c(\rho\psi)(\hat{c}) - \partial_c(\rho\psi)(c)), \nabla w \right) &\geq -\alpha_2 \frac{1}{2} (\alpha_2^{-2}\kappa^2/16)^{1/2} \|\Delta w\|_{L^2}^2 - \alpha_2 \frac{1}{2} (\alpha_2^{-2}\kappa^2/16)^{-1/2} \|w\|_{L^2}^2 \\ &\quad - \frac{1}{2} (\kappa^2/16)^{1/2} \|\Delta w\|_{L^2}^2 - \frac{C_1^2}{2} (\kappa^2/16)^{-1/2} \|w\|_{L^2}^2 \\ &= -\frac{1}{2} (\kappa/4) \|\Delta w\|_{L^2}^2 - \alpha_2 \frac{1}{2} (4\alpha_2\kappa^{-1}) \|w\|_{L^2}^2 \\ &\quad - \frac{1}{2} (\kappa/4) \|\Delta w\|_{L^2}^2 - \frac{C_1^2}{2} (4\kappa^{-1}) \|w\|_{L^2}^2 \\ &= -\frac{\kappa}{8} \|\Delta w\|_{L^2}^2 - 2\alpha_2^2\kappa^{-1} \|w\|_{L^2}^2 \\ &\quad - \frac{\kappa}{8} \|\Delta w\|_{L^2}^2 - C_1^2\kappa^{-1} \|w\|_{L^2}^2 \\ &= -\frac{\kappa}{4} \|\Delta w\|_{L^2}^2 - (2\alpha_2^2 + C_1^2)\kappa^{-1} \|w\|_{L^2}^2. \end{aligned} \quad (5.56)$$

Mit einer ähnlichen Rechnung folgt

$$\langle \hat{r}, w \rangle \leq \|\hat{r}\|_{\hat{H}^{-2}} \|w\|_{H^2} \leq C \|\hat{r}\|_{\hat{H}^{-2}} \|\Delta w\|_{L^2} \leq C\kappa^{-1} \|\hat{r}\|_{\hat{H}^{-2}}^2 + \frac{\kappa}{4} \|\Delta w\|_{L^2}^2,$$

wobei die Ungleichung $\|w\|_{H^2} = \|\Delta^{-1}\Delta w\|_{H^2} \leq C\|\Delta w\|_{L^2}$ genutzt wurde, vergleiche Gleichung (5.48) und [171, Beweis von Proposition 2.3]. Insgesamt folgt damit

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial t} \|w\|_{L^2}^2 + \kappa \|\Delta w\|_{L^2}^2 - \frac{\kappa}{4} \|\Delta w\|_{L^2}^2 - (2\alpha_2^2 + C_1^2)\kappa^{-1} \|w\|_{L^2}^2 \\ \leq C\kappa^{-1} \|\hat{r}\|_{\hat{H}^{-2}}^2 + \frac{\kappa}{4} \|\Delta w\|_{L^2}^2 \end{aligned}$$

und weiter

$$\frac{\partial}{\partial t} \|w\|_{L^2}^2 + \kappa \|\Delta w\|_{L^2}^2 \leq C \kappa^{-1} \|\hat{r}\|_{\hat{H}^{-2}}^2 + (4\alpha_2^2 + 2C_1^2) \kappa^{-1} \|w\|_{L^2}^2.$$

Mit erneuter Anwendung der Gronwallschen Ungleichung aus Lemma 3.2.7 ist der Beweis abgeschlossen. \square

H^1 -Fehlerabschätzungen. Nun werden ähnliche Abschätzungen für die gemischte Formulierung der Cahn–Hilliard-Gleichung hergeleitet. Nach [171] sind die gemischte schwache Formulierung und die klassische schwache Formulierung auf differentiellem Level äquivalent, jedoch unterscheiden sich beide Formulierungen auf diskretem Level. So können die mit diesen beiden Variationsformulierungen erhaltenen approximierten Lösungen unterschiedlich sein. Aus der folgenden Abschätzung wird ersichtlich, dass die gemischte schwache Formulierung zu zwei Residuen-Termen führt, während die klassische schwache Formulierung nur einen Residuen-Term liefert. Somit sind die kombinierten Ergebnisse der gemischten Formulierung im Allgemeinen nicht die gleichen wie die der klassischen Formulierung.

Definition 5.2.49 (Gemischtes Cahn–Hilliard-Problem). Das *gemischte Cahn–Hilliard-Problem* ist durch

$$\left\{ \begin{array}{ll} \partial_t c - \Delta \mu = 0 & \text{in } \Omega_{t_{\text{end}}}, \quad (5.57a) \\ \mu = \partial_c(\rho\psi)(c) - \kappa \Delta c & \text{in } \Omega_{t_{\text{end}}}, \quad (5.57b) \\ \nabla c \cdot \mathbf{n} = 0 & \text{auf } \partial\Omega_{t_{\text{end}}}, \quad (5.57c) \\ \nabla (\partial_c(\rho\psi)(c) - \kappa \Delta c) \cdot \mathbf{n} = 0 & \text{auf } \partial\Omega_{t_{\text{end}}}, \quad (5.57d) \\ c(0, \cdot) = c_0 & \text{in } \Omega \quad (5.57e) \end{array} \right.$$

gegeben, wobei die Funktionen $(c(t, \cdot), \mu(t, \cdot)) \in H^1(\Omega) \cap \{z \in H^1(\Omega) : z \in [0, 1]\} \times H^1(\Omega)$ und $c_0 \in H^1(\Omega) \cap \{z \in H^1(\Omega) : z \in (0, 1)\}$ gesucht ist.

Definition 5.2.50 (Gemischte Formulierung von Gleichung (5.57)). Gesucht wird ein Paar von Funktionen $(c(t, \cdot), \mu(t, \cdot)) \in H^1(\Omega) \cap \{z \in H^1(\Omega) : z \in [0, 1]\} \times H^1(\Omega)$ derart, dass

$$\left\{ \begin{array}{ll} \langle \partial_t c, \varphi \rangle + (\nabla \varphi, \nabla \mu) = 0 & \forall \varphi \in H^1(\Omega), \quad (5.58a) \\ \kappa (\nabla c, \nabla \zeta) + (\partial_c(\rho\psi)(c), \zeta) - (\mu, \zeta) = 0 & \forall \zeta \in H^1(\Omega), \quad (5.58b) \\ c(0) = c_0 & \text{in } \Omega \quad (5.58c) \end{array} \right.$$

für $t \in (0, t_{\text{end}})$ mit $\partial_t c \in \hat{H}^{-1}(\Omega) = (H^1(\Omega))^*$ und $c_0 \in H^1(\Omega) \cap \{z \in H^1(\Omega) : z \in (0, 1)\}$ gilt.

Definition 5.2.51 (Störung von Gleichung (5.58)). Eine *Störung* $(\hat{c}(t, \cdot), \hat{\mu}(t, \cdot)) \in H^1(\Omega) \cap \{z \in H^1(\Omega) : z \in [0, 1]\} \times H^1(\Omega)$ von (c, μ) , $\partial_t c \in \hat{H}^{-1} = (H^1(\Omega))^*$ und $\hat{c}_0 \in H^1(\Omega) \cap \{z \in H^1(\Omega) : z \in (0, 1)\}$ wird wie folgt definiert:

$$\begin{cases} \langle \partial_t \hat{c}, \varphi \rangle + (\nabla \varphi, \nabla \hat{\mu}) = \langle \hat{r}_1, \varphi \rangle & \forall \varphi \in H^1(\Omega), & (5.59a) \\ \kappa (\nabla \hat{c}, \nabla \zeta) + (\partial_c(\rho\psi)(\hat{c}), \zeta) - (\hat{\mu}, \zeta) = \langle \kappa \hat{r}_2, \zeta \rangle & \forall \zeta \in H^1(\Omega), & (5.59b) \\ \hat{c}(0) = \hat{c}_0 & \text{in } \Omega & (5.59c) \end{cases}$$

für $t \in (0, t_{\text{end}})$ und für die gegebenen Residuen $(\hat{r}_1, \hat{r}_2) \in \hat{H}^{-1}(\Omega) \times \hat{H}^{-1}(\Omega) = (H^1(\Omega))^* \times (H^1(\Omega))^* = (H^1(\Omega; \mathbb{R}^2))^*$, die $\langle \hat{r}_1, 1 \rangle = \langle \hat{r}_2, 1 \rangle = 0$ erfüllen. Für die beiden Residuen $\hat{r}_j, j = 1, 2$, wird folgende Norm definiert:

$$\|\hat{r}_j\|_{\hat{H}^{-1}(\Omega)} := \sup_{0 \neq \varphi \in H^1(\Omega) \cap L_0^2(\Omega)} \frac{\langle \hat{r}_j, \varphi \rangle}{\|\nabla \varphi\|_{L^2(\Omega)}}. \quad (5.60)$$

Definition 5.2.52 (Variationelle Formulierung der Differenzen). Seien $w(t, \cdot) = \hat{c}(t, \cdot) - c(t, \cdot)$ sowie $\iota(t, \cdot) = \hat{\mu}(t, \cdot) - \mu(t, \cdot)$. Durch Subtraktion der Gleichungen (5.59a)-(5.59c) von Gleichungen (5.58a)-(5.58c) ergibt sich folgende Gleichung für die Unterschiede w und ι : Für $t \in (0, t_{\text{end}})$ gilt

$$\begin{cases} \langle \partial_t w, \varphi \rangle + (\nabla \varphi, \nabla \iota) = \langle \hat{r}_1, \varphi \rangle, & \forall \varphi \in H^1(\Omega), & (5.61a) \\ \kappa (\nabla w, \nabla \zeta) + (\partial_c(\rho\psi)(\hat{c}) - \partial_c(\rho\psi)(c), \zeta) - (\iota, \zeta) = \langle \kappa \hat{r}_2, \zeta \rangle & \forall \zeta \in H^1(\Omega), & (5.61b) \\ w(0) = w_0 & \text{in } \Omega & (5.61c) \end{cases}$$

mit $w_0 = \hat{c}_0 - c_0 \in L_0^2(\Omega)$.

Bemerkung 5.2.41. Die folgende Proposition entspricht Proposition 5.2.1 für die gemischte Formulierung.

Proposition 5.2.3. Seien (c, μ) und $(\hat{c}, \hat{\mu})$ die schwachen Lösungen von Gleichungen (5.58a)-(5.58c) und von Gleichungen (5.59a)-(5.59c). Dann gilt für den PSM-Fall mit $\alpha_2 > 4$, dass für $t \in [0, t_{\text{end}}]$

$$\begin{aligned} & \left\| \nabla \left(\Delta^{-1}(\hat{c}(t) - c(t)) \right) \right\|_{L^2}^2 + \kappa \int_0^t K_{\hat{\alpha}_2}^2(t-s) \left\| \nabla(\hat{c}(s) - c(s)) \right\|_{L^2}^2 ds \\ & \leq K_{\hat{\alpha}_2}^2(t) \left\| \nabla(\Delta^{-1}(\hat{c}_0 - c_0)) \right\|_{L^2}^2 + \int_0^t K_{\hat{\alpha}_2}^2(t-s) \left(\frac{\hat{\alpha}_2^{-2} \kappa}{2} \|\hat{r}_1\|_{\hat{H}^{-1}}^2 + 2\|\hat{r}_2\|_{\hat{H}^{-1}}^2 \right) ds \end{aligned} \quad (5.62)$$

ist.

Beweis. Der Beweis ist ähnlich zum Beweis von Proposition 5.2.1. Nun werden wieder $\varphi = -\Delta^{-1}w$ sowie $\zeta = w$ in Gleichung (5.61) gesetzt und die resultierenden Gleichungen zu

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial t} \|\nabla(\Delta^{-1}w)\|_{L^2}^2 - \left(\nabla(\Delta^{-1}w), \nabla\iota \right) + \kappa \|\nabla w\|_{L^2}^2 + \left((\partial_c(\rho\psi)(\hat{c}) - \partial_c(\rho\psi)(c)), w \right) \\ - (\iota, w) = -\langle \hat{r}_1, \Delta^{-1}w \rangle + \langle \kappa \hat{r}_2, w \rangle \end{aligned}$$

aufaddiert. Mit der Identität $(\iota, w) + \left(\nabla(\Delta^{-1}w), \nabla\iota \right) = 0$ folgt mit der Definition für die Normen der Residuen in Gleichung (5.60) und der skalierten Youngschen Ungleichung, ähnlich wie in den Beweisen aus Propositionen 5.2.1 und 5.2.2:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial t} \|\nabla(\Delta^{-1}w)\|_{L^2}^2 + \kappa \|\nabla w\|_{L^2}^2 + \left((\partial_c(\rho\psi)(\hat{c}) - \partial_c(\rho\psi)(c)), w \right) \quad (5.63) \\ = -\langle \hat{r}_1, \Delta^{-1}w \rangle + \langle \kappa \hat{r}_2, w \rangle \\ \leq \|\hat{r}_1\|_{\hat{H}^{-1}} \|\nabla(\Delta^{-1}w)\|_{L^2} + \kappa \|\hat{r}_2\|_{\hat{H}^{-1}} \|\nabla w\|_{L^2} \\ \leq \frac{\hat{\alpha}_2^{-2} \kappa}{4} \|\hat{r}_1\|_{\hat{H}^{-1}}^2 + \hat{\alpha}_2^2 \kappa^{-1} \|\nabla(\Delta^{-1}w)\|_{L^2}^2 + \kappa \kappa^{-1} \|\hat{r}_2\|_{\hat{H}^{-1}}^2 + \frac{\kappa}{4} \|\nabla w\|_{L^2}^2. \end{aligned}$$

Wird für Gleichung (5.63) nun die gleiche Abschätzung nach unten wie in Gleichungen (5.52)-(5.54) genutzt, folgt

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial t} \|\nabla(\Delta^{-1}w)\|_{L^2}^2 + \kappa \|\nabla w\|_{L^2}^2 - \frac{\kappa}{4} \|\nabla w\|_{L^2}^2 - \hat{\alpha}_2^2 \kappa^{-1} \|\nabla(\Delta^{-1}w)\|_{L^2}^2 \\ \leq \frac{\hat{\alpha}_2^{-2} \kappa}{4} \|\hat{r}_1\|_{\hat{H}^{-1}}^2 + \hat{\alpha}_2^2 \kappa^{-1} \|\nabla(\Delta^{-1}w)\|_{L^2}^2 + \|\hat{r}_2\|_{\hat{H}^{-1}}^2 + \frac{\kappa}{4} \|\nabla w\|_{L^2}^2 \end{aligned}$$

und zusammen

$$\frac{\partial}{\partial t} \|\nabla(\Delta^{-1}w)\|_{L^2}^2 + \kappa \|\nabla w\|_{L^2}^2 \leq \frac{\hat{\alpha}_2^{-2} \kappa}{2} \|\hat{r}_1\|_{\hat{H}^{-1}}^2 + 2\|\hat{r}_2\|_{\hat{H}^{-1}}^2 + 4\hat{\alpha}_2^2 \kappa^{-1} \|\nabla(\Delta^{-1}w)\|_{L^2}^2.$$

Somit folgt wie im Beweis von Proposition 5.2.1 durch Anwendung der Gronwallschen Ungleichung aus Lemma 3.2.7 die Behauptung. \square

Bemerkung 5.2.42. Ebenso kann eine ähnliche Variante für Proposition 5.2.2 formuliert werden.

Proposition 5.2.4. *Seien (c, μ) und $(\hat{c}, \hat{\mu})$ die schwachen Lösungen von Gleichungen (5.58a)-(5.58c) und von Gleichungen (5.59a)-(5.59c). Dann gilt für den PSM-Fall mit einer von κ und α_2 unabhängigen Konstanten $C, C_1 > 0$, dass für $t \in [0, t_{end}]$ und $w \in H^2(\Omega)$*

$$\begin{aligned} \|\hat{c}(t) - c(t)\|_{L^2}^2 + \kappa \int_0^t \hat{K}_{\alpha_2, C_1}(t) \|\Delta(\hat{c}(s) - c(s))\|_{L^2}^2 ds \\ \leq \hat{K}_{\alpha_2, C_1}(t) \|\hat{c}_0 - c_0\|_{L^2}^2 + \int_0^t \hat{K}_{\alpha_2, C_1}(t) \left(\frac{\alpha_2^{-2} \kappa}{2} \|\hat{r}_1\|_{\hat{H}^{-1}}^2 + 2\|\hat{r}_2\|_{\hat{H}^{-1}}^2 \right) ds \end{aligned}$$

ist.

Beweis. Es wird dem Beweis aus den beiden vorherigen Propositionen gefolgt. Es lassen sich mit $\varphi = w = \hat{c} - c$ sowie $\zeta = -\Delta w$ aus den Gleichungen (5.61a)-(5.61b) die resultierenden Gleichungen zu

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial t} \|w\|_{L^2}^2 + (\nabla w, \nabla \iota) + \kappa (\nabla w, \nabla (-\Delta w)) + \left((\partial_c(\rho\psi)(\hat{c}) - \partial_c(\rho\psi)(c)), -\Delta w \right) \\ - (\iota, -\Delta w) = \langle \hat{r}_1, w \rangle + \langle \kappa \hat{r}_2, -\Delta w \rangle \end{aligned}$$

auffaddieren. Mit der Greenschen Formel folgt

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial t} \|w\|_{L^2}^2 - (\Delta w, \iota) + \kappa (\Delta w, \Delta w) + \left((\partial_c(\rho\psi)(\hat{c}) - \partial_c(\rho\psi)(c)), -\Delta w \right) + (\iota, \Delta w) \\ = \langle \hat{r}_1, w \rangle + \langle \kappa \hat{r}_2, -\Delta w \rangle. \end{aligned}$$

Weiter resultiert mit den Abschätzungen nach unten aus Gleichungen (5.55)-(5.56) sowie der skalierten Youngschen Ungleichung wie in den vorherigen Beweisen

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial t} \|w\|_{L^2}^2 + \kappa \|\Delta w\|_{L^2}^2 - \frac{\kappa}{4} \|\Delta w\|_{L^2}^2 - (2\alpha_2^2 + C_1^2) \kappa^{-1} \|w\|_{L^2}^2 \\ \leq \|\hat{r}_1\|_{\hat{H}^{-1}} \|w\|_{L^2} + \kappa \|\hat{r}_2\|_{\hat{H}^{-1}} \|\Delta w\|_{L^2} \\ \leq \frac{\alpha_2^{-2} \kappa}{4} \|\hat{r}_1\|_{\hat{H}^{-1}}^2 + \alpha_2^2 \kappa^{-1} \|w\|_{L^2}^2 + \kappa \kappa^{-1} \|\hat{r}_2\|_{\hat{H}^{-1}}^2 + \frac{\kappa}{4} \|\Delta w\|_{L^2}^2 \end{aligned}$$

sowie

$$\frac{\partial}{\partial t} \|w\|_{L^2}^2 + \kappa \|\Delta w\|_{L^2}^2 \leq \frac{\alpha_2^{-2} \kappa}{2} \|\hat{r}_1\|_{\hat{H}^{-1}}^2 + 2 \|\hat{r}_2\|_{\hat{H}^{-1}}^2 + (6\alpha_2^2 + 2C_1^2) \kappa^{-1} \|w\|_{L^2}^2.$$

Eine erneute Anwendung der Gronwallschen Ungleichung aus Lemma 3.2.7 liefert die Behauptung. \square

Bemerkung 5.2.43. Nun wird noch eine Abschätzung für $\iota = \hat{\mu} - \mu$ benötigt und bewiesen.

Proposition 5.2.5. *Unter den Annahmen von Proposition 5.2.4 gilt für $t \in [0, t_{end}]$ mit einer von κ und $\hat{\alpha}_2$ unabhängigen Konstanten $C > 0$*

$$\begin{aligned} \int_0^t \left\| \hat{\mu}(s) - \mu(s) \right\|_{\hat{H}^{-1}}^2 ds \leq C \frac{\kappa}{\hat{\alpha}_2^2} K_{\hat{\alpha}_2}^2(t) \left\| \nabla (\Delta^{-1}(\hat{c}_0 - c_0)) \right\|_{L^2}^2 \\ + C \frac{\kappa}{\hat{\alpha}_2^2} \int_0^t K_{\hat{\alpha}_2}^2(t-s) \left(\frac{\hat{\alpha}_2^{-2} \kappa}{2} \|\hat{r}_1\|_{\hat{H}^{-1}}^2 + 2 \|\hat{r}_2\|_{\hat{H}^{-1}}^2 \right) ds. \end{aligned}$$

Beweis. Mit Gleichung (5.61b) und Gleichungen (5.52)-(5.53) sowie der Poincaré-Ungleichung [40, Kapitel 2.1] gilt für beliebiges $\zeta \in H^1(\Omega) \cap L_0^2(\Omega)$

$$\begin{aligned} (\iota, \zeta) &= \kappa (\nabla w, \nabla \zeta) + (\partial_c(\rho\psi)(\hat{c}) - \partial_c(\rho\psi)(c), \zeta) - \langle \kappa \hat{r}_2, \zeta \rangle \\ &\leq \kappa \|\nabla w\|_{L^2} \|\nabla \zeta\|_{L^2} + \|\partial_c(\rho\psi)(\hat{c}) - \partial_c(\rho\psi)(c)\|_{L^2} \|\zeta\|_{L^2} + \kappa \|\hat{r}_2\|_{\hat{H}^{-1}} \|\nabla \zeta\|_{L^2} \\ &\leq \kappa \|\nabla w\|_{L^2} \|\nabla \zeta\|_{L^2} + \hat{\alpha}_2 \|w\|_{L^2} \|\zeta\|_{L^2} + \kappa \|\hat{r}_2\|_{\hat{H}^{-1}} \|\nabla \zeta\|_{L^2} \\ &\leq \kappa \|\nabla w\|_{L^2} \|\nabla \zeta\|_{L^2} + C \hat{\alpha}_2 \|w\|_{L^2} \|\nabla \zeta\|_{L^2} + \kappa \|\hat{r}_2\|_{\hat{H}^{-1}} \|\nabla \zeta\|_{L^2} \end{aligned}$$

und damit per Definition der Norm

$$\|\iota\|_{\hat{H}^{-1}} \leq \kappa \|\nabla w\|_{L^2} + C \hat{\alpha}_2 \|w\|_{L^2} + \kappa \|\hat{r}_2\|_{\hat{H}^{-1}}. \quad (5.64)$$

Mit der Nutzung von Gleichung (5.51) sowie $a = (\kappa^2 \hat{\alpha}_2^{-2} \|\nabla(\Delta^{-1}w)\|_{L^2})^{1/2}$ und $b = (\kappa^2 \hat{\alpha}_2^{-2} \|\nabla w\|_{L^2})^{-1/2}$ für den Spezialfall der Youngschen Ungleichung aus Korollar 3.2.6 in Gleichung (3.1) lässt sich Folgendes abschätzen:

$$\|w\|_{L^2} \leq (\|\nabla(\Delta^{-1}w)\|_{L^2} \|\nabla w\|_{L^2})^{1/2} \leq \frac{\kappa}{2\hat{\alpha}_2} \|\nabla w\|_{L^2} + \frac{\hat{\alpha}_2}{2\kappa} \|\nabla(\Delta^{-1}w)\|_{L^2}$$

und zusammen mit Gleichung (5.64) ergibt sich

$$\|\iota\|_{\hat{H}^{-1}} \leq \frac{C \hat{\alpha}_2^2}{\kappa} \|\nabla(\Delta^{-1}w)\|_{L^2} + C \kappa \|\nabla w\|_{L^2} + \kappa \|\hat{r}_2\|_{\hat{H}^{-1}}.$$

Nun werden alle Terme auf der rechten Seite mit Hilfe von Proposition 5.2.3 abgeschätzt. Dazu wird die rechte Seite von Gleichung (5.62) mit $K_{\hat{\alpha}_2}^2(t) \hat{\Lambda}(t)$ bezeichnet. Es ist klar, dass $\hat{\Lambda}(t)$ mit der Zeit t monoton wächst und

$$\left\| \nabla \left(\Delta^{-1}(w(t)) \right) \right\|_{L^2}^2 + \kappa \int_0^t K_{\hat{\alpha}_2}^2(t-s) \|\nabla(w(s))\|_{L^2}^2 ds \leq K_{\hat{\alpha}_2}^2(t) \hat{\Lambda}(t).$$

Nun wird abgeschätzt:

$$\int_0^t \|\nabla(\Delta^{-1}w(s))\|_{L^2}^2 ds \leq \int_0^t K_{\hat{\alpha}_2}^2(s) \hat{\Lambda}(s) ds \leq \hat{\Lambda}(t) \int_0^t K_{\hat{\alpha}_2}^2(s) ds \leq \hat{\Lambda}(t) C \frac{\kappa}{4\hat{\alpha}_2^2} K_{\hat{\alpha}_2}^2(t)$$

und

$$\begin{aligned} \int_0^t \|\nabla w(s)\|_{L^2}^2 ds &= \kappa^{-1} \int_0^t \kappa K_{\hat{\alpha}_2}^2(t-s) \|\nabla w(s)\|_{L^2}^2 K_{\hat{\alpha}_2}^{-2}(t-s) ds \\ &\leq \kappa^{-1} \left(\int_0^t \kappa K_{\hat{\alpha}_2}^2(t-s) \|\nabla w(s)\|_{L^2}^2 ds \right) \left(\int_0^t K_{\hat{\alpha}_2}^{-2}(t-s) ds \right) \\ &\leq C \kappa^{-1} \frac{\kappa}{4\hat{\alpha}_2^2} \hat{\Lambda}(t) K_{\hat{\alpha}_2}^2(t) = \frac{C}{4\hat{\alpha}_2^2} \hat{\Lambda}(t) K_{\hat{\alpha}_2}^2(t) \end{aligned}$$

sowie

$$\int_0^t \|\hat{r}_2(s)\|_{\hat{H}^{-1}}^2 ds = \kappa^{-1} \int_0^t \kappa K_{\hat{\alpha}_2}^2(t-s) \|\hat{r}_2(s)\|_{\hat{H}^{-1}}^2 K_{\hat{\alpha}_2}^{-2}(t-s) ds \leq \frac{C}{4\hat{\alpha}_2^2} \hat{\Lambda}(t) K_{\hat{\alpha}_2}^2(t).$$

Durch Integration über $[0, t]$ folgt

$$\int_0^t \|\iota(s)\|_{\hat{H}^{-1}}^2 ds \leq C \left[1 + \frac{\kappa}{\hat{\alpha}_2^2} + \frac{\kappa}{\hat{\alpha}_2^2} \right] \hat{\Lambda}(t) K_{\hat{\alpha}_2}^2(t) \leq C \frac{\kappa}{\hat{\alpha}_2^2} \hat{\Lambda}(t) K_{\hat{\alpha}_2}^2(t)$$

und damit die Behauptung. \square

5.2.5.2 Residual-basierte a-posteriori-Fehlerabschätzungen für Finite-Elemente-Approximationen

In diesem Kapitel werden Abschätzungen nach oben für $\|\hat{r}_h\|_{\hat{H}^{-2}}$ bzw. $\|\hat{r}_{j,h}(t)\|_{\hat{H}^{-1}}$, $j = 1, 2$, benötigt, um eine residual-basierte a-posteriori-Fehlerabschätzung für $c_h - c$ bzw. für $\mu_h - \mu$ zu erhalten [171]. In den vorherigen Propositionen 5.2.1-5.2.5 werden die Störungen dafür durch die diskreten Größen ersetzt, z.B. \hat{c} durch c_h oder $\hat{\mu}$ durch μ_h . Ziel ist es, dass diese Abschätzungen nach oben mit berechenbaren Größen umsetzbar sind sowie einfach zu berechnen sind. Hierzu werden nun lokale Approximationen der H^2 -konformen und H^1 -konformen Finite-Elemente-Räume sowie die entsprechenden Residuen-Terme auf den Zellen und Kanten benötigt. Für einen abstrakten Rahmen für a-posteriori-Fehlerabschätzungen wird auf [171] verwiesen.

Bemerkung 5.2.44 (Remark 3.1 in [171]). Es gibt spezielle Untersuchungen, sodass a-priori-Fehlerabschätzungen für Finite-Elemente-Methoden in niedriger Polynomordnung von κ^{-1} von c_h für die Wahl der Energiedichtefunktion aus [171] formuliert werden [239, 240].

H^2 -konforme residual-basierte a-posteriori-Fehlerabschätzungen. Sei $V_h \subset H_N^2(\Omega)$ ein konformer Finite-Elemente-Raum mit stückweisen Polynomen auf der Triangulierung \mathcal{T}_h derart, dass die homogenen Neumann-Randbedingungen erfüllt sind. Weiter sei \mathcal{T}_h eine zulässige Triangulierung von Ω derart, dass $\bar{\Omega} = \cup_{K \in \mathcal{T}_h} K$. \mathcal{F}_h sei die Menge aller Kanten bzw. Seitenflächen. Für jedes $K \in \mathcal{T}_h$ und $F \in \mathcal{F}_h$ seien h_K sowie h_F jeweils der Durchmesser von K und F .

Definition 5.2.53 (Zeitlich semi-diskrete Formulierung von Gleichung (5.43)). Die zeitlich semi-diskrete Finite-Elemente-Diskretisierung von Gleichung (5.43) ist gegeben durch: Suche eine Lösung $c_h : [0, t_{\text{end}}] \rightarrow V_h \cap \{z \in V_h : z \in [0, 1]\}$ derart, dass für alle $t \in (0, t_{\text{end}}]$

$$\begin{cases} \langle \partial_t c_h, \varphi_h \rangle + \kappa (\Delta c_h, \Delta \varphi_h) - (\nabla \partial_c(\rho\psi)(c_h), \nabla c_h) = 0 & \forall \varphi_h \in V_h, & (5.65a) \\ c_h(0, \cdot) = c_{0,h} & \text{in } \Omega_h & (5.65b) \end{cases}$$

mit $c_{0,h} \in V_h \cap \{z \in V_h : z \in (0, 1)\}$ und die Bedingung $\int_{\Omega} c_{0,h} d\mathbf{x} = \int_{\Omega} c_0 d\mathbf{x}$ erfüllt ist.

Definition 5.2.54 (Zeitlich semi-diskrete Formulierung des Residuums). Weiter wird für $t \in (0, t_{\text{end}}]$ das Residuum $\hat{r}_h(t) \in \hat{H}^{-2}(\Omega)$ von c_h durch

$$\langle \partial_t c_h, \varphi \rangle + \kappa (\Delta c_h, \Delta \varphi) - (\nabla \partial_c(\rho\psi)(c_h), \nabla c_h) = \langle \hat{r}_h(t), \varphi \rangle \quad \forall \varphi \in H_N^2(\Omega)$$

definiert, womit

$$\langle \hat{r}_h(t), \varphi_h \rangle = 0 \quad \forall \varphi_h \in V_h$$

gilt.

Annahme 5.2.6. Es existiert eine Interpolierende Π_h von $H_N^2(\Omega)$ auf V_h derart, dass für ein beliebiges $\varphi \in H_N^2(\Omega)$, $K \in \mathcal{T}_h$, $F \in \mathcal{F}_h$ folgende Abschätzungen gelten:

$$\begin{aligned} \|\varphi - \Pi_h \varphi\|_{L^2(K)} &\leq Ch_K^2 \|\varphi\|_{H^2(\tilde{K})}, \\ \|\varphi - \Pi_h \varphi\|_{L^2(F)} &\leq Ch_F^{3/2} \|\varphi\|_{H^2(\tilde{K})}, \\ \left\| \frac{\partial(\varphi - \Pi_h \varphi)}{\partial \mathbf{n}} \right\|_{L^2(F)} &\leq Ch_F^{1/2} \|\varphi\|_{H^2(\tilde{K})}, \end{aligned}$$

wobei C eine Konstante ist, die nur vom kleinsten Winkel des Gitters \mathcal{T}_h abhängt, und \tilde{K} ist die Vereinigung aller Elemente, die einen nichtleeren Schnitt mit K und F haben.

Bemerkung 5.2.45. Annahme 5.2.6 ist typischerweise für konforme finite Elemente erfüllt, z.B. für das Argyris-Element [171]. Die Interpolierende kann durch den Ansatz der Scott-Zhang-Interpolation [241] oder der Interpolation vom Clément-Typ [40, Kapitel 2.6] bzw. [40, Kapitel 3.8] konstruiert werden.

Definition 5.2.55 (Diskrete Residuen (Zelle und Kante)). Für jedes Element $K \in \mathcal{T}_h$ wird das elementweise Residuum

$$R_K(t, \cdot) := \frac{\partial c_h|_K}{\partial t} + \Delta(\kappa \Delta c_h|_K - \partial_c(\rho\psi)(c_h)|_K)$$

eingeführt. Für eine Kante $F \in \mathcal{F}_h$ einer Zelle K werden zwei Residuensprünge über F definiert. Für eine innere Kante zwischen zwei Zellen K und \hat{K} sind die Residuensprünge durch

$$J_F(t, \cdot) = -(\nabla \Delta c_h|_K - \nabla \Delta c_h|_{\hat{K}}) \cdot \mathbf{n} \quad \text{sowie} \quad \hat{J}_F(t, \cdot) = (\Delta c_h|_K - \Delta c_h|_{\hat{K}})$$

mit dem äußeren Einheitsvektor $\mathbf{n} = \mathbf{n}_K$ der Zelle K gegeben. Für eine Kante am Rand des Gebiets, also wenn $F \subset \partial\Omega$, werden die Sprünge durch

$$J_F(t, \cdot) = -2\nabla \Delta c_h|_K \cdot \mathbf{n} \quad \text{sowie} \quad \hat{J}_F(t, \cdot) = 2\Delta c_h|_K$$

angegeben.

Definition 5.2.56 (Lokaler Fehlerschätzer). Der *lokale Fehlerschätzer* für eine beliebige Zelle $K \in \mathcal{T}_h$ wird über

$$\eta_K^2(t, \cdot) = h_K^4 \|R_K\|_{L^2(K)}^2 + \sum_{F \subset \partial K} \frac{h_F^3}{2} \|J_F\|_{L^2(F)}^2 + \frac{h_F}{2} \|\hat{J}_F\|_{L^2(F)}^2$$

definiert.

Bemerkung 5.2.46. Als Nächstes wird das Residuum $\hat{r}_h(t, \cdot)$ aus den Propositionen 5.2.1-5.2.3 mit Termen von $\eta_K(t, \cdot)$ abgeschätzt.

Proposition 5.2.7. *Es existiert eine Konstante $C > 0$, die nur vom kleinsten Winkel der Triangulierung \mathcal{T}_h abhängt, derart, dass*

$$\|\hat{r}_h\|_{\hat{H}^{-2}}^2 \leq C \sum_{K \in \mathcal{T}_h} \eta_K^2$$

gilt.

Beweis. Mit Gleichungen (5.65a)-(5.65b) und durch partielle Integration wird für $\varphi \in H_N^2(\Omega)$ und $\varphi_h \in V_h$ mit der Notation aus Gleichung (5.44):

$$\begin{aligned} \langle \hat{r}_h, \varphi \rangle &= \langle \hat{r}_h, \varphi - \varphi_h \rangle \\ &= \left\langle \frac{\partial c_h}{\partial t}, \varphi - \varphi_h \right\rangle + \kappa (\Delta c_h, \Delta(\varphi - \varphi_h)) + (\nabla \partial_c(\rho\psi)(c_h), \nabla(\varphi - \varphi_h)) \\ &= \sum_{K \in \mathcal{T}_h} \left(\int_K \left(\frac{\partial c_h}{\partial t} + \Delta(\kappa \Delta c_h - \partial_c(\rho\psi)(c_h)) \right) (\varphi - \varphi_h) \, d\mathbf{x} \right. \\ &\quad \left. + \int_F \kappa \left(-\frac{\partial \Delta c_h}{\partial \mathbf{n}} (\varphi - \varphi_h) + \Delta c_h \frac{\partial(\varphi - \varphi_h)}{\partial \mathbf{n}} \right) \, d\mathbf{s} + \int_F \frac{\partial[\partial_c(\rho\psi)(c_h)]}{\partial \mathbf{n}} (\varphi - \varphi_h) \, d\mathbf{s} \right). \end{aligned}$$

Da jede innere Kante eine gemeinsame Kante von zwei Zellen ist, dessen äußerer Normalenvektor in entgegengesetzter Seite zum anderen äußeren Normalenvektor ist ($\mathbf{n} = \mathbf{n}_K = -\mathbf{n}_{\hat{K}}$), folgt

$$\begin{aligned} \langle \hat{r}_h, \varphi \rangle &= \sum_{K \in \mathcal{T}_h} \left(\int_K R_K(\varphi - \varphi_h) \, d\mathbf{x} \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} \sum_{F \subset \partial K} \int_{\partial K} \left(J_F(t)(\varphi - \varphi_h) + \hat{J}_F(t) \frac{\partial(\varphi - \varphi_h)}{\partial \mathbf{n}} \right) \, d\mathbf{s} \right). \end{aligned}$$

Mit der Cauchy–Schwarzschen Ungleichung [208, Appendix B.2.i.] und der Wahl von $\varphi_h = \Pi_h \varphi$ sowie der Annahme 5.2.6 gilt weiter

$$\begin{aligned} \langle \hat{r}_h, \varphi \rangle &\leq \sum_{K \in \mathcal{T}_h} \left(\|R_K\|_{L^2(K)} \|\varphi - \varphi_h\|_{L^2(K)} \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} \sum_{F \subset \partial K} \left(\|J_F\|_{L^2(F)} \|\varphi - \varphi_h\|_{L^2(F)} + \|\hat{J}_F\|_{L^2(F)} \left\| \frac{\partial(\varphi - \varphi_h)}{\partial \mathbf{n}} \right\|_{L^2(F)} \right) \right) \\ &\leq \sum_{K \in \mathcal{T}_h} \left(\|R_K\|_{L^2(K)} C h_K^2 \|\varphi\|_{H^2(K)} \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} \sum_{F \subset \partial K} \left(\|J_F\|_{L^2(F)} C h_F^{3/2} \|\varphi\|_{H^2(K)}, + \|\hat{J}_F\|_{L^2(F)} C h_F^{1/2} \|\varphi\|_{H^2(K)}, \right) \right). \end{aligned}$$

Mit einer weiteren Abschätzung nach oben für das gesamte Gebiet [40, Kapitel 3.8], Division von $\|\varphi\|_{H^2}$ und der Definition von $\|\hat{r}_h\|_{\hat{H}^{-2}}$ ist der Beweis abgeschlossen. \square

Theorem 5.2.8. *Unter der Annahme von Anfangsdaten $c_0, c_{0,h} \in (0, 1)$ und*

$$\int_{\Omega} (c_0 - c_{0,h}) \, d\mathbf{x} = 0,$$

seien (c, μ) und (c_h, μ_h) jeweils die Lösungen von Gleichungen (5.45a)-(5.45b) bzw. Gleichungen (5.65a)-(5.65b). Dann gibt es für $t \in (0, t_{end})$ folgende a-posteriori-Fehlerabschätzungen:

$$\begin{aligned} &\left\| \nabla \left(\Delta^{-1} (c_h(t) - c(t)) \right) \right\|_{L^2}^2 + \kappa \int_0^t K_{\hat{\alpha}_2}^2(t-s) \left\| \nabla (c_h(s) - c(s)) \right\|_{L^2}^2 \, ds \\ &\leq K_{\hat{\alpha}_2}^2(t) \left\| \nabla \left(\Delta^{-1} (c_{h,0} - c_0) \right) \right\|_{L^2}^2 + \frac{C}{\hat{\alpha}_2} \int_0^t K_{\hat{\alpha}_2}^2(t-s) \sum_{K \in \mathcal{T}_h} (\eta_K(t))^2 \, ds \end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned} &\left\| c_h(t) - c(t) \right\|_{L^2}^2 + \kappa \int_0^t K_{\alpha_2, C_1}^2(t-s) \left\| \Delta (c_h(s) - c(s)) \right\|_{L^2}^2 \, ds \\ &\leq K_{\alpha_2, C_1}^2(t) \|c_{h,0} - c_0\|_{L^2}^2 + \frac{C}{\kappa} \int_0^t K_{\alpha_2, C_1}^2(t-s) \sum_{K \in \mathcal{T}_h} (\eta_K(t))^2 \, ds. \end{aligned}$$

Beweis. Mit den Propositionen 5.2.1, 5.2.2 und 5.2.7 folgt die Behauptung sofort. \square

H^1 -konforme residual-basierte a-posteriori-Fehlerabschätzungen. Nun soll ein lokaler Fehlerschätzer für die gemischte Formulierung hergeleitet werden. Sei $V_h \subset H^1(\Omega)$ der konforme Finite-Elemente-Teilraum mit stückweise stetigen Polynomen von maximaler Ordnung p auf der Triangulierung \mathcal{T}_h , vergleiche Kapitel 3.1.

Definition 5.2.57 (Zeitlich semi-diskrete Formulierung von Gleichung (5.57)). Die zeitlich semi-diskrete gemischte Finite-Elemente-Diskretisierung von Gleichung (5.57) wird definiert wie folgt: Finde $(c_h, \mu_h) : [0, t_{\text{end}}] \rightarrow V_h \cap \{z \in V_h : z \in [0, 1]\} \times V_h$, sodass für alle $t \in (0, t_{\text{end}}]$

$$\begin{cases} (\partial_t c_h, \varphi_h) + (\nabla \mu_h, \nabla \varphi_h) = 0, & \forall \varphi_h \in V_h, \\ \kappa (\nabla c_h, \nabla \zeta_h) + (\partial_c(\rho\psi)(c_h), \zeta_h) - (\mu_h, \zeta_h) = 0 & \forall \zeta_h \in V_h \end{cases}$$

mit passenden Startwerten $c_h(0) = c_{0,h} \in V_h \cap \{z \in V_h : z \in (0, 1)\}$ und $\int_{\Omega} c_{0,h} \, d\mathbf{x} = \int_{\Omega} c_0 \, d\mathbf{x}$ gilt.

Definition 5.2.58 (Zeitlich semi-diskrete Formulierung der Residuen). Weiter werden die beiden Residuen $(\hat{r}_{1,h}(t), \hat{r}_{2,h}(t)) \in \hat{H}^{-1} \times \hat{H}^{-1}$ von (c_h, μ_h) mit

$$\begin{cases} (\partial_t c_h, \varphi) + (\nabla \mu_h, \nabla \varphi) = \langle \hat{r}_{1,h}(t), \varphi \rangle, & \forall \varphi \in H^1(\Omega), & (5.66a) \\ \kappa (\nabla c_h, \nabla \zeta) + (\partial_c(\rho\psi)(c_h), \zeta) - (\mu_h, \zeta) = \langle \kappa \hat{r}_{2,h}(t), \zeta \rangle & \forall \zeta \in H^1(\Omega) & (5.66b) \end{cases}$$

angegeben. Damit gilt

$$\langle \hat{r}_{1,h}(t), \varphi_h \rangle = \langle \hat{r}_{2,h}(t), \zeta_h \rangle = 0 \quad \forall (\varphi_h, \zeta_h) \in [V_h]^2.$$

Annahme 5.2.9. Es sei Π_h eine Interpolierende von $H^1(\Omega)$ auf V_h derart, dass für ein beliebiges $\varphi \in H^1(\Omega)$, $K \in \mathcal{T}_h$, $F \in \mathcal{F}_h$ folgende Abschätzungen gelten:

$$\begin{aligned} \|\varphi - \Pi_h \varphi\|_{L^2(K)} &\leq Ch_K \|\varphi\|_{H^1(\tilde{K})}, \\ \|\varphi - \Pi_h \varphi\|_{L^2(F)} &\leq Ch_F^{1/2} \|\varphi\|_{H^1(\tilde{K})}, \end{aligned}$$

wobei die Konstante C nur vom kleinsten Winkel der Triangulierung \mathcal{T}_h abhängt und \tilde{K} die Vereinigung von allen Elementen ist, die einen nichtleeren Schnittpunkt mit K und F haben.

Bemerkung 5.2.47. Wie in Bemerkung 5.2.45 kann als Interpolierende z.B. die Scott–Zhang-Interpolierende [241] oder die Interpolation vom Clément-Typ [40, Kapitel 2.6] bzw. [40, Kapitel 3.8] genutzt werden.

Definition 5.2.59 (Diskrete Residuen (Zelle und Kante)). Nun werden für eine Zelle $K \in \mathcal{T}_h$ die beiden elementweisen Residuen eingeführt:

$$R_{1,K}(t, \cdot) := \frac{\partial c_h|_K}{\partial t} - \Delta(\mu_h|_K), \quad (5.67)$$

$$R_{2,K}(t, \cdot) := \frac{1}{\kappa} \mu_h|_K + \Delta(c_h|_K) - \frac{1}{\kappa} \partial_c(\rho\psi)(c_h)|_K. \quad (5.68)$$

Für eine innere Kante zwischen zwei Zellen K und \hat{K} sind die Residuensprünge durch

$$J_{1,F}(t, \cdot) = (\nabla \mu_h|_K - \nabla \mu_h|_{\hat{K}}) \cdot \mathbf{n}, \quad J_{2,F}(t, \cdot) = (\nabla c_h|_K - \nabla c_h|_{\hat{K}}) \cdot \mathbf{n} \quad (5.69)$$

mit dem äußeren Einheitsvektor $\mathbf{n} = \mathbf{n}_K$ von Zelle K gegeben. Für eine Kante am Rand des Gebiets, also wenn $F \subset \partial\Omega$, werden die Sprünge über

$$J_{1,F}(t, \cdot) = 2\nabla \mu_h|_K \cdot \mathbf{n}, \quad J_{2,F}(t, \cdot) = 2\nabla c_h|_K \cdot \mathbf{n} \quad (5.70)$$

definiert.

Definition 5.2.60 (Lokaler Fehlerschätzer). Der *lokale Fehlerschätzer* für eine beliebige Zelle $K \in \mathcal{T}_h$ wird über

$$\eta_{j,K}^2(t, \cdot) = h_K^2 \|R_{j,K}\|_{L^2(K)}^2 + \sum_{F \subset \partial K} \frac{h_F}{2} \|J_{j,F}\|_{L^2(F)}^2 \quad (5.71)$$

mit $j = 1, 2$ berechnet.

Bemerkung 5.2.48. Als Nächstes werden die Residuen $\hat{r}_{1,h}(t, \cdot)$, $\hat{r}_{2,h}(t, \cdot)$ mit Termen von $\eta_{1,K}(t, \cdot)$, $\eta_{1,K}(t, \cdot)$ abgeschätzt.

Proposition 5.2.10. *Es existiert eine Konstante $C > 0$, die nur vom kleinsten Winkel der Triangulierung \mathcal{T}_h abhängt, derart, dass*

$$\|\hat{r}_{j,h}\|_{\hat{H}^{-1}}^2 \leq C \sum_{K \in \mathcal{T}_h} \eta_{j,K}^2$$

für $j = 1, 2$ gilt.

Beweis. Mit Gleichungen (5.66a)-(5.66b) und partieller Integration folgt für beliebiges $\varphi, \zeta \in H^1(\Omega)$ und $\varphi_h, \zeta_h \in V_h$

$$\begin{aligned} \langle \hat{r}_{1,h}, \varphi \rangle &= \langle \hat{r}_{1,h}, \varphi - \varphi_h \rangle = \left\langle \frac{\partial c_h}{\partial t}, \varphi - \varphi_h \right\rangle + (\nabla \mu_h, \nabla(\varphi - \varphi_h)) \\ &= \sum_{K \in \mathcal{T}_h} \left(\int_K \left(\frac{\partial c_h}{\partial t} - \Delta \mu_h \right) (\varphi - \varphi_h) \, d\mathbf{x} + \int_F \frac{\partial \mu_h}{\partial \mathbf{n}} (\varphi - \varphi_h) \, d\mathbf{s} \right), \\ \langle \kappa \hat{r}_{2,h}, \zeta \rangle &= \kappa (\nabla c_h, \nabla(\zeta - \zeta_h)) + (\partial_c(\rho\psi)(c_h), \zeta - \zeta_h) - (\mu_h, \zeta - \zeta_h) \\ &= \sum_{K \in \mathcal{T}_h} \left(\int_K (-\kappa \Delta \mu_h + \partial_c(\rho\psi)(c_h) - \mu_h) (\varphi - \varphi_h) \, d\mathbf{x} \right. \\ &\quad \left. + \kappa \int_F \frac{\partial c_h}{\partial \mathbf{n}} (\varphi - \varphi_h) \, d\mathbf{s} \right). \end{aligned}$$

Mit den Definitionen aus Gleichungen (5.67)-(5.71) ergibt sich

$$\begin{aligned}\langle \hat{r}_{1,h}, \varphi \rangle &= \sum_{K \in \mathcal{T}_h} \left(\int_K R_{1,K}(\varphi - \varphi_h) \, d\mathbf{x} + \frac{1}{2} \sum_{F \subset \partial K} \int_{\partial K} J_{1,F}(\varphi - \varphi_h) \, d\mathbf{s} \right), \\ \langle \hat{r}_{2,h}, \zeta \rangle &= \sum_{K \in \mathcal{T}_h} \left(\int_K R_{2,K}(\zeta - \zeta_h) \, d\mathbf{x} + \frac{1}{2} \sum_{F \subset \partial K} \int_{\partial K} J_{2,F}(\zeta - \zeta_h) \, d\mathbf{s} \right).\end{aligned}$$

Weiter sei $\varphi_h = \Pi_h \varphi$ und $\zeta_h = \Pi_h \zeta$, wobei Π_h eine geeignete Interpolierende aus Annahme 5.2.9 ist. Mit den Abschätzungen aus Annahme 5.2.9 folgt die Behauptung durch die Anwendung der Cauchy–Schwarzschen Ungleichung [208, Appendix B.2.i.] und den letzten Schritten wie in Beweis von Proposition 5.2.7. \square

Theorem 5.2.11. *Unter der Annahme, dass die Anfangsdaten $c_0, c_{0,h} \in (0, 1)$ und*

$$\int_{\Omega} (c_0 - c_{0,h}) \, d\mathbf{x} = 0,$$

seien c und c_h jeweils die Lösungen von Gleichungen (5.58a)-(5.58c) bzw. von Gleichungen (5.59a)-(5.59c) und $c_h - c \in H^2$. Dann gibt es für $t \in (0, t_{end})$ mit

$$\hat{\eta}_K^2(t, \cdot) = \frac{\hat{\alpha}_2^{-2} \kappa}{2} \eta_{1,K}^2 + 2\eta_{2,K}^2 \quad \text{bzw.} \quad \eta_K^2(t, \cdot) = \frac{\alpha_2^{-2} \kappa}{2} \eta_{1,K}^2 + 2\eta_{2,K}^2$$

folgende a-posteriori-Fehlerabschätzungen:

$$\begin{aligned}& \left\| \nabla \left(\Delta^{-1}(c_h(t) - c(t)) \right) \right\|_{L^2}^2 + \kappa \int_0^t K_{\hat{\alpha}_2}^2(t-s) \left\| \nabla (c_h(s) - c(s)) \right\|_{L^2}^2 \, ds \\ & \leq K_{\hat{\alpha}_2}^2(t) \left\| \nabla (\Delta^{-1}(c_{0,h} - c_0)) \right\|_{L^2}^2 + \int_0^t K_{\hat{\alpha}_2}^2(t-s) \sum_{K \in \mathcal{T}_h} (\hat{\eta}_K(t))^2 \, ds\end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned}& \left\| c_h(t) - c(t) \right\|_{L^2}^2 + \kappa \int_0^t \hat{K}_{\alpha_2, C_1}(t) \left\| \Delta (c_h(s) - c(s)) \right\|_{L^2}^2 \, ds \\ & \leq \hat{K}_{\alpha_2, C_1}(t) \left\| c_{0,h} - c_0 \right\|_{L^2}^2 + \int_0^t \hat{K}_{\alpha_2, C_1}(t) \sum_{K \in \mathcal{T}_h} (\eta_K(t))^2 \, ds\end{aligned}$$

sowie

$$\begin{aligned}\int_0^t \left\| \mu_h(s) - \mu(s) \right\|_{\hat{H}^{-1}}^2 \, ds & \leq C \frac{\kappa}{\hat{\alpha}_2^2} K_{\hat{\alpha}_2}^2(t) \left\| \nabla (\Delta^{-1}(c_{0,h} - c_0)) \right\|_{L^2}^2 \\ & \quad + C \frac{\kappa}{\hat{\alpha}_2^2} \int_0^t K_{\hat{\alpha}_2}^2(t-s) \sum_{K \in \mathcal{T}_h} (\hat{\eta}_K(s))^2 \, ds.\end{aligned}$$

Beweis. Mit den Propositionen 5.2.3-5.2.5 und 5.2.10 folgt die Behauptung sofort. \square

5.2.5.3 Residual-basierter a-posteriori-Fehlerschätzer mit Mechanik

In dieser Arbeit werden drei Fehlerschätzer für das lokale Kriterium der adaptiven Gitterverfeinerung und -vergrößerung verglichen: der *Kelly*-, der *Gradienten*- und der *residual-basierte* Fehlerschätzer, wie in der Einleitung beschrieben. Für den späteren Gebrauch wird die Definition des Residuums für den Standardfall aus Gleichung (SPP) angegeben:

$$\mathbf{R}_h^{n+1} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\hat{\tau}_n} \widehat{\mathbf{M}}_h(\mathbf{y}^{n+1} - \Phi^n) + \nabla_{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{N}_h^{n+1} \\ \mu_h^{n+1} - \partial_{c_{\mathbf{R}}}(\rho\psi)_h^{n+1} + \nabla_{\mathbf{R}} \cdot \partial_{\nabla_{\mathbf{R}c_{\mathbf{R}}}}(\rho\psi)_h^{n+1} \\ \nabla_{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{P}_h^{n+1} \end{pmatrix}$$

mit der Massenmatrix $\widehat{\mathbf{M}}_h$ aus Definition 5.2.10. Insgesamt kann die residuale Fehlerschätzung est_x in einen Zellenanteil und einen Flächenanteil aufgeteilt werden, wobei letzterer auch die Randbereiche umfasst. Für den ersten Teil werden die L^2 -Normen des Residuums über alle Zellen $K \in \mathcal{T}_h$ der Triangulierung, mit h_K gewichtet, in Gleichung (5.72) aufsummiert. Für den zweiten Teil werden alle Sprünge $[\![\cdot]\!]_F$ an allen inneren Kanten \mathcal{F}_{in} von allen Zellen in Gleichung (5.73) und ebenso die Randbedingungen für alle Randkanten \mathcal{F}_{b} von allen Randzellen in Gleichung (5.74) addiert. Beide Kanten-Anteile werden mit $h_K/24$ gewichtet, wie in [68] vorgeschlagen. Zusammenfassend lässt sich der Gesamtfehlerschätzer mit den Konstanten $\gamma_{\text{cell}} > 0$ und $\gamma_{\text{face}} > 0$ auf einer Zelle K wie folgt berechnen:

$$\text{est}_K^2 := \gamma_{\text{cell}} \eta_{\text{cell},K}^2 + \gamma_{\text{face}} \eta_{\text{face},K}^2 \quad (5.72)$$

$$\begin{aligned} &= \gamma_{\text{cell}} h_K^2 \|\mathbf{R}_h^{n+1}\|_{L^2(K)}^2 \\ &+ \gamma_{\text{face}} \frac{h_K}{24} \sum_{F \in \mathcal{F}_{\text{in}} \cap \partial K} (\|[\![\mathbf{N}_h^{n+1} \cdot \mathbf{n}_{\mathbf{R}}]\!] \|_{L^2(F)}^2 + \|[\![\mathbf{P}_h^{n+1} \mathbf{n}_{\mathbf{R}}]\!] \|_{L^2(F)}^2) \end{aligned} \quad (5.73)$$

$$+ \gamma_{\text{face}} \frac{h_K}{24} \sum_{F \in \mathcal{F}_{\text{b}} \cap \partial K} (\| \mathbf{N}_h^{n+1} \cdot \mathbf{n}_{\mathbf{R}} - N_{\text{ext}} \|_{L^2(F)}^2 + \| \mathbf{P}_h^{n+1} \mathbf{n}_{\mathbf{R}} - \mathbf{0} \|_{L^2(F)}^2). \quad (5.74)$$

Der Gesamtfehler est_x ist dann als $\text{est}_x^2 = \sum_K \text{est}_K^2$ gegeben. Die Konstanten γ_{cell} und γ_{face} werden standardmäßig mit 1 gewählt. Schließlich bleibt zu berücksichtigen, dass weitere Randbedingungen für die zusätzlichen künstlichen Randbedingungen für das angegebene Rechengebiet hinzugefügt werden müssen, wie in Kapitel 6.1.1 angegeben, vergleiche Bemerkung A.3.2.

5.2.6 Automatisches Differenzieren

Neben der üblichen Möglichkeit, die Jacobi-Matrix für das Newton–Raphson-Methode per Hand zu berechnen und dann in `deal.II` zu assemblieren, kann die Möglichkeit der automatischen

Differenzierung (AD) (von engl. *automatic differentiation*) genutzt werden [2]. Hierfür bietet [75] eine Schnittstelle an, um AD über Sacado (eine Komponente von Trilinos [242]) zu nutzen. In dieser Arbeit wird der bandlose dynamische Vorwärtsmodus vom Sacado-Zahl-Typ (einmal differenzierbar) (von engl. *tapeless dynamic forward-mode Sacado number type (one time differentiable)*) angewendet. Dadurch können die partielle Ableitung, die für das Newton-Schema erforderlich ist, automatisch berechnet werden, anstatt die Newton-Matrix von Hand zusammenzusetzen.

5.2.7 Message-Passing-Interface

Neben der Möglichkeit der Nutzung von AD, die zu einer bequemeren Berechnung der Jacobi-Matrix der Newton–Raphson-Methode führt, vergleiche Kapitel 5.2.6, können zur Beschleunigung der Berechnung der Jacobi-Matrix und der rechten Seite zwei Parallelisierungskonzepte angewendet werden: OpenMP (von engl. *open multi-processing*) und MPI (von engl. *message passing interface*). OpenMP wurde bereits in [50, 80] verwendet, wohingegen MPI in [5] neu hinzugefügt wurde. Durch die Nutzung von MPI sollen moderne parallele Rechnerarchitekturen genutzt werden und die Rechendauer insgesamt noch weiter verkürzt werden.

6 Numerische Experimente

In diesem Kapitel werden die unterschiedlichen Modellansätze aus Kapitel 4 mit der numerischen Vorgehensweise aus Kapitel 5 gelöst und es werden die numerischen Ergebnisse analysiert und diskutiert. Zunächst beginnt Kapitel 6.1 mit einigen Hinweisen zum Simulationsaufbau, insbesondere zum geometrischen Aufbau in Kapitel 6.1.1 und Details zur Implementierung in Kapitel 6.1.2. Dann werden die unterschiedlichen Fälle der Reihe nach behandelt: zunächst der Standardfall eines sich frei ausdehnenden BAPs in Kapitel 6.2 mit dem Vergleich der unterschiedlichen elastischen Verzerrungstensoren in Kapitel 6.2.1.1 sowie der unterschiedlichen Mobilitäten in Kapitel 6.2.1.2 und der MPI-Parallelisierung, dann das Hindernis-Kontakt-Problem in Kapitel 6.2.2, gefolgt von der inelastisch-konstitutiven Theorie in Kapitel 6.2.3 sowie dem Partikel-SEI-Ansatz in Kapitel 6.2.4. Die numerischen Ergebnisse zum residual-basierten Fehler-schätzer werden in Kapitel 6.2.5 ausgewertet. Es folgen noch weitere Simulationsergebnisse zum Hindernis-Kontakt-Problem mit viskoplastischem Partikel sowie zum Ansatz für weitere Materialmöglichkeiten in Kapitel 6.2.6. Das Kapitel endet mit einigen Validierungsuntersuchungen in Kapitel 6.2.7. In dieser Arbeit wird nur eine Auswahl wichtiger Ergebnisse aus den Vorveröffentlichungen präsentiert. Weiterführende Details, Resultate und Diskussionen sind in [1–6] zu finden.

6.1 Simulationsaufbau

In dieser Arbeit wird hauptsächlich amorphes Silizium als Aktivmaterial untersucht, jedoch werden auch einige Simulationen für das Phasenseparationsmaterial LFP durchgeführt. Insbesondere die analytische residual-basierte a-posteriori-Fehlerabschätzung bezieht sich auf den Cahn–Hilliard-Ansatz. Die verwendeten Materialparameter für Silizium, LFP und die SEI finden sich in Tabelle A.1 und Tabelle A.2. Für T_{ref} wird die Raumtemperatur gewählt.

Sofern nicht anders angegeben, wird ein externer Ladefluss N_{ext} von 1 C für die Lithiierung und -1 C für die Delithiierung verwendet. Die weiteren Berechnungen für N_{ext} sowie ein Hinweis für die Dimensionsreduktion für die 1D radial-symmetrische Geometrie sind in Anhang A.3.2 zu finden. Für aSi werden die Partikel zwischen $U_{\text{max}} = 0,5$ V und $U_{\text{min}} = 0,05$ V geladen [67]. Das entspricht einer Anfangskonzentration von ungefähr $c_0 = 0,02$ und einer finalen Simulationszeit eines Halbzyklus von $t_{\text{end}} = 0,9$ h. Für zwei Halbzyklen ergibt sich dann eine finale Simulationszeit von $t_{\text{end}} = 1,8$ h, für drei Halbzyklen von $t_{\text{end}} = 2,7$ h usw. Nach Gleichung (4.21) sind die Simulationszeit t und der SOC miteinander verknüpft: Bei einer Laderate von 1 C hat der erste Halbzyklus ($0,0 \text{ h} \leq t \leq 0,9 \text{ h}$) somit SOC-Werte zwischen 0,02 und 0,92, der

zweite Halbzyklus ($0,9 \text{ h} \leq t \leq 1,8 \text{ h}$) SOC-Werte zwischen 0,92 und 0,02 sowie der dritte Halbzyklus ($1,8 \text{ h} \leq t \leq 2,7 \text{ h}$) SOC-Werte zwischen 0,02 und 0,92, usw. Für LFP wird eine Startkonzentration von $c_0 = 0,01$ und $t_{\text{end}} = 0,98 \text{ h}$ für einen Halbzyklus gewählt [50].

6.1.1 Geometrischer Aufbau

Für ein repräsentatives kugelförmiges 3D Partikel kann das Rechengebiet Ω_{com} auf das 1D Einheitsintervall $\Omega_{\text{com}} = (0, 1)$ mit Symmetrieanahmen reduziert werden, vergleiche Bemerkung A.3.4. Durch die Symmetrieanahme gibt es nur Änderungen entlang des Radius r in Abbildung 6.1. Das Partikel ist für das Hindernis-Kontakt-Problem von einem Hindernis wie in einem Kern-Mantel-Szenario (von engl. *core shell scenario*) umgeben, vergleiche Abbildung 6.1. Dann reduziert sich die Lücken-Funktion g zum eindimensionalen Parameter $g > 1$. Für den Standardfall eines sich frei ausdehnenden Partikels ist der Mantel nicht vorhanden. Durch die Dimensionsreduktion wird der zusätzliche innere Rand Γ_{in} eingeführt, an dem eine Null-Fluss-Bedingung für den Lithium-Fluss und feste Radialverschiebung gesetzt wird, sowie der Konzentrationsgradient in Normalenrichtung verschwindet

$$\mathbf{N}_R \cdot \mathbf{n}_{\Gamma_{\text{in}}} = 0, \quad \nabla c_R \cdot \mathbf{n}_{\Gamma_{\text{in}}} = 0, \quad u = 0 \quad \text{auf } \Gamma_{\text{in}, t_{\text{end}}}.$$

Bemerkung 6.1.1. Für aSi wird $\kappa = 0$ gesetzt und somit wird die Bedingung $\nabla c \cdot \mathbf{n}_{\Gamma_{\text{in}}} = 0$ nicht benötigt.

Für Γ_{ext} werden die Bedingungen wie in Kapitel 4.5 verwendet. Als Anfangsbedingungen für diese Konfiguration wird die konstante Anfangskonzentration c_0 gewählt, sowie $\mu_0(c_0) = \partial_c(\rho\psi_{\text{ch}})(c_0)$ für das chemische Potential und $u_0(c_0) = r(\lambda_{\text{ch}}(c_0) - 1)$ für eine spannungsfreie Verschiebung. Hierdurch wird der Ansatz der Newton-Schritte zu Beginn reduziert [50]. Für die inelastisch-konstitutive Theorie bzw. den Partikel-SEI-Ansatz übertragen sich die Randbedingungen auf die entsprechenden Ränder des Partikels. Die Randbedingungen für die Variablen des Partikel-Gebiets beziehen sich nun auf Γ_{inter} , vergleiche Abbildung 6.2, und am neuen Rand $\Gamma_{\text{ext},S}$ wird Spannungsfreiheit ($\mathbf{P}\mathbf{n}_{\Gamma_{\text{ext},S}} = \mathbf{0}$) festgelegt. Für den Startwert der Verschiebung in

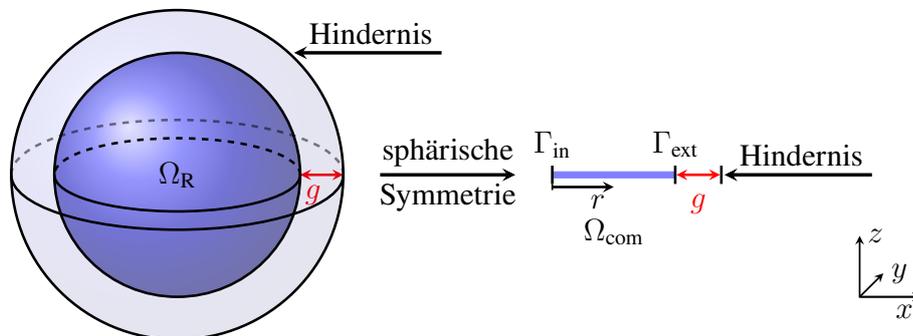


Abbildung 6.1: Dimensionsreduktion einer 3D Einheitskugel mit einem umgebenen sphärischen Hindernis zum 1D Einheitsintervall mit sphärischer Symmetrie und der Lücken-Funktion g , basierend auf [1, Abbildung 4].

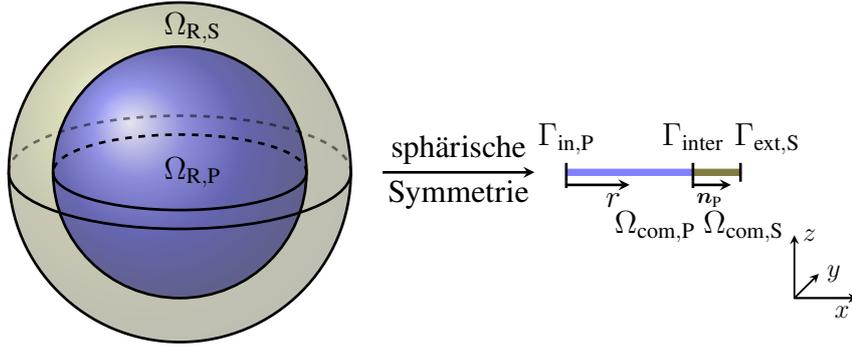


Abbildung 6.2: Dimensionsreduktion einer 3D Einheitskugel mit umgebender SEI zum 1D Einheitsintervall mit sphärischer Symmetrie, basierend auf [3, Abbildung 1].

der SEI wird $u_{0,S}(c_0) = \lambda_{\text{ch}}(c_0) - 1$ gewählt, um die Übergangsbedingung des gekoppelten Gebiets zu erfüllen.

Für die 2D Geometrie wird eine Dimensionsreduktion eines sphärischen bzw. elliptischen (Achsenverhältnis 0,6 : 1 [50]) Nano-Wires mit quadratischem Hindernis bzw. elliptischer SEI betrachtet, siehe Abbildung 6.3 und Abbildung 6.4. Hierfür werden keine Spannungen und keine Änderungen in z -Richtung sowie Symmetrien entlang der x - und y -Achsen angenommen. Somit ergeben sich weitere zusätzliche Randbedingungen wie im obigen Fall, wobei nur eine Verschiebungsrandbedingung in Tangentialrichtung verwendet wird:

$$\mathbf{N}_R \cdot \mathbf{n}_{\Gamma_{\text{in},x}} = 0, \quad \nabla_{C_R} \cdot \mathbf{n}_{\Gamma_{\text{in},x}} = 0, \quad u_y = 0 \quad \text{auf } \Gamma_{\text{in},x,t_{\text{end}}}, \quad (6.1)$$

$$\mathbf{N}_R \cdot \mathbf{n}_{\Gamma_{\text{in},y}} = 0, \quad \nabla_{C_R} \cdot \mathbf{n}_{\Gamma_{\text{in},y}} = 0, \quad u_x = 0 \quad \text{auf } \Gamma_{\text{in},y,t_{\text{end}}}. \quad (6.2)$$

Diese Randbedingungen übertragen sich wieder im Partikel-SEI-Fall auf $\Gamma_{\text{in},P,x}$ und $\Gamma_{\text{in},P,y}$. Für Γ_{ext} bzw. $\Gamma_{\text{ext},S}$ ergeben sich die Randbedingungen wie oben und es wird eine isoparametrische Abbildung für die Darstellung des gekrümmten Randes verwendet. Für die 2D Geometrie wird wieder die konstante Anfangskonzentration c_0 und das chemische Potential $\mu_0(c_0) = \partial_c(\rho\psi_{\text{ch}})(c_0)$ gewählt. Für die Anfangsbedingung der Verschiebung wird $\mathbf{u}_0 = \mathbf{0}$

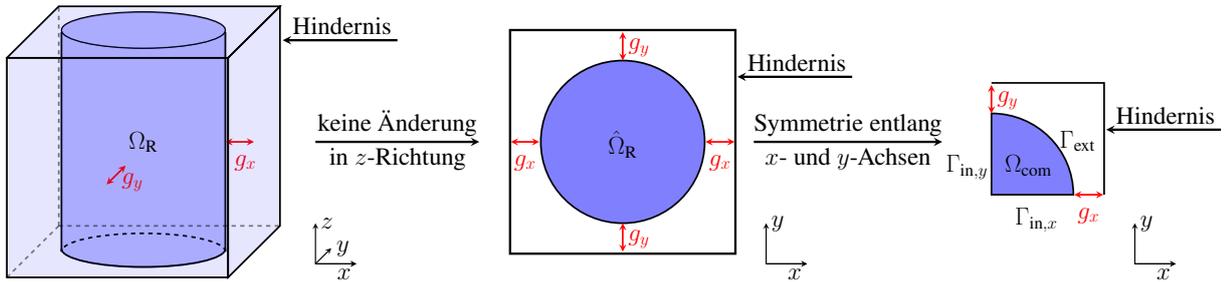


Abbildung 6.3: Dimensionsreduktion eines 3D kreisförmigen Nano-Wires mit einem umgebenden rechteckigen Hindernis zur 2D Viertel-Scheibe und das (zeitunabhängige) quadratische Hindernis mit der Lückenfunktion $(g_x, g_y)^T = \mathbf{g} = \hat{\mathbf{g}} - \mathbf{X}_0 = (\hat{g}_x, \hat{g}_y)^T - (X_{0,x}, X_{0,y})^T$ mit den Komponenten g_x und g_y in jeweils x - und y -Richtung, basierend auf [1, Abbildung 5].

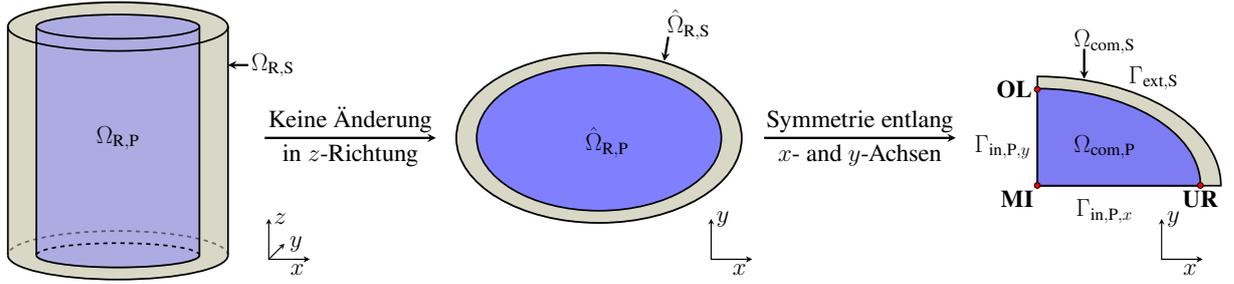


Abbildung 6.4: Dimensionsreduktion eines 3D elliptischen Nano-Wires mit umgebender SEI zur 2D Viertel-Ellipse, basierend auf [6, Abbildung 3].

gesetzt. Für eine 3D Simulation für den Standardfall eines BAPs übertragen sich die Randbedingungen von Gleichung (6.1) bzw. Gleichung (6.2) auf die dritte Achse, ebenso die Anfangsbedingungen.

Für den Residuenschätzer im Anwendungsfall eines BAPs im chemisch-elastischen Fall für aSi ergeben sich zusätzlich zu Gleichung (5.74) aufgrund der weiteren Randbedingungen neue Randterme:

$$\gamma_{\text{face}} \frac{h_K}{24} \sum_{F \in \mathcal{F}_{h\Gamma_{\text{in}}}} (\| \mathbf{N}_h^{n+1} \cdot \mathbf{n}_{\Gamma_{\text{in}}} - 0 \|_{L^2(F)}^2 + \| u^{n+1} - 0 \|_{L^2(F)}^2)$$

sowie

$$\begin{aligned} & \gamma_{\text{face}} \frac{h_K}{24} \sum_{F \in \mathcal{F}_{\Gamma_{\text{in},x}}} (\| \mathbf{N}_h^{n+1} \cdot \mathbf{n}_{\Gamma_{\text{in},x}} - 0 \|_{L^2(F)}^2 + \| u_y^{n+1} - 0 \|_{L^2(F)}^2) \\ & + \gamma_{\text{face}} \frac{h_K}{24} \sum_{F \in \mathcal{F}_{\Gamma_{\text{in},y}}} (\| \mathbf{N}_h^{n+1} \cdot \mathbf{n}_{\Gamma_{\text{in},y}} - 0 \|_{L^2(F)}^2 + \| u_x^{n+1} - 0 \|_{L^2(F)}^2). \end{aligned}$$

6.1.2 Details zur Implementierung

Alle numerischen Simulationen werden mit einer isoparametrischen Lagrangeschen Finite-Elemente-Methode vierter Ordnung durchgeführt, was eine integrale Auswertung durch eine Gauß–Legendre-Quadraturformel mit sechs Quadraturpunkten in Raumrichtung bedeutet. Als Grundlage dient die in C++ implementierte Finite-Elemente-Bibliothek deal.II, wobei für den Partikel-SEI-Ansatz Version 9.5 [74] verwendet wurde, ansonsten Version 9.3 [75]. Zusätzlich wurden die Schnittstelle zur Trilinos-Bibliothek [242, Version 12.18.1] und das UMFPACK-Paket [243, Version 5.7.8] für die LU-Zerlegung verwendet. Die Simulationen sind entweder auf einem Desktop-Computer mit 64 GB RAM, Intel i5-9500 CPU, GCC Compiler-Version 10.3 bzw. 10.5 und Betriebssystem Ubuntu 20.04.5 LTS bzw. 20.04.6 LTS oder auf einem Single-Knoten mit 96 GB RAM, 40 Intel Xeon Gold 6230 und GCC Compiler-Version 10.3 bzw. 12.1 auf dem bwUniCluster [244] durchgeführt. Auf dem Cluster wird SuperLU_Dist [245, Version 5.1.2] als Löser für das Gleichungssystem verwendet. Weiterhin wird OpenMP 4.5 sowie MPI mit OpenMPI Version 4.0.3 auf dem Desktop-Computer bzw. 4.1.6 auf dem Cluster genutzt. So

wird u.a. OpenMP für die Parallelisierung mit gemeinsamem Speicher für die Assemblierung der Jacobi-Matrix, der Residuen und der räumlichen Schätzungen angewendet. Für die parallele Geometrie wird in deal.II die Schnittstelle zu p4est [246, Version 2.3.2] eingesetzt.

Standardmäßig werden für den räumlich und zeitlich adaptiven Lösungsalgorithmus die Toleranzen $\text{RelTol}_t = \text{RelTol}_x = 10^{-5}$ und $\text{AbsTol}_t = \text{AbsTol}_x = 10^{-8}$ gewählt. Für die Markierungsparameter zur lokalen Vergrößerung und Verfeinerung werden $\Theta_c = 0.05$ sowie $\Theta_r = 0.5$ bzw. $\Theta_r = 0.3$ gewählt und die maximale Zeitschrittweite $\tau_{\max} = 10^{-1}$ h bzw. $\tau_{\max} = 10^{-2}$ h. Als Zeitschrittweite für den Start wird $\tau_0 = 10^{-6}$ h für den 1D radial-symmetrischen Fall mit ca. $1,5 \times 10^3$ DOFs und 128 Zellen bzw. $\tau_0 = 10^{-8}$ h für die 2D Geometrie mit ca. 83×10^3 DOFs und $1,3 \times 10^3$ Zellen verwendet. Ebenfalls wird standardmäßig für aSi der Lagrangesche GSV-Ansatz mit m_{OCV} nach [67] verwendet und für LFP der von-Kolzenberg-Ansatz mit m_{PSM} [50]. Aus Implementierungsgründen wird für den Partikel-SEI-Ansatz ein uniformes und zeitlich konstantes Gitter verwendet [3, 4].

Um eine diagonale Struktur für die Massenmatrizen \mathbf{B}_h bzw. \mathbf{D}_h zu erhalten, wird Mass-Lumping (von engl. *mass lumping*) mit einer Gauß–Lobatto-Quadraturformel genutzt, vergleiche [127, Anmerkung 1]. Die aktive Menge wird mit $\mathcal{A}_k = \emptyset$ und die inaktive Menge mit $\mathcal{I}_k = \mathcal{P}$ für den Lithierungsprozess initialisiert. Während der Lithierung wird in jedem Zeitschritt die Bedingung $\hat{u}_p - \hat{g}_p > 0$ überprüft, um diesen DOF aktiv zu setzen, da $\hat{\lambda}_p = 0$ aufgrund der Randbedingung für $p \in \mathcal{P}$ ist. Während der Delithierung wird in jedem Zeitschritt $\hat{\lambda}_p \leq 0$ kontrolliert, um diesen DOF wieder inaktiv zu setzen, da $\hat{u}_p - \hat{g}_p = 0$ gilt. Um die numerische Stabilität zu erhöhen, wird nur während der Lithierung zu aktiven Punkten gewechselt und während der folgenden Delithierung zu inaktiven Punkten.

6.2 Numerische Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die einzelnen Konfigurationen der eingeführten Modelle und numerischen Vorgehensweisen vorgestellt und diskutiert: der Standardfall eines einzelnen Batterie-Aktivmaterialpartikels mit Untersuchung der unterschiedlichen elastischen Verzerrungstensen und Mobilität sowie der MPI-Skalierungsanalyse in Kapitel 6.2.1, das Hindernis-Kontakt-Problem in Kapitel 6.2.2, die inelastisch-konstitutive Theorie in Kapitel 6.2.3 und der Partikel-SEI-Ansatz in Kapitel 6.2.4. Anschließend werden die numerischen Ergebnisse zum Residuen-Fehlerschätzer in Kapitel 6.2.5 untersucht, gefolgt von einer weiteren Modell-Kombination in Kapitel 6.2.6 und einer Validierung in Kapitel 6.2.7.

6.2.1 Einzelnes Batterie-Aktivmaterialpartikel

In diesem Kapitel werden Simulationsergebnisse des chemisch-elastisch gekoppelten, frei ausdehnbaren Standardfalls ohne SEI aus Gleichung (SPP) für aSi vorgestellt. Für den LFP-Fall wird auf [50] verwiesen. Ebenfalls werden in den nachfolgenden Kapiteln viele Ergebnisse mit dem Standardfall verglichen bzw. sind in den angegebenen Referenzen [1–6] zu finden.

Während der Lithiierung zeigt der Lithium-Fluss von außen in das Innere des Siliziumpartikels. Daher wird erwartet, dass die Konzentration am äußeren Rand der Anode die Konzentration in der Mitte übersteigt, während bei der Delithiierung eine geringere Lithiumkonzentration am äußeren Rand als in der Mitte erwartet wird, vergleiche Abbildung 6.5(a), Abbildung 6.6 und [4, Abbildung 7]. Chemische Ausdehnungen führen während der Lithiierung zu Volumenzunahmen, während der Delithiierung zu Volumenschrumpfungen. So resultieren inhomogene Li-Konzentrationsverteilungen bei der (De-)Lithiierung in inhomogenen Volumenänderungen und mechanischen Verformungen sowie mechanischen Spannungen. Diese Volumenänderungen erzeugen Druckspannungen an der Oberfläche des Partikels und Zugspannungen in der Mitte. Bei der Delithiierung führt der Lithium-Fluss aus der Anode zu Zugspannungen an der Oberfläche und Druckspannungen in der Mitte.

Zunächst wird die 1D radial-symmetrische Geometrie mit einer 3D Achtel-Kugel am Ende der Simulationszeit $t_{\text{end}} = 0.9 \text{ h}$ bzw. SOC = 0.92 verglichen, siehe Abbildung 6.5. Der Konzentrationsverlauf in (a) und der Verlauf der tangentialen und normalen Cauchy-Spannung in (b) zeigen eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse. Eine Dimensionsreduktion ist somit konsistent. Die 3D Simulation ist auf dem Cluster mit 40 MPI-Jobs und zwischen 81×10^3 und 318×10^3 DOFs bzw. zwischen 200 und 900 Zellen sowie Zeitschrittweiten zwischen 10^{-8} h und $8,67 \times 10^{-2} \text{ h}$ mit dem adaptiven Lösungsalgorithmus berechnet, wobei die 1D radial-symmetrische Geometrie zwischen 111 und $1,5 \times 10^3$ DOFs bzw. zwischen 9 und 128 Zellen sowie Zeitschrittweiten zwischen τ_0 und $4,79 \times 10^{-2} \text{ h}$ mit dem adaptiven Lösungsalgorithmus aufweist. Ein Schaubild der 3D Achtel-Kugel ist in Abbildung 6.6 zu sehen. In Kapitel 6.2.7 sind weitere Validierungsergebnisse zu finden sowie in Kapitel 6.2.5 Ergebnisse zum Konvergenzverhalten. Für weitere Resultate bezüglich der adaptiven Raumdiskretisierung wird auf Abbildung 6.24(c), Abbildung 6.21 und auf [1, 2, 6, 50] verwiesen. Weitere Details bezüglich der adaptiven Schrittweitenverteilung sind in Abbildung 6.24(b) sowie in [1, 2, 50] verfügbar.

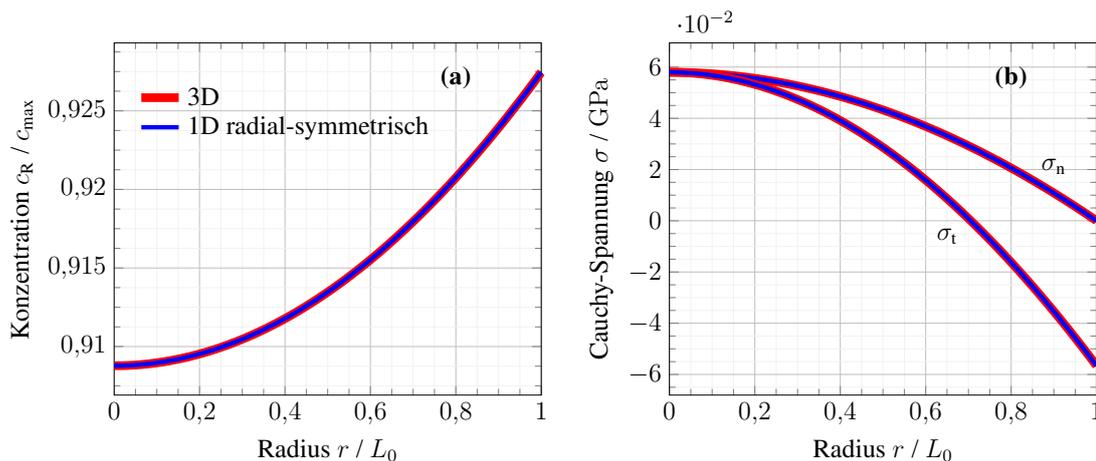


Abbildung 6.5: Validierungsvergleich der 1D radial-symmetrischen Konfiguration und der 3D Achtel-Kugel für aSi bei 92% SOC aus Gleichung (SPP): (a) dimensionslose Konzentration sowie (b) Cauchy-Spannung in normaler und tangentialer Richtung mit σ_n bzw. σ_t .

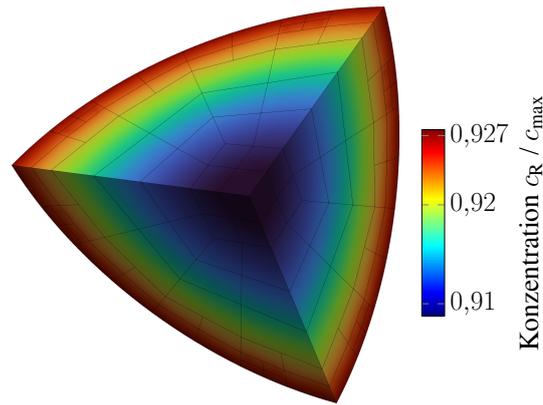


Abbildung 6.6: Plot der dimensionslosen Konzentration der 3D Achtel-Kugel für aSi bei 92% SOC aus Gleichung (SPP).

6.2.1.1 Vergleich der elastischen Verzerrungstensoren

In Abbildung 6.7 werden die drei unterschiedlichen Verzerrungstensoren $\mathbf{E}_{\text{el,lag}}$, $\mathbf{E}_{\text{el,log}}$ und $\mathbf{E}_{\text{el,kol}}$ aus Gleichungen (4.4)-(4.5) und deren Auswirkungen für den 1D radial-symmetrischen Standardfall untersucht. So werden die Konzentration bzw. die Abweichung der Lithium-Konzentration vom Mittel an der Partikeloberfläche in (a), der Betrag der maximalen hydrostatischen Cauchy-Spannung $|\sigma_{\text{h,max}}|$ in (b), die elektrische Spannung U mit Butler-Volmer-Bedingung aus Definition 4.5.2 in (c) über drei Halbzyklen sowie die tangentielle Spannung über den Radius r bei SOC = 0.92 in (d) verglichen. Die Abweichung der Lithium-Konzentration vom Mittel an der Partikeloberfläche berechnet sich über $\bar{c}_R - \text{SOC}$ mit SOC = $\bar{c}_{R,0} + t$ bei 1 C Laderate. Die hydrostatische Cauchy-Spannung ist über $\sigma_{\text{h}} = \frac{1}{3}\sigma_{\text{n}} + \frac{2}{3}\sigma_{\text{t}}$ gegeben, wobei σ_{n} die Cauchy-Spannung in radiale Richtung bzw. Normalenrichtung ist und σ_{t} in tangentialer Richtung.

Zunächst ist in allen vier Schaubildern zu sehen, dass es zwischen der ersten und zweiten Lithiierung (1. Lith. bzw. 2. Lith.) keine Unterschiede gibt. Leichte Unterschiede gibt es zu Beginn der zweiten Lithiierung aufgrund der konstanten Anfangskonzentration in der ersten Lithiierung. Weiter ist zu erkennen, dass sich der Lagrangesche GSV-Ansatz (lag) und der logarithmische Hencky-Ansatz (log) nicht unterscheiden und gleiche Ergebnisse liefern. Im Vergleich dazu unterscheiden sich die Ergebnisse zum von-Kolzenberg-Ansatz (kol). In Abbildung 6.7(a) steigt die Konzentration an der Partikeloberfläche bei der Lithiierung wie zu erwarten schneller als im Mittel, bei der Delithiierung ist es umgekehrt. Der von-Kolzenberg-Ansatz weist für höhere SOC eine größere Abweichung auf. Insbesondere bei den Cauchy-Spannungen in Abbildung 6.7(b) und Abbildung 6.7(d) sind die Unterschiede deutlich erkennbar und weisen deutlich größere Absolutwerte auf bzw. größere Maximal- und Minimalwerte in der tangentialen Spannung. Die Ausreißer bei den niedrigen und hohen SOC-Werten in Abbildung 6.7(b) liegen am Wechsel des Lithium-Flusses und somit dem Wechsel der Spannungswerte zwischen Lithiierung und Delithiierung. So dreht sich die Krümmung der Spannungswerte bei der Delithiierung im Vergleich zur Lithiierung um, vergleiche Abbildung 6.10. Im Ergebnis der elektrischen Spannung in Abbildung 6.7(c) zeigen sich über weite Strecken etwas geringere Werte bei der Lithiierung

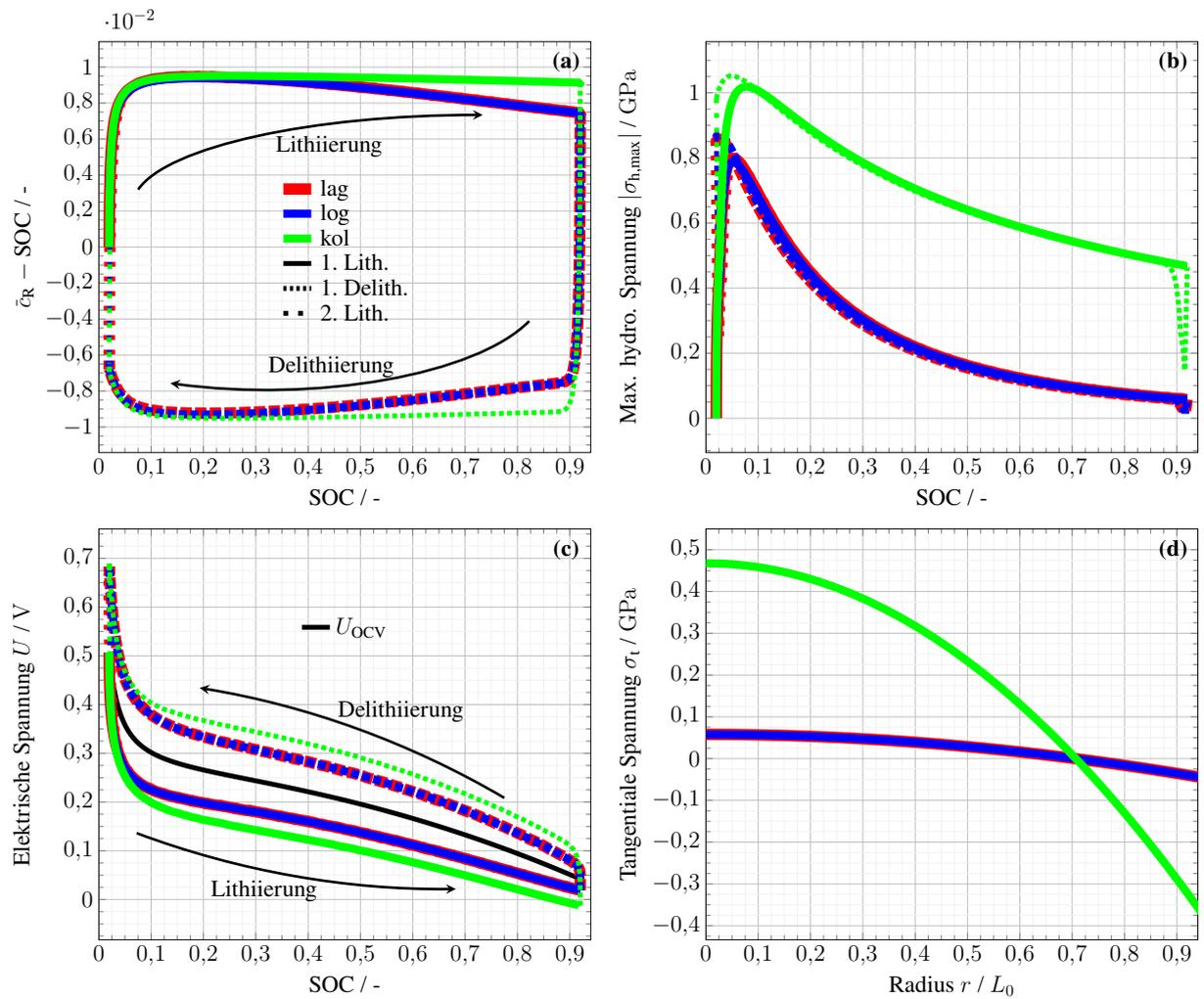


Abbildung 6.7: Vergleich der verschiedenen Definitionen der elastischen Verzerrungen aus Gleichungen (4.4)-(4.5) ($\mathbf{E}_{el,lag}$, $\mathbf{E}_{el,log}$ und $\mathbf{E}_{el,kol}$) für aSi in der 1D radial-symmetrischen Konfiguration über drei Halbzyklen aus Gleichung (SPP): **(a)** Differenz der dimensionslosen Konzentration und dem Mittel an der Partikeloberfläche $r = 1,0$ über SOC, **(b)** Betrag der maximalen hydrostatischen Cauchy-Spannung $|\sigma_{h,max}|$ über SOC, **(c)** elektrische Spannung mit Butler-Volmer-Bedingung an der Partikeloberfläche $r = 1,0$ über SOC und **(d)** tangentielle Cauchy-Spannung σ_t über Radius r bei SOC = 0,92 am Ende des zweiten Lithiierungsvorgangs.

bzw. etwas größere Werte bei der Delithiierung im Vergleich zur U_{ocv} . So ergeben sich für die Berechnung der elektrischen Spannung für große SOC mit $\mathbf{E}_{el,kol}$ negative Werte, die nicht physikalisch sind. Mit einem qualitativen ähnlicheren Verlauf entsprechen der Lagrangeschen GSV-Ansatz und der logarithmischen Hencky-Ansatz Ergebnissen in der Literatur, vergleiche z.B. [59, Abbildung 7(a)]. Insgesamt lässt sich eine gute Übereinstimmung zwischen dem in der Literatur häufig verwendeten Lagrangeschen GSV-Ansatz und dem logarithmischen Hencky-Ansatz sehen, während der von-Kolzenberg-Ansatz abweicht.

Ein Plot der Konzentration und der hydrostatischen Cauchy-Spannung über den Radius r für $\text{SOC} = 0.5$ ist in [2, Abbildung 9] dargestellt. Für die Auswirkungen auf die elektrische Spannung von plastischen und viskoplastischen Effekten wird auf [2, Abbildung 11] verwiesen.

6.2.1.2 Vergleich der Mobilitäten

Für den Vergleich der unterschiedlichen Mobilitäten aus Gleichungen (4.14)-(4.16) für aSi werden in Abbildung 6.8 die gleichen Auswertungen wie in Abbildung 6.7 betrachtet. Hierbei ist

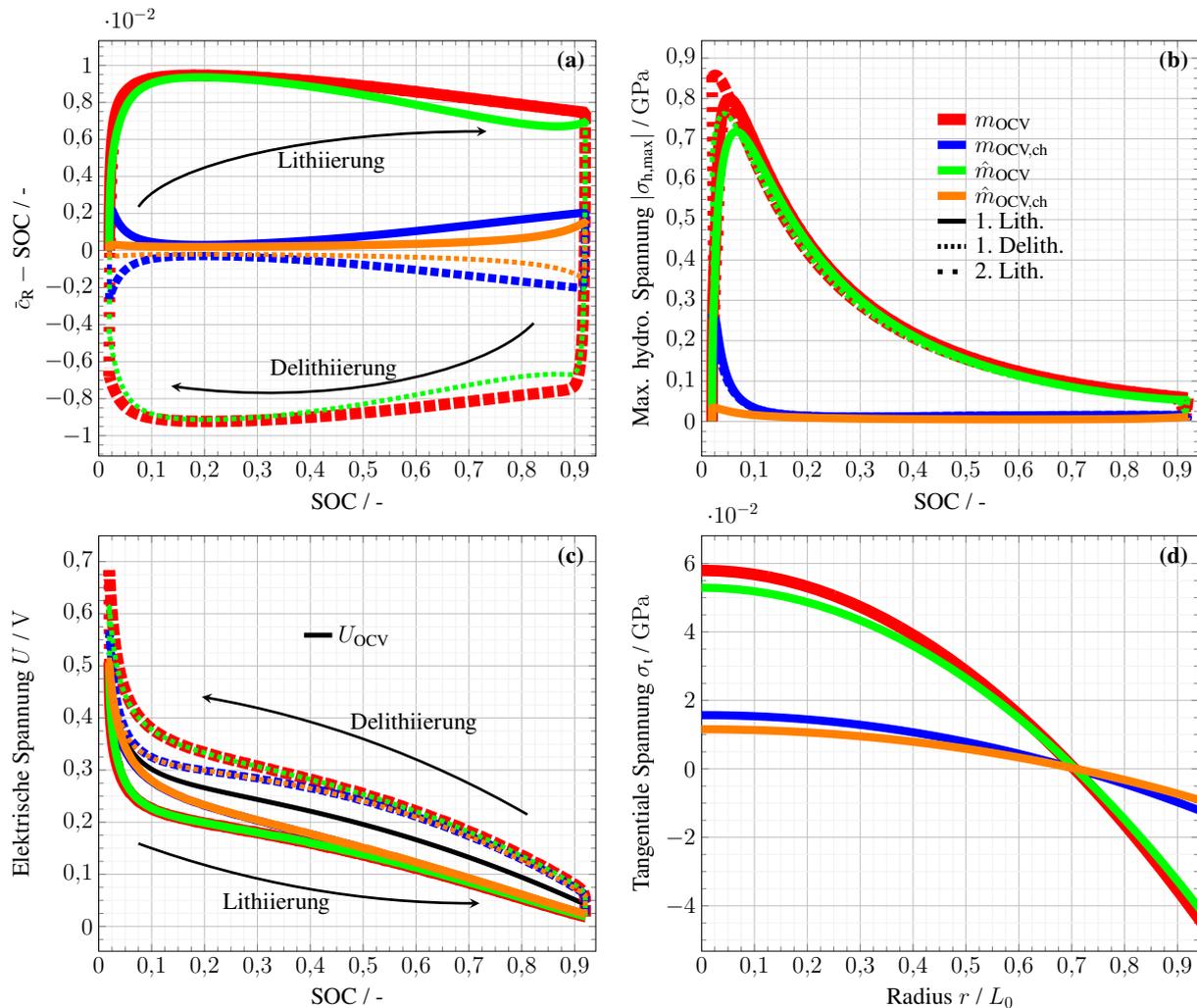


Abbildung 6.8: Vergleich der unterschiedlichen Definitionen der Mobilität aus Gleichungen (4.14)-(4.16) (m_{OCV} , $m_{\text{OCV, ch}}$, \hat{m}_{OCV} und $\hat{m}_{\text{OCV, ch}}$) für aSi in der 1D radial-symmetrischen Konfiguration über drei Halbzyklen aus Gleichung (SPP): **(a)** Differenz der dimensionslosen Konzentration und dem Mittel an der Partikeloberfläche $r = 1,0$ über SOC, **(b)** Betrag der maximalen hydrostatischen Cauchy-Spannung $|\sigma_{h, \max}|$ über SOC, **(c)** elektrische Spannung mit Butler-Volmer-Bedingung an der Partikeloberfläche $r = 1,0$ über SOC und **(d)** tangentielle Cauchy-Spannung σ_t über Radius r bei SOC = 0,92 am Ende des zweiten Lithierungsvorgangs.

wieder festzustellen, dass es zwischen der ersten Lithiierung und der zweiten Lithiierung keine wesentlichen Unterschiede gibt. Es ist jedoch ein deutlicher Unterschied, ob der mechanische Anteil berücksichtigt wird, wie in m_{OCV} (rot) und \hat{m}_{OCV} (grün), oder nicht, wie in $m_{OCV,ch}$ (blau) und $\hat{m}_{OCV,ch}$ (orange). Die Unterschiede zwischen dem Ansatz mit der OCV-Kurve oder mit dem Term $c_R(1 - c_R)$ in der Mobilität unterschieden sich nur für geringe und hohe SOC, am deutlichsten in Abbildung 6.8(a), (b) (bei geringen SOC) und (d). Der Ansatz mit der OCV-Kurve führt zu betragsmäßig größeren Konzentrationswerten und Spannungswerten aufgrund der Asymmetrie der OCV-Kurve im chemischen Anteil der Mobilität, vergleiche Abbildung A.4. Die Auswertung in Abbildung 6.8(c) zeigt einen qualitativ ähnlichen Verlauf zu typischen Spannungskurven in der Literatur, z.B. in [59, Abbildung 7(a)], insbesondere für niedrigere SOC. Somit ist eine Berücksichtigung von chemischen und mechanischen Einflüssen in der Mobilität sinnvoller.

6.2.1.3 MPI-Parallelisierung

In Abbildung 6.9 wird das Skalierungsverhalten der MPI-Parallelisierung untersucht. Es wird für LFP ein hinreichend großes Gitter mit ungefähr 1,4 Millionen DOFs und ca. 20×10^3 Zellen für eine gesamte 2D Ellipse, vergleiche Mitte von Abbildung 6.4 ohne umgebende SEI, und $t_{end} = 0,17$ h verwendet. Das Assemblieren des linearisierten Systems in jedem Newton-Schritt einschließlich der Jacobi-Matrix und des Residuums zeigt eine nahezu optimale lineare Skalierung mit steigender CPU-Anzahl. Für das Lösen des linearen Systems entsteht jedoch eine Sättigung und es tritt ein Engpass in der Laufzeit auf. Dies hat Auswirkungen auf die Gesamtsimulationszeit, die ebenfalls in eine Sättigung läuft. Dies bedeutet, dass die gesamte parallele

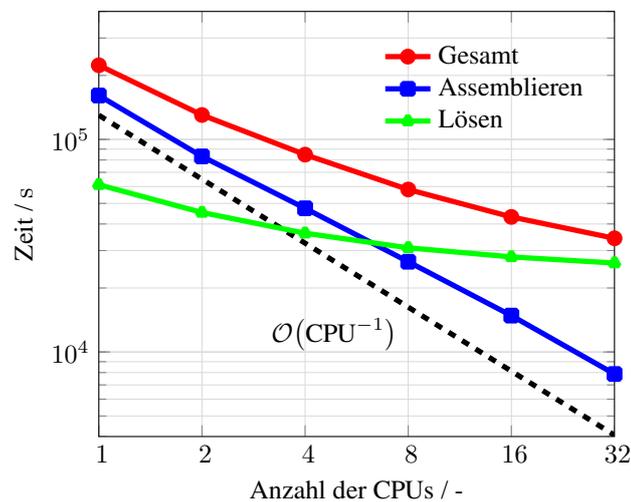


Abbildung 6.9: Rechenzeit in Sekunden für die Gesamtsimulation, das Assemblieren und das Lösen des linearen Systems für verschiedene Anzahlen von CPUs mit gestrichelter Referenzlinie für optimale Skalierung für LFP für eine gesamte 2D Ellipse aus Gleichung (SPP), basierend auf [5, Abbildung 6].

Skalierung von der Sättigung aufgrund der direkten LU-Zerlegung durch `superLU_Dist` dominiert wird. Ein besser skalierbarer paralleler Löser kann dieses Problem umgehen und zu einer Vermeidung der Sättigung führen.

6.2.2 Hindernis-Kontakt-Problem

In diesem Kapitel werden einige Ergebnisse aus [1] für das Hindernis-Kontakt-Problem aus Gleichung (OCP) vorgestellt und diskutiert. Für aSi im 1D radial-symmetrischen Fall ist die Entwicklung der normalen, tangentialen und hydrostatischen Cauchy-Spannung über den Radius in Abbildung 6.10 für neun verschiedene $\text{SOC} \in \{0,02; 0,05; 0,55; 0,92; 0,55; 0,50; 0,05; 0,02\}$ für zwei Halbzyklen mit $g = 0,4$ dargestellt. Durch die verwendete 1D radial-symmetrische Geometrie besteht der Cauchy-Spannungstensor σ aus der normalen und tangentialen Komponente σ_n sowie σ_t , vergleiche Gleichung (A.3). Zum anfänglichen $\text{SOC} = 0,02$ in Abbildung 6.10(a) sind keine Spannungen entsprechend der Anfangsbedingung vorhanden. Bei $\text{SOC} = 0,05$ treten die

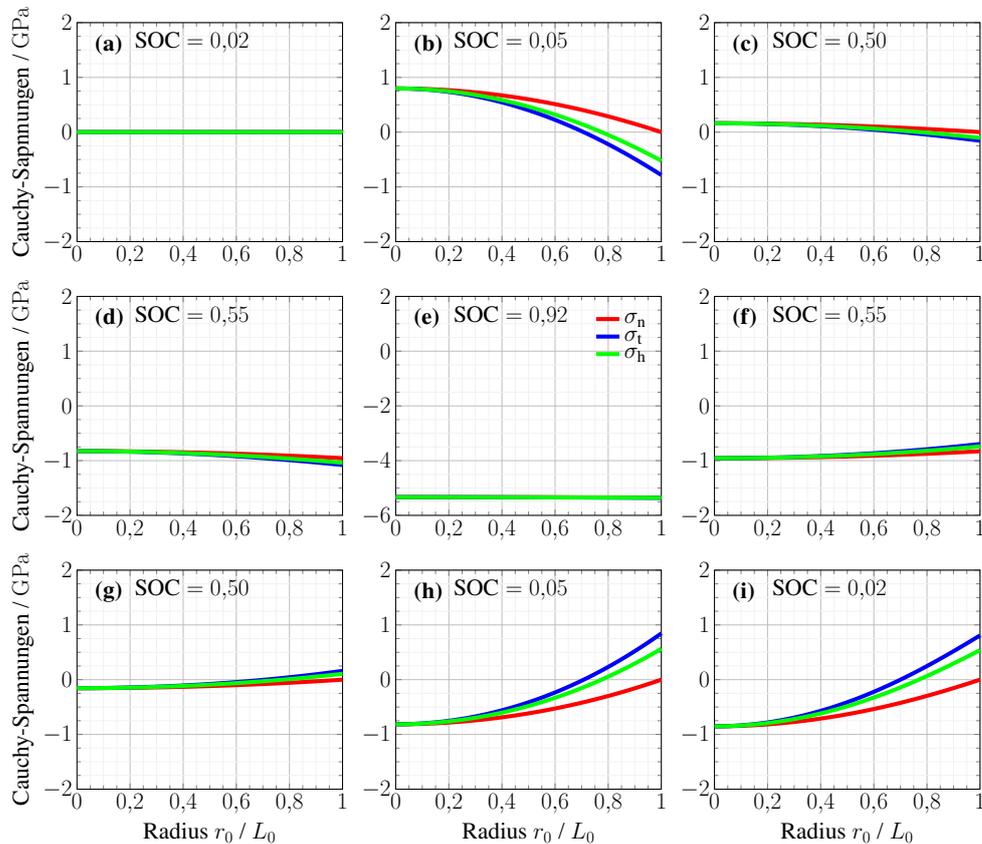


Abbildung 6.10: Spannungsentwicklung der 1D radial-symmetrischen Geometrie für aSi aus Gleichung (OCP) für den radialen σ_n (rot), den tangentialen σ_t (blau) und den hydrostatischen σ_h (grün) Anteil der Cauchy-Spannung über den Radius r für neun verschiedene $\text{SOC} \in \{0,02; 0,05; 0,50; 0,55; 0,92; 0,55; 0,50; 0,05; 0,02\}$ für zwei Halbzyklen (eine Lithiierung und eine Delithiierung) in (a)-(i), basierend auf [1, Abbildung 7].

maximalen Werte im Partikelzentrum bei $r = 0,0$ auf. Hier treten Zugspannungen auf, während an der Partikeloberfläche bei $r = 1,0$ die tangentialen Spannungen Druckspannungen sind. Es ist weiter der Nullwert für die Radialspannung σ_n zu beachten, der somit die spannungsfreie Randbedingung in Gleichung (4.29b) bzw. Gleichung (OCPf) mit Gleichheit erfüllt. Darüber hinaus sind die tangentialen Spannungen am Partikelrand ungleich Null. Bei größerem SOC nehmen alle Spannungen aufgrund des Einflusses der OCV-Kurve und größeren Deformationen ab, siehe die Berechnung der Cauchy-Spannung mit dem Faktor $1/J$ in Definition 4.4.3. Bei etwa $\text{SOC} = 0,51$ berührt das Partikel das Hindernis und die spannungsfreie Bedingung geht in eine Dirichlet-Randbedingung für die Verschiebung über. Die Verschiebung ist nun fixiert und es gilt Gleichung (4.29a) mit Gleichheit. Jetzt können jedoch negative Spannungen auftreten, um Gleichung (4.29b) mit strikter Ungleichung zu erfüllen. Genau dies ist in Abbildung 6.10(d) bis zum Ende der Lithiierung bei $\text{SOC} = 0,92$ in Abbildung 6.10(e) zu sehen. Hier treten im gesamten Partikelgebiet große Druckspannungen auf und es ist die unterschiedliche Skala der Spannungsachse in Abbildung 6.10(e) zu beachten. Mit dem Wechsel des Vorzeichens für den externen Ladefluss beginnt nun die Delithiierung. Abbildung 6.10(f) ist nahe an dem Punkt, an dem sich das Partikel wieder vom Hindernis gelöst hat. Im Vergleich zu Abbildung 6.10(d) ist die Krümmung der Spannungsprofile entgegengesetzt. Bei $\text{SOC} = 0,50$ hat das Partikel keinen Kontakt mehr zum Hindernis und die spannungsfreie Randbedingung tritt wieder in Kraft. Am Ende des Delithiierungsprozesses ähneln die Spannungswerte qualitativ denen des Lithiierungsprozesses, haben aber eine entgegengesetzte Krümmung, die sich aus dem negativen Vorzeichen des externen Lithium-Flusses N_{ext} ergibt. In Abbildung 6.10(i) wird der Entladeprozess schließlich bei einem signifikanten Spannungswert im Vergleich zur Anfangsbedingung gestoppt. Im Vergleich zu den Spannungsmessungen in der Literatur, z.B. in [247], bei denen beschichtete Siliziumelektroden untersucht wurden, treten hier größere Spannungswerte auf, insbesondere aufgrund des Hindernis-Kontakts. Das kann daran liegen, dass das Modell für diese Untersuchung nur einen chemisch-elastischen Ansatz aufweist und zeigt die Notwendigkeit der Modellerweiterung für plastische Deformationen. Dennoch ist das genutzte Modell in der Lage, die Änderung der Randbedingungen während des Zyklus richtig umzusetzen.

Auf die Verteilung der Lithium-Konzentration hat der Hindernis-Kontakt im 1D radial-symmetrischen Fall keine Auswirkungen, vergleiche [1, Abbildung 8]. Beim Auftreten des Hindernis-Kontakts bzw. beim Ablösen vom Hindernis wird die Zeitschrittweite um mehr als drei Größenordnungen reduziert, vergleiche [1, Abbildung 10(a)], und zeigt somit die Relevanz der adaptiven Zeitintegration. Der Richtungswechsel des Lithium-Flusses geht ebenfalls mit einer Reduktion der Zeitschrittweite um vier Größenordnungen einher, siehe [1, Abbildung 10(a)] und Abbildung 6.24(b) sowie einer Erhöhung der Freiheitsgrade um mehr als Faktor 3 [1, Abbildung 10(b)].

In Abbildung 6.11 wird die von-Mises-Spannung im allgemeinen 2D Spannungszustand

$$\sigma_{\text{vM}} = \sqrt{\sigma_{11}^2 + \sigma_{22}^2 - \sigma_{11}\sigma_{22} + 3\sigma_{12}^2} \quad (6.3)$$

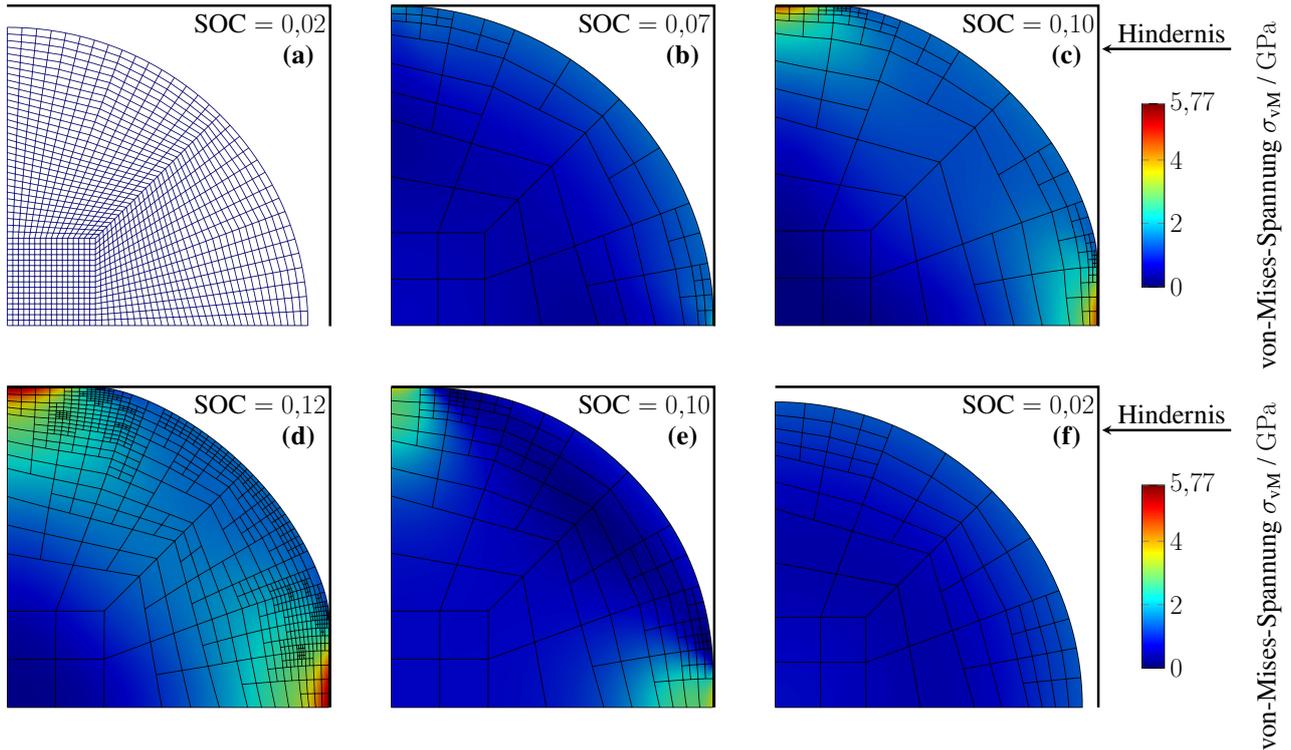


Abbildung 6.11: Von-Mises-Spannung σ_{VM} der 2D Viertel-Scheibe eines Nano-Wires für aSi aus Gleichung (OCP) in der Momentanplatzierung Ω , umgeben von einem quadratischen Hindernis an verschiedenen SOC $\in \{0,02; 0,07; 0,10; 0,12; 0,10; 0,02\}$ beim Laden und Entladen mit $t_{\text{end}} = 0,2$ in (a)-(f), basierend auf [1, Abbildung 11].

für das zeitunabhängige Hindernis $\hat{g} = (\hat{g}_x, \hat{g}_y)^\top = (1,07, 1,07)^\top$ im Fall einer 2D Viertel-Scheibe eines Nano-Wires für sechs unterschiedliche SOC $\in \{0,02; 0,07; 0,10; 0,12; 0,10; 0,02\}$ untersucht. Dieses Mal wird die Momentanplatzierung Ω für das Partikel dargestellt, umgeben vom quadratischen Hindernis. Das uniforme Gitter für den ersten Zeitschritt ohne jegliche Spannung ist in Abbildung 6.11(a) abgebildet. Bei SOC = 0,07 gibt es zwölf aktive Punkte, sechs in der unteren rechten Ecke und sechs in der oberen linken Ecke. In diesem Zustand liegen alle Spannungen unter 2,0 GPa, aber es ist erkennbar, dass die größten Spannungen an den Kontaktpunkten auftreten. Diese Beobachtung bestätigt sich bei höheren SOC-Werten. Die höchsten Spannungswerte treten an den ersten Kontaktpunkten auf, vergleiche z.B. Abbildung 6.11(c) oder Abbildung 6.11(d). Dies resultiert aus der Unterdrückung der Volumenzunahme des Host-Materials. Es gilt zu beachten, dass mit einem konstanten Lithium-Fluss geladen und entladen wird. An diesem Punkt wäre eine Butler-Volmer-Randbedingung für den Ladefluss eventuell besser geeignet, wird aber auf zukünftige Arbeiten verschoben. In der Nähe neuer Kontaktpunkte ist eine höhere Gitterauflösung erkennbar, die hauptsächlich auf Veränderungen im Konzentrationsprofil zurückzuführen ist. Auf diesen Punkt wird in [1] näher eingegangen. Abbildung 6.11(d) zeigt die Situation bei SOC = 0,119995, kurz nach Beginn des Entladevorgangs. Hier treten die größten Spannungswerte auf, die wiederum größer sind als die gemessenen

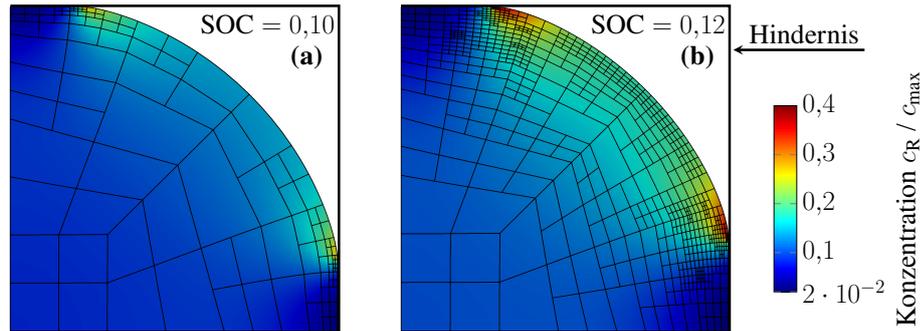


Abbildung 6.12: Konzentration c_R der 2D Viertel-Scheibe eines Nano-Wires für aSi aus Gleichung (OCP) in der Momentanplatzierung Ω , umgeben von einem quadratischen Hindernis bei $\text{SOC} \in \{0,10; 0,12\}$, basierend auf [1, Abbildung 11].

Spannungen in [247]. Ähnlich wie bei der 1D radial-symmetrischen Simulation ergeben sich aufgrund des Vorzeichenwechsels des konstanten Lithium-Flusses N_{ext} eine höhere Gitterauflösung und kleinere Zeitschritte. Auch hier ist die Effizienz des räumlich und zeitlich adaptiven Lösungsalgorithmus von entscheidender Bedeutung, um die physikalischen Änderungen angemessen zu erfassen. Bei $\text{SOC} = 0,10$ des Delithierungsprozesses in Abbildung 6.11(e) hat das Gitter wieder eine gröbere Struktur. Die Spannungsverteilung weicht jedoch von $\text{SOC} = 0,10$ des Lithierungsprozesses ab. Die auftretenden maximalen Spannungswerte sind geringer und die Verteilung der hohen Werte ist mehr in Achsenrichtung als in Hindernisrichtung orientiert. Außerdem sind die Partikelbereiche, die mit dem Hindernis in Berührung kommen, ebenfalls kleiner. Des Weiteren ist eine dunkelblaue Region mit geringen Spannungen zu erkennen, die orthogonal zur ersten Winkelhalbierenden des Koordinatensystems liegt. In Abbildung 6.11(f) wird die Endzeit $t_{\text{end}} = 0,2 \text{ h}$ bei niedrigen Spannungswerten erreicht.

Die Konzentration c_R für die beiden SOC-Werte 0,10 und 0,12 ist in Abbildung 6.12 dargestellt. Das Ergebnis in Abbildung 6.12(a) findet während des Ladevorgangs statt, wohingegen Abbildung 6.12(b) bei demselben $\text{SOC} = 0,119995$ wie in Abbildung 6.11(d) entstanden ist. Auffallend ist das Konzentrationsprofil in der Nähe des Hindernis-Kontakts. Der Bereich, in dem das Partikel mit dem Hindernis in Kontakt ist, weist einen deutlich niedrigeren Konzentrationswert auf als der Bereich, in dem das Partikel noch nicht in Kontakt mit dem Hindernis ist. Dieser Effekt ist in Abbildung 6.12(b) noch stärker ausgeprägt als in Abbildung 6.12(a). Im Vergleich zum 1D radial-symmetrischen Partikel tritt nun ein inhomogenes Verhalten der Konzentration um das Hindernis auf. Der Bereich, der mit dem Hindernis in Kontakt steht, weist niedrigere Konzentrationswerte auf. Dieses Phänomen wird auch in [129] beobachtet. Dies resultiert möglicherweise daraus, dass die freie Energiedichte aufgrund des Hindernis-Kontakts höhere elastische Anteile besitzt und somit zu einem geringeren chemischen Anteil mit niedrigeren Konzentrationswerten führt. Der Gradient im Konzentrationsprofil sowie der im chemischen Potential muss für den Entladeprozess umgekehrt werden, was zu einer feineren Gitterverteilung führt.

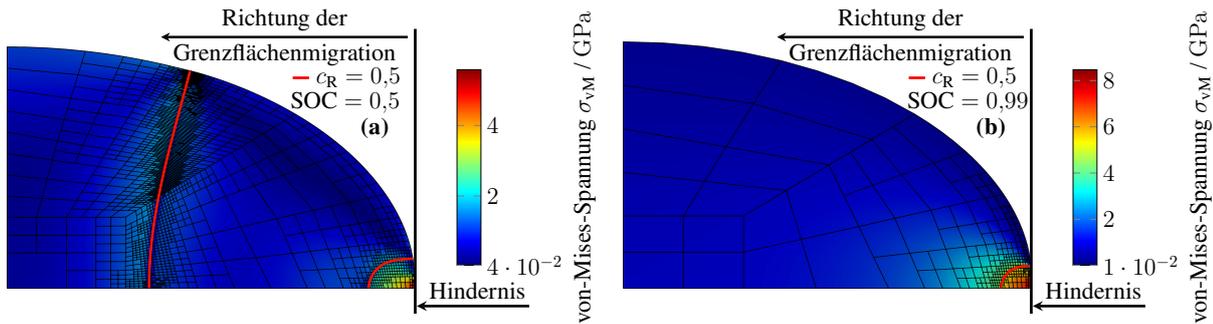


Abbildung 6.13: Von-Mises-Spannung der 2D Viertel-Ellipse eines Nano-Wires mit LFP aus Gleichung (OCP) in der Momentanplatzierung Ω , umgeben von einem Hindernis auf der rechten Seite bei $\text{SOC} \in \{0,50; 0,99\}$.

Für den LFP-Fall mit einer 2D elliptischen Viertel-Scheibe eines Nano-Wires mit Hindernis auf der rechten Seite ($\hat{g}_x = 1,006$) sind die Ergebnisse der Spannungsverteilung sowie die Konturlinie für $c_R = 0,5$ in Abbildung 6.13 dargestellt. Ohne Hindernis setzt zunächst am rechten unteren Rand die Phasenseparation ein und es entsteht eine Lithium-reiche Phase, vergleiche [50, Abbildung 11], da hier das Verhältnis zwischen Oberfläche und Volumen am größten ist [86, Kapitel 2.2.3]. Dann wandert die Phasenfront durch das Partikel, bis am Ende die Lithium-arme Phase verschwindet und wieder eine homogene Phase vorliegt. Das Hindernis-Kontakt-Problem verursacht für das PSM sogar für die Entstehung einer neuen Lithium-armen Phase, die bis zum Ende eines Lithiierungsvorgangs bestehen bleibt, vergleiche Abbildung 6.13(a) und (b). Am Hindernis-Kontakt treten wieder die größten Spannungen auf, welche auch höher sind als die Spannungen, die durch die Phasenseparation auftreten. Im Vergleich zu aSi sind die Spannungen und die Verformungen nicht so groß.

6.2.3 Inelastisch-konstitutive Theorie

Nun werden einige Ergebnisse eines BAPs für aSi und für die inelastisch-konstitutive Theorie, vergleiche Gleichung (PPP), aus [2] präsentiert und analysiert.

In Abbildung 6.14 werden die numerischen Ergebnisse für die Konzentration, die plastischen Dehnungen sowie die tangentialen Cauchy-Spannungen zwischen dem elastischen, dem plastischen und dem viskoplastischen Modell nach einer Lithiierung des Host-Materials nach einem Halbzyklus bei $\text{SOC} = 0,92$ über den Partikelradius r verglichen. Die Veränderungen der Konzentrationsprofile infolge der plastischen Verformung sind in Abbildung 6.14(a) dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass der Konzentrationsgradient sowohl im plastischen als auch im viskoplastischen Fall in der Nähe der Partikeloberfläche zunimmt, während in der Partikelmittle niedrigere Konzentrationswerte auftreten als im elastischen Fall. Dies ist auf die begrenzte maximale Spannung in den plastischen Modellen zurückzuführen. Die geringeren Spannungen im Inneren des Partikels führen dort zu einer geringeren Mobilität. Dieser Gradient in der Li-Mobilität führt zu der beobachteten Anhäufung von Li-Atomen an der Partikeloberfläche. Werden der plastische und der viskoplastische Fall miteinander verglichen, so ist ein

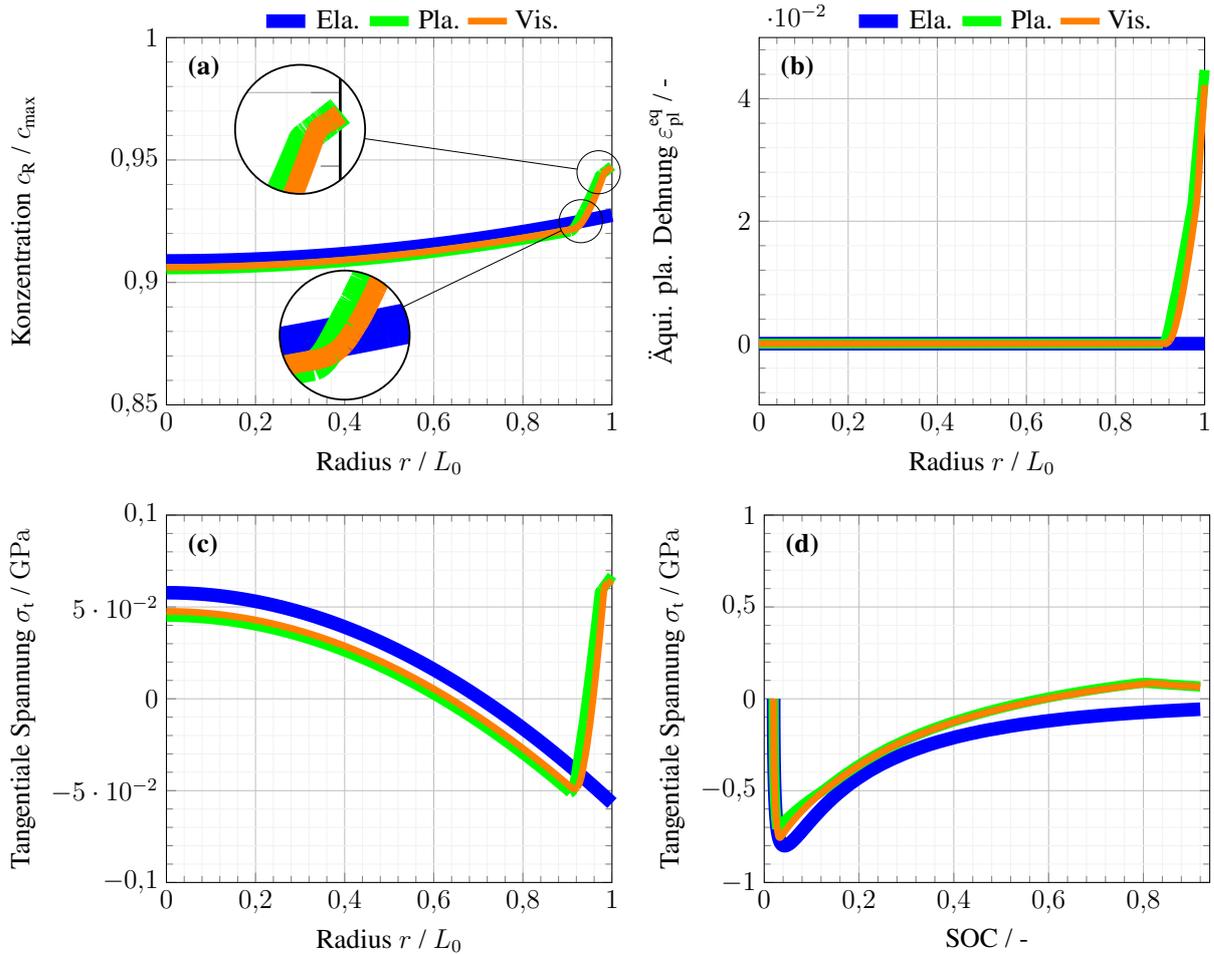


Abbildung 6.14: Vergleich für den elastischen (Ela.), den plastischen (Pla.) und den viskoplastischen (Vis.) Ansatz der 1D radial-symmetrischen Geometrie bei SOC = 0,92 über den Partikelradius r aus Gleichung (PPP): Konzentration c_R in (a), äquivalente plastische Dehnung ϵ_{pl}^{eq} in (b) und tangentielle Cauchy-Spannung in (c) über den Radius r sowie tangentielle Cauchy-Spannung an der Partikeloberfläche $r = 1,0$ über SOC in (d), basierend auf [2, Abbildung 2].

sanfterer Übergang vom elastischen zum plastischen Fall zu erkennen und damit eine leichte Verschiebung der Konzentrationswerte zur Partikeloberfläche, siehe die untere Lupe in Abbildung 6.14(a). Dies wird üblicherweise als viskoplastische Regularisierung bezeichnet [139, Abschnitt 1.7.1.4]. Die zweite Lupe zeigt einen Bereich, in dem sich die Steigung des Konzentrationsprofils in der Nähe der Partikeloberfläche ändert, was auf einen zweiten plastischen Verformungsprozess während der Lithierung hindeutet, der auch an der Änderung der Steigung der äquivalenten plastischen Dehnung zu erkennen ist, siehe Abbildung 6.14(b). Dies wird deutlicher, wenn die tangentialen Cauchy-Spannungen als Funktion über den SOC untersucht werden, vergleiche Abbildung 6.14(d) sowie [2, Abbildung 3(b)].

Abbildung 6.14(b) zeigt die äquivalente plastische Dehnung ϵ_{pl}^{eq} , die plastische Verformungen in der Nähe der Partikeloberfläche erkennen lässt. Während der Lithierung verformt sich das Teilchen zweimal plastisch. Der erste plastische Verformungsprozess tritt in der Anfangsphase

des Ladens bei niedrigem SOC $\leq 0,13$ auf, siehe Abbildung 6.14(d), und führt zu äquivalenten plastischen Dehnungen von 3,4 %. Bei weiterer Lithiierung wiederholt sich dieser Prozess bei SOC $\approx 0,8$, siehe Abbildung 6.14(d), und die Größe der äquivalenten plastischen Dehnung steigt auf 4 %. Bei der tangentialen Cauchy-Spannung σ_t , siehe Abbildung 6.14(c) und (d), ändert sich die Spannungsrichtung an der Partikeloberfläche im plastischen Fall im Vergleich zum elastischen Fall von Druck- zu Zugspannung. Dieser Vorzeichenwechsel der tangentialen Spannungen tritt in dem Bereich auf, in dem das Teilchen zuvor plastisch verformt wurde. Die heterogene plastische Verformung führt also zu einer Eigendehnung, die zu Zugspannungen nahe der Partikeloberfläche führt, die im elastischen Fall nicht zu beobachten sind. Dies bedeutet, dass es bei einem fast vollständig lithiierten Partikel zu einer erheblichen Verschiebung der Spannungsentwicklung kommt und die plastische Verformung zu Zugspannungen in der Nähe der Partikeloberfläche führt. Diese entscheidende Veränderung des Spannungsprofils in einem kleinen räumlichen Bereich des Partikels ist für die Lebensdauer der Batterie wichtig zu erkennen. Abbildung 6.14(d) zeigt die tangentiale Cauchy-Spannung an der Partikeloberfläche im Vergleich zum SOC über den gesamten Halbzyklus. Unmittelbar nach dem Start treten Cauchy-sche Druck-Spannungen auf, bei denen der elastische Ansatz auf größere Werte ansteigt als die plastischen Ansätze, die durch das Einsetzen der plastischen Verformungen begrenzt sind. Das viskoplastische Modell zeigt im Vergleich zum raten-unabhängigen Modell größere negative tangentiale Spannungen, d. h. eine Überspannung oberhalb der Fließspannung. Nach Erreichen der Maximalwerte nehmen die Spannungen in allen Fällen ab. Die plastischen Ansätze weisen jedoch Zugspannungen um SOC = 0,6 auf. Bei SOC $\approx 0,8$ verformt sich das Teilchen ein zweites Mal plastisch, wodurch sich die maximalen Zugspannungen in tangentialer Richtung verringern. Auffallend ist der Unterschied zwischen dem elastischen Fall, der nur tangentiale Druckspannungen aufweist, und den plastischen Ansätzen, die auch tangentiale Zugspannungen enthalten. Die radiale Cauchy-Spannung an der Partikeloberfläche ist nicht abgebildet, da dort eine spannungsfreie Randbedingung gilt. Diese Ergebnisse sind qualitativ vergleichbar mit den numerischen Ergebnissen aus [21, Abbildung 4(c)] und [58, Abbildung 5(d)]. Es wird darauf hingewiesen, dass sowohl für das plastische als auch für das viskoplastische Modell am Ende des ersten Halbzyklus nahezu gleichwertige numerische Ergebnissen vorliegen. Dies gilt jedoch nicht für die Ergebnisse nach mehreren Halbzyklen, die gleich im Zuge von Abbildung 6.15 diskutiert werden. Für weitere Parameterstudien und Untersuchungen wird auf [2, Abbildungen 3-5] verwiesen.

Als Nächstes wird die Effizienz der numerischen Implementierung hinsichtlich der Assemblierungszeit in Tabelle 6.1 untersucht. Hierbei gilt zu beachten, dass die Simulationen mit vier MPI-Jobs auf dem Desktoprechner aufgeführt sind. So werden in der Tabelle die durchschnittlichen Newton-Iterationen pro Zeitschritt, die Assemblierungszeit der Jacobi-Matrix und der rechten Seite des linearen Gleichungssystem für einen Halbzyklus aufgeführt. Es werden die Ergebnisse für die Linearisierung und die AD-Technik für die 1D radial-symmetrische Geometrie und die 2D Geometrie aus Abbildung 6.16 verglichen. Zusätzlich werden für die 2D Konfiguration auch diese Simulationen untersucht:

- ohne MPI-Parallelisierung, aber mit räumlicher und zeitlicher Adaptivität
- ohne MPI-Parallelisierung und konstante räumliche Diskretisierung, aber mit zeitlicher Adaptivität
- ohne MPI-Parallelisierung und konstante räumliche und zeitliche Diskretisierung.

Für den zweiten Fall wird die räumliche Diskretisierung für die gesamte Dauer der Simulation so gewählt, dass sie knapp unter der größten Anzahl von DOFs im Fall der adaptiven Simulation liegt. Für die letzte Situation mit gleichmäßiger zeitlicher Diskretisierung wird als konstante Zeitschrittweite 2×10^{-7} h und BDF, eine Formel zur Rückwärtsdifferenzierung (von engl. *backward differentiation formula*), mit der Ordnung eins für das Zeitintegrationsschema festgelegt, vergleiche [80, Kapitel 4.1.2]. 2×10^{-7} h liegt nahe, aber knapp über der niedrigsten Zeitschrittgröße der räumlich und zeitlich adaptiven Simulation mit dem NDF-Verfahren, vergleiche Bemerkung 5.2.16. Diese Werte sind notwendig, um alle relevanten physikalischen Phänomene korrekt zu erfassen. Es ist zu beachten, dass alle Newton-Schritte gezählt werden, auch die Newton-Schritte, bei denen die Reduktionsrate für das neue Newton-Update nicht schnell genug ist oder die Toleranzen des adaptiven Algorithmus nicht erfüllt werden. Nach [2, Abbildung 5(a)] sind die meisten Zeitschritte eines Lithierungszyklus rein elastisch und daher sind größere Zeitschrittweiten möglich. Aufgrund des Zeitintegrationsverfahrens mit variablen Zeitschrittweiten und variabler Ordnung ist die maximale Anzahl der Newton-Iterationen begrenzt. Wenn die maximale Anzahl von Newton-Iterationen erreicht ist, die Rate für das

Tabelle 6.1: Vergleich der Anzahl der Zeitschritte, durchschnittliche Anzahl der Newton-Iterationen per Zeitschritt (\varnothing Newton), Assemblierungszeit für die Newton-Matrix und die rechte Seite des linearen Systems zwischen der hergeleiteten Linearisierung und der AD-Technik für die 1D radial-symmetrische Konfiguration sowie 2D Viertel-Ellipse und für weitere moderne numerische Techniken für den 2D Fall aus Gleichung (PPP), basierend auf [2, Tabelle 3].

Methode	Zeitschritte	\varnothing Newton	Assemblierungszeit
Linearisierung 1D	227	1,29	3,96 sec
AD 1D	229	1,27	1,80 sec
Linearisierung 2D	314	1,18	$4,03 \times 10^3$ sec
AD 2D	338	1,26	$3,93 \times 10^2$ sec
AD 2D ohne MPI	338	1,26	$1,50 \times 10^3$ sec
AD 2D ohne MPI, uniform im Raum	302	1,17	$3,53 \times 10^3$ sec
AD 2D ohne MPI, uniform in Raum und Zeit (extrapolierte Zeit)	$4,50 \times 10^6$	1,05	$4,50 \times 10^7$ sec

Newton-Update zu klein ist oder die Toleranzen des adaptiven Algorithmus nicht erreicht werden, wird die Zeitschrittweite verringert. Eine kleinere Zeitschrittweite führt zu einer geringeren Anzahl von Newton-Iterationen. Diese Punkte erklären die niedrige durchschnittliche Anzahl von Newton-Schritten für die spezielle Simulationsumgebung.

Die Anzahl der Zeitschritte und die durchschnittliche Anzahl der Newton-Iterationen pro Zeitschritt sind bei den 1D radial-symmetrischen bzw. 2D Simulationen ähnlich. Allerdings gibt es erhebliche Unterschiede bei den Assemblierungszeiten: Die Linearisierung ist doppelt so langsam wie AD für die 1D radial-symmetrische Simulation und sogar zehnmal langsamer für die 2D Simulation. Dies ist eine bemerkenswerte Beschleunigung der Assemblierungszeit bei der Lösung des Newton-Updates. Wird die MPI-Parallelisierung nicht verwendet, ist die Assemblierungszeit erwartungsgemäß etwa viermal langsamer. Bei konstantem Gitter ergibt sich eine Verlangsamung um mehr als den Faktor zwei, aber auch eine leichte Verringerung der Anzahl der Zeitschritte. Für den letzten Fall wurden 100 Zeitschritte berechnet und die Gesamtzeiten für die Assemblierung extrapoliert. Die durchschnittliche Anzahl der Newton-Iterationen für diese 100 Schritte ist geringer als in den anderen Fällen, was auch daran liegt, dass innerhalb dieser ersten 100 Zeitschritte keine plastische Verformung auftritt. Wird eine Simulation ohne MPI-Parallelisierung, aber mit konstanter räumlicher und zeitlicher Diskretisierung betrachtet, so ergibt sich eine um etwa Faktor 10^5 höhere Assemblierungszeit. Ohne die AD-Technik käme noch einmal ein Faktor zehn hinzu, sodass insgesamt eine Beschleunigung um einen Faktor von schätzungsweise 10^6 vorliegt. Zusammenfassend zeigt Tabelle 6.1 eine enorme Beschleunigung für die Assemblierungszeit während der Simulation mit modernen numerischen Verfahren bzw. moderner numerischer Software.

Mit Nutzung der AD-Technik werden die Ergebnisse aus Abbildung 6.14 für neun Halbzyklen (fünf Lithierungen und vier Delithierungen) in Abbildung 6.15 untersucht, wobei für den viskoplastischen Fall die Linearisierung und die AD-Technik verglichen werden. Die Unterschiede zwischen der plastischen und der viskoplastischen Verformung nach neun Halbzyklen ist beachtlich, insbesondere bei der Konzentration in Abbildung 6.15(a). Der plastische Ansatz ist fast identisch mit den elastischen Ergebnissen, während die viskoplastischen Ergebnisse eher Abbildung 6.14 entsprechen. Die Ähnlichkeit zwischen den elastischen und plastischen Ergebnissen lässt sich durch die isotrope Verfestigung erklären, die zu einem starken Anstieg der Fließspannung führt. Nach neun Halbzyklen erreichen die im Inneren des Partikels auftretenden Spannungen also nicht die Fließspannung, sodass sich das Partikel nicht weiter plastisch verformen kann. Dies wiederum führt zu einer homogeneren Spannungsverteilung und somit zu keiner Anhäufung von Li-Atomen in der Nähe der Partikeloberfläche. Die untere Lupe zeigt auch für den viskoplastischen Ansatz einen Unterschied bei höheren Zyklenzahlen: Eine kleine Welle entsteht durch den Vorzeichenwechsel des Lithium-Flusses beim Laden oder Entladen des Partikels. Dies ist wichtig zu beachten, da die kleine Welle bei der tangentialen Cauchy-Spannung in Abbildung 6.15(c) bereits stärker ausgeprägt ist und ein Kandidat für mögliche weitere Inhomogenitäten ist. Zu beachten ist auch der höhere Wert in Abbildung 6.15(b) im Vergleich zu Abbildung 6.14(b), der auf ein großes Ausmaß an plastischer Verformung hinweist,

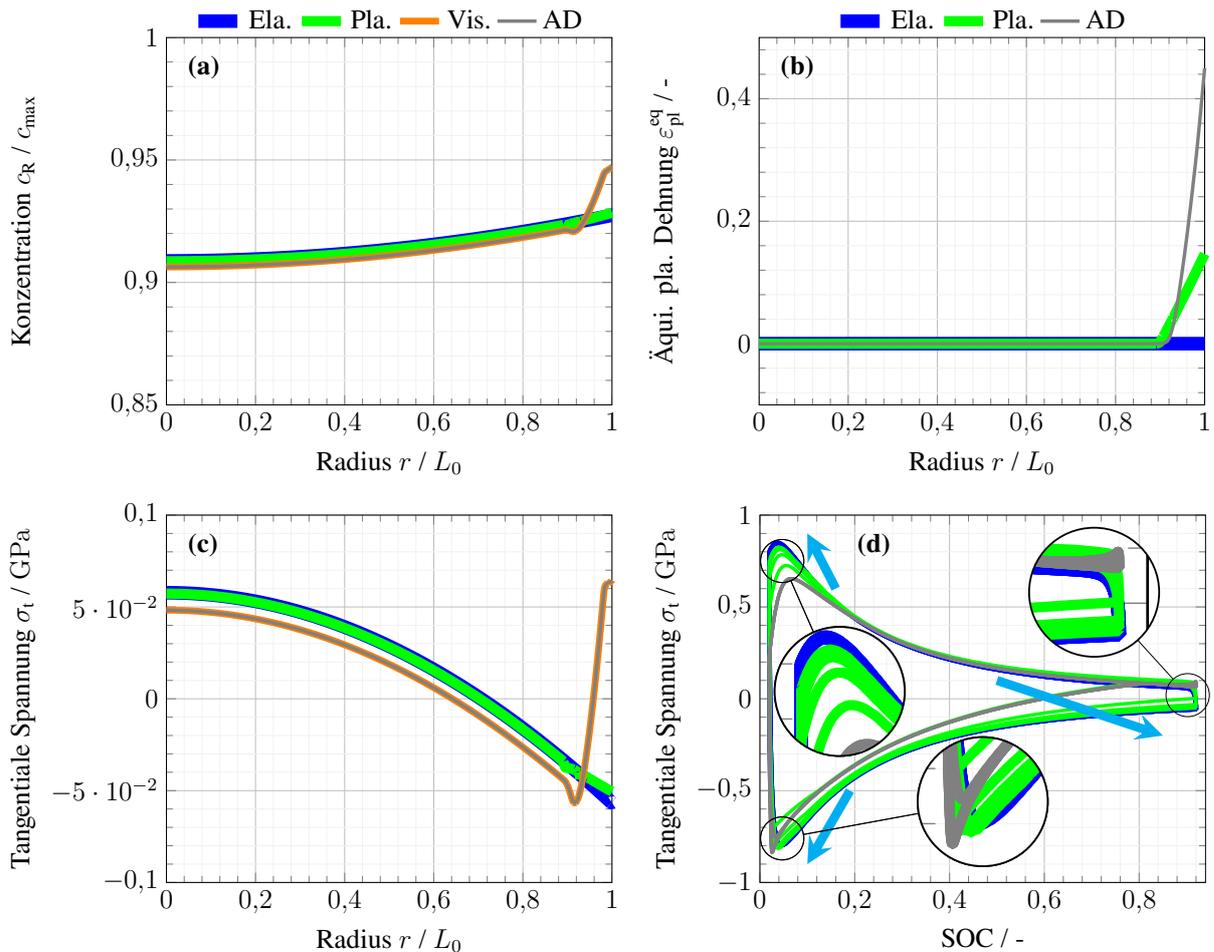


Abbildung 6.15: Vergleich für den elastischen (Ela.), den plastischen (Pla.) und den viskoplastischen (Vis.) Ansatz sowie viskoplastisch mit AD der 1D radial-symmetrischen Geometrie bei $t = 8,12$ h über den Partikelradius r aus Gleichung (PPP): Konzentration c_R in (a), äquivalente plastische Dehnung ϵ_{pl}^{eq} in (b) und tangentialer Cauchy-Spannung in (c) über Radius r sowie tangentialer Cauchy-Spannung an der Partikeloberfläche $r = 1,0$ über SOC in (d), basierend auf [2, Abbildung 6].

die schließlich zu einer Beschädigung des Partikels führen könnte. Abbildung 6.15(d) zeigt die Entwicklung der tangentialen Cauchy-Spannung an der Partikeloberfläche über den SOC. Für den elastischen Fall ist nach dem ersten Halbzyklus kein Unterschied zu erkennen und alle weiteren Halbzyklen sind identisch. Auch für den viskoplastischen Fall, hier mit AD berechnet, ist nur ein kleiner Unterschied in der unteren linken Ecke sichtbar, siehe die Lupe unten in der Mitte. Der zweite und alle weiteren Lithierungszyklen weisen eine höhere Druckspannung auf, die sogar etwas höher ist als im elastischen Fall des ersten Halbzyklus. Dies lässt sich durch die konstanten Ausgangsdaten erklären. Die Lupe oben rechts zeigt die Auswirkung des Wechsels von Lithierung zu Delithierung mit einem kurzen Anstieg und anschließendem Rückgang, was auf eine zusätzliche plastische Verformung hinweist. Ein größerer Unterschied zwischen dem elastischen und dem viskoplastischen Ansatz bei niedrigerem SOC ist am Ende des Entladezyklus in der linken oberen Ecke mit der Lupe in der linken Mitte zu sehen. Der plastische Ansatz

mit isotroper Verfestigung zeigt jedoch den größten Unterschied in jedem Zyklus. Wie bereits erörtert, tendieren die tangentialen Cauchy-Spannungen von Zyklus zu Zyklus zu den Werten des elastischen Falls, die mit den cyanfarbenen Pfeilen angezeigt werden. Es ist zu beachten, dass die kleine Welle aus Abbildung 6.15(a) und Abbildung 6.15(c) in dieser Darstellung nicht sichtbar ist.

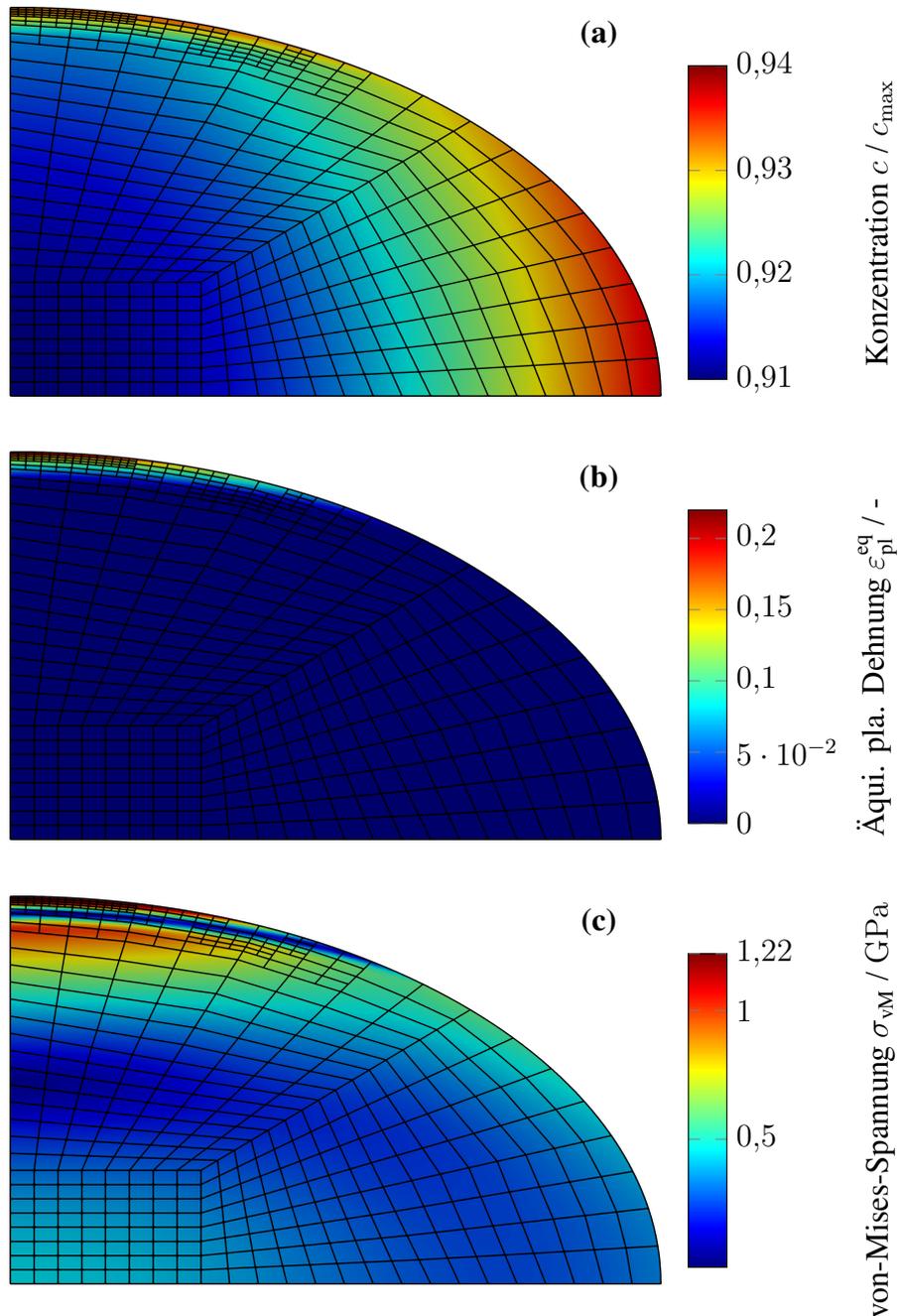


Abbildung 6.16: 2D Viertel-Ellipse eines Nano-Wires nach einer Lithiierung bei $\text{SOC} = 0,92$ aus Gleichung (PPP) für die Konzentration c_{R} in (a), die äquivalente plastische Dehnung $\varepsilon_{\text{pl}}^{\text{eq}}$ in (b) und die von-Mises-Spannung σ_{vM} in (c) mit Nutzung der AD-Technik, basierend auf [2, Abbildung 7].

Abbildung 6.16 zeigt die numerischen Ergebnisse am Ende eines Halbzyklus mit $t_{\text{end}} = 0,9$ h bzw. $\text{SOC} = 0,92$. Die Anzahl der DOFs liegt in einem Bereich von $[320, 121\,472]$ und die Gesamtrechnzeit beträgt weniger als 15 Minuten. In allen Unterabbildungen ist das adaptive Gitter im Hintergrund sichtbar, was auf einen höheren Verfeinerungsgrad an der Außenfläche in der Nähe der kurzen Halbachse hinweist. In Abbildung 6.16(a) ist das Konzentrationsprofil in einem Bereich von $[0,91; 0,94]$ dargestellt. Es fällt auf, dass der Konzentrationsgradient an der Partikeloberfläche an der kurzen Halbachse stärker ist. Hier kann ein größerer Bereich mit niedrigeren Konzentrationswerten in blau mit einem kleinen, aber steil ansteigenden Bereich in der Nähe der Partikeloberfläche lokalisiert werden. Diese Eigenschaft ist vergleichbar mit den Ergebnissen der 1D radial symmetrischen Simulationen mit einem stärkeren Anstieg in der Nähe der Partikeloberfläche in Abbildung 6.14(a) oder in Abbildung 6.15(a).

Ein Blick auf die skalare äquivalente plastische Dehnung $\varepsilon_{\text{pl}}^{\text{eq}}$ in Abbildung 6.16(b) bestätigt den Bereich der plastischen Verformung: Die plastische Verformung erfolgt an der Partikeloberfläche der kurzen Halbachse. Es treten große äquivalente plastische Dehnungen von bis zu 22 % auf. Abbildung 6.16(c) zeigt die von-Mises-Spannung aus Gleichung (6.3). Es ist eine erhebliche Inhomogenität der von-Mises-Spannungsverteilung im Partikel erkennbar. Während die Spannungswerte an der großen Halbachse unter 0,45 GPa liegen, sind die von-Mises-Spannungen an der kleinen Halbachse mehr als 1,5 mal höher und weisen zwei Maximalwerte nahe der Partikeloberfläche auf: eine durch Zugspannungen aufgrund der plastischen Verformung nahe der Oberfläche und eine durch Druckspannungen etwas weiter im Inneren des Partikels, beides wieder wie im 1D radial-symmetrischen Fall in Abbildung 6.14(c) oder in Abbildung 6.15(c). Die starke Veränderung der Spannungsgradienten in der Nähe der Oberfläche der kurzen Halbachse mag ungewöhnlich erscheinen. Wie jedoch dargelegt, resultiert der Wechsel der Gradienten aus dem Vorzeichenwechsel der tangentialen Spannungen von Zug an der Partikeloberfläche hin zu Druck im oberflächennahen Partikelinneren, vergleiche Abbildung 6.14(c). Da die von-Mises-Spannung der Absolutwert des Spannungsdeviators ist, führt diese Änderung dazu, dass die beiden Maxima nahe beieinander liegen. Diese Inhomogenität der Spannungsverteilung zwischen Druck- und Zugspannungen ist besonders wichtig für weitere Untersuchungen zur Partikelschädigung oder zum Bruch.

Die lange Halbachse ist für niedrigere Konzentrationswerte in der Partikelmitte verantwortlich. Auf der kleinen Halbachse würde die Diffusion höhere Konzentrationen in der Partikelmitte erzeugen. Somit ist der Einfluss der niedrigeren Konzentrationswerte an der längeren Halbachse für höhere Konzentrationsgradienten an der kleinen Halbachse verantwortlich, was zu höherer Spannung und plastischer Verformung führt. Dies wird auch im nachfolgenden Kapitel nochmals für den 2D Fall diskutiert.

6.2.4 Partikel-SEI-Ansatz

Aufgrund der Wichtigkeit der Mechanik werden für ein 1D radial-symmetrisches Partikel mit sphärischer SEI und für ein elliptisches Nano-Wire mit elliptischer SEI für Siliziumanoden die

chemisch-mechanische Kopplung zwischen Partikel und SEI analysiert, siehe Gleichung (PSP). Die SEI-Schicht, die sich rein mechanisch verformt, muss sich an die Volumenänderungen der Siliziumanode während des Zyklierens anpassen. Dies führt ebenfalls zu Spannungen innerhalb der SEI. Das Partikel verformt sich chemisch-elastisch, während sich die SEI elastisch-(visko-)plastisch verformt. Hierzu werden in diesem Kapitel einige numerische Studien aus [3] und [4] gezeigt und untersucht.

Bei der Erweiterung des Modells von einem einzelnen Partikel zu einem gekoppelten Partikel-SEI-Ansatz wurde mit einer rein elastischen SEI mit dem Lagrangeschen GSV-Ansatz begonnen. Die numerische Simulation ist jedoch um $t = 0,32$ h bzw. $\text{SOC} = 0,34$ abgebrochen, da keine geeignete Newton-Aktualisierung gefunden werden konnte. Abbildung 6.17(a)-(b) und Abbildung 6.18(a)-(b) zeigen die numerischen Ergebnisse in orange. In Abbildung 6.17(b) ist deutlich zu erkennen, dass die tangentielle Cauchy-Spannung der SEI an der Grenzfläche zwischen dem Partikel und dem SEI stark ansteigt, was beim logarithmischen Hencky-Ansatz nicht auftritt. Andererseits führt die Verwendung der logarithmischen Verzerrung auch in der rein elastischen Konfiguration zu einer Stabilisierung der numerischen Simulation und unterdrückt den starken Anstieg an der Grenzfläche (grün). Abbildung 6.17(a) zeigt die geforderte Schnittflächenbedingung für die Verschiebung zwischen dem Partikel und der SEI. Aufgrund der Anwendung der exponentiellen Abbildung der plastischen Zeitintegration ist der logarithmische Hencky-Ansatz für die Verzerrung im Vergleich zum Lagrangeschen GSV-Ansatz für die Verzerrung vorteilhaft und wird in allen plastischen Simulationen verwendet. Abbildung 6.17(a)-(b) und Abbildung 6.18(a)

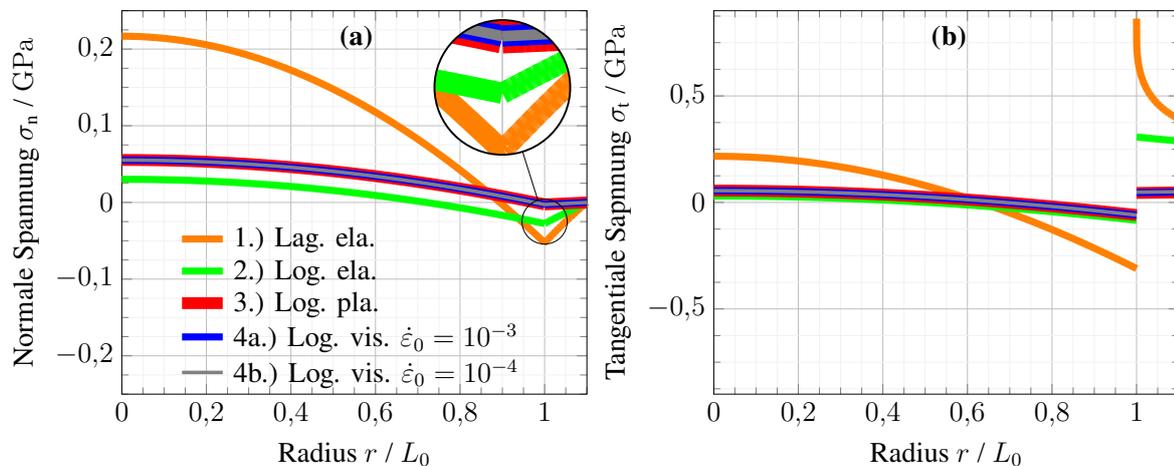


Abbildung 6.17: Normale (a) und tangentielle (b) Cauchy-Spannung über den Radius r ($0,0 \leq r \leq 1,0$ in $\Omega_{\text{com,P}}$, $1,0 \leq r \leq 1,1$ in $\Omega_{\text{com,S}}$) für die 1D radial-symmetrische Partikel-SEI-Konfiguration am Ende der Simulationszeit aus Gleichung (PSP); für den 1.) rein elastischen Fall mit dem Lagrangeschen GSV-Verzerrungstensor (Lag. ela.) stoppt die Simulation bei $\text{SOC} = 0,34$, vergleiche Abbildung 6.18(a), wohingegen alle anderen Fälle (2.) elastisch, 3.) plastisch und 4a.), 4b.) viskoplastisch) mit dem logarithmischen Hencky-Verzerrungstensor die finale Simulationszeit erreichen, basierend auf [3, Abbildung 2].

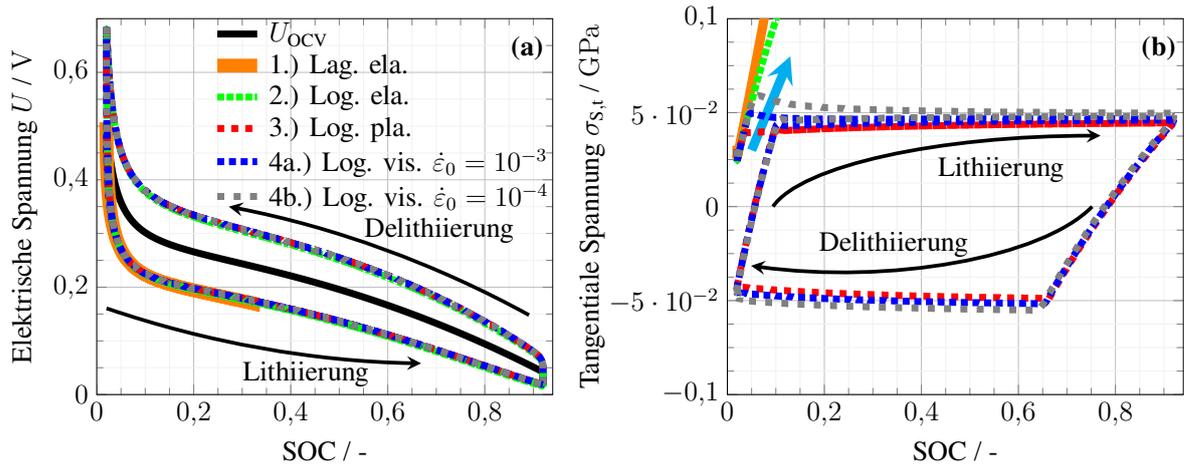


Abbildung 6.18: Elektrische Spannung U an der Partikeloberfläche $r = 1,0$ über SOC der 1D radial-symmetrischen Partikel-SEI-Konfiguration für drei Halbzyklen aus Gleichung (PSP) für die unterschiedlichen Ansätze des elastischen Verzerrungstensors für die elastischen und plastischen Fälle mit gestopptem Lagrangeschen GSV-Ansatz für den elastischen Fall in orange (a) und der tangentialen Cauchy-Spannung der SEI über SOC an der Schnittstelle zwischen Partikel und SEI mit zunehmender Spannungsüberrelaxation für kleineres $\dot{\epsilon}_{pl}^{eq}$ (blauer Pfeil) im viskoplastischen Fall (b), basierend auf [3, Abbildung 3].

enthalten fast keine Veränderung zwischen der raten-unabhängigen und raten-abhängigen Plastizität. Abbildung 6.18(b) zeigt jedoch die typische Spannungsüberrelaxation für die tangentialen Cauchy-Spannung der SEI an der Partikel-SEI-Schnittfläche, bestehend aus einem Überschwingen zu Beginn der ersten Plastifizierung und einer anschließenden Entspannung in Richtung der raten-unabhängigen plastischen Ergebnisse. Eine Verringerung von $\dot{\epsilon}_0$ von 10^{-3} s⁻¹ auf 10^{-4} s⁻¹ führt zu einem höheren Überschwingen (blauer Pfeil). Eine elektrische Überrelaxation ist auch bei Messungen in [154] zu beobachten, was die Spannungsrelaxation nach GITT-Pulsen mit niedrigem Strom erklärt [43]. Im rein elastischen Fall gibt es keine Spannungshysterese, d. h. Lithiierung und Delithiierung führen zu denselben Spannungen, die in Abbildung 6.18(b) in gestrichelt grün dargestellt sind. Schließlich zeigt Abbildung 6.18(a) die Auswertung der elektrischen Spannung mit der Butler–Volmer-Bedingung, die zu ähnlichen Ergebnissen führt wie für das einzelne Batterie-Aktivmaterialpartikel [2, Anhang G]. Für die 1D radial-symmetrische Konfiguration des Partikel-SEI-Ansatzes wurde die Simulation mit 16×10^3 DOFs und $1,4 \times 10^3$ Zellen durchgeführt.

Für das 2D elliptische Rechengebiet mit 87×10^3 DOFs und $1,2 \times 10^3$ Zellen werden die Spannungen innerhalb des Partikels und der SEI für drei Halbzyklen (1. Lithiierung, 1. Delithiierung, 2. Lithiierung) diskutiert. Weiter werden die Li-Konzentrationsverteilung sowie die Gradienten während drei Halbzyklen untersucht. In dieser Arbeit werden die Ergebnisse für eine weiche SEI vorgestellt. Für die ausführliche Diskussion einer steifen SEI wird auf [4] verwiesen.

In Abbildung 6.19 werden die Cauchy-Spannungen in normaler (a) und tangentialer (b) Richtung bei 30% SOC während der Lithiierung dargestellt. So zeigen beide Verteilungen

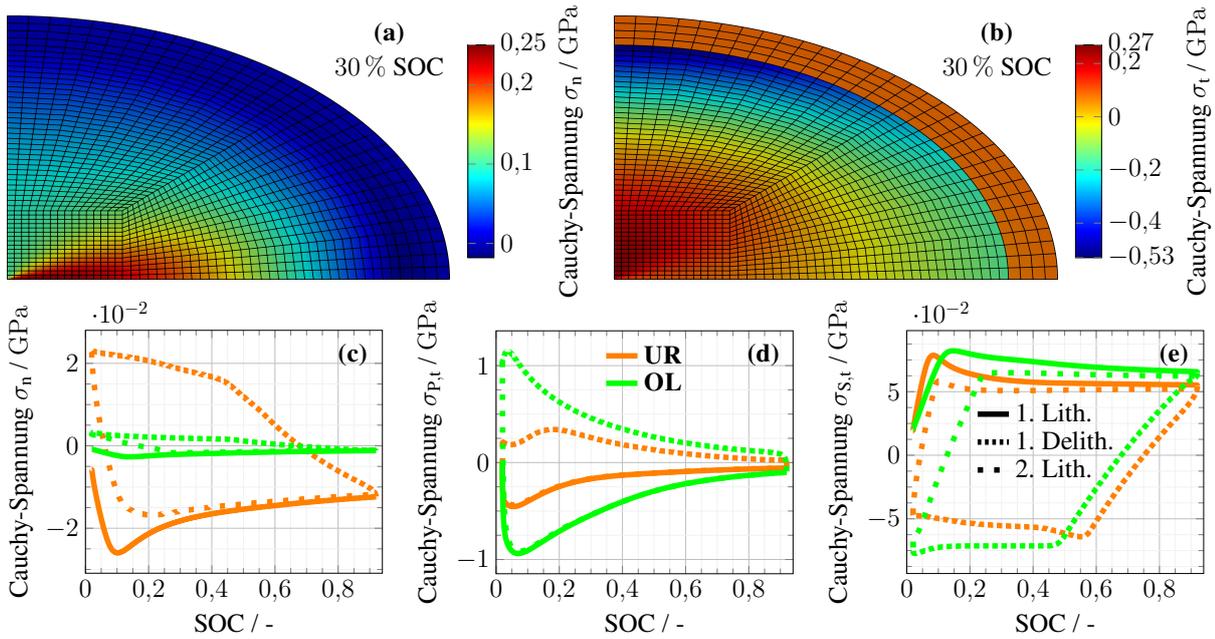


Abbildung 6.19: Normale (a) und tangentielle (b) Cauchy-Spannung bei $\text{SOC} = 0,3$ sowie normale (c), tangentielle Cauchy-Spannung für das Partikel (d) sowie für die SEI (e) an den Punkten **UR** (unten rechts im Schnitt zwischen Partikel und SEI) und **OL** (oben links rechts im Schnitt zwischen Partikel und SEI) über drei Halbzyklen für die weiche SEI der 2D Viertel-Ellipse für den Partikel-SEI-Ansatz aus Gleichung (PSP), basierend auf [4, Abbildung 2].

Zugspannung in der Mitte des Partikels und Druckspannung an der Oberfläche. Die größten Druckspannungen treten in normaler Richtung am Ende der großen Halbachse in Punkt **UR** (unten rechts im Schnitt zwischen Partikel und SEI) und in tangentialer Richtung am Ende der kleinen Halbachse in Punkt **OL** (oben links rechts im Schnitt zwischen Partikel und SEI) auf. Die untersuchten Punkte sind in Abbildung 6.4 eingezeichnet.

Die zeitliche Entwicklung der Cauchy-Spannungen während der drei Halbzyklen ist für die Normalenkomponente in Abbildung 6.19(c), für die Tangentialkomponente des Partikels in Abbildung 6.19(d) und für die Tangentialkomponente der SEI in Abbildung 6.19(e) dargestellt. So zeigen sich für das Partikel dauerhafte Druckspannungen in den Punkten **UR** und **OL**, wobei deutlich größere Spannungsbeträge für die tangentielle Komponente vorliegen. Die Normalenspannung in Abbildung 6.19(c) zeigt immer den größten Wert an der großen Halbachse im Punkt **UR**, die Tangentialspannung in Abbildung 6.19(d) an der kleinen Halbachse im Punkt **OL**. Bei der anschließenden Delithierung treten an der Partikeloberfläche die größten Zugspannungen an denselben Stellen wie zuvor auf. Zu Beginn der zweiten Lithierung weicht die Normalenspannung in Abbildung 6.19(c) aufgrund der Anfangsbedingung leicht von der ersten Lithierung ab, aber die Spannungswerte nähern sich kontinuierlich denen der ersten Lithierung an. Die tangentialen Spannungen des Partikels stimmen mit denen des ersten Zyklus überein. Die größten tangentialen Spannungen entstehen bei niedrigen SOC-Werten im Punkt **OL** und führen dort zu

plastischem Fließen, vergleiche Abbildung 6.16, und können in Partikelbruch resultieren. Der Vergleich zu einem symmetrischen Nano-Wire ist in [4, Abbildung 6] dargestellt.

Die Normalenspannungen der SEI sind über die Schnittstellenbedingungen identisch zu denen des Partikels. Am äußeren Rand ist eine spannungsfreie Randbedingung in Normalenrichtung vorgegeben. Während der Lithiierung führt die Volumenausdehnung des Partikels zu tangentialen Zugspannungen innerhalb der SEI, vergleiche Abbildung 6.19(b) und Abbildung 6.19(e). Der Spannungswert an der kleinen Halbachse am Punkt **OL** ist etwas größer als am Punkt **UR**. Dies ist zu erwarten, da die Krümmung der SEI an diesem Punkt am geringsten ist. Daher könnte die SEI am Punkt **OL** anfällig sein für Bruch. Während der Delithiierung liegt tangentiale Druckspannung vor, wobei der maximale Wert wieder am Punkt **OL** erreicht wird. Während der zweiten Lithiierung verringert sich die Größe der Spannungsüberrelaxation und die Spannung konvergiert mit der ersten Lithiierung wie im 1D radial-symmetrischen Fall in Abbildung 6.18(b). Der Einfluss der Viskosität wird in [4, Abbildung 8] für eine Variation von ε_{pl}^{eq} untersucht und führt zum gleichen Ergebnis wie in Abbildung 6.18(b).

Die Li-Verteilung innerhalb des elliptischen Nano-Wires während der Lithiierung ist in Abbildung 6.20(a) bis (c) für 5 %, 30 % und 90 % SOC dargestellt. Wie erwartet nimmt die Lithiumkonzentration im Allgemeinen von außen her zu und zeigt den größten Wert an der langen Halbachse am Punkt **UR**. An diesem Punkt hat die elliptische Geometrie das höchste Verhältnis von Oberflächen zu Volumen, was zu einem schnelleren Anstieg der Lithiumkonzentration

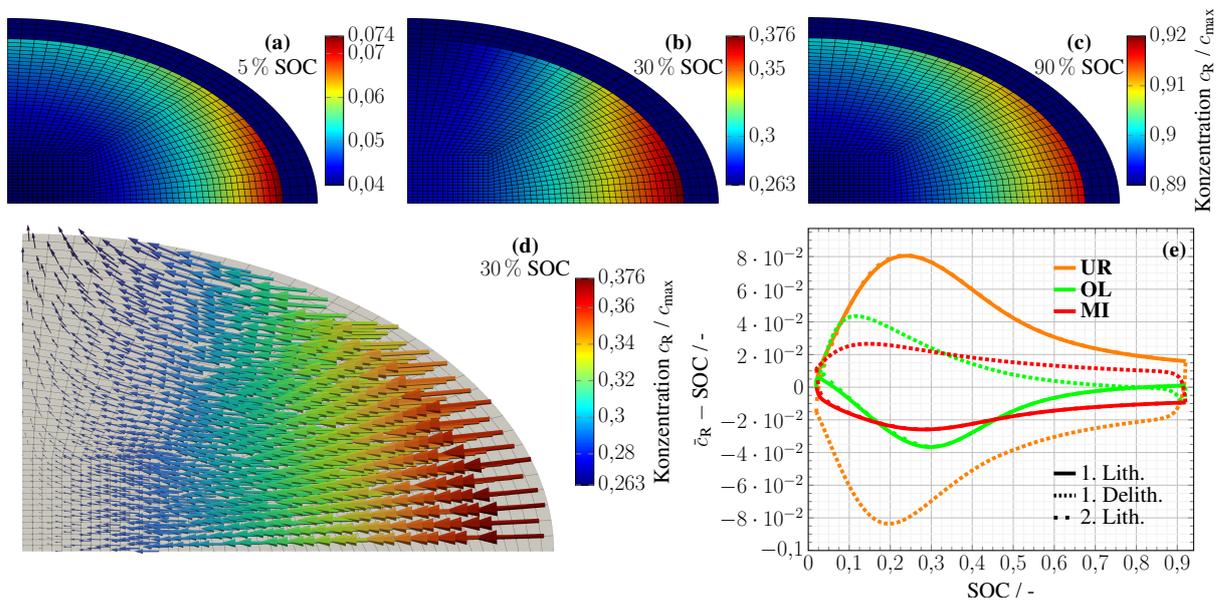


Abbildung 6.20: Konzentration c_R bei SOC = 0,05 in (a) bei SOC = 0,30 in (b) und SOC = 0,90 in (c) im Partikel sowie Richtungsvektoren des Konzentrationsgradienten, skaliert mit einer negativen Konstanten, im Partikelgebiet $\Omega_{com,P}$ in (d) für die weiche SEI und Differenz zwischen Konzentration und dem Mittel über drei Halbzuklen in (e) an den Punkten **UR**, **OL** und **MI** (Mittelpunkt des Partikels) der 2D Viertel-Ellipse für den Partikel-SEI-Ansatz aus Gleichung (PSP), basierend auf [4, Abbildung 3].

führt [87, Kapitel 2.2.3]. Entgegen der Erwartung ist die Lithiumkonzentration am Ende der kleinen Halbachse am Punkt **OL** niedriger als die Konzentration am Mittelpunkt **MI** des Partikels während der Lithiierung bei 30 % SOC. Zur besseren Veranschaulichung dieser Konzentrationsanomalie wird der Konzentrationsgradient, der die Richtung der chemischen Li-Diffusion angibt und mit einer negativen Konstanten skaliert ist, in Abbildung 6.20(d) dargestellt. Entlang der großen Halbachse zeigt die Li-Diffusion zum Mittelpunkt der Ellipse. Entlang der kleinen Halbachse hingegen weist die Diffusion in Richtung des Partikelrandes, was die geringere Konzentration am Punkt **OL** verdeutlicht. Im Gegensatz dazu weist der Gesamtfluss des Lithiums, der durch den Gradienten des chemischen Potentials verursacht wird, immer in Richtung der Mitte des Partikels.

Zur Bestätigung der Konzentrationsanomalie wird die Differenz der Lithiumkonzentration vom Mittelwert während der drei Halbzyklen in Abbildung 6.20(e) betrachtet. Wie bei der Lithiierung zu erwarten ist, ist die Konzentration am Punkt **UR** immer größer und am Punkt **MI** immer kleiner als die mittlere Konzentration. Während der Delithiierung ist dieses Konzentrationsverhalten umgekehrt. Jedoch ist während der Lithiierung in einem größeren SOC-Bereich zwischen 15 % und 45 % SOC die Konzentration am Punkt **OL** kleiner als die mittlere Konzentration und sogar kleiner als die Konzentration im Zentrum **MI**. Diese Konzentrationsanomalie tritt auch bei der Delithiierung als Konzentrationsüberschuss und der zweiten Lithiierung als Konzentrationsmangel auf. Die Konzentrationsanomalie am Punkt **OL** ist somit kein Simulationsartefakt in einem engen SOC-Bereich während der ersten Lithiierung, sondern signifikant und robust während des Zyklierens. Diese Anomalie tritt auch bei einem sehr langsamen Laden mit $C/20$ ohne eine umgebende SEI auf, siehe [4, Abbildung 10]. Somit entsteht diese Anomalie nicht aufgrund der umgebenden SEI, sondern aufgrund der Mechanik innerhalb des Partikels. Während der Lithiierung steigt die Lithiumkonzentration am Punkt **UR** am schnellsten an, da hier das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen am größten ist. Der signifikante Anstieg verursacht eine ausgeprägte Volumenvergrößerung, die zu Druckspannungen entlang der äußeren Begrenzung des Nano-Wires führt. Diese Druckspannung ist am Punkt **OL** bei der kleinen Halbachse aufgrund der geringeren Krümmung am größten. Die beträchtliche Druckspannung wirkt sich auf die chemisch-mechanische freie Energie aus und erschwert eine weitere Li-Bildung am Punkt **OL**. Bei der Delithiierung ist dieser Effekt mit Bildung von Zugspannungen entsprechend umgekehrt und führt zu einem lokalen Konzentrationsüberschuss am Punkt **OL**. Bei der Untersuchung eines rein chemischen elliptischen 2D Siliziumpartikels ohne mechanische Kopplung tritt eine solche Konzentrationsanomalie nicht auf. Die Konzentrationsanomalie während des Zyklierens resultiert also aus dem chemisch-mechanischen Wechselspiel innerhalb des Siliziumpartikels, das durch die elliptische Geometrie erheblich beeinflusst wird.

Bei einer steifen SEI kehrt sich die Konzentrationsanomalie um und es entsteht wie beim Hindernis-Kontakt-Problem ein Lithium-armer Bereich an der Partikeloberfläche der langen Halbachse am Punkt **UR**, da dort die größten Spannungen aufgrund des größten Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen entstehen, vergleiche [4, Abbildung 5(b), (c), (e)].

6.2.5 Residuen-Fehlerschätzer

In diesem Kapitel werden die numerischen Ergebnisse in Bezug auf den residual-basierten a-posteriori-Fehlerschätzer präsentiert und diskutiert. Zunächst wird für LFP der Spezialfall eines rein chemischen 1D Partikels ohne Symmetrieanahmen und mit homogenen Neumann-Randbedingungen für den Lithium-Fluss aus Gleichung (5.57) betrachtet. Ein solches Szenario tritt z.B. in [248] oder in [249, Abbildung 2(c)] auf, wobei dort noch eine zusätzliche Volumenkraft in der Kontinuitätsgleichung vorhanden ist.

Für den 1D Fall ohne Symmetrieanahmen mit konstanter Mobilität und einem konstanten Anfangsgitter wird die in Abbildung 6.21(a) in schwarz eingezeichnete Anfangskonzentration

$$c_0 = -0.48 \tanh\left(\frac{(x - 0.64)^2 - 0.15^2}{0.0039}\right) + \frac{(x - 0.36)^2 - 0.1^2}{0.0039}$$

betrachtet. Während der Simulation werden die beiden Lithium-reichen Phasen zu einer Lithium-reichen Phase zur finalen Simulationszeit $t_{\text{end}} = 0,3 \text{ h}$ verschmelzen. Hierbei wird mit dem räumlich und zeitlich adaptiven Lösungsalgorithmus aus Algorithmus 3 gearbeitet. Es liegen ungefähr zwischen 500 und $8,2 \times 10^3$ DOFs bzw. zwischen 70 und 1×10^3 Zellen vor. In Abbildung 6.21(a), (b) und (c) sind in rot die finale Konzentrationsverteilungen sowie mit Kreisen das Verfeinerungslevel jeweils für den Residuen-Fehlerschätzer $\hat{\eta}_K$ aus Theorem 5.2.11, den Gradientenschätzer aus Bemerkung A.3.1 und den Kelly-Fehlerschätzer aus Bemerkung A.3.2 dargestellt. Zwischen den Konzentrationsverteilungen ist kein Unterschied erkennbar. Bei den Verfeinerungsleveln gibt es leichte Unterschiede, wobei alle drei in den Bereichen des Phasenübergangs hohe Gitterauflösungen aufweisen und in den homogenen Phasen geringe. Der Gradientenschätzer besitzt insgesamt die niedrigsten Verfeinerungslevel, gefolgt vom Kelly-Fehlerschätzer und dem residual-basierten Fehlerschätzer. Dieser besitzt die größten Verfeinerungslevel.

Als Nächstes werden die drei Fehlerschätzer genauer untersucht. Hierbei wird die obige Konfiguration genommen und eine hoch aufgelöste Referenzlösung mit dem Gradientenschätzer

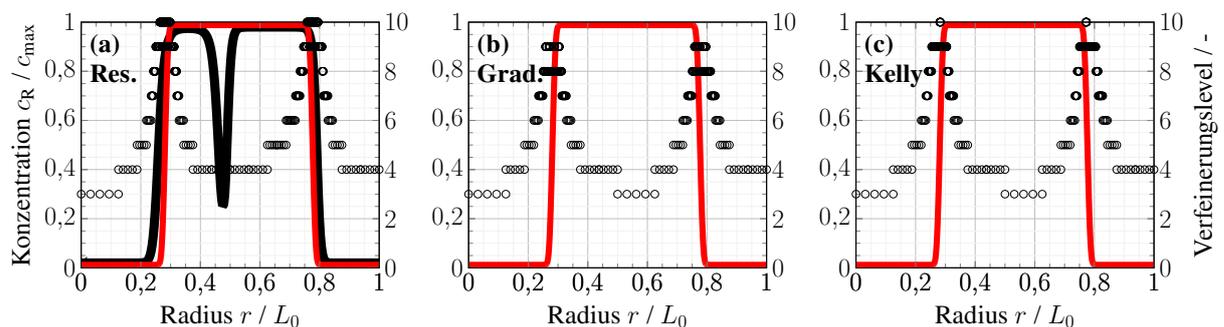


Abbildung 6.21: Vergleich der unterschiedlichen Verfeinerungsstrategien (Residuenschätzer (Res.) in (a), Gradientenschätzer (Grad.) in (b) und Kelly (Kelly) in (c)) für den rein chemischen 1D Testfall bei Simulationsende über Radius r aus Gleichung (5.57): Konzentration c_R (rot) und Verfeinerungslevel (schwarze Kreise) sowie Startkonzentration in schwarz in (a).

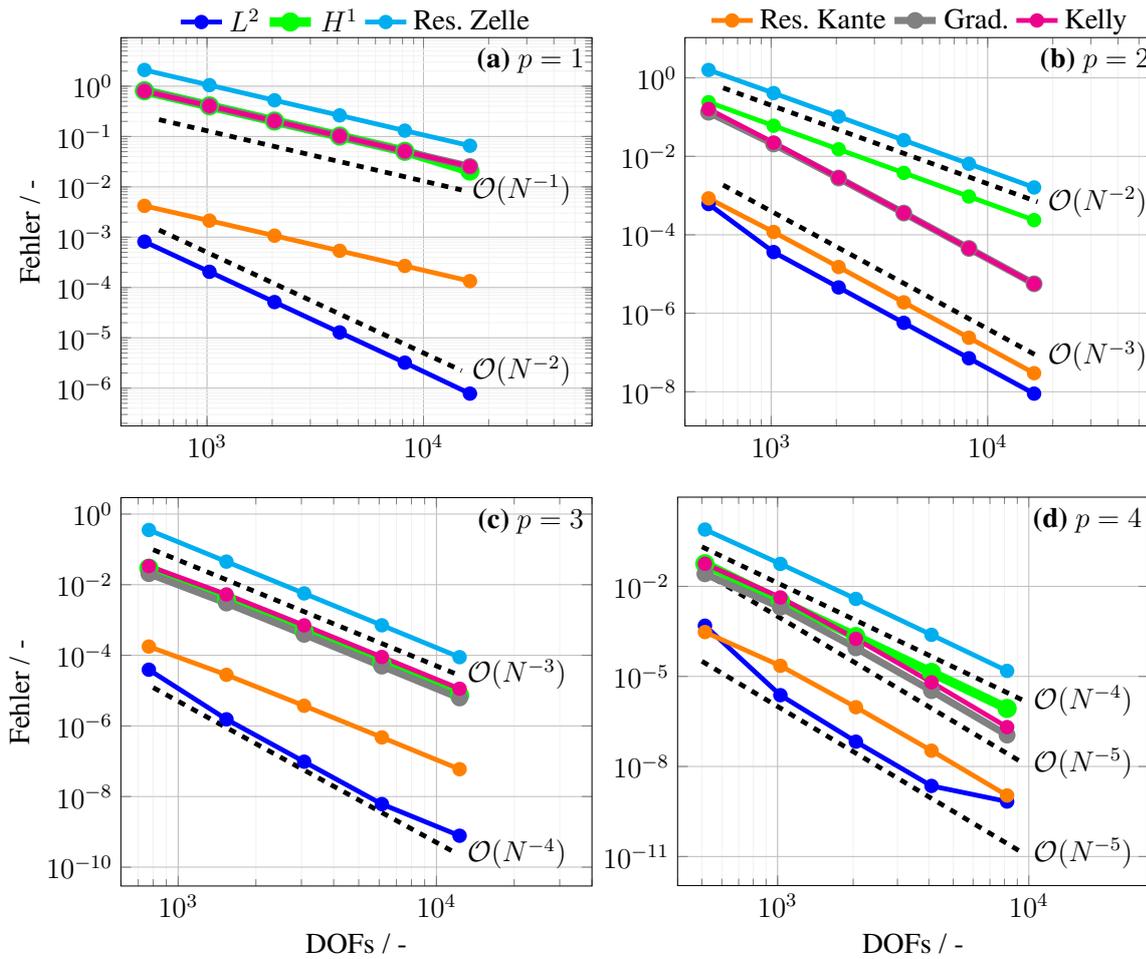


Abbildung 6.22: Vergleich der Konvergenzgeschwindigkeit für finite Elemente mit Ordnung $p = 1$ (a), Ordnung $p = 2$ (b), Ordnung $p = 3$ (c) und Ordnung $p = 4$ (d) mit Referenzlinien (gestrichelt) für die optimale Ordnung für uniform verfeinerte Gitter über DOFs mit Fehler in L^2 -Norm, in H^1 -Norm sowie Berechnung der Fehlerschätzer für die beiden Anteile des Residuenschätzers (Res. Zelle und Res. Kante), den Gradientenschätzer (Grad.) und den Kelly-Schätzer (Kelly) für den rein chemischen 1D LFP-Testfall aus Gleichung (5.57).

mit $\text{RelTol}_t = 10^{-8}$, $\text{RelTol}_x = 6,5 \times 10^{-13}$, $\text{AbsTol}_t = 10^{-11}$ und $\text{AbsTol}_x = 6,5 \times 10^{-10}$ sowie $\Theta_c = 0.03$, $\Theta_r = 0.6$, $\tau_0 = 1 \times 10^{-15}$ h und konstanter Mobilität $m_{\text{const}} = 1$ gespeichert.

Nun werden mit uniformer Verfeinerung die tatsächlichen L^2 - und H^1 -Fehler berechnet sowie die drei Fehlerschätzer für das entsprechende Gitter ausgewertet. Die daraus resultierenden Konvergenzuntersuchungen sind in Abbildung 6.22(a)-(d) für die jeweilige Polynomordnung $p \in \{1; 2; 3; 4\}$ der Finite-Elemente-Ansatzfunktion dargestellt. So zeigt sich, dass der Gradientenschätzer (Grad.) und der Kelly-Fehlerschätzer (Kelly) auf einem sehr ähnlichen Niveau liegen und für ungerade Polynomgrade die gleiche Konvergenzordnung wie der H^1 -Fehler, jedoch für gerade Polynomgrade die gleiche Konvergenzordnung wie der L^2 -Fehler aufweisen. Das gleiche Verhalten zeigt sich für den Kanten-Anteil (Res. Kante) des residual-basierten Fehlerschätzers. Nur der Zell-Anteil (Res. Zelle) hat für alle vier untersuchten Polynomgrade die

gleiche Konvergenzordnung wie der H^1 -Fehler. Der Zell-Anteil besitzt insgesamt etwas höhere Werte für die Fehlerschätzung, was die höheren Verfeinerungslevel in Abbildung 6.21(a) erklärt. Die Fehlerschätzungen des Kanten-Anteils liegen unter den tatsächlichen Fehlern für ungerade Polynomgrade, aber auf einem ähnlichen Niveau wie der L^2 -Fehler für gerade Polynomgrade. Eine entsprechende Skalierung mit γ_{cell} bzw. mit γ_{face} wie in Gleichung (5.72) kann die beiden Anteile des Residuenschätzers auf das Niveau der anderen beiden Fehlerschätzer bringen, wobei die Parameter abhängig vom Polynomgrad sind. Eine Abhängigkeit der beiden Anteile des Residuenschätzers für gerade bzw. ungerade Polynomgrade wurde nach [173, Kapitel 1.6] und [174, 175] ebenfalls in [176, 177] beobachtet.

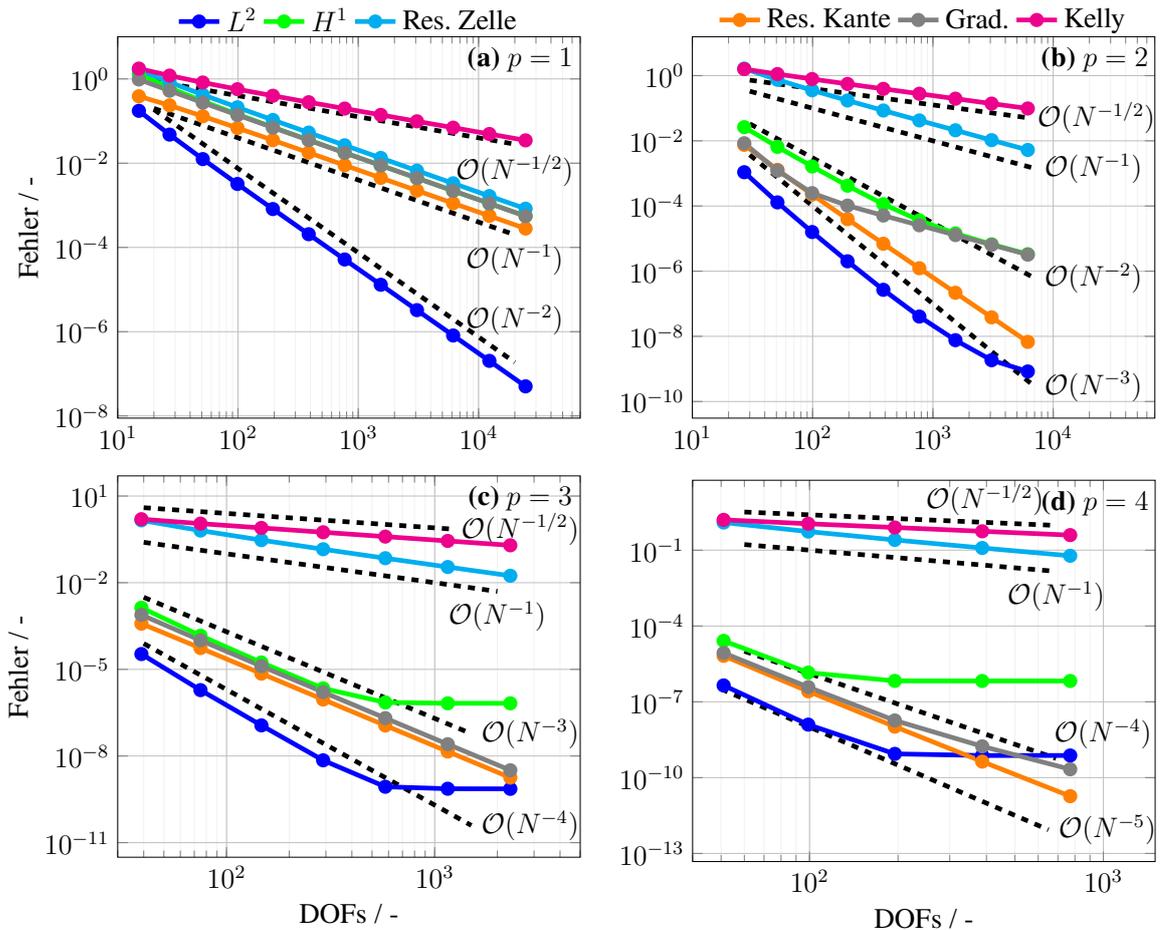


Abbildung 6.23: Vergleich der Konvergenzgeschwindigkeit für finite Elemente mit Ordnung $p = 1$ (a), Ordnung $p = 2$ (b), Ordnung $p = 3$ (c) und Ordnung $p = 4$ (d) mit Referenzlinien (gestrichelt) für die optimale Ordnung für uniform verfeinerte Gitter über DOFs mit Fehler in L^2 -Norm, in H^1 -Norm sowie Berechnung der Fehlerschätzer für die beiden Anteile des Residuenschätzers (Res. Zelle und Res. Kante), Gradientenschätzer (Grad.) und den Kelly-Schätzer (Kelly) für die chemisch-mechanisch gekoppelten 1D radial-symmetrische Geometrie und aSi aus Gleichung (SPP).

In Abbildung 6.23 sind die Konvergenzordnungen für das chemisch-elastisch gekoppelte Siliziumpartikel in der 1D radial-symmetrischen Standard-Konfiguration aus Gleichung (SPP) zu sehen. Hierfür wurde die Referenzlösung mit einem uniformen Gitter mit ca. 1,5 Millionen DOFs, 131×10^3 Zellen und $\text{RelTol}_t = 10^{-11}$, $\text{AbsTol}_t = 10^{-14}$ auf dem bwUniCluster auf einem Single-Knoten berechnet. Als finale Zeit wurde $t_{\text{end}} = 0,02$ h gewählt, da hier große Spannungen auftreten.

Es zeigt sich ein ähnliches Verhalten für den Kanten-Anteil des Residuen-Fehlerschätzers und den Gradientenschätzer wie in der vorherigen Abbildung. Auffällig ist jedoch, dass der Kelly-Fehlerschätzer nur eine verringerte Konvergenzordnung von 0,5 und der Zell-Anteil eine maximale Konvergenzordnung von 1 aufweisen. Der Kelly-Fehlerschätzer scheint aufgrund der inhomogenen Neumann-Randbedingung des Lithium-Flusses und den Randbedingungen für die Verschiebung nur eine verringerte Konvergenzordnung zu besitzen. Der Zell-Anteil besitzt ebenfalls nur eine verringerte Konvergenzordnung, die aufgrund der Nichtlinearität in der Berechnung des ersten Piola–Kirchhoff-Spannungstensors \mathbf{P} im Residuenterm auftreten könnte. Weitere Untersuchungen in Bezug auf die verringerte Konvergenzordnung können neue Erkenntnisse bieten [167, 169]. Mit höherem Polynomgrad tritt immer früher eine Sättigung ein, die aufgrund der gewählten Konfiguration der Referenzlösung entsteht.

Weitere numerische Ergebnisse für diese Konfiguration des residual-basierten Fehlerschätzers für das chemisch-elastisch gekoppelte Batterie-Aktivmaterialpartikel für die 1D radial-symmetrische Geometrie finden sich in [6].

6.2.6 Weitere Parameter- und Modellierungs-Kombinationen

In diesem Kapitel sollen kurz und knapp weitere Parameter- und Modellierungs-Kombinationen vorgestellt werden.

So kann z.B. für eine Natrium-Ionen-Batterie für das Kathodenmaterial Natrium-Eisenphosphat Na_xFePo (NFP) (von engl. *sodium iron phosphate*) mit einer angepassten Energiedichte für den chemischen Anteil

$$\rho_{\text{R}}\psi_{\text{ch}}(\bar{c}_{\text{R}}) := R_{\text{gas}}Tc_{\text{max}} \left(\alpha_1 \bar{c}_{\text{R}} - \frac{\alpha_2}{2} \bar{c}_{\text{R}}^2 + \bar{c}_{\text{R}} \ln(\bar{c}_{\text{R}}) + \left(\frac{2}{3} - \bar{c}_{\text{R}} \right) \ln \left(\frac{2}{3} - \bar{c}_{\text{R}} \right) \right)$$

sowie angepassten Materialparametern in [82, Tabelle 6] ebenfalls der Cahn–Hilliard-Ansatz gewählt werden [82, 85, 108].

Für die Simulation des State-Of-The-Art Anodenmaterials Graphit kann eine entsprechende Leerlaufspannungskurve genutzt werden, siehe Gleichung (A.2).

Als weitere Kombination zweier Modellierungsansätze wird hier noch das Hindernis-Kontakt-Problem für ein viskoplastisches 1D radial-symmetrisches Partikel für aSi mit AD, Lückenfunktion $g = 0.5$ und maximaler Ordnung für das Zeitintegrationsverfahren von 3 aufgrund der Nichtlinearität der Viskoplastizität vorgestellt. Dies ist eine Kombination aus Gleichung (OCP)

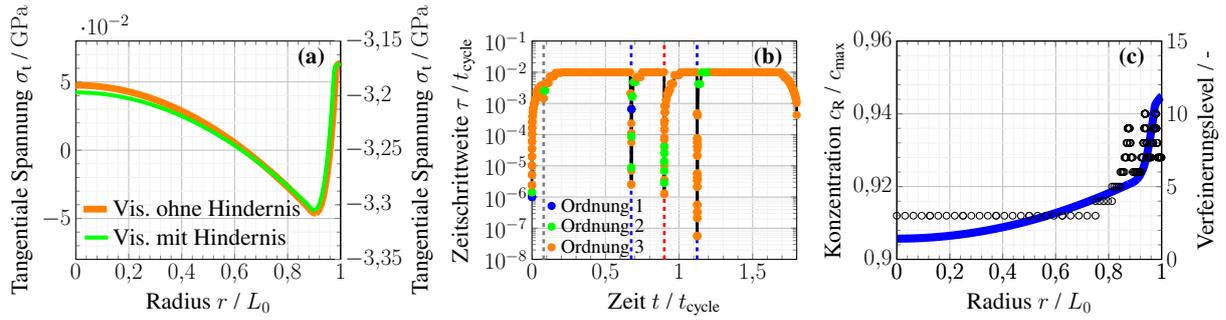


Abbildung 6.24: Tangentiale Spannung σ_t über Partikelradius r im viskoplastischen Fall der 1D radial-symmetrischen Konfiguration mit und ohne Hindernis bei SOC = 0,92 in (a), Zeitschrittweite τ_n über Simulationszeit von zwei Halbzyklen (eine Lithiierung und eine Delithiierung) mit Ordnung des Zeitintegrationsverfahrens in (b) und Konzentration c_R sowie Verfeinerungslevel über den Partikelradius r bei SOC = 0,92 in (c) mit einer Kombination von Gleichung (OCP) und von Gleichung (PPP).

und Gleichung (PPP). In Abbildung 6.24 sind die tangentialen Cauchy-Spannung σ_t über den Radius r bei SOC = 0,92 in (a), die Zeitschrittweite τ_n und die Ordnung der Zeitintegration k_n über zwei Halbzyklen in (b) sowie die Konzentration c_R sowie das Verfeinerungslevel über den Radius r bei SOC = 0,92 in (c) dargestellt. Der Vergleich zwischen dem viskoplastischen Ansatz ohne und mit Hindernis in Abbildung 6.24(a) zeigt, dass sich qualitativ nicht viel am Spannungsverlauf selbst ändert. Auffallend ist jedoch die unterschiedliche Größenordnung, die sich um über 3 GPa unterscheidet. Somit hat das symmetrische Hindernis nur eine Auswirkung auf den sphärischen Anteil der Spannung, nicht aber auf den deviatorischen, der für das Einsetzen plastischer Deformationen relevant ist. In Abbildung 6.24(b) ist die verwendete Zeitschrittweite und Ordnung des Zeitintegrationsverfahrens dargestellt. Gut erkennbar ist das Einsetzen der Plastizität bei der ersten vertikalen grau gestrichelten Linie sowie das Berühren und Ablösen vom Hindernis bei den beiden blau gestrichelten Linien. Insbesondere treten hier Reduktionen der Zeitschrittweite von über 3-5 Größenordnungen auf. Auch der Wechsel des Lithium-Flusses sorgt für eine Reduktion der Zeitschrittweite um 4 Größenordnungen. Eine Reduzierung der Zeitschrittweite geht meistens mit einer Änderung der verwendeten Ordnung einher. Im Vergleich zu [2, Abbildung 5(a)] sind gewisse Änderungen in den Zeitschrittweiten erkennbar, die durch die in Abbildung 6.24 verwendete AD-Technik im Vergleich zur Linearisierung in [2, Abbildung 5(a)] zu erklären sind. Der Konzentrationsverlauf und das Verfeinerungslevel in Abbildung 6.24(c) sind ähnlich zu [2, Abbildung 5(b)] und zeigen die inhomogene Konzentrationsverteilung aufgrund der plastischen Verformung sowie ein höheres Verfeinerungslevel in Bereichen mit großen Konzentrationsgradienten.

Weitere Kombinationen mit einer viskoplastischen SEI-Schicht und eine Erweiterung auf höhere Dimensionen mit einem nicht symmetrischen Hindernis sind ebenfalls möglich.

6.2.7 Validierung

In diesem Kapitel werden zahlreiche Validierungsauswertungen präsentiert und analysiert. Zunächst wird kurz auf den numerischen Lösungsalgorithmus eingegangen, danach werden verschiedene Modellansätze verglichen.

Die optimale Konvergenz für eine uniform verfeinerte Gitterstudie bzw. die Konvergenz der verschiedenen Fehlerschätzer ist ausführlich in Kapitel 6.2.5 diskutiert. Für die zeitliche Konvergenz wird auf [80, Kapitel 7.4.3] verwiesen. Für die ersten zwei Zeitschritte wird das BDF-Verfahren erster Ordnung angewendet. Wird die Zeitschrittweite bei der nun folgenden Vergrößerung zu sehr vergrößert, kann es zu einer Ordnungsreduktion kommen [250]. Mit der entsprechenden Wahl der Startwerte wird für Silizium mit der 1D radial-symmetrischen Geometrie die erwartete quadratische Konvergenz für die ersten beiden Zeitschritte erreicht. Die Ergebnisse für den Fehler $\|y_n - y^*\|_{L^2}$ sind in Tabelle 6.2 gelistet. Danach setzt der adaptive Algorithmus ein. Eine Auswertung über die Anzahl der dann erfolgten Newton-Iterationen ist für die inelastisch-konstitutive Theorie in Tabelle 6.1 zu finden.

In einem nächsten Schritt werden für das Phasenseparationsmaterial LFP im 1D radial-symmetrischen Fall aus Gleichung (SPP) die Konzentrationswerte für die Lithium-reiche Phase bei einem SOC = 0,4964 für drei typisch verwendete Konfigurationen des elastischen Verzerrungstensors und der Mobilität [50, 67] mit einem Experiment und einer Berechnung in [251, Abbildung 5a] verglichen. Der Vergleich mit einem Partikelradius von $L_0 = 140 \times 10^{-9}$ nm findet sich in Tabelle 6.3, wobei jeweils die durchschnittliche Li-Konzentration in der Lithium-reichen Phase (für $c_R > 0.5$) berechnet wird. In [251] ist das der Wert x_β . Insgesamt liegen alle Simulationsergebnisse in einem engen Bereich mit einer maximalen Abweichung von unter 4,5 %. Die geringste Abweichung ist mit der Kombination des Lagrangeschen GSV-Verzerrungstensors und der gesamten Mobilität unter Berücksichtigung chemischer und elastischer Effekte berechnet, gefolgt vom logarithmischen Hencky-Ansatz mit gesamter Mobilität. Die Ergebnisse können ein Hinweis für eine Wahl der Mobilität bzw. des Ansatzes für den Verzerrungstensor liefern. Jedoch sind weitere Messungen aufgrund der geringen Anzahl an Messpunkten oder Messungenauigkeiten bzw. Messabweichungen von 2 % nötig, um die Resultate zu bestätigen oder zu widerlegen.

Im Folgenden werden für Silizium das chemisch-elastisch gekoppelte Partikelmodell sowie der Partikel-SEI-Ansatz mit einer MATLAB-Implementierung [252] mit finiten Differenzen und

Tabelle 6.2: Quadratische Konvergenz des Newton-Verfahrens für die 1D radial-symmetrische Geometrie für aSi aus Gleichung (SPP) in den ersten zwei Zeitschritten.

Iteration	1. Zeitschritt	2. Zeitschritt
1	$3,00 \times 10^{-2}$	$1,85 \times 10^{-2}$
2	$2,08 \times 10^{-5}$	$6,98 \times 10^{-6}$
3	$1,56 \times 10^{-12}$	$1,25 \times 10^{-12}$

Tabelle 6.3: Vergleich von LFP für die 1D radial-symmetrische Geometrie aus Gleichung (SPP) in der Lithium-reichen Phase bei SOC = 0,4964 zwischen deal.II-Simulationen und Messung bzw. Berechnung in [251, Abbildung 5a].

Ansatz	Wert	Abweichung
deal.II-Simulation mit m_{OCV} und $\mathbf{E}_{el,lag}$	$9,19 \times 10^{-1}$	3,57 %
deal.II-Simulation mit \hat{m}_{OCV} und $\mathbf{E}_{el,log}$	$9,17 \times 10^{-1}$	3,78 %
deal.II-Simulation mit m_{PSM} und $\mathbf{E}_{el,kol}$	$9,11 \times 10^{-1}$	4,41 %
Messung [251, Abbildung 5a]	$9,53 \times 10^{-1}$	–
Berechnung [251, Abbildung 5a]	$9,44 \times 10^{-1}$	0,94 %

ode15i und das plastische Modell für eine Lochscheibe mit einer Abaqus-Implementierung [44] verglichen.

In Abbildung 6.25 findet sich der Vergleich der 1D radial-symmetrischen Standardkonfiguration zwischen der deal.II- und der MATLAB-Implementierung für drei Halbzyklen: Abweichung der Konzentration vom Mittel in (a), tangentielle Cauchy-Spannung σ_t in (b) und elektrische Spannung U (ohne Butler–Volmer-Bedingung) in (c). Es zeigt sich in allen Fällen eine gute Übereinstimmung.

In Abbildung 6.26 werden die Cauchy-Spannungen in horizontaler (a) und vertikaler (b) Richtung über die vertikale Richtung in der Mitte der Lochscheibe, siehe für die untersuchte Geometrie Abbildung 6.27, für Stahl für eine deal.II-Implementierung mit kleinen und finiten Deformationen sowie einer Abaqus-Implementierung mit kleinen Deformationen miteinander verglichen. Es wird hier der plastische Ansatz mit isotroper Verfestigung, basierend auf [127], gewählt und eine Impulsbilanz ohne weitere Körper- oder Trägheitskräfte für die kleinen bzw. finiten Deformationen gelöst [253]. Diese Ergebnisse sind somit separat zu den bisherigen Modellierungs- und numerischen Lösungsansätzen zu betrachten und dienen nur zur

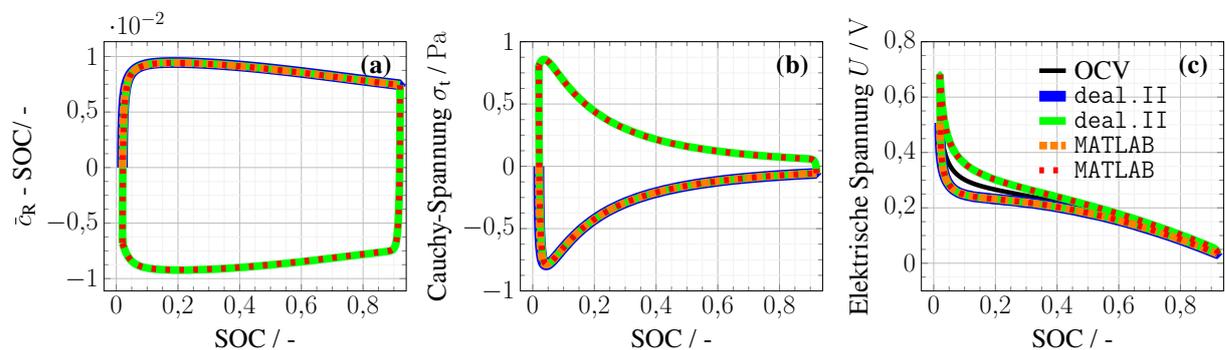


Abbildung 6.25: Vergleich der Differenz zwischen Konzentration und Mittel in (a), der tangentialen Cauchy-Spannung in (b) und der elektrischen Spannung in (c) der 1D radial-symmetrischen Partikel-Konfiguration zwischen der Implementierung von deal.II und MATLAB für Gleichung (SPP) über SOC für drei Halbzyklen.

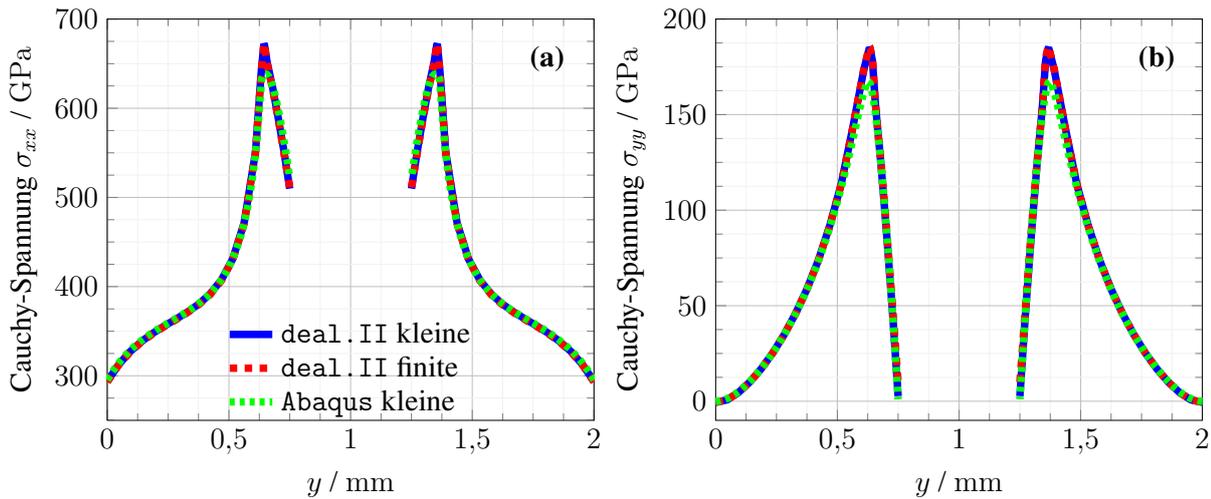


Abbildung 6.26: Vergleich der Cauchy-Spannung σ_{xx} in (a) und σ_{yy} in (b) über die vertikale y -Koordinate in der Mitte der Lochscheibe, vergleiche Abbildung 6.27, beim Lösen der Impulsgleichung nach der Verschiebung zwischen dem Ansatz mit kleinen bzw. finiten Deformationen in deal.II und dem Ansatz mit kleinen Deformationen in Abaqus, basierend auf [253, Abbildung 4.5].

Validierung. Für den Ansatz in deal.II wird [75, Tutorial 8] als Grundlage gewählt, wobei die Geometrie und die Randbedingungen entsprechend angepasst sind. Es liegen Symmetrieanahmen in horizontaler x - und vertikaler y -Achse vor sowie inhomogene Dirichlet-Randbedingungen für die Verschiebung an den beiden vertikalen, äußeren Rändern und Spannungsfreiheit an den restlichen Rändern. Durch das Loch in der Mitte treten plastische Deformationen in Umgebung

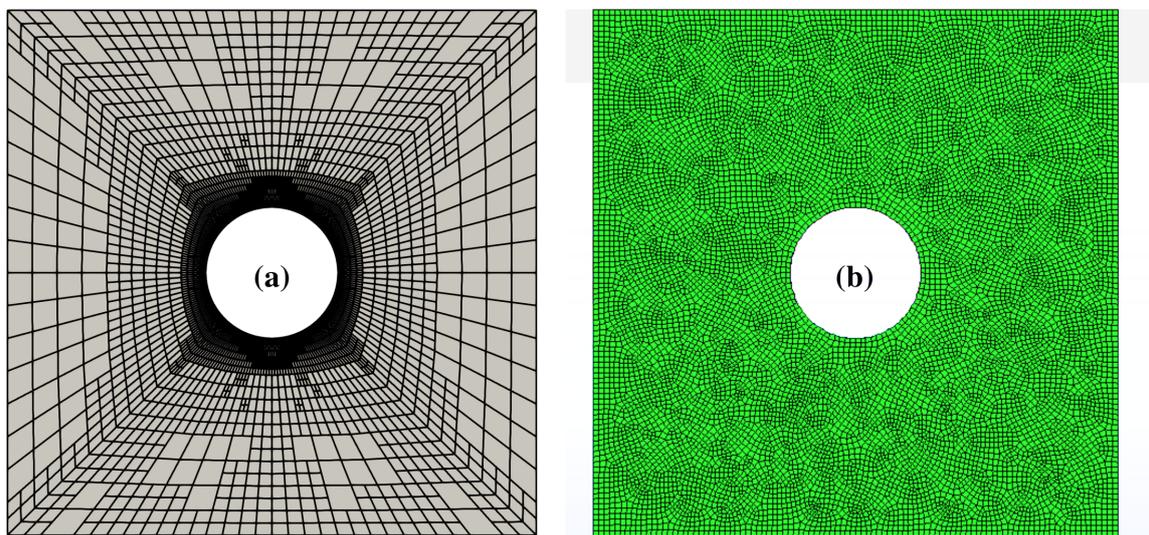


Abbildung 6.27: Vergleich des adaptiven Gitters in deal.II (a) und des konstanten Gitters in Abaqus (b) einer Lochscheibe beim Lösen der Impulsgleichung nach der Verschiebung, basierend auf [253, Abbildungen 4.2, 4.3].

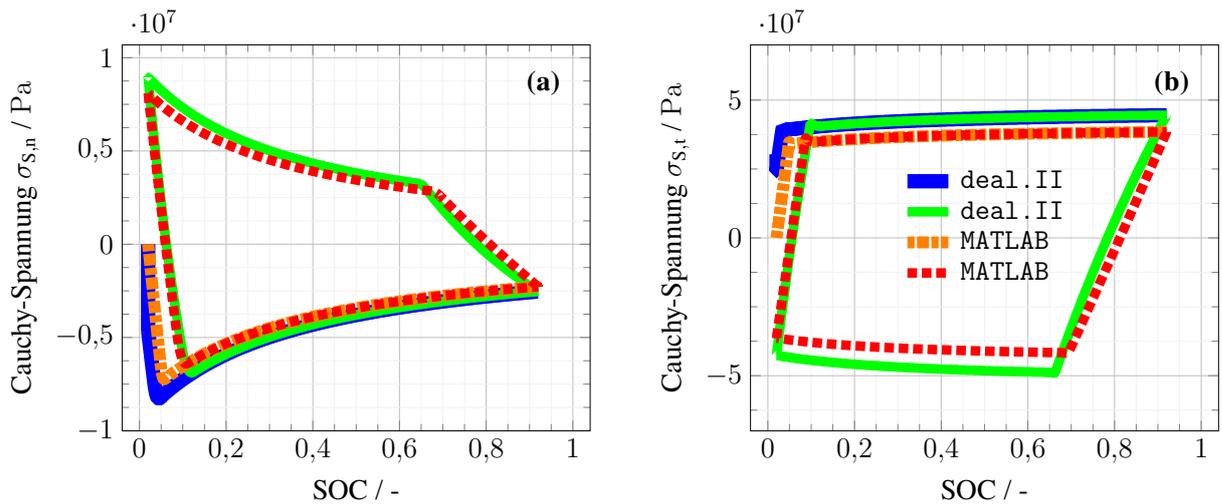


Abbildung 6.28: Vergleich der normalen (a) und der tangentialen (b) Cauchy-Spannung der SEI für die 1D radial-symmetrischen Partikel-SEI-Konfiguration zwischen der Implementierung von deal.II und MATLAB aus Gleichung (PSP).

des Lochs auf. Es zeigen sich gute Übereinstimmungen mit kleinen Abweichungen an den Extremwerten, die sich aufgrund des unterschiedlichen Gitters (adaptiv verfeinert für deal.II in (a) und konstant für Abaqus in (b), vergleiche Abbildung 6.27) erklären lassen.

Abschließend wird noch die plastische Deformation zwischen der deal.II-Implementierung und der MATLAB-Implementierung der 1D radial-symmetrischen Partikel-SEI-Konfiguration für drei Halbzzyklen miteinander verglichen. Hierzu werden in Abbildung 6.28 die Normalenkomponente und die Tangentialkomponente der Cauchy-Spannung an der Schnittstelle zwischen Partikel und SEI dargestellt. Es zeigt sich qualitativ eine gute Übereinstimmung, jedoch quantitativ kleine Unterschiede. Die Unterschiede sind erklärbar, da in der MATLAB-Implementierung zur Berechnung des plastischen Anteils des Deformationsgradienten keine statische Kondensation genutzt wird, sondern das System der partiellen Differentialgleichungen direkt nach dem plastischen Anteil des Deformationsgradienten gelöst wird [43, 67].

Insgesamt zeigen sich gute Übereinstimmungen mit experimentellen Messungen und anderen Simulationsergebnissen, womit die in dieser Arbeit verwendete Implementierung bestätigt wird.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Das abschließende Kapitel dieser Arbeit fasst die Ergebnisse zusammen und liefert einen Ausblick für mögliche zukünftige Untersuchungen.

7.1 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde ein thermodynamisch konsistentes Kontinuumsmodell für chemisch-elastisch-(visko-)plastisch gekoppelte Prozesse in Batterie-Aktivmaterialpartikeln mit finiten Deformationen modelliert und in Simulationsstudien angewendet. Der Fokus des untersuchten Materials ist amorphes Silizium, das als Anodenmaterial für Lithium-Ionen-Batterien der nächsten Generation sehr vielversprechend ist. Ebenfalls wurden einige Aspekte für das häufig verwendete Kathodenmaterial Lithium-Eisenphosphat (LFP) untersucht. Insgesamt sind folgende verschiedene Situationen bzw. Modellerweiterungen betrachtet worden: Der Standardfall eines einzelnen Batterie-Aktivmaterialpartikels, das sich frei ausdehnen kann, ist so erweitert worden, dass nun auch Materialien mit einer experimentellen Leerlaufspannung untersucht werden können. In diesem Kontext wurden verschiedene Ansätze für den elastischen Verzerrungstensor sowie für die Mobilität systematisch untersucht, diskutiert und numerisch verglichen. Weiter wurde im Batteriekontext das Hindernis-Kontakt-Problem, die inelastisch-konstitutive Theorie für eine raten-unabhängige bzw. raten-abhängige plastische Deformation sowie der Partikel-SEI-Ansatz neu formuliert. Alle Erweiterungen sind numerisch so effizient in das bisherige System an nichtlinearen partiellen Differentialgleichungen ergänzt worden, dass sich die Anzahl der Freiheitsgrade – bis auf unvermeidbare Ausnahmen – nicht erhöht.

Für das Hindernis-Kontakt-Problem wurden mit Hilfe der Karush–Kuhn–Tucker-Bedingungen die mechanischen Einschränkungen am Rand des Gebiets formuliert und mittels des primal-dualen aktiven Mengen-Algorithmus als semi-glattes Newton-Verfahren interpretiert und angewendet. Weiter wurde ein Vergleich des plastischen (raten-unabhängigen) und viskoplastischen (raten-abhängigen) Ansatzes für die Berücksichtigung inelastischer Deformationen mit einer Projektorformel auf die Menge der zulässigen Spannungen bzw. statischer Kondensation vorgestellt und umgesetzt. Der Partikel-SEI-Ansatz ergab sich als direkte Modellerweiterung, indem das Partikelgebiet durch ein gekoppeltes Partikel-SEI-Gebiet mit einer (visko-) plastischen SEI, basierend auf der inelastisch-konstitutiven Theorie für das Partikel, ersetzt wurde.

Als räumliche Diskretisierung wurde die Finite-Elemente-Methode (mit Ansatzfunktionen höherer Ordnung) zusammen mit einem räumlich adaptiven Gitter sowie mit einem Zeitintegrationsschema mit variabler Schrittweite und variabler Ordnung auf das nichtlineare System

partieller Differentialgleichungen angewendet. Für die Berechnung des nächsten Zeitschritts wurde eine Linearisierung mit der Newton–Raphson-Methode durchgeführt. Der logarithmische Hencky-Ansatz ist für die inelastisch-konstitutive Theorie von Vorteil, da für die Zeitintegration eine exponentielle Abbildung gewählt wird. Weiter wird der Return-Mapping-Algorithmus bzw. ein weiteres skalares Newton-Raphson-Verfahren für die Berechnung der skalaren äquivalenten plastischen Dehnung genutzt, wobei eine entsprechende Linearisierung der Projektorformel für die Jacobi-Matrix im Newton-Verfahren nötig ist. In diesem Kontext ist das automatische Differenzieren hilfreich, da eine Linearisierung per Hand und deren Implementierung dadurch nicht nötig ist. Als theoretische Erweiterung wurde die analytische residual-basierte a-posteriori-Fehlerabschätzung für das rein chemische Problem für das Phasenseparationsmaterial LFP präsentiert. Aufgrund der logarithmischen Ansatzfunktion in der chemischen Energiedichte für LFP wurde der Beweis im Vergleich zum polynomialen Ansatz in [201] an einigen Stellen modifiziert. Für den chemisch-elastischen Fall von aSi wurden alle Berechnungen der starken Form durchgeführt und implementiert.

Alle numerischen Beispiele basieren auf Grundlage der Open-Source-Software `deal . II`. Im Standardfall eines chemisch-elastischen Batterie-Aktivmaterialpartikels stimmt der Vergleich einer 1D radial-symmetrischen Geometrie mit einer 3D Achtel-Kugel für aSi überein. Weiter zeigen der Lagrangesche Green–St-Venant-Ansatz bzw. der logarithmische Hencky-Ansatz ähnliche Ergebnisse, wohingegen der von-Kolzenberg-Ansatz höhere Cauchy-Spannungen liefert. Die numerische Simulation mit Lagrangeschem Green–St-Venant-Ansatz in der SEI bricht im Partikel-SEI-Ansatz mit elastischer SEI ab, wohingegen der logarithmischer Hencky-Ansatz die finale Simulationszeit erreicht. Für LFP mit einer 1D radial-symmetrischen Geometrie liefert der Vergleich des Lagrangeschen Green–St-Venant-Ansatzes mit dem von-Kolzenberg-Ansatz weniger Abweichung von der experimentellen Messung. Für die Mobilität erscheint eine Betrachtung von chemischen und elastischen Effekten auf Grundlage des chemischen Potentials als sinnvoll, um auch die elastischen Effekte zu berücksichtigen. Weitere Validierungsergebnisse zeigen eine gute Übereinstimmung für ein elastisches Partikel für aSi mit einer Finite-Differenzen-Methode in MATLAB. Bei der Untersuchung des plastischen Ansatzes für eine Lochscheibe entsprechen die `deal . II`-Ergebnisse den numerischen Ergebnissen einer Abaqus-Simulation. Beim Vergleich mit der MATLAB-Simulation für den Partikel-SEI-Ansatz mit plastischer SEI ergeben sich in den Cauchy-Spannungen quantitativ geringe Unterschiede, qualitativ aber übereinstimmende Ergebnisse. Die Unterschiede sind durch einen anderen Ansatz des plastischen Anteils des Deformationsgradienten erklärbar.

Bei der Untersuchung des Hindernis-Kontakt-Problems zeigte sich im Fall für aSi mit der 1D radial-symmetrischen Geometrie mit sphärischem Hindernis, dass hohe Druckspannungen am Hindernis entstehen, die jedoch keinen Einfluss auf das Konzentrationsverhalten haben. Im Fall einer 2D sphärischen Viertel-Scheibe mit quadratischem Hindernis für Silizium sowie mit der 2D elliptischen Viertel-Scheibe mit einseitigem Hindernis für LFP ist zu beobachten, dass in der Nähe des Hindernisbereichs ein Lithium-armer Bereich entsteht. Im LFP-Fall findet

sogar eine weitere Phasenumwandlung in eine neue Lithium-arme Phase statt. Bei den numerischen Studien zu der inelastisch-konstitutiven Theorie eines Batterie-Aktivmaterialpartikels wurden raten-unabhängige und raten-abhängige plastische Deformationen verglichen, zunächst nach einem Halbzyklus und dann nach neun Halbzyklen im Fall der 1D radial-symmetrischen Geometrie. Die Studien zeigen eine heterogene Konzentrationsverteilung innerhalb des Partikels, insbesondere in der Nähe der Partikeloberfläche. Dies lässt sich auf geringere Spannungen im Inneren des Partikels zurückführen, die sich wiederum auf die Mobilität der Li-Atome auswirken und zu einer Anhäufung an der Oberfläche des Partikels führen. Unterschiede zwischen dem plastischen Ansatz mit isotroper Verfestigung und dem viskoplastischen Ansatz werden nach mehreren Halbzyklen sichtbar. Ersterer erreicht nach mehreren Zyklen nicht die erhöhte Fließgrenze für die auftretenden Spannungen und eine weitere Plastifizierung bleibt aus. Der viskoplastische Ansatz weist hingegen einen erhöhten Anteil an plastischen Verformungen auf und resultiert folglich in einer anderen Spannungs- und Konzentrationsverteilung. Im 2D Fall ist eine Asymmetrie in der Verteilung der Konzentration und der plastischen Dehnung zu sehen. Diese ist auf die elliptische Form des Partikels sowie der daraus asymmetrischen Konzentrationsverteilung zurückzuführen. Für den Partikel-SEI-Ansatz mit einem konstanten Gitter ist die typische Spannungsüberrelaxation im 1D radial-symmetrischen Fall und im 2D Fall zu beobachten. Im 2D Fall tritt eine Konzentrationsanomalie an der Partikeloberfläche der kurzen Halbachse aufgrund der hohen Druckspannungen bei der Lithiierung zwischen 15 % und 45 % SOC auf, vergleiche Abbildung 6.20(e). Bei einer steifen SEI kehrt sich die Konzentrationsanomalie um und es entsteht wie beim Hindernis-Kontakt-Problem ein Lithium-arter Bereich an der Partikeloberfläche der langen Halbachse. Weitere Modellkombinationen, z.B. ein viskoplastisches Partikel mit Hindernis-Kontakt-Problem mit der 1D radial-symmetrischen Geometrie wurden ebenfalls untersucht und zeigen, dass das Hindernis-Kontakt-Problem keine signifikanten Auswirkungen auf den deviatorischen Anteil der Spannung, sondern nur auf den sphärischen Anteil hat.

AD wurde im Kontext des viskoplastischen Partikels untersucht und erreicht im 2D Fall eine Beschleunigung der Assemblierungszeit um den Faktor 10. Die MPI-Parallelisierung zeigt eine gute Skalierung beim Assemblieren des Newton-Systems, jedoch ergab die Skalierungsanalyse eine Sättigung für das Lösen des linearen Gleichungssystems mit der direkten LU-Zerlegung durch `superLU_Dist`. Entsprechend wird ein alternativer Ansatz für den Löser des Gleichungssystems für den chemisch-elastisch gekoppelten Ansatz gesucht, der besser parallelisierbar ist.

Ein adaptiver Lösungsalgorithmus in Raum und Zeit ist wichtig, da für den Wechsel des Lithiumflusses, für das Einsetzen von plastischer Deformation und bei Erreichen bzw. bei Ablösen des Hindernis-Kontakts die Zeitschrittweite um 4-5 Größenordnungen reduziert werden sowie die räumliche Auflösung durch neue Gradienten erhöht werden muss, vergleiche Abbildung 6.24(b) und (c).

Im Vergleich der drei räumlichen Fehlerschätzer (Gradientenschätzer, Kelly-Fehlerschätzer, residual-basierter Fehlerschätzer) für den rein chemischen Fall ohne Mechanik mit homogenen Neumann-Randbedingungen für LFP liefern alle Schätzer die optimale Konvergenzordnung. Der

Kantenanteil des Residuenschätzers weist für gerade Polynomordnungen sogar eine Konvergenzordnung mehr auf, also die gleiche Konvergenzordnung wie der L^2 -Fehler. Im Anwendungsfall für ein chemisch-elastisch gekoppeltes Batterie-Aktivmaterialpartikel zeigt sich das gleiche Verhalten des Kantenanteils des Residuenschätzers, wobei der Kelly-Fehlerschätzer durch die inhomogene Neumann-Randbedingung und der Zellanteil durch die Erweiterung der Mechanik niedrigere Konvergenzordnungen haben. Zum besseren Verständnis der niedrigeren Konvergenzordnung des Zellanteils sind weitere Untersuchungen erforderlich.

7.2 Ausblick

Die in dieser Arbeit entwickelten Modelle und Implementierungen können als Grundlage für weitere simulative Untersuchungen sowie für weitere Modellentwicklungen genutzt werden. So ist denkbar, weitere Modellkombinationen mit einem (visko-) plastischen Partikel, einer (visko-) plastischen SEI und mechanischen Einschränkungen mit mehr Ladezyklen zu untersuchen, z.B. auch in 3D. Hierbei ergeben sich weitere Möglichkeiten für nicht symmetrische Partikel, z.B. ein 3D Achtel-Ellipsoid, wie in Abbildung 7.1 visualisiert, oder ein 3D elliptischer Nano-Wire. Interessante Modellerweiterungen im Kontext von finiten Deformationen sind der Bruch von Partikeln und der SEI [67, 254–258] sowie das SEI-Wachstum [67, 152, 259, 260] oder Lithiumverlust durch die SEI [261, 262]. Ebenfalls können andere Materialien untersucht werden, z.B. LMO [85, 86, 215, 263, 264], NFP [82, 85] oder Silizium-Mischungen mit Graphit bzw. Kohlenstoff [29, 265–272] sowie eine Zwei-Phasen-Lithiierung für Silizium [61, 88]. Ebenso gäbe es die Möglichkeit, weitere Effekte wie z.B. thermische Einflüsse [104, 273, 274] oder thermisches Durchgehen [275–279] zum bisherigen Modell hinzuzufügen.

Ein neuer Vorkonditionierer kann für eine bessere Skalierung bei der MPI-Parallelisierung sorgen [201], ebenfalls ist eine Matrix-freie Implementierung in `deal.II` möglich [74, 280]. Durch die mehrfache Nutzung der Jacobi-Matrix über einen Zeitschritt hinaus wäre es möglich die Rechenzeit weiter zu reduzieren, vergleiche [74, Tutorial 77]. Eine Implementierung auf Grafikprozessoren (GPUs) (von engl. *graphics processing units*) kann ebenfalls eine Beschleunigung der Rechenzeit bewirken [74, Tutorial 64].

Eine Anwendung des in dieser Arbeit hergeleiteten residual-basierten Fehlerschätzers auf den Partikel-SEI-Ansatz kann die Rechenzeit und Genauigkeit der Simulationsergebnisse verbessern. Weitere Untersuchungen in Bezug auf die Konvergenz des chemisch-mechanisch residual-basierten Fehlerschätzers können eine Erklärung für das Konvergenzverhalten liefern [167, 169]. Auf Grundlage von [162] könnte ein theoretisches Konvergenzresultat für BDF(2) für den Cahn–Hilliard-Ansatz mit finiten Deformationen hergeleitet werden.

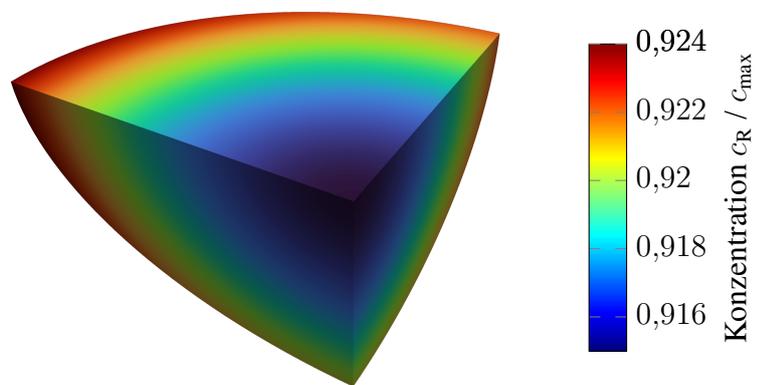


Abbildung 7.1: Plot der dimensionslosen Konzentration des 3D Achtel-Ellipsoids bei 92 % SOC aus Gleichung (SPP).

A Weitere Informationen

A.1 Weitere Skizze einer Batteriezelle mit SEI

In Abbildung A.1 ist eine weitere Skizze einer Batteriezelle mit vereinfachter SEI auf der Anodenseite, eine dichte innere Schicht und eine poröse äußere Schicht, dargestellt, vergleiche Kapitel 1.

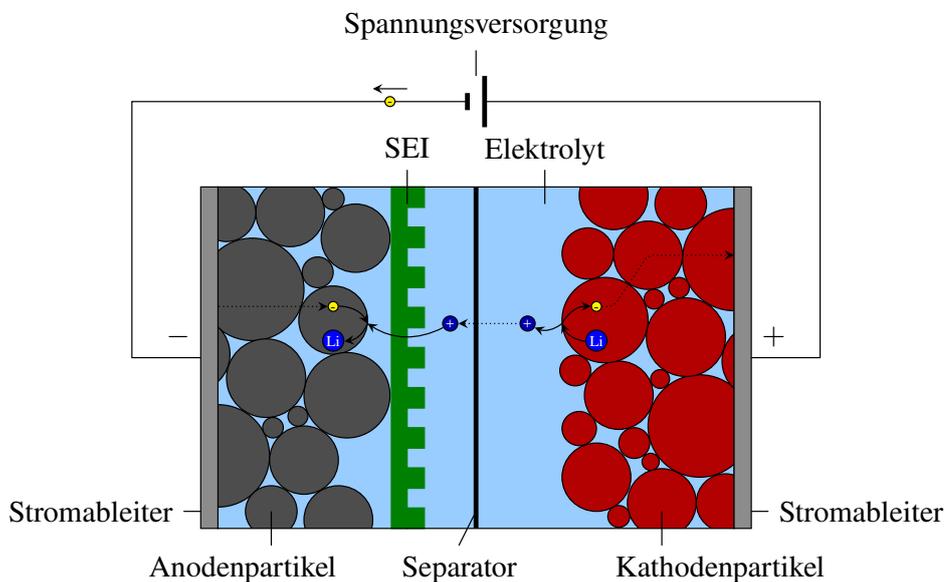


Abbildung A.1: Schematische Skizze einer Batteriezelle während des Ladevorgangs mit SEI auf Anodenseite sowie mit \ominus als Elektronen, \oplus als Li^+ -Ionen und Li als Li-Atome, basierend auf [32, Abbildung 3.1].

A.2 Weitere Definitionen und Schaubilder im Kontext der U_{OCV}

In diesem Kapitel werden einige Definitionen, Berechnungen und Schaubilder im Kontext der Leerlaufspannung U_{OCV} dargestellt, vergleiche Definition 4.2.3.

Definition A.2.1 (U_{OCV} für aSi). Die Leerlaufspannung $U_{\text{OCV}}: [0, 1] \rightarrow \mathbb{R}_{>0}$ ist mit

$$U_{\text{OCV}}(z) := \frac{-0,2453 z^3 - 0,00527 z^2 + 0,2477 z + 0,006457}{z + 0,002493} \quad (\text{A.1})$$

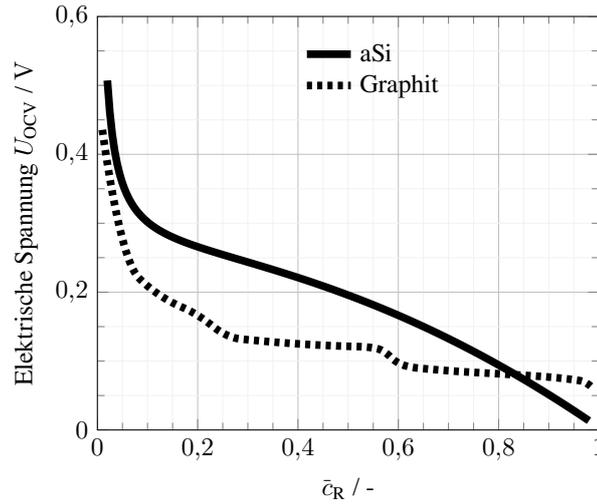


Abbildung A.2: Leerlaufspannung U_{OCV} von aSi und Graphit über dimensionslose Referenzkonzentration.

gegeben [67, Gleichung (SI-51)]. Ein Schaubild der Leerlaufspannung ist in Abbildung A.2 dargestellt.

Definition A.2.2 (Ableitungen von U_{OCV} für aSi). Die Ableitungen von U_{OCV} für aSi sind wie folgt gegeben:

$$\begin{aligned}
 U'_{\text{OCV}}(z) &= \frac{-0,4906 z^3 - 0,0071046 z^2 - 0,0000262762 z - 0,00583948}{(z + 0,002493)^2}, \\
 U''_{\text{OCV}}(z) &= -2 \frac{-0,7359 z^2 - 0,01054 z + 0,2477}{(z + 0,002493)^2}, \\
 &+ 2 \frac{-0,2453 z^3 - 0,00527 z^2 + 0,2477 z + 0,006457}{(z + 0,002493)^3} \\
 &+ \frac{-1,4718 z - 0,01054}{z + 0,002493} \\
 &= \frac{0,4906(-0,285175 + z)(0,0834762 + 0,292654 z + z^2)}{(0,002493 + z)^3}.
 \end{aligned}$$

Definition A.2.3 (Integral von U_{OCV} für aSi). Das bestimmte Integral von U_{OCV} für aSi ist

$$\begin{aligned}
 \int_0^z U_{\text{OCV}}(\hat{z}) d\hat{z} &= z (-0,0817667 z^2 - 0,00232923 z + 0,247712) \\
 &+ 0,00583945 \ln((z + 0,0024493)/0,0024493).
 \end{aligned}$$

Bemerkung A.2.1. Ein Vergleich der chemischen Energiedichten aus Gleichung (4.8) für aSi und LFP in dimensionsloser Konfiguration mit geeigneter Skalierung ist in Abbildung A.3 gegeben. Der Einfluss der Leerlaufspannung U_{OCV} im Vergleich zu $c_{\text{R}}(1 - c_{\text{R}})$ auf die chemischen Anteile der Mobilität $m_{\text{OCV, ch}}(\bar{c}_{\text{R}})$ und $\hat{m}_{\text{OCV, ch}}(\bar{c}_{\text{R}})$ aus Gleichungen (4.15)-(4.16) in dimensionsloser

Konfiguration für aSi ist in Abbildung A.4 zu sehen. Auffällig ist insbesondere die Asymmetrie um $\bar{c}_R = 0,5$ für den Anteil mit der Leerlaufspannung und eine andere Größenordnung.

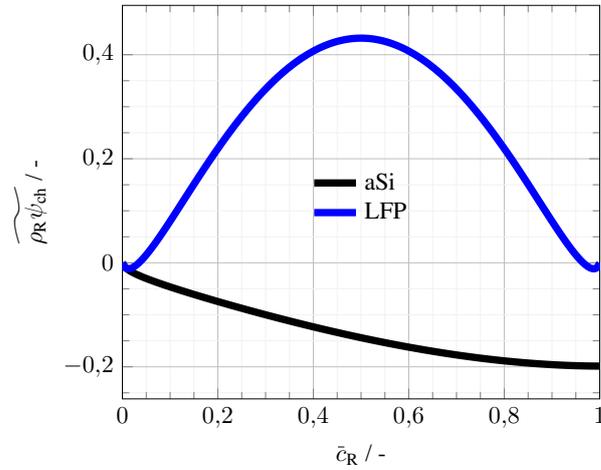


Abbildung A.3: Vergleich der chemischen Energiedichten aus Gleichung (4.8) für aSi und LFP über Referenzkonzentration in dimensionsloser Konfiguration.

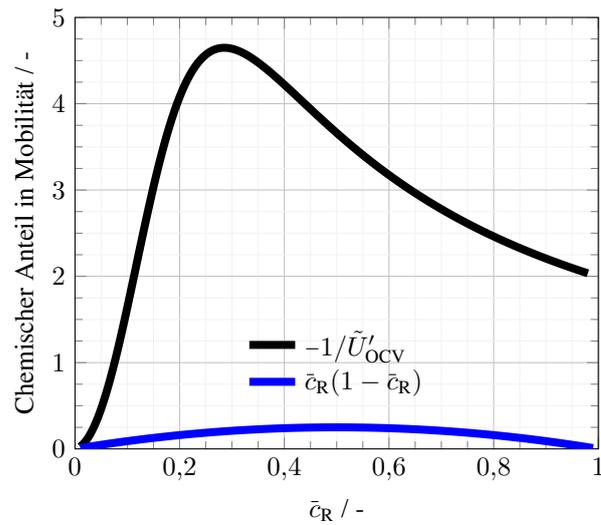


Abbildung A.4: Chemischer Anteil der Mobilität $m_{OCV,ch}(\bar{c}_R)$ sowie $\hat{m}_{OCV,ch}(\bar{c}_R)$ aus Gleichungen (4.15)-(4.16) für aSi über Referenzkonzentration in dimensionsloser Konfiguration.

Definition A.2.4 (U_{OCV} für Graphit). Für Graphit wird die OCV-Kurve an experimentelle Daten approximiert und hat folgende Struktur:

$$U_{\text{OCV}}(z) \approx \begin{cases} (30,40 z - 5,77)z + 30,39 & \text{für } z < 0,08, \\ (3,24 z - 1,26)z + 0,30 & \text{für } 0,08 \leq z < 0,11, \\ (2,06 z - 1,00)z + 0,29 & \text{für } 0,11 \leq z < 0,17, \\ (-2,30 z + 0,47)z + 0,16 & \text{für } 0,17 \leq z < 0,23, \\ ((4,54 z) - 2,67)z + 0,53 & \text{für } 0,23 \leq z < 0,29, \\ (0,12 z - 0,14)z + 0,16 & \text{für } 0,29 \leq z < 0,52, \\ (-1,82 z + 1,88)z - 0,37 & \text{für } 0,52 \leq z < 0,56, \\ (-10,00 z + 10,97)z - 2,89 & \text{für } 0,56 \leq z < 0,58, \\ (8,88z - 11,07)z + 3,54 & \text{für } 0,58 \leq z < 0,61, \\ (2,32 z - 3,04)z + 1,09 & \text{für } 0,61 \leq z < 0,64, \\ (0,13 z - 0,24)z + 0,19 & \text{für } 0,64 \leq z < 0,76, \\ (-0,04 z + 0,02)z + 0,09 & \text{für } 0,76 \leq z < 0,88, \\ (-0,29 z + 0,46)z - 0,10 & \text{für } 0,88 \leq z < 0,93, \\ (-0,62 z + 1,08)z - 0,39 & \text{für } 0,93 \leq z < 0,96, \\ (-11,72 z + 22,43)z - 10,66 & \text{für } 0,96 \leq z. \end{cases} \quad (\text{A.2})$$

Ein Plot dieser Funktion ist ebenfalls in Abbildung A.2 zu sehen und weist das für Graphit typische Verhalten der verschiedenen Stufen auf.

Bemerkung A.2.2. Die Berechnungen der ersten Ableitung und des Integrals bleiben aus Platzgründen dem Leser überlassen. Für die zweite Ableitung wird in `deal` ein kubischer Spline von Gleichung (A.2) genutzt, damit die zweite Ableitung stetig ist. Diese wird für die Anwendung der Newton–Raphson-Methode benötigt.

A.3 Verschiedenes

In diesem Kapitel werden ergänzende Informationen zum adaptiven Lösungsalgorithmus und zum Gradienten- sowie Kelly-Fehlerschätzer in Anhang A.3.1 angegeben und weitere Details zum Simulationsaufbau in Anhang A.3.2.

A.3.1 Adaptiver Lösungsalgorithmus

In Algorithmus 3 ist der räumlich und zeitlich adaptive Lösungsalgorithmus aus [50, Algorithmus 1], basierend auf `ode15s` [70, 71, 252], bereitgestellt. Weitere Details zum räumlich und zeitlich adaptiven Lösungsalgorithmus sind in [80, Kapitel 4.3] zu finden.

Algorithmus 3 Räumlich und zeitlich adaptiver Lösungsalgorithmus, basierend auf [50, Algorithmus 1].

```

1: while  $t_n < t_{\text{end}}$  do
2:   Seien  $\mathcal{T}_n, \tau_n, k_n$  und  $\mathbf{y}^n, \dots, \mathbf{y}^{n-k_n}$  gegeben
3:   Berechne  $\mathbf{y}^{n+1}$  mit der Newton–Raphson-Methode
4:   Berechne zeitlichen Fehler  $\text{err}_t$  und räumlichen Schätzer  $\text{est}_x$ 
5:   if  $\text{err}_t < \text{RelTol}_t$  und  $\text{est}_x < \text{RelTol}_x$  then
6:     Weiter mit Zeile 16
7:   else
8:     if  $\text{err}_t > \text{RelTol}_t$  then
9:       Anpassung der Zeitschrittweite  $\tau_{n+1}$  und der Ordnung  $k_{n+1}$ 
10:    end if
11:    if  $\text{est}_x > \text{RelTol}_x$  then
12:      Markierung der Zellen und Verfeinerung des Gitters  $\mathcal{T}_{n+1}$ 
13:    end if
14:    Gehe zu Zeile 3
15:  end if
16:  Aktualisiere Lösung  $\mathbf{y}^{n+1} \rightarrow \mathbf{y}^n$  und Zeit  $t_{n+1} = t_n + \tau_n \rightarrow t_n$ 
17:  if Akzeptierung einer ausreichenden Anzahl von Zeitschrittweiten für Vergrößerung then
18:    Anpassung der Zeitschrittweite  $\tau_{n+1}$  und der Ordnung  $k_{n+1}$ 
19:    Markierung der Zellen und Vergrößerung des Gitters  $\mathcal{T}_{n+1}$ 
20:  end if
21:  Gehe zum nächsten Zeitschritt
22: end while

```

Bemerkung A.3.1 (Gradientenschätzer). In dieser Arbeit wird standardmäßig ein Gradientenschätzer (von engl. *gradient recovery estimator*) zur Schätzung der räumlichen Regularität für jede Lösungskomponente verwendet [68, Kapitel 4]. Hierbei wird der Gradient $\mathbf{G}(v_h) \in V_h^d$ als komponentenweise L^2 -Projektion in den Finite-Elemente-Raum von v_h berechnet. Insgesamt folgt für den Fehler in der H^1 -Seminorm, wenn der tatsächliche Gradient ∇v durch den berechneten Gradienten $\mathbf{G}(v_h)$ ersetzt wird:

$$|v - v_h|_{H^1(\Omega)}^2 = \int_{\Omega} |\nabla v - \nabla v_h|^2 \, d\mathbf{x} \approx \int_{\Omega} |\mathbf{G}(v_h) - \nabla v_h|^2 \, d\mathbf{x}.$$

Somit ist der lokale Schätzer für jede Zelle $K \in \mathcal{T}_h$ als

$$\text{est}_K^2 = \eta_{\text{cell},K}^2 = \int_K |\mathbf{G}(v_h) - \nabla v_h|^2 \, d\mathbf{x}$$

gegeben. Für weitere Details siehe [80, Kapitel 4.3]

Bemerkung A.3.2 (Kelly-Fehlerschätzer). Der *Kelly-Fehlerschätzer* steht in der deal.II-Bibliothek als Verfeinerungskriterium zur Verfügung [72–74]. Er ist aus der allgemeinen

Poisson-Gleichung $-\operatorname{div}(a(\boldsymbol{x})\nabla v) = f$ mit entweder Dirichlet-Randwerten oder allgemeinen Neumann-Randbedingungen $a\frac{\partial v}{\partial n} = g$ hergeleitet und lautet in der Standardkonfiguration (mit $a = 1$) wie folgt:

$$\operatorname{est}_K^2 = \frac{h_K}{24} \sum_{F \in \partial K} \left\| \left[a \frac{\partial v_h}{\partial n} \right] \right\|_{L^2(F)}^2.$$

Somit wird der Fehler für jede Komponente der Lösungsvariablen durch Integration des Sprungs der Lösungsgradienten entlang der Flächen aller Zellen approximiert. Eine andere Wahl des Faktors $\frac{h_K}{24}$ wird in [72–74] diskutiert.

A.3.2 Weitere Informationen zum Simulationsaufbau

In diesem Kapitel werden die genutzten Materialparameter sowie weitere Details für die Berechnungen für die 1D radial-symmetrische Konfiguration und den externen Lithium-Fluss $|N_{\text{ext}}|$ angegeben.

Bemerkung A.3.3 (Materialparameter). In Tabelle A.1 und Tabelle A.2 sind die in dieser Arbeit genutzten *Materialparameter* gelistet, vergleiche Kapitel 6.1.

Bemerkung A.3.4 (1D radial-symmetrische Konfiguration). Für die Umrechnungen der Variablen für die 1D radial-symmetrische Konfiguration einer sphärischen Geometrie wird auf [80, Anhang B] verwiesen. Entscheidend für die Symmetrieannahme ist, dass keine Abhängigkeiten in beiden Winkelrichtungen bestehen. Weiter wird das Quadraturgewicht zu $d\mathbf{X}_R = 4\pi r^2 dr$ angepasst und der Gradient der Deformation wird somit wie folgt berechnet [80, Anhang B.2.1]:

$$\nabla_R \mathbf{u} = \begin{pmatrix} \partial_r u_r & 0 & 0 \\ 0 & u_r/r & 0 \\ 0 & 0 & u_r/r \end{pmatrix}.$$

Im Fall $r < 10^{-12}$ wird ebenso $\partial_r u_r$ für u_r/r gewählt, um eine Division durch Null zu vermeiden. Der Cauchy-Spannungstensor besitzt folgende Struktur:

$$\boldsymbol{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_n & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_t & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_t \end{pmatrix} \tag{A.3}$$

mit der normalen (radialen) und tangentialen Cauchy-Spannung σ_n und σ_t .

Bemerkung A.3.5 (Lithium-Fluss $|N_{\text{ext}}|$). Für die Berechnung des *Lithium-Flusses* $|N_{\text{ext}}|$ wird die Formel aus Gleichung (4.20) genutzt. Hierfür ist insbesondere die Berechnung der spezifischen Oberfläche $A_V = \text{Oberfläche}/\text{Volumen}$ wichtig. Im Folgenden wird eine Laderate von 1 C sowie

die Entdimensionierung mit c_{\max} angenommen. Für die 1D radial-symmetrische Konfiguration berechnet sich der dimensionslose Lithium-Fluss $|N_{\text{ext}}|$ mit $r = 1$ wie folgt:

$$|N_{\text{ext}}| = \frac{\text{Volumen}}{\text{Oberfläche}} = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3}{4\pi r^2} = \frac{1}{3}.$$

Für die 2D sphärische Viertel-Scheibe ist $|N_{\text{ext}}|$ mit der Höhe h und dem Radius $r = 1$ mit $h \gg r$ des zylindrischen Nano-Wires durch

$$|N_{\text{ext}}| = \frac{\text{Volumen}}{\text{Oberfläche}} = \frac{\pi r^2 h}{2\pi r^2 + 2\pi r h} \approx \frac{1}{2}$$

und für 2D elliptische Viertel-Scheibe mit der Höhe h und den beiden Halbachsen $a = 1.0$ sowie $b = 0.6$ mit $h \gg a, b$ des elliptischen Nano-Wires durch

$$\begin{aligned} |N_{\text{ext}}| &= \frac{\text{Volumen}}{\text{Oberfläche}} \approx \frac{\pi abh}{2\pi ab + h\pi(3(a+b) - \sqrt{(3a+b)(a+3b)})} \\ &= \frac{ab}{(3(a+b) - \sqrt{(3a+b)(a+3b)})} \end{aligned}$$

gegeben. In der letzten Gleichung wurde der Umfang einer Ellipse nach S. Ramanujan [281, Kapitel 6, Gleichung (49)] approximiert. Das 3D Achtel-Ellipsoid mit den Halbachsen $a = 1.0$, $b = 0.8$ sowie $c = 0.6$ besitzt folgenden dimensionslosen Lithium-Fluss $|N_{\text{ext}}|$:

$$\begin{aligned} |N_{\text{ext}}| &= \frac{\text{Volumen}}{\text{Oberfläche}} \approx \frac{\frac{4}{3}\pi abc}{4\pi \left(\frac{(ab)^{\frac{8}{3}} + (ac)^{\frac{8}{3}} + (bc)^{\frac{8}{3}}}{3} \right)^{\frac{3}{8}}} \\ &= \frac{abc}{3 \left(\frac{(ab)^{\frac{8}{3}} + (ac)^{\frac{8}{3}} + (bc)^{\frac{8}{3}}}{3} \right)^{\frac{3}{8}}} \end{aligned}$$

mit der Approximation der Oberfläche nach K. Thomsen [282, Gleichung (14b-86)]. Ein negatives Vorzeichen des Lithium-Flusses bedeutet, dass das Batterie-Aktivmaterialpartikel geladen wird, ein positives, dass es entladen wird.

Tabelle A.1: Modellparameter für numerische Experimente, basierend auf [2, 50, 67, 82].

Beschreibung	Symbol	Wert	Einheit	dimensionslos
universelle Gaskonstante	R_{gas}	8.314	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	1
Faraday-Konstante	F_{a}	96485	$\text{J V}^{-1} \text{mol}^{-1}$	1
Betriebstemperatur	T	298.15	K	1
Silizium				
Partikel-Längenskala	L_0	50×10^{-9}	m	1
Diffusionskoeffizient	D	1×10^{-17}	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	14.4
OCV-Kurve	U_{OCV}	Gleichung (A.1)	V	$F_{\text{a}}/R_{\text{gas}}T \cdot (\text{A.1})$
Elastizitätsmodul	E	$90,13 \times 10^9$	Pa	116.74
Poisson-Zahl	ν	0.22	–	0.22
partielles molares Volumen	v_{PMV}	$10,96 \times 10^{-6}$	$\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$	3.41
maximale Konzentration	c_{max}	$311,47 \times 10^3$	mol m^{-3}	1
Anfangskonzentration	$c_{\text{R},0}$	$6,23 \times 10^3$	mol m^{-3}	2×10^{-2}
maximale Fließspannung	$\sigma_{\text{Y,max}}$	8×10^8	Pa	0.85
minimale Fließspannung	$\sigma_{\text{Y,min}}$	2×10^8	Pa	0.21
Spannungskonstante	σ_{Y^*}	2×10^8	Pa	0.21
isotroper Verfestigungsparameter	γ^{iso}	$1,0 \times 10^9$	Pa	0.77
plastische Dehnungsrate bei Zug	$\dot{\epsilon}_0$	$2,3 \times 10^{-3}$	s^{-1}	8.28
Koeffizient für Verzerrungsmessung	β	2,94	–	2,94
Rate der konstanten Stromdichte	k_0	0,4207	A m^{-2}	1,0079
LFP				
Partikel-Längenskala	L_0	150×10^{-9}	m	1
Diffusionskoeffizient	D	1×10^{-14}	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	$1,6 \times 10^3$
Elastizitätsmodul	E	$124,5 \times 10^9$	Pa	$2,19 \times 10^3$
Poisson-Zahl	ν	0.25	–	0.25
partielles molares Volumen	v_{PMV}	$2,9 \times 10^{-6}$	$\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$	$6,64 \times 10^{-2}$
maximale Konzentration	c_{max}	$2,29 \times 10^4$	mol m^{-3}	1
Anfangskonzentration	$c_{\text{R},0}$	$2,29 \times 10^3$	mol m^{-3}	1×10^{-2}
Koeffizient für ψ_{ch}	α_1	4,5	–	1×10^{-2}
Koeffizient für ψ_{ch}	α_2	9,0	–	9.0
Koeffizient für ψ_{int}	κ	$8,8 \times 10^{-18}$	m^2	$3,91 \times 10^{-4}$

Tabelle A.2: Modellparameter für numerische Experimente, basierend auf [4, 59].

Beschreibung	Symbol	Wert	Einheit	dimensionslos
SEI				
SEI-Längenskala	L_0	$6,25 \times 10^{-9}$	m	0.125
Elastizitätsmodul	E	900×10^6	Pa	1.17
Poisson-Zahl	ν	0.25	–	0.25
Fließspannung	σ_Y	$49,5 \times 10^6$	Pa	0.052
Koeffizient für Verzerrungsmessung	β	2,94	–	2,94
plastische Dehnungsrate bei Zug	$\dot{\epsilon}_0$	$1,0 \times 10^{-5}$	s^{-1}	0.036
Spannungskonstante	σ_{Y^*}	$49,5 \times 10^6$	Pa	0.052

B Weitere Berechnungen und Ableitungen

B.1 Herleitung Kontinuitätsgleichung

Dieses Kapitel bezieht sich auf Bemerkung 4.3.1 und es soll die Definition und die Herleitung des Lithium-Flusses N_R für den Standardfall aus Gleichung (SPP) genauer untersucht werden. Insbesondere soll darauf geachtet werden, auf welchem Gebiet die Massenbilanz formuliert wird und welche Größen dort verwendet werden. Die Herleitung basiert unter anderem auf [67, ergänzende Informationen (von engl. *supporting information*)].

Bemerkung B.1.1 (Kontinuitätsgleichung in der Referenzplatzierung). Im Inneren des Host-Materials wird die *Kontinuitätsgleichung in der Referenzplatzierung* verwendet, um die Änderung der Lithiumkonzentration im Referenzgebiet zu beschreiben [67], vergleiche Gleichung (4.12):

$$\partial_t c_R = -\nabla_R \cdot N_R \quad \text{in } (0, t_{\text{end}}) \times \Omega_R, \quad (\text{B.1})$$

wobei $N_R(c_R, \nabla_R \mu, \nabla_R \mathbf{u}) := -m(c_R, \nabla_R \mathbf{u}) \nabla_R \mu$ der Lithium-Fluss ist,

$$m = m_{\text{OCV}} = D_R (\partial_{c_R} \mu)^{-1}$$

die Mobilität von Li, z.B. in aSi, und D_R der Diffusionskoeffizient für Lithium-Atome im aktiven Material des Referenzgebiets [1, 67]. Somit werden alle Größen in der Referenzkonfiguration betrachtet.

Bemerkung B.1.2. Die anderen in dieser Arbeit verwendeten Mobilitäten sind in Definition 4.3.3 zu finden.

Bemerkung B.1.3 (Wiederholung der materiellen Ableitung). Nach Gleichung (4.1) in Bemerkung 4.1.1 gibt die *materielle Ableitung* die zeitliche Änderung der Größe f_R im Referenzgebiet eines festen materiellen Punktes mit anfänglichem Ort \mathbf{X}_R an: $\frac{Df_R}{Dt}(t, \mathbf{X}_R) = \dot{f}_R(t, \mathbf{X}_R) = \partial_t f_R(t, \mathbf{X}_R)$. Ist eine Größe in der Momentanplatzierung gegeben, so ist die materielle Ableitung mit der Kettenregel gegeben als

$$\frac{Df}{Dt}(t, \mathbf{x}) = \dot{f}(t, \mathbf{x}) := \partial_t f(t, \mathbf{x}) + \mathbf{v}(t, \mathbf{X}_R) \cdot \nabla f(t, \mathbf{x}).$$

Definition B.1.1 (Kontinuitätsgleichung in der Momentanplatzierung vs. der Referenzplatzierung). Um physikalisch konsistent zu sein, wird die *Kontinuitätsgleichung* mit der Konzentration c und dem Lithium-Fluss \mathbf{N} in einem beliebigen Teil Ω_P von Ω betrachtet, siehe [60, Kapitel 8.4]. Dann ergibt sich für die Änderungsrate von Lithium in Ω

$$\partial_t \int_{\Omega_P} c \, d\mathbf{x} = - \int_{\partial\Omega_P} \mathbf{N} \cdot \mathbf{n} \, d\mathbf{a} \quad (\text{B.2})$$

und mit $d\mathbf{x} = J \, d\mathbf{X}_R$ und $Jc = c_R$ folgt

$$\partial_t \int_{\Omega_P} c \, d\mathbf{x} = \partial_t \int_{\Omega_{P,R}} (cJ) \, d\mathbf{X}_R = \int_{\Omega_{P,R}} \partial_t(cJ) \, d\mathbf{X}_R = \int_{\Omega_P} \partial_t(cJ)J^{-1} \, d\mathbf{x} = \int_{\Omega_P} \dot{c}_R J^{-1} \, d\mathbf{x}$$

und weiter

$$\int_{\Omega_P} \dot{c}_R J^{-1} \, d\mathbf{x} = - \int_{\partial\Omega_P} \mathbf{N} \cdot \mathbf{n} \, d\mathbf{a}.$$

Wird der Gaußsche Integralsatz bzw. der Divergenzsatz [208, Anhang C.2, Theorem 1 (ii)] auf das Integral mit $\partial\Omega_P$ angewendet, so ergibt sich

$$\int_{\Omega_P} \dot{c}_R J^{-1} + \nabla \cdot \mathbf{N} \, d\mathbf{x} = 0.$$

Da $\Omega_P \subset \Omega$ beliebig ist, gilt das lokale Bilanzierungsgesetz für c_R in Ω

$$\dot{c}_R + J\nabla \cdot \mathbf{N} = 0.$$

Nach [60, Kapitel 8.4] und [211, Kapitel 3.2] gilt die *Piola-Identität* (von engl. *Piola identity*)

$$J\nabla \cdot \mathbf{N} = \nabla_R \cdot \mathbf{N}_R,$$

die zur Massenbilanz führt, ausgedrückt durch die Divergenz des Referenzflusses:

$$\dot{c}_R + \nabla_R \cdot \mathbf{N}_R = 0.$$

Der nächste Schritt ist die Ermittlung des Referenzflusses \mathbf{N}_R . Nach [67, ergänzende Informationen, Kapitel 1.1] wird der Referenzfluss über

$$\mathbf{N}_R = -\mathbf{m}_R \nabla_R \mu$$

mit $\mathbf{m}_R = D(\partial_{c_R} \mu)^{-1} \mathbf{I}$ definiert, damit die Dissipationsungleichung einschließlich des Terms

$$-\mathbf{N}_R \cdot \nabla_R \mu + \dots \geq 0,$$

erfüllt ist. Die letzte Ungleichung ist identisch mit [60, Kapitel 8.5]. Nach [60, Kapitel 8.7.2] bzw. [59] kann der Lithium-Fluss als

$$\mathbf{N} = -\mathbf{m}\nabla\mu$$

definiert werden, sodass der Lithium-Fluss im Referenzgebiet als

$$\mathbf{N}_R = -J\mathbf{F}^{-1}\mathbf{m}\mathbf{F}^{-T}\nabla_R\mu$$

ausgedrückt werden kann. Eine weitere Transformation des Mobilitätstensors $\mathbf{m} = D(\partial_{cr}\mu)^{-1}\mathbf{I}$ in das Referenzgebiet führt zu [283, Kapitel 5.2]

$$J\mathbf{m} = \mathbf{F}\mathbf{m}_R\mathbf{F}^T$$

mit der Transformation des Diffusionskoeffizienten $J D = D_R$, sodass

$$\begin{aligned}\mathbf{N}_R &= -J\mathbf{F}^{-1}\mathbf{m}\mathbf{F}^{-T}\nabla_R\mu \\ &= -\mathbf{F}^{-1}\mathbf{F}\mathbf{m}_R\mathbf{F}^T\mathbf{F}^{-T}\nabla_R\mu \\ &= -\mathbf{m}_R\nabla_R\mu\end{aligned}$$

mit $\mathbf{m}_R = D_R(\partial_{cr}\mu)^{-1}\mathbf{I}$ gilt.

Bemerkung B.1.4. Somit kann die Kontinuitätsgleichung vollständig auf dem Referenzgebiet formuliert werden, obwohl die eigentliche Änderungsrate in der Momentanplatzierung betrachtet wird, vergleiche Gleichung (B.2).

B.2 Berechnungen der Ableitungen für unterschiedliche Ansätze

In diesem Kapitel werden die Ableitungen für die unterschiedlichen Ansätze für den elastischen Verzerrungstensor aus Definition 4.1.10 genauer hergeleitet. Die Ableitungen werden für die Verwendung der Newton–Raphson-Methode benötigt. Zunächst werden in Anhang B.2.1 allgemeine Ableitungen im Rahmen der Betrachtung eines Batterie-Aktivmaterialpartikels formuliert und dann in Anhang B.2.2 die Berechnungen für das chemische Potential μ gezeigt, gefolgt von den Berechnungen für den ersten Piola–Kirchhoff-Tensor im elastischen Fall in Anhang B.2.3, den Berechnungen für die starke Formulierung in Anhang B.2.4 und den Berechnungen für den ersten Piola–Kirchhoff-Tensor im inelastischen Fall in Anhang B.2.5. Das Kapitel endet mit Betrachtungen für die Newton–Raphson-Methode in Anhang B.2.6 sowie den Berechnungen für die Approximation der Linearisierung des Projektors in Anhang B.2.7. Bis auf Anhang B.2.4 wird zur Verbesserung der Lesbarkeit der Index \square_R vernachlässigt.

B.2.1 Allgemeine Ableitungen im BAP-Kontext

Zunächst werden allgemeine Ableitungen im BAP-Kontext betrachtet.

Definition B.2.1 (Ableitungen des Deformationsgradienten). Für den Deformationsgradienten \mathbf{F} gilt:

$$\begin{aligned}\mathbf{F}(\nabla \mathbf{u}) &= \mathbf{I} + \nabla \mathbf{u}, \\ \partial_{\nabla \mathbf{u}} \mathbf{F}(\nabla \mathbf{u}) &= \mathbf{I}, \\ \nabla \mathbf{F}(\nabla \mathbf{u}) &= \nabla^2 \mathbf{u}, \\ \partial_{\nabla \mathbf{u}} \mathbf{F}(\nabla \mathbf{u}) [\nabla \delta \mathbf{u}] &= \nabla \delta \mathbf{u}\end{aligned}$$

mit dem Identitätstensor vierter Ordnung $\mathbf{I} \in \mathbb{R}^{d,d,d,d}$. Zur Erinnerung: In dieser Arbeit wird $[\nabla \delta \cdot]$ für die Berechnung des Newton-Updates in der Newton–Raphson-Methode geschrieben.

Definition B.2.2 (Ableitungen des chemischen Anteils des Deformationsgradienten). Für den chemischen Anteil des Deformationsgradienten \mathbf{F}_{ch} gelten folgende *Ableitungen*:

$$\begin{aligned}\mathbf{F}_{\text{ch}}(\bar{c}) &= \lambda_{\text{ch}}(\bar{c})\mathbf{I}, \\ \partial_c \mathbf{F}_{\text{ch}}(\bar{c}) &= \partial_c \lambda_{\text{ch}}(\bar{c})\mathbf{I}, \\ \partial_c^2 \mathbf{F}_{\text{ch}}(\bar{c}) &= \partial_c^2 \lambda_{\text{ch}}(\bar{c})\mathbf{I}\end{aligned}$$

mit

$$\begin{aligned}\lambda_{\text{ch}}(\bar{c}) &= (1 + v_{\text{PMV}} c_{\text{max}} \bar{c})^{1/3}, \\ \partial_c \lambda_{\text{ch}}(\bar{c}) &= \frac{v_{\text{PMV}} c_{\text{max}}}{3} \frac{1}{c_{\text{max}}} (1 + v_{\text{PMV}} c_{\text{max}} \bar{c})^{-2/3} = \frac{v_{\text{PMV}}}{3} \lambda_{\text{ch}}^{-2}(\bar{c}), \\ \partial_c^2 \lambda_{\text{ch}}(\bar{c}) &= -2 \frac{v_{\text{PMV}} c_{\text{max}}}{3} \frac{1}{c_{\text{max}}} \lambda_{\text{ch}}^{-3}(\bar{c}) \partial_c \lambda_{\text{ch}}(\bar{c}) = -2 \left(\frac{v_{\text{PMV}}}{3} \right)^2 \lambda_{\text{ch}}^{-5}(\bar{c}).\end{aligned}$$

Definition B.2.3 (Ableitungen der Mobilität). Wenn die Mobilität isotrop von der Konzentration und vom Verschiebungsgradienten abhängt, gelten für $m = m_{\text{OCV}}$ folgende *Ableitungen*:

$$\begin{aligned}m(\bar{c}, \nabla \mathbf{u}) &= D(\partial_c \mu(\bar{c}, \nabla \mathbf{u}))^{-1}, \\ \partial_c m(\bar{c}, \nabla \mathbf{u}) &= -D(\partial_c \mu(\bar{c}, \nabla \mathbf{u}))^{-2} \partial_c^2 \mu(\bar{c}, \nabla \mathbf{u}), \\ \partial_{\nabla \mathbf{u}} m(\bar{c}, \nabla \mathbf{u}) &= -D(\partial_c \mu(\bar{c}, \nabla \mathbf{u}))^{-2} \partial_{\nabla \mathbf{u}} \partial_c \mu(\bar{c}, \nabla \mathbf{u}), \\ \partial_{\nabla \mathbf{u}} m(\bar{c}, \nabla \mathbf{u}) [\nabla \delta \mathbf{u}] &= -D(\partial_c \mu(\bar{c}, \nabla \mathbf{u}))^{-2} \partial_{\nabla \mathbf{u}} \partial_c \mu(\bar{c}, \nabla \mathbf{u}) [\nabla \delta \mathbf{u}].\end{aligned}$$

Definition B.2.4 (Ableitung des rechten Cauchy–Green-Tensors, angewendet auf einen symmetrischen Tensor). Für die Ableitung des rechten Cauchy–Green-Tensors $\mathbf{C} = \mathbf{F}^\top \mathbf{F}$, verknüpft bzw. angewendet auf einen symmetrischen Tensor $\mathbf{S} \in \mathbb{R}_{\text{sym}}^{d,d}$, gilt mit $n, m = 1, \dots, d$:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial}{\partial F_{mn}} \mathbf{C} : \mathbf{S} &= \frac{\partial}{\partial F_{mn}} (\mathbf{F}^\top \mathbf{F} : \mathbf{S}) = \frac{\partial}{\partial F_{mn}} \text{tr}((\mathbf{F}^\top \mathbf{F})^\top \mathbf{S}) = \frac{\partial}{\partial F_{mn}} \text{tr}(\mathbf{F}^\top \mathbf{F} \mathbf{S}) \\
 &= \frac{\partial}{\partial F_{mn}} \sum_j \sum_l (\mathbf{F}^\top \mathbf{F})_{jl} S_{lj} \\
 &= \frac{\partial}{\partial F_{mn}} \sum_j \sum_l \sum_k F_{kj} F_{kl} S_{lj} \\
 &= \sum_j \sum_l \sum_k (\delta_{km} \delta_{jn} F_{kl} S_{lj}) + (F_{kj} \delta_{km} \delta_{ln} S_{lj}) \\
 &= \sum_l (F_{ml} S_{ln}) + \sum_j (F_{mj} S_{nj}) \\
 &= \sum_l (F_{ml} S_{ln}) + \sum_j (F_{mj} (\mathbf{S}^\top)_{jn}) \\
 &= (\mathbf{F} \mathbf{S})_{mn} + (\mathbf{F} \mathbf{S}^\top)_{mn} = 2(\mathbf{F} \mathbf{S})_{mn}.
 \end{aligned}$$

B.2.2 Berechnungen für das chemische Potential

In diesem Kapitel werden die Ableitungen für das chemische Potential aus Bemerkung 4.3.5 angegeben, insbesondere sind die verschiedenen Ansätze für den elastischen Verzerrungstensor zu berücksichtigen, die in der Definition der elastischen Energiedichte zu unterschiedlichen Ergebnissen führen können. Der Index des jeweiligen Ansatzes, also \square_{lag} , \square_{log} bzw. \square_{kol} , wird zur Verbesserung der Lesbarkeit in den entsprechenden Abschnitten weggelassen.

Definition B.2.5 (Ableitungen des chemischen Anteils von μ). Für die Ableitungen des chemischen Anteils des chemischen Potentials μ im Fall eines Phasenseparationsmaterials gilt:

$$\begin{aligned}
 \rho \psi_{\text{ch}}(\bar{c}) &= R_{\text{gas}} T c_{\text{max}} \left(\alpha_1 \bar{c} - \frac{\alpha_2}{2} \bar{c}^2 + \bar{c} \ln(\bar{c}) + (1 - \bar{c}) \ln(1 - \bar{c}) \right), \\
 \mu_{\text{ch}}(\bar{c}) &= \partial_c (\rho \psi_{\text{ch}})(\bar{c}) = R_{\text{gas}} T \left[\alpha_1 - \alpha_2 \bar{c} + \ln \left(\frac{\bar{c}}{1 - \bar{c}} \right) \right], \\
 \partial_c \mu_{\text{ch}}(\bar{c}) &= \partial_c^2 (\rho \psi_{\text{ch}})(\bar{c}) = \frac{R_{\text{gas}} T}{c_{\text{max}}} \left[-\alpha_2 + \frac{1}{\bar{c} - \bar{c}^2} \right], \\
 \partial_c^2 \mu_{\text{ch}}(\bar{c}) &= \partial_c^3 (\rho \psi_{\text{ch}})(\bar{c}) = \frac{R_{\text{gas}} T}{c_{\text{max}}^2} \frac{2\bar{c} - 1}{\bar{c}^2 (1 - \bar{c})^2}.
 \end{aligned}$$

Im Fall von $\kappa = 0$, also für Materialien ohne Phasenseparation, ergeben sich die Ableitungen zu:

$$\begin{aligned}\rho\psi_{\text{ch}}(\bar{c}) &= -c_{\text{max}} \int_0^{\bar{c}} \text{Fa} U_{\text{OCV}}(z) dz, \\ \mu_{\text{ch}}(\bar{c}) &= \partial_c(\rho\psi_{\text{ch}})(\bar{c}) = -\text{Fa} U_{\text{OCV}}(\bar{c}), \\ \partial_c \mu_{\text{ch}}(\bar{c}) &= \partial_c^2(\rho\psi_{\text{ch}})(\bar{c}) = -\frac{1}{c_{\text{max}}} \text{Fa} \partial_c U_{\text{OCV}}(\bar{c}), \\ \partial_c^2 \mu_{\text{ch}}(\bar{c}) &= \partial_c^3(\rho\psi_{\text{ch}})(\bar{c}) = -\frac{1}{c_{\text{max}}^2} \text{Fa} \partial_c^2 U_{\text{OCV}}(\bar{c}).\end{aligned}$$

Bemerkung B.2.1. Zur Berechnung der Ableitungen des elastischen Anteils des chemischen Potentials werden die Ableitungen des elastischen Verzerrungstensors benötigt. Diese werden zunächst in Definition B.2.6 angegeben, bevor in Definition B.2.7 die gesuchten Ableitungen berechnet werden. Hierfür wird unter anderem die Kettenregel der Fréchet Ableitung [284, Kapitel III.5] angewendet und mit \circ im Sinne einer Multiplikation (sukzessive Ausführung) von linearen Abbildungen verwendet.

Definition B.2.6 (Ableitungen von \mathbf{E}_{el}). Die *Ableitungen* für die unterschiedlichen Ansätze des elastischen Verzerrungstensors aus Definition 4.1.10 mit $\mathbf{C}_{\text{el}} = \mathbf{F}_{\text{el}}^\top \mathbf{F}_{\text{el}}$, $\mathbf{F}_{\text{el}} = \mathbf{F}_{\text{ch}}^{-1} \mathbf{F} = \lambda_{\text{ch}}^{-1} \mathbf{F}$ und mit einem symmetrischen Tensor $\mathbf{S} \in \mathbb{R}_{\text{sym}}^{d,d}$ lauten wie folgt:

Lagrangescher Ansatz (GSV-Ansatz). Es gilt für $\mathbf{E}_{\text{el},\text{log}}$:

$$\begin{aligned}\mathbf{E}_{\text{el}} &= \frac{1}{2}(\mathbf{C}_{\text{el}} - \mathbf{I}) = \frac{1}{2}(\lambda_{\text{ch}}^{-2} \mathbf{C} - \mathbf{I}) &= \frac{1}{2}(\lambda_{\text{ch}}^{-2} \mathbf{F}^\top \mathbf{F} - \mathbf{I}), \\ \partial_c \mathbf{E}_{\text{el}} &= \frac{1}{2}(-2)\lambda_{\text{ch}}^{-3} \partial_c \lambda_{\text{ch}} \mathbf{F}^\top \mathbf{F} &= -\frac{v_{\text{PMV}}}{3} \lambda_{\text{ch}}^{-5} \mathbf{F}^\top \mathbf{F}, \\ \partial_c^2 \mathbf{E}_{\text{el}} &= -(-5)\frac{v_{\text{PMV}}}{3} \lambda_{\text{ch}}^{-6} \partial_c \lambda_{\text{ch}} \mathbf{F}^\top \mathbf{F} &= 5 \left(\frac{v_{\text{PMV}}}{3}\right)^2 \lambda_{\text{ch}}^{-8} \mathbf{F}^\top \mathbf{F}, \\ \partial_c^3 \mathbf{E}_{\text{el}} &= 5 \left(\frac{v_{\text{PMV}}}{3}\right)^2 (-8)\lambda_{\text{ch}}^{-9} \partial_c \lambda_{\text{ch}} \mathbf{F}^\top \mathbf{F} &= -40 \left(\frac{v_{\text{PMV}}}{3}\right)^3 \lambda_{\text{ch}}^{-11} \mathbf{F}^\top \mathbf{F}, \\ \partial_{\mathbf{C}} \mathbf{E}_{\text{el}}[\mathbf{S}] &= \frac{1}{2} \lambda_{\text{ch}}^{-2} \partial_{\mathbf{C}} \mathbf{C}[\mathbf{S}] = \frac{1}{2} \lambda_{\text{ch}}^{-2} \mathbf{S} \circ \partial_{\mathbf{C}} \mathbf{C} &= \frac{1}{2} \lambda_{\text{ch}}^{-2} \mathbb{I}[\mathbf{S}] = \frac{1}{2} \lambda_{\text{ch}}^{-2} \mathbf{I} \mathbf{S}, \\ \partial_{\mathbf{F}} \mathbf{E}_{\text{el}}[\mathbf{S}] &= \frac{1}{2} \lambda_{\text{ch}}^{-2} \mathbf{S} \circ \partial_{\mathbf{F}}(\mathbf{F}^\top \mathbf{F}) &= \frac{1}{2} \lambda_{\text{ch}}^{-2} (2\mathbf{F}) \mathbf{S} = \lambda_{\text{ch}}^{-2} \mathbf{F} \mathbf{S}, \\ \partial_{\nabla \mathbf{u}} \mathbf{E}_{\text{el}}[\mathbf{S}] &= \frac{1}{2} \lambda_{\text{ch}}^{-2} \mathbf{S} \circ \partial_{\mathbf{F}}(\mathbf{F}^\top \mathbf{F}) \circ \partial_{\nabla \mathbf{u}} \mathbf{F} &= \lambda_{\text{ch}}^{-2} \mathbf{F} \mathbf{S}, \\ \partial_{\nabla \mathbf{u}} \partial_c \mathbf{E}_{\text{el}}[\mathbf{S}] &= -\frac{v_{\text{PMV}}}{3} \lambda_{\text{ch}}^{-5} \mathbf{S} \circ \partial_{\mathbf{F}}(\mathbf{F}^\top \mathbf{F}) \circ \partial_{\nabla \mathbf{u}} \mathbf{F} &= -2 \frac{v_{\text{PMV}}}{3} \lambda_{\text{ch}}^{-5} \mathbf{F} \mathbf{S}, \\ \partial_{\nabla \mathbf{u}} \partial_c^2 \mathbf{E}_{\text{el}}[\mathbf{S}] &= 5 \left(\frac{v_{\text{PMV}}}{3}\right)^2 \lambda_{\text{ch}}^{-8} \mathbf{S} \circ \partial_{\mathbf{F}}(\mathbf{F}^\top \mathbf{F}) \circ \partial_{\nabla \mathbf{u}} \mathbf{F} &= 10 \left(\frac{v_{\text{PMV}}}{3}\right)^2 \lambda_{\text{ch}}^{-8} \mathbf{F} \mathbf{S}\end{aligned}$$

sowie

$$\begin{aligned}\partial_{\nabla \mathbf{u}} \mathbf{E}_{\text{el}}[\nabla \delta \mathbf{u}] &= \frac{1}{2} \lambda_{\text{ch}}^{-2} \partial_{\nabla \mathbf{u}}(\mathbf{F}^\top \mathbf{F})[\nabla \delta \mathbf{u}] = \frac{1}{2} \lambda_{\text{ch}}^{-2} ((\nabla \delta \mathbf{u})^\top \mathbf{F} + \mathbf{F}^\top (\nabla \delta \mathbf{u})), \\ \partial_{\nabla \mathbf{u}} \partial_c \mathbf{E}_{\text{el}}[\nabla \delta \mathbf{u}] &= -\frac{v_{\text{PMV}}}{3} \lambda_{\text{ch}}^{-5} ((\nabla \delta \mathbf{u})^\top \mathbf{F} + \mathbf{F}^\top (\nabla \delta \mathbf{u})), \\ \partial_{\nabla \mathbf{u}} \partial_c^2 \mathbf{E}_{\text{el}}[\nabla \delta \mathbf{u}] &= 5 \left(\frac{v_{\text{PMV}}}{3} \right)^2 \lambda_{\text{ch}}^{-8} ((\nabla \delta \mathbf{u})^\top \mathbf{F} + \mathbf{F}^\top (\nabla \delta \mathbf{u})).\end{aligned}$$

Logarithmischer Ansatz (Henckyscher Ansatz). Hier wird auf Definition B.2.11 mit $\mathbf{F}_{\text{pl}} = \mathbf{I}$ verwiesen.

Von-Kolzenberg-Ansatz. Mit dem rechten Cauchy-Green-Tensor $\mathbf{C} = \mathbf{F}^\top \mathbf{F}$ und dem chemischen rechten Cauchy-Green-Tensor $\mathbf{C}_{\text{ch}} = \mathbf{F}_{\text{ch}}^\top \mathbf{F}_{\text{ch}} = \lambda_{\text{ch}}^2 \mathbf{I}$ gilt für $\mathbf{E}_{\text{el}, \text{kol}}$:

$$\begin{aligned}\mathbf{E}_{\text{el}} &= \frac{1}{2}(\mathbf{C} - \mathbf{C}_{\text{ch}}) &= \frac{1}{2}(\mathbf{F}^\top \mathbf{F} - \mathbf{F}_{\text{ch}}^\top \mathbf{F}_{\text{ch}}) &= \frac{1}{2}(\mathbf{F}^\top \mathbf{F} - \lambda_{\text{ch}}^2 \mathbf{I}), \\ \partial_c \mathbf{E}_{\text{el}} &= -\frac{1}{2} 2 \lambda_{\text{ch}} \partial_c \lambda_{\text{ch}} \mathbf{I} &= -\frac{v_{\text{PMV}}}{3} \lambda_{\text{ch}}^{-1} \mathbf{I}, \\ \partial_c^2 \mathbf{E}_{\text{el}} &= -(-1) \frac{v_{\text{PMV}}}{3} \lambda_{\text{ch}}^{-2} \partial_c \lambda_{\text{ch}} \mathbf{I} &= \left(\frac{v_{\text{PMV}}}{3} \right)^2 \lambda_{\text{ch}}^{-4} \mathbf{I}, \\ \partial_c^3 \mathbf{E}_{\text{el}} &= (-4) \left(\frac{v_{\text{PMV}}}{3} \right)^2 \lambda_{\text{ch}}^{-5} \partial_c \lambda_{\text{ch}} \mathbf{I} &= -4 \left(\frac{v_{\text{PMV}}}{3} \right)^3 \lambda_{\text{ch}}^{-7} \mathbf{I}, \\ \partial_{\mathbf{C}} \mathbf{E}_{\text{el}}[\mathbf{S}] &= \frac{1}{2} \mathbf{S} \circ \partial_{\mathbf{C}} \mathbf{C} &= \frac{1}{2} \mathbb{I}[\mathbf{S}] = \frac{1}{2} \mathbf{I} \mathbf{S}, \\ \partial_{\mathbf{F}} \mathbf{E}_{\text{el}}[\mathbf{S}] &= \frac{1}{2} \mathbf{S} \circ \partial_{\mathbf{F}}(\mathbf{F}^\top \mathbf{F}) &= \frac{1}{2} 2 \mathbf{F} \mathbf{S} = \mathbf{F} \mathbf{S}, \\ \partial_{\nabla \mathbf{u}} \mathbf{E}_{\text{el}}[\mathbf{S}] &= \frac{1}{2} \mathbf{S} \circ \partial_{\mathbf{F}}(\mathbf{F}^\top \mathbf{F}) \circ \partial_{\nabla \mathbf{u}} \mathbf{F} &= \frac{1}{2} 2 \mathbf{F} \mathbf{S} = \mathbf{F} \mathbf{S}, \\ \partial_{\nabla \mathbf{u}} \partial_c \mathbf{E}_{\text{el}}[\mathbf{S}] &= \mathbf{0}, \\ \partial_{\nabla \mathbf{u}} \partial_c^2 \mathbf{E}_{\text{el}}[\mathbf{S}] &= \mathbf{0}\end{aligned}$$

sowie

$$\begin{aligned}\partial_{\nabla \mathbf{u}} \mathbf{E}_{\text{el}}[\nabla \delta \mathbf{u}] &= \frac{1}{2} \partial_{\nabla \mathbf{u}}(\mathbf{F}^\top \mathbf{F})[\nabla \delta \mathbf{u}] = \frac{1}{2} ((\nabla \delta \mathbf{u})^\top \mathbf{F} + \mathbf{F}^\top (\nabla \delta \mathbf{u})), \\ \partial_{\nabla \mathbf{u}} \partial_c \mathbf{E}_{\text{el}}[\nabla \delta \mathbf{u}] &= \mathbf{0}, \\ \partial_{\nabla \mathbf{u}} \partial_c^2 \mathbf{E}_{\text{el}}[\nabla \delta \mathbf{u}] &= \mathbf{0}.\end{aligned}$$

Bemerkung B.2.2. Die Tensoren \mathbf{E}_{el} , $\partial_c \mathbf{E}_{\text{el}}$, $\partial_c^2 \mathbf{E}_{\text{el}}$ sind symmetrisch.

Bemerkung B.2.3. Da $\mathbf{E}_{\text{el}} \partial_c \mathbf{E}_{\text{el}} = (\partial_c \mathbf{E}_{\text{el}}) \mathbf{E}_{\text{el}}$ gilt, ergibt eine Zwischenrechnung:

$$\begin{aligned}
 (\partial_c \mathbf{E}_{\text{el}}) : \mathbb{C}[\mathbf{E}_{\text{el}}] &= \text{tr}(2G(\partial_c \mathbf{E}_{\text{el}}) \mathbf{E}_{\text{el}} + \lambda \text{tr}(\mathbf{E}_{\text{el}}) \partial_c \mathbf{E}_{\text{el}}) \\
 &= \text{tr}(2G(\partial_c \mathbf{E}_{\text{el}}) \mathbf{E}_{\text{el}}) + \lambda \text{tr}(\mathbf{E}_{\text{el}}) \text{tr}(\partial_c \mathbf{E}_{\text{el}}) \\
 &= \text{tr}(2G \mathbf{E}_{\text{el}} \partial_c \mathbf{E}_{\text{el}}) + \lambda \text{tr}(\partial_c \mathbf{E}_{\text{el}}) \text{tr}(\mathbf{E}_{\text{el}}) \\
 &= \mathbf{E}_{\text{el}} : \mathbb{C}[\partial_c \mathbf{E}_{\text{el}}].
 \end{aligned}$$

Mit einer weiteren Zwischenrechnung mit einem symmetrischen Tensor $\mathbf{S} \in \mathbb{R}_{\text{sym}}^{d,d}$ für $\mathbb{C}[\mathbf{S}] = 2G\mathbf{S} + \lambda \text{tr}(\mathbf{S}) \mathbf{I}$ folgt:

$$\begin{aligned}
 \partial_c \left(\frac{1}{2} \mathbf{E}_{\text{el}} : \mathbb{C}[\mathbf{E}_{\text{el}}] \right) &= \frac{1}{2} (\partial_c \mathbf{E}_{\text{el}} : \mathbb{C}[\mathbf{E}_{\text{el}}] + \mathbf{E}_{\text{el}} : \partial_c \mathbb{C}[\mathbf{E}_{\text{el}}]) \\
 &= \frac{1}{2} (\partial_c \mathbf{E}_{\text{el}} : \mathbb{C}[\mathbf{E}_{\text{el}}] + \mathbf{E}_{\text{el}} : \mathbb{C}[\partial_c \mathbf{E}_{\text{el}}]) \\
 &= \frac{1}{2} (\partial_c \mathbf{E}_{\text{el}} : \mathbb{C}[\mathbf{E}_{\text{el}}] + \partial_c \mathbf{E}_{\text{el}} : \mathbb{C}[\mathbf{E}_{\text{el}}]) \\
 &= \frac{1}{2} 2 (\partial_c \mathbf{E}_{\text{el}} : \mathbb{C}[\mathbf{E}_{\text{el}}]) \\
 &= \partial_c \mathbf{E}_{\text{el}} : \mathbb{C}[\mathbf{E}_{\text{el}}]
 \end{aligned}$$

und mit $\partial_{\mathbf{S}} \text{tr}(\mathbf{S}) = \mathbf{I}$ und $\partial_{\mathbf{S}} \text{tr}(\mathbf{S}^2) = 2\mathbf{S}^{\top} = 2\mathbf{S}$, vergleiche [205, Kapitel 1.7], folgt mit der Fréchet-Ableitung aus Bemerkung B.2.1:

$$\begin{aligned}
 \partial_{\nabla \mathbf{u}} \left(\frac{1}{2} \mathbf{E}_{\text{el}} : \mathbb{C}[\mathbf{E}_{\text{el}}] \right) &= \frac{1}{2} \partial_{\nabla \mathbf{u}} (2G \text{tr}(\mathbf{E}_{\text{el}}^2) + \lambda \text{tr}(\mathbf{E}_{\text{el}})^2) \\
 &= \frac{1}{2} 2 (2G \mathbf{E}_{\text{el}}^{\top} \circ \partial_{\nabla \mathbf{u}} \mathbf{E}_{\text{el}} + \lambda \text{tr}(\mathbf{E}_{\text{el}}) \mathbf{I} \circ \partial_{\nabla \mathbf{u}} \mathbf{E}_{\text{el}}) \\
 &= (2G \mathbf{E}_{\text{el}} + \lambda \text{tr}(\mathbf{E}_{\text{el}}) \mathbf{I}) \circ \partial_{\nabla \mathbf{u}} \mathbf{E}_{\text{el}} \\
 &= \mathbb{C}[\mathbf{E}_{\text{el}}] \circ \partial_{\nabla \mathbf{u}} \mathbf{E}_{\text{el}} \\
 &= \partial_{\nabla \mathbf{u}} \mathbf{E}_{\text{el}} [\mathbb{C}[\mathbf{E}_{\text{el}}]]
 \end{aligned}$$

sowie

$$\begin{aligned}
 \partial_{\nabla \mathbf{u}} \left(\partial_c \mathbf{E}_{\text{el}} : \mathbb{C}[\mathbf{E}_{\text{el}}] \right) &= \partial_{\nabla \mathbf{u}} (2G \text{tr}(\partial_c \mathbf{E}_{\text{el}} \mathbf{E}_{\text{el}}) + \lambda \text{tr}(\partial_c \mathbf{E}_{\text{el}}) \text{tr}(\mathbf{E}_{\text{el}})) \\
 &= (2G \mathbf{I} \mathbf{E}_{\text{el}} \circ \partial_{\nabla \mathbf{u}} \partial_c \mathbf{E}_{\text{el}} + \lambda \text{tr}(\mathbf{E}_{\text{el}}) \mathbf{I} \circ \partial_{\nabla \mathbf{u}} \partial_c \mathbf{E}_{\text{el}}) \\
 &\quad + (2G \partial_c \mathbf{E}_{\text{el}} \mathbf{I} \circ \partial_{\nabla \mathbf{u}} \mathbf{E}_{\text{el}} + \lambda \text{tr}(\mathbf{E}_{\text{el}}) \mathbf{I} \circ \partial_{\nabla \mathbf{u}} \mathbf{E}_{\text{el}}) \\
 &= (2G \mathbf{E}_{\text{el}} + \lambda \text{tr}(\mathbf{E}_{\text{el}}) \mathbf{I}) \circ \partial_{\nabla \mathbf{u}} \partial_c \mathbf{E}_{\text{el}} \\
 &\quad + (2G \partial_c \mathbf{E}_{\text{el}} + \lambda \text{tr}(\partial_c \mathbf{E}_{\text{el}}) \mathbf{I}) \circ \partial_{\nabla \mathbf{u}} \mathbf{E}_{\text{el}} \\
 &= \mathbb{C}[\mathbf{E}_{\text{el}}] \circ \partial_{\nabla \mathbf{u}} \partial_c \mathbf{E}_{\text{el}} + \mathbb{C}[\partial_c \mathbf{E}_{\text{el}}] \circ \partial_{\nabla \mathbf{u}} \mathbf{E}_{\text{el}} \\
 &= \partial_{\nabla \mathbf{u}} \partial_c \mathbf{E}_{\text{el}} [\mathbb{C}[\mathbf{E}_{\text{el}}]] + \partial_{\nabla \mathbf{u}} \mathbf{E}_{\text{el}} [\mathbb{C}[\partial_c \mathbf{E}_{\text{el}}]].
 \end{aligned}$$

Nun wird mit Definition B.2.4 der Term $\partial_{\mathbf{F}}(\frac{1}{2}\mathbf{E}:\mathbf{C}[\mathbf{E}])$ mit $n, m = 1, \dots, d$ berechnet:

$$\frac{\partial \frac{1}{2}(\mathbf{E}:\mathbf{C}[\mathbf{E}])}{\partial F_{mn}} = \frac{1}{2}2(\mathbf{F}\mathbf{C}[\mathbf{E}])_{mn} = (\mathbf{F}\mathbf{C}[\mathbf{E}])_{mn},$$

womit insgesamt

$$\frac{\partial \frac{1}{2}(\mathbf{E}:\mathbf{C}[\mathbf{E}])}{\partial \mathbf{F}} = 2\mathbf{F}\frac{1}{2}\mathbf{C}[\mathbf{E}] = \mathbf{F}\mathbf{C}[\mathbf{E}]$$

folgt sowie folgende Schreibweise verwendet wird:

$$\mathbf{C}[\mathbf{E}] \circ \partial_{\mathbf{F}}\mathbf{C} = 2\mathbf{F}\mathbf{C}[\mathbf{E}] = \partial_{\mathbf{F}}\mathbf{C}[\mathbf{C}[\mathbf{E}]].$$

Definition B.2.7 (Ableitungen des elastischen Anteils von μ). Für die *Ableitungen des elastischen Anteils* des chemischen Potentials μ mit

$$\rho\psi_{\text{el}}(\bar{c}, \nabla \mathbf{u}) = \frac{1}{2}\mathbf{E}_{\text{el}}:\mathbf{C}[\mathbf{E}_{\text{el}}]$$

gelten für die unterschiedlichen Ansätze folgende Berechnungen:

Lagrangescher Ansatz (GSV-Ansatz). Es gilt für $\mathbf{E}_{\text{el},\text{lag}}$:

$$\begin{aligned} \rho\psi_{\text{el}} &= \frac{1}{2}\mathbf{E}_{\text{el}}:\mathbf{C}[\mathbf{E}_{\text{el}}], \\ \mu_{\text{el}} = \partial_c(\rho\psi_{\text{el}}) &= \partial_c\left(\frac{1}{2}\mathbf{E}_{\text{el}}:\mathbf{C}[\mathbf{E}_{\text{el}}]\right) = \partial_c\mathbf{E}_{\text{el}}:\mathbf{C}[\mathbf{E}_{\text{el}}] \\ &= -\frac{v_{\text{PMV}}}{3}\lambda_{\text{ch}}^{-5}\mathbf{F}^{\text{T}}\mathbf{F}:\mathbf{C}[\mathbf{E}_{\text{el}}] \\ &= -\frac{v_{\text{PMV}}}{3}\lambda_{\text{ch}}^{-5}\text{tr}\left(\mathbf{C}[\mathbf{E}_{\text{el}}]^{\text{T}}\mathbf{F}^{\text{T}}\mathbf{F}\right) \\ &= -\frac{v_{\text{PMV}}}{3}\lambda_{\text{ch}}^{-5}\mathbf{F}\mathbf{C}[\mathbf{E}_{\text{el}}]:\mathbf{F} \\ &= -\frac{v_{\text{PMV}}}{3}\lambda_{\text{ch}}^{-3}\mathbf{P}:\mathbf{F} \quad (\text{mit } \mathbf{P} = \lambda_{\text{ch}}^{-2}\mathbf{F}\mathbf{C}[\mathbf{E}_{\text{el}}]), \\ \partial_c\mu_{\text{el}} = \partial_c^2(\rho\psi_{\text{el}}) &= \partial_c^2\mathbf{E}_{\text{el}}:\mathbf{C}[\mathbf{E}_{\text{el}}] + \partial_c\mathbf{E}_{\text{el}}:\mathbf{C}[\partial_c\mathbf{E}_{\text{el}}], \\ \partial_c^2\mu_{\text{el}} = \partial_c^3(\rho\psi_{\text{el}}) &= \partial_c^3\mathbf{E}_{\text{el}}:\mathbf{C}[\mathbf{E}_{\text{el}}] + \partial_c^2\mathbf{E}_{\text{el}}:\mathbf{C}[\partial_c\mathbf{E}_{\text{el}}] \\ &\quad + \partial_c^2\mathbf{E}_{\text{el}}:\mathbf{C}[\partial_c\mathbf{E}_{\text{el}}] + \partial_c\mathbf{E}_{\text{el}}:\mathbf{C}[\partial_c^2\mathbf{E}_{\text{el}}] \\ &= \partial_c^3\mathbf{E}_{\text{el}}:\mathbf{C}[\mathbf{E}_{\text{el}}] + 3\partial_c^2\mathbf{E}_{\text{el}}:\mathbf{C}[\partial_c\mathbf{E}_{\text{el}}], \\ \partial_{\nabla\mathbf{u}}\mu_{\text{el}} &= \dots = \partial_{\nabla\mathbf{u}}\partial_c\mathbf{E}_{\text{el}}[\mathbf{C}[\mathbf{E}_{\text{el}}]] + \partial_{\nabla\mathbf{u}}\mathbf{E}_{\text{el}}[\mathbf{C}[\partial_c\mathbf{E}_{\text{el}}]], \\ \partial_{\nabla\mathbf{u}}\partial_c\mu_{\text{el}} &= \dots = \partial_{\nabla\mathbf{u}}\partial_c^2\mathbf{E}_{\text{el}}[\mathbf{C}[\mathbf{E}_{\text{el}}]] + \partial_{\nabla\mathbf{u}}\mathbf{E}_{\text{el}}[\mathbf{C}[\partial_c^2\mathbf{E}_{\text{el}}]] \\ &\quad + 2\partial_{\nabla\mathbf{u}}\partial_c\mathbf{E}_{\text{el}}[\mathbf{C}[\partial_c\mathbf{E}_{\text{el}}]], \end{aligned}$$

da

$$\begin{aligned} & \partial_{\nabla \mathbf{u}}(\partial_c^2 \mathbf{E}_{\text{el}} : \mathbb{C}[\mathbf{E}_{\text{el}}] + \partial_c \mathbf{E}_{\text{el}} : \mathbb{C}[\partial_c \mathbf{E}_{\text{el}}]) \\ &= \partial_{\nabla \mathbf{u}} \partial_c^2 \mathbf{E}_{\text{el}} [\mathbb{C}[\mathbf{E}_{\text{el}}]] + \partial_{\nabla \mathbf{u}} \mathbf{E}_{\text{el}} [\mathbb{C}[\partial_c^2 \mathbf{E}_{\text{el}}]] + 2 \partial_{\nabla \mathbf{u}} \partial_c \mathbf{E}_{\text{el}} [\mathbb{C}[\partial_c \mathbf{E}_{\text{el}}]] \end{aligned}$$

mit $\partial_{\nabla \mathbf{u}}(\partial_c \mathbf{E}_{\text{el}} : \mathbb{C}[\partial_c \mathbf{E}_{\text{el}}]) = 2 \partial_{\nabla \mathbf{u}} \partial_c \mathbf{E}_{\text{el}} [\mathbb{C}[\partial_c \mathbf{E}_{\text{el}}]]$ wie in Bemerkung B.2.3 gilt. Weiter folgt:

$$\begin{aligned} \partial_{\nabla \mathbf{u}} \mu_{\text{el}} [\nabla \delta \mathbf{u}] &= \dots = \partial_{\nabla \mathbf{u}} \partial_c \mathbf{E}_{\text{el}} [\nabla \delta \mathbf{u}] : \mathbb{C}[\mathbf{E}_{\text{el}}] + \partial_c \mathbf{E}_{\text{el}} : \mathbb{C}[\partial_{\nabla \mathbf{u}} \mathbf{E}_{\text{el}} [\nabla \delta \mathbf{u}]], \\ \partial_{\nabla \mathbf{u}} \partial_c \mu_{\text{el}} [\nabla \delta \mathbf{u}] &= \dots = \partial_{\nabla \mathbf{u}} \partial_c^2 \mathbf{E}_{\text{el}} [\nabla \delta \mathbf{u}] : \mathbb{C}[\mathbf{E}_{\text{el}}] + \partial_c^2 \mathbf{E}_{\text{el}} : \mathbb{C}[\partial_{\nabla \mathbf{u}} \mathbf{E}_{\text{el}} [\nabla \delta \mathbf{u}]] \\ &\quad + 2 \partial_{\nabla \mathbf{u}} \partial_c \mathbf{E}_{\text{el}} [\nabla \delta \mathbf{u}] : \mathbb{C}[\partial_c \mathbf{E}_{\text{el}}]. \end{aligned}$$

Logarithmischer Ansatz (Henckyscher-Ansatz). Es gilt für $\mathbf{E}_{\text{el}, \log}$:

$$\begin{aligned} \rho \psi_{\text{el}} &= \frac{1}{2} \mathbf{E}_{\text{el}} : \mathbb{C}[\mathbf{E}_{\text{el}}], \\ \mu_{\text{el}} &= \partial_c(\rho \psi_{\text{el}}) = \partial_c \left(\frac{1}{2} \mathbf{E}_{\text{el}} : \mathbb{C}[\mathbf{E}_{\text{el}}] \right) = \partial_c \mathbf{E}_{\text{el}} : \mathbb{C}[\mathbf{E}_{\text{el}}] \\ &= -\frac{v_{\text{PMV}}}{3} \lambda_{\text{ch}}^{-3} \mathbf{I} : \mathbb{C}[\mathbf{E}_{\text{el}}] = -\frac{v_{\text{PMV}}}{3} \lambda_{\text{ch}}^{-3} \text{tr}(\mathbb{C}[\mathbf{E}_{\text{el}}]), \\ \partial_c \mu_{\text{el}} &= \partial_c^2(\rho \psi_{\text{el}}) = \partial_c^2 \mathbf{E}_{\text{el}} : \mathbb{C}[\mathbf{E}_{\text{el}}] + \partial_c \mathbf{E}_{\text{el}} : \mathbb{C}[\partial_c \mathbf{E}_{\text{el}}], \\ \partial_c^2 \mu_{\text{el}} &= \partial_c^3(\rho \psi_{\text{el}}) = \partial_c^3 \mathbf{E}_{\text{el}} : \mathbb{C}[\mathbf{E}_{\text{el}}] + \partial_c^2 \mathbf{E}_{\text{el}} : \mathbb{C}[\partial_c \mathbf{E}_{\text{el}}] \\ &\quad + \partial_c^2 \mathbf{E}_{\text{el}} : \mathbb{C}[\partial_c \mathbf{E}_{\text{el}}] + \partial_c \mathbf{E}_{\text{el}} : \mathbb{C}[\partial_c^2 \mathbf{E}_{\text{el}}] \\ &= \partial_c^3 \mathbf{E}_{\text{el}} : \mathbb{C}[\mathbf{E}_{\text{el}}] + 3 \partial_c^2 \mathbf{E}_{\text{el}} : \mathbb{C}[\partial_c \mathbf{E}_{\text{el}}], \\ \partial_{\nabla \mathbf{u}} \mu_{\text{el}} &= \dots = \partial_{\nabla \mathbf{u}} \mathbf{E}_{\text{el}} [\mathbb{C}[\partial_c \mathbf{E}_{\text{el}}]], \\ \partial_{\nabla \mathbf{u}} \partial_c \mu_{\text{el}} &= \dots = \partial_{\nabla \mathbf{u}} \mathbf{E}_{\text{el}} [\mathbb{C}[\partial_c \mathbf{E}_{\text{el}}]] \end{aligned}$$

sowie

$$\begin{aligned} \partial_{\nabla \mathbf{u}} \mu_{\text{el}} [\nabla \delta \mathbf{u}] &= \dots = \partial_c \mathbf{E}_{\text{el}} : \mathbb{C}[\partial_{\nabla \mathbf{u}} \mathbf{E}_{\text{el}} [\nabla \delta \mathbf{u}]], \\ \partial_{\nabla \mathbf{u}} \partial_c \mu_{\text{el}} [\nabla \delta \mathbf{u}] &= \dots = \partial_c^2 \mathbf{E}_{\text{el}} : \mathbb{C}[\partial_{\nabla \mathbf{u}} \mathbf{E}_{\text{el}} [\nabla \delta \mathbf{u}]], \end{aligned}$$

da $\partial_{\nabla \mathbf{u}} \partial_c \mathbf{E}_{\text{el}} = 0$ und $\partial_{\nabla \mathbf{u}} \partial_c^2 \mathbf{E}_{\text{el}} = 0$ sind.

Von-Kolzenberg-Ansatz. Die Ableitungen für den elastischen Anteil des chemischen Potentials für den von-Kolzenberg-Ansatz sind die gleichen wie die Ableitungen im logarithmischen Ansatz.

B.2.3 Berechnungen für den ersten Piola–Kirchhoff-Tensor (elastischer Fall)

Im Folgenden werden die unterschiedlichen Berechnungen des ersten Piola–Kirchhoff-Tensors \mathbf{P} entsprechend des gewählten Ansatzes für den elastischen Verzerrungstensor \mathbf{E}_{el} aus Definition 4.1.10 angegeben, vergleiche Definition 4.4.4.

Definition B.2.8 (Berechnungen von \mathbf{P} (elastischer Fall)). Da $\partial_{\mathbf{C}}(\rho\psi_{\text{el}})$ ein symmetrischer Tensor ist, ergeben die unterschiedlichen Definitionen des ersten Piola–Kirchhoff-Tensors \mathbf{P} mit Definition B.2.4 und mit den Rechnungen und Ableitungen aus Anhang B.2.2 folgende *Berechnungen von \mathbf{P}* im elastischen Fall:

Lagrangescher Ansatz (GSV-Ansatz). Für den Lagrangeschen Ansatz gilt:

$$\begin{aligned}\mathbf{P} &= \partial_{\mathbf{F}}(\rho\psi) = \frac{\partial(\rho\psi_{\text{el}})}{\partial\mathbf{C}} \circ \frac{\partial\mathbf{C}}{\partial\mathbf{F}} = 2\mathbf{F} \frac{\partial(\rho\psi_{\text{el}})}{\partial\mathbf{C}} \\ &= 2\mathbf{F} \partial_{\mathbf{C}} \left(\frac{1}{2} \mathbf{E}_{\text{el}} : \mathbf{C}[\mathbf{E}_{\text{el}}] \right) = 2\mathbf{F} \left(\partial_{\mathbf{C}} \mathbf{E}_{\text{el}} [\mathbf{C}[\mathbf{E}_{\text{el}}]] \right) \\ &= \lambda_{\text{ch}}^{-2} \mathbf{F} \mathbf{C}[\mathbf{E}_{\text{el}}] = \mathbf{F} \mathbf{T}, \\ \partial_c \mathbf{P} &= (-2) \lambda_{\text{ch}}^{-3} \partial_c \lambda_{\text{ch}} \mathbf{F} \mathbf{C}[\mathbf{E}_{\text{el}}] + \lambda_{\text{ch}}^{-2} \mathbf{F} \mathbf{C}[\partial_c \mathbf{E}_{\text{el}}] \\ &= (-2) \frac{\nu_{\text{PMV}}}{3} \lambda_{\text{ch}}^{-5} \mathbf{F} \mathbf{C}[\mathbf{E}_{\text{el}}] + \lambda_{\text{ch}}^{-2} \mathbf{F} \mathbf{C}[\partial_c \mathbf{E}_{\text{el}}], \\ \partial_{\nabla u} \mathbf{P} [\nabla \delta \mathbf{u}] &= \lambda_{\text{ch}}^{-2} \left(\partial_{\nabla u} \mathbf{F} [\nabla \delta \mathbf{u}] \mathbf{C}[\mathbf{E}_{\text{el}}] + \mathbf{F} \mathbf{C}[\partial_{\nabla u} \mathbf{E}_{\text{el}} [\nabla \delta \mathbf{u}]] \right)\end{aligned}$$

mit dem zweiten Piola–Kirchhoff-Spannungstensor $\mathbf{T} = \lambda_{\text{ch}}^{-2} \mathbf{C}[\mathbf{E}_{\text{el}}]$ aus Definition 4.4.5.

Logarithmischer Ansatz (Henckyscher Ansatz). Hier wird auf Definition B.2.12 mit $\mathbf{F}_{\text{pl}} = \mathbf{I}$ verwiesen.

Von-Kolzenberg-Ansatz. Für den von-Kolzenberg-Ansatz gilt:

$$\begin{aligned}\mathbf{P} &= \partial_{\mathbf{F}}(\rho\psi) = \frac{\partial(\rho\psi_{\text{el}})}{\partial\mathbf{C}} \circ \frac{\partial\mathbf{C}}{\partial\mathbf{F}} = 2\mathbf{F} \frac{\partial(\rho\psi_{\text{el}})}{\partial\mathbf{C}} \\ &= 2\mathbf{F} \partial_{\mathbf{C}} \left(\frac{1}{2} \mathbf{E}_{\text{el}} : \mathbf{C}[\mathbf{E}_{\text{el}}] \right) = 2\mathbf{F} \left(\partial_{\mathbf{C}} \mathbf{E}_{\text{el}} [\mathbf{C}[\mathbf{E}_{\text{el}}]] \right) \\ &= 2\mathbf{F} \frac{1}{2} \mathbf{I} \mathbf{C}[\mathbf{E}_{\text{el}}] = \mathbf{F} \mathbf{C}[\mathbf{E}_{\text{el}}], \\ \partial_c \mathbf{P} &= \mathbf{F} \mathbf{C}[\partial_c \mathbf{E}_{\text{el}}], \\ \partial_{\nabla u} \mathbf{P} [\nabla \delta \mathbf{u}] &= \partial_{\nabla u} \mathbf{F} [\nabla \delta \mathbf{u}] \mathbf{C}[\mathbf{E}_{\text{el}}] + \mathbf{F} \mathbf{C}[\partial_{\nabla u} \mathbf{E}_{\text{el}} [\nabla \delta \mathbf{u}]].\end{aligned}$$

B.2.4 Berechnungen für die starke Formulierung

Dieses Kapitel ist die Erklärung zu Bemerkung 4.4.1. Es werden alle Terme hergeleitet, um den residual-basierten Fehlerschätzer anzuwenden.

Bemerkung B.2.4 (Herleitung der starken Formulierung.). Für die Implementierung des residual-basierten Fehlerschätzers für den Lagrangeschen Standardfall ohne Plastizität aus Gleichung (SPP) für ein Material ohne Phasenseparation, also wenn $\kappa = 0$ ist, werden sowohl die Divergenz des Lithium-Flusses \mathbf{N}_R als auch die Divergenz des ersten Piola–Kirchhoff-Tensors \mathbf{P} in expliziter Form benötigt. Diese können über Berechnungsregeln von [205, Kapitel 1.8] für die Ableitungen ermittelt werden. In einem ersten Schritt wird $\nabla_R \cdot \mathbf{N}_R(\bar{c}_R, \nabla_R \mu, \nabla_R \mathbf{u})$ berechnet, gefolgt von $\nabla_R \cdot \mathbf{P}(\bar{c}_R, \nabla_R \mathbf{u})$.

Definition B.2.9 (Berechnung von $\nabla_R \cdot \mathbf{N}_R$). Mit der Definition des Lithium-Flusses \mathbf{N}_R folgt

$$\begin{aligned}
 \nabla_R \cdot \mathbf{N}_R &= \nabla_R \cdot (-m(\bar{c}_R, \nabla_R \mathbf{u}) \nabla_R \mu) \\
 &= -\nabla_R m(\bar{c}_R, \nabla_R \mathbf{u}) \cdot \nabla_R \mu - m(\bar{c}_R, \nabla_R \mathbf{u}) \nabla_R \cdot \nabla_R \mu \\
 &= -\nabla_R m(\bar{c}_R, \nabla_R \mathbf{u}) \cdot \nabla_R \mu - m(\bar{c}_R, \nabla_R \mathbf{u}) \Delta_R \mu \\
 &= -\left(\partial_{c_R} m(\bar{c}_R, \nabla_R \mathbf{u}) \nabla_R c_R + \nabla_R^2 \mathbf{u} [\partial_{\nabla_R \mathbf{u}} m(\bar{c}_R, \nabla_R \mathbf{u})] \right) \cdot \nabla_R \mu \quad (\text{B.3}) \\
 &\quad - m(\bar{c}_R, \nabla_R \mathbf{u}) \Delta_R \mu.
 \end{aligned}$$

Gleichung (B.3) ergibt sich aus einer Anwendung der Kettenregel auf die Mobilität mit dem Hessischen Anteil $\nabla_R^2 \mathbf{u}(t, \mathbf{X}_R) \in \mathbb{R}^{d,d,d}$ von der Verschiebung \mathbf{u} und einer Indexreduktion der letzten beiden Indizes in $\nabla_R^2 \mathbf{u} [\partial_{\nabla_R \mathbf{u}} m(\bar{c}_R, \nabla_R \mathbf{u})] \in \mathbb{R}^d$. Der erste Term in Gleichung (B.3) kann mit Hilfe der Definition der Mobilität $m(\bar{c}_R, \nabla_R \mathbf{u}) = D(\partial_{c_R} \mu(\bar{c}_R, \nabla_R \mathbf{u}))^{-1}$ und einer weiteren Anwendung der Kettenregel wie folgt formuliert werden:

$$\partial_{c_R} m(\bar{c}_R, \nabla_R \mathbf{u}) = D \partial_{c_R} (\partial_{c_R} \mu(\bar{c}_R, \nabla_R \mathbf{u}))^{-1} = -D (\partial_{c_R} \mu(\bar{c}_R, \nabla_R \mathbf{u}))^{-2} \partial_{c_R}^2 \mu(\bar{c}_R, \nabla_R \mathbf{u}).$$

Unter Verwendung der Definition für das chemische Potential $\mu = \mu_{\text{ch}}(\bar{c}_R) + \mu_{\text{el}}(\bar{c}_R, \nabla_R \mathbf{u})$, vergleiche Gleichung (4.18), Gleichung (4.8b) und Gleichung (4.11), gilt

$$\begin{aligned}
 \partial_{c_R} \mu(\bar{c}_R, \nabla_R \mathbf{u}) &= \partial_{c_R} \mu_{\text{ch}}(\bar{c}_R) + \partial_{c_R} \mu_{\text{el}}(\bar{c}_R, \nabla_R \mathbf{u}) = \partial_{c_R}^2 (\rho \psi)_{\text{ch}}(\bar{c}_R) + \partial_{c_R}^2 (\rho \psi)_{\text{el}}(\bar{c}_R, \nabla_R \mathbf{u}) \\
 &= -\frac{1}{c_{\text{max}}} \text{Fa} \partial_c U_{\text{OCV}} + \partial_{c_R}^2 \mathbf{E}_{\text{el}} : \mathbb{C}[\mathbf{E}_{\text{el}}] + \partial_{c_R} \mathbf{E}_{\text{el}} : \mathbb{C}[\partial_{c_R} \mathbf{E}_{\text{el}}]
 \end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned}
 \partial_{c_R}^2 \mu(\bar{c}_R, \nabla_R \mathbf{u}) &= \partial_{c_R}^2 \mu_{\text{ch}}(\bar{c}_R) + \partial_{c_R}^2 \mu_{\text{el}}(\bar{c}_R, \nabla_R \mathbf{u}) = \partial_{c_R}^3 (\rho \psi)_{\text{ch}}(\bar{c}_R) + \partial_{c_R}^3 (\rho \psi)_{\text{el}}(\bar{c}_R, \nabla_R \mathbf{u}) \\
 &= -\frac{1}{c_{\text{max}}^2} \text{Fa} \partial_c^2 U_{\text{OCV}} + \partial_{c_R}^3 \mathbf{E}_{\text{el}} : \mathbb{C}[\mathbf{E}_{\text{el}}] + 3 \partial_{c_R}^2 \mathbf{E}_{\text{el}} : \mathbb{C}[\partial_{c_R} \mathbf{E}_{\text{el}}].
 \end{aligned}$$

Außerdem wird

$$\begin{aligned}
 \partial_{\nabla_R \mathbf{u}} m(\bar{c}_R, \nabla_R \mathbf{u}) &= D \partial_{\nabla_R \mathbf{u}} (\partial_{c_R} \mu(\bar{c}_R, \nabla_R \mathbf{u}))^{-1} \\
 &= -D (\partial_{c_R} \mu(\bar{c}_R, \nabla_R \mathbf{u}))^{-2} \partial_{\nabla_R \mathbf{u}} \partial_{c_R} \mu(\bar{c}_R, \nabla_R \mathbf{u})
 \end{aligned}$$

mit dem letzten Term

$$\begin{aligned} \partial_{\nabla_R \mathbf{u}} \partial_{c_R} \mu(\bar{c}_R, \nabla_R \mathbf{u}) &= \partial_{\nabla_R \mathbf{u}} \partial_{c_R} (\mu_{\text{ch}}(\bar{c}_R) + \mu_{\text{el}}(\bar{c}_R, \nabla_R \mathbf{u})) = \partial_{\nabla_R \mathbf{u}} \partial_{c_R} \mu_{\text{el}}(\bar{c}_R, \nabla_R \mathbf{u}) \\ &= \partial_{\nabla_R \mathbf{u}} (\partial_{c_R}^2 \mathbf{E}_{\text{el}} : \mathbf{C}[\mathbf{E}_{\text{el}}] + \partial_{c_R} \mathbf{E}_{\text{el}} : \mathbf{C}[\partial_{c_R} \mathbf{E}_{\text{el}}]) \\ &= \partial_{\nabla_R \mathbf{u}} \partial_{c_R}^2 \mathbf{E}_{\text{el}} [\mathbf{C}[\mathbf{E}_{\text{el}}]] + \partial_{\nabla_R \mathbf{u}} (\mathbf{C}[\mathbf{E}_{\text{el}}]) [\partial_{c_R}^2 \mathbf{E}_{\text{el}}] \end{aligned} \quad (\text{B.4a})$$

$$+ 2 \partial_{\nabla_R \mathbf{u}} \partial_{c_R} \mathbf{E}_{\text{el}} [\mathbf{C}[\partial_{c_R} \mathbf{E}_{\text{el}}]] \quad (\text{B.4b})$$

benötigt. Der zweite Term in Gleichung (B.4a) kann mit einem symmetrischen Tensor $\mathbf{S} \in \mathbb{R}_{\text{sym}}^{d,d}$ als

$$\begin{aligned} \partial_{\nabla_R \mathbf{u}} (\mathbf{C}[\mathbf{E}_{\text{el}}]) [\mathbf{S}] &= 2G \partial_{\nabla_R \mathbf{u}} \mathbf{E}_{\text{el}} [\mathbf{S}] + \lambda \mathbf{I} \partial_{\nabla_R \mathbf{u}} \mathbf{E}_{\text{el}} [\mathbf{S}] \\ &= (2G + \lambda) \partial_{\nabla_R \mathbf{u}} \mathbf{E}_{\text{el}} [\mathbf{S}] \\ &= (2G + \lambda) \lambda_{\text{ch}}^{-2} \mathbf{F} \mathbf{S} \end{aligned}$$

und der Term in Gleichung (B.4b) als

$$\begin{aligned} \partial_{\nabla_R \mathbf{u}} (\partial_{c_R} \mathbf{E}_{\text{el}} \mathbf{C}[\partial_{c_R} \mathbf{E}_{\text{el}}]) &= 2 \partial_{\nabla_R \mathbf{u}} \partial_{c_R} \mathbf{E}_{\text{el}} [\mathbf{C}[\partial_{c_R} \mathbf{E}_{\text{el}}]] \\ &= 2 \left((-2) \frac{v_{\text{PMV}}}{3} \lambda_{\text{ch}}^{-5} \mathbf{F} \right) (2G \partial_{c_R} \mathbf{E}_{\text{el}} + \lambda \text{tr}(\partial_{c_R} \mathbf{E}_{\text{el}}) \mathbf{I}) \end{aligned}$$

berechnet werden.

Definition B.2.10 (Berechnung von $\nabla_R \cdot \mathbf{P}$). Die Divergenz des ersten Piola-Kirchhoff-Tensors $\mathbf{P}(\bar{c}_R, \nabla_R \mathbf{u})$ ist als

$$\begin{aligned} \nabla_R \cdot \mathbf{P}(\bar{c}_R, \nabla_R \mathbf{u}) &= \nabla_R \cdot (\lambda_{\text{ch}}^{-2}(\bar{c}_R) \mathbf{F}(\nabla_R \mathbf{u}) \mathbf{C}[\mathbf{E}_{\text{el}}(\bar{c}_R, \nabla_R \mathbf{u})]) \\ &= \mathbf{F} \mathbf{C}[\mathbf{E}_{\text{el}}] \nabla_R \lambda_{\text{ch}}^{-2} + \lambda_{\text{ch}}^{-2} \nabla_R \cdot (\mathbf{F} \mathbf{C}[\mathbf{E}_{\text{el}}]) \\ &= (-2) \frac{v_{\text{PMV}}}{3} \lambda_{\text{ch}}^{-5} \mathbf{F} \mathbf{C}[\mathbf{E}_{\text{e}}] \nabla_R c_R + \lambda_{\text{ch}}^{-2} \nabla_R \cdot (\mathbf{F} \mathbf{C}[\mathbf{E}_{\text{el}}]) \\ &= \partial_{\nabla_R \mathbf{u}} \partial_{c_R} \mathbf{E}_{\text{el}} [\mathbf{C}[\mathbf{E}_{\text{e}}]] \nabla_R c_R + \lambda_{\text{ch}}^{-2} \nabla_R \cdot (\mathbf{F} \mathbf{C}[\mathbf{E}_{\text{el}}]) \end{aligned}$$

gegeben. Der letzte Term berechnet sich zu

$$\begin{aligned} \nabla_R \cdot (\mathbf{F}(\nabla_R \mathbf{u}) \mathbf{C}[\mathbf{E}_{\text{el}}(\bar{c}_R, \nabla_R \mathbf{u})]) &= \nabla_R \mathbf{F}(\nabla_R \mathbf{u}) [\mathbf{C}[\mathbf{E}_{\text{el}}(\bar{c}_R, \nabla_R \mathbf{u})]] \\ &\quad + \mathbf{F}(\nabla_R \mathbf{u}) \nabla_R \cdot (\mathbf{C}[\mathbf{E}_{\text{el}}(\bar{c}_R, \nabla_R \mathbf{u})]) \end{aligned}$$

mit $\nabla_{\mathbf{R}}\mathbf{F}(\nabla_{\mathbf{R}}\mathbf{u})[\mathbf{S}] = \nabla_{\mathbf{R}}^2\mathbf{u}[\mathbf{S}]$ mit einem symmetrischen Tensor $\mathbf{S} \in \mathbb{R}_{\text{sym}}^{d,d}$. Der letzte Term wird durch Nutzung von $\nabla_{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{A} = \text{tr}(\nabla_{\mathbf{R}}\mathbf{A}) = \nabla_{\mathbf{R}}\mathbf{A}[\mathbf{I}]$ in eine explizite Form gebracht:

$$\begin{aligned}
 \nabla_{\mathbf{R}} \cdot (\mathbb{C}[\mathbf{E}_{\text{el}}]) &= 2G \nabla_{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{E}_{\text{el}}(\bar{c}_{\mathbf{R}}, \nabla_{\mathbf{R}}\mathbf{u}) + \lambda \nabla_{\mathbf{R}} \cdot (\text{tr}(\mathbf{E}_{\text{el}}(\bar{c}_{\mathbf{R}}, \nabla_{\mathbf{R}}\mathbf{u})) \mathbf{I}) \\
 &= 2G \nabla_{\mathbf{R}} \cdot \left(\frac{1}{2} (\lambda_{\text{ch}}^{-2}(\bar{c}_{\mathbf{R}}) \mathbf{C}(\nabla_{\mathbf{R}}\mathbf{u}) - \mathbf{I}) \right) \\
 &\quad + \lambda \nabla_{\mathbf{R}} \cdot \left(\text{tr} \left(\frac{1}{2} (\lambda_{\text{ch}}^{-2}(\bar{c}_{\mathbf{R}}) \mathbf{C}(\nabla_{\mathbf{R}}\mathbf{u}) - \mathbf{I}) \right) \mathbf{I} \right) \\
 &= 2G \frac{1}{2} (\mathbf{C} \nabla_{\mathbf{R}} \lambda_{\text{ch}}^{-2} + \lambda_{\text{ch}}^{-2} \nabla_{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{C}) + \lambda \frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{R}} \cdot (\lambda_{\text{ch}}^{-2} \text{tr}(\mathbf{C}) \mathbf{I}) \\
 &= G (\mathbf{C}(-2)\lambda_{\text{ch}}^{-3} \partial_{c_{\mathbf{R}}} \lambda_{\text{ch}} \nabla_{\mathbf{R}} c_{\mathbf{R}} + \lambda_{\text{ch}}^{-2} \nabla_{\mathbf{R}} \mathbf{C}[\mathbf{I}]) \\
 &\quad + \lambda \frac{1}{2} \mathbf{I} \nabla_{\mathbf{R}} (\lambda_{\text{ch}}^{-2} \text{tr}(\mathbf{C})) + \mathbf{0} \\
 &= G (\mathbf{C}(-2)\lambda_{\text{ch}}^{-3} \frac{u_{\text{PMV}}}{3} \lambda_{\text{ch}}^{-2} \nabla_{\mathbf{R}} c_{\mathbf{R}} + \lambda_{\text{ch}}^{-2} \nabla_{\mathbf{R}}^2 \mathbf{u} [\partial_{\nabla_{\mathbf{R}} \mathbf{u}} \mathbf{F} [\partial_{\mathbf{F}} \mathbf{C}[\mathbf{I}]]]) \\
 &\quad + \lambda \frac{1}{2} (\text{tr}(\mathbf{C}) \nabla_{\mathbf{R}} \lambda_{\text{ch}}^{-2} + \lambda_{\text{ch}}^{-2} \nabla_{\mathbf{R}} \text{tr}(\mathbf{C})) \\
 &= G (2 \partial_{c_{\mathbf{R}}} \mathbf{E}_{\text{el}} \nabla_{\mathbf{R}} c_{\mathbf{R}} + \lambda_{\text{ch}}^{-2} \nabla_{\mathbf{R}}^2 \mathbf{u} [2\mathbf{F}]) \\
 &\quad + \frac{1}{2} \lambda (\text{tr}(\mathbf{C}) (-2) \lambda_{\text{ch}}^{-3} \frac{u_{\text{PMV}}}{3} \lambda_{\text{ch}}^{-2} \nabla_{\mathbf{R}} c_{\mathbf{R}} + \lambda_{\text{ch}}^{-2} \nabla_{\mathbf{R}}^2 \mathbf{u} [\partial_{\nabla_{\mathbf{R}} \mathbf{u}} \mathbf{F} [\partial_{\mathbf{F}} \mathbf{C}[\mathbf{I}]]]) \\
 &= 2G (\partial_{c_{\mathbf{R}}} \mathbf{E}_{\text{el}} \nabla_{\mathbf{R}} c_{\mathbf{R}} + \lambda_{\text{ch}}^{-2} \nabla_{\mathbf{R}}^2 \mathbf{u} [\mathbf{F}]) + \lambda (\text{tr}(\partial_{c_{\mathbf{R}}} \mathbf{E}_{\text{el}}) \nabla_{\mathbf{R}} c_{\mathbf{R}} + \lambda_{\text{ch}}^{-2} \nabla_{\mathbf{R}}^2 \mathbf{u} [\mathbf{F}]) \\
 &= \mathbb{C}[\partial_{c_{\mathbf{R}}} \mathbf{E}_{\text{el}}] \nabla_{\mathbf{R}} c_{\mathbf{R}} + (2G + \lambda) \lambda_{\text{ch}}^{-2} \nabla_{\mathbf{R}}^2 \mathbf{u} [\mathbf{F}].
 \end{aligned}$$

B.2.5 Berechnungen für den ersten Piola–Kirchhoff-Tensor (inelastischer Fall)

Nun werden die Definitionen für den ersten Piola–Kirchhoff-Tensor \mathbf{P} hergeleitet, vergleiche Definition 4.7.3.

Da für den inelastischen Fall nur der logarithmische Ansatz bzw. Henckysche Ansatz verwendet wird, werden nur diese Ableitungen für diesen Fall hergeleitet. Die anderen beiden Fälle ergeben sich dann entsprechend.

Definition B.2.11 (Ableitungen von \mathbf{E}_{el}). Die *Ableitungen* für die unterschiedlichen Ansätze des elastischen Verzerrungstensors aus Definition 4.1.10 mit $\mathbf{F} = \mathbf{F}_{\text{ch}} \mathbf{F}_{\text{el}} \mathbf{F}_{\text{pl}} \Leftrightarrow \mathbf{F}_{\text{el}} = \lambda_{\text{ch}}^{-1} \mathbf{F} \mathbf{F}_{\text{pl}}^{-1}$, $\mathbf{C}_{\text{el}} = \mathbf{F}_{\text{el}}^T \mathbf{F}_{\text{el}}$ und mit einem symmetrischen Tensor $\mathbf{S} \in \mathbb{R}_{\text{sym}}^{d,d}$ lauten wie folgt:

Logarithmischer Ansatz (Henckyscher Ansatz). Es gilt für $\mathbf{E}_{\text{el},\log}$:

$$\begin{aligned}
 \mathbf{E}_{\text{el}} &= \ln(\mathbf{U}_{\text{el}}) = \ln(\sqrt{\mathbf{C}_{\text{el}}}) = \ln\left(\sqrt{\mathbf{F}_{\text{el}}^{\top}\mathbf{F}_{\text{el}}}\right) \\
 &= \ln\left(\sqrt{(\lambda_{\text{ch}}^{-1}\mathbf{F}\mathbf{F}_{\text{pl}}^{-1})^{\top}\lambda_{\text{ch}}^{-1}\mathbf{F}\mathbf{F}_{\text{pl}}^{-1}}\right) = \ln\left(\lambda_{\text{ch}}^{-1}\sqrt{(\mathbf{F}\mathbf{F}_{\text{pl}}^{-1})^{\top}\mathbf{F}\mathbf{F}_{\text{pl}}^{-1}}\right) \\
 &= \ln\left(\lambda_{\text{ch}}^{-1}\sqrt{(\mathbf{F}_{\text{pl}}^{-1})^{\top}\mathbf{F}^{\top}\mathbf{F}\mathbf{F}_{\text{pl}}^{-1}}\right), \\
 \partial_c\mathbf{E}_{\text{el}} &= \left(\lambda_{\text{ch}}^{-1}\sqrt{(\mathbf{F}_{\text{pl}}^{-1})^{\top}\mathbf{F}^{\top}\mathbf{F}\mathbf{F}_{\text{pl}}^{-1}}\right)^{-1}(-1)\lambda_{\text{ch}}^{-2}\partial_c\lambda_{\text{ch}}\sqrt{(\mathbf{F}_{\text{pl}}^{-1})^{\top}\mathbf{F}^{\top}\mathbf{F}\mathbf{F}_{\text{pl}}^{-1}} \\
 &= \left(\lambda_{\text{ch}}^{-1}\sqrt{(\mathbf{F}_{\text{pl}}^{-1})^{\top}\mathbf{F}^{\top}\mathbf{F}\mathbf{F}_{\text{pl}}^{-1}}\right)^{-1}(-1)\frac{v_{\text{PMV}}}{3}\lambda_{\text{ch}}^{-2}\lambda_{\text{ch}}^{-2}\sqrt{(\mathbf{F}_{\text{pl}}^{-1})^{\top}\mathbf{F}^{\top}\mathbf{F}\mathbf{F}_{\text{pl}}^{-1}} \\
 &= \frac{(-v_{\text{PMV}})}{3}\lambda_{\text{ch}}^{-4}\left(\lambda_{\text{ch}}^{-1}\sqrt{(\mathbf{F}_{\text{pl}}^{-1})^{\top}\mathbf{F}^{\top}\mathbf{F}\mathbf{F}_{\text{pl}}^{-1}}\right)^{-1}\sqrt{(\mathbf{F}_{\text{pl}}^{-1})^{\top}\mathbf{F}^{\top}\mathbf{F}\mathbf{F}_{\text{pl}}^{-1}} \\
 &= \frac{(-v_{\text{PMV}})}{3}\lambda_{\text{ch}}^{-4}\lambda_{\text{ch}}^1\left(\sqrt{(\mathbf{F}_{\text{pl}}^{-1})^{\top}\mathbf{F}^{\top}\mathbf{F}\mathbf{F}_{\text{pl}}^{-1}}\right)^{-1}\sqrt{(\mathbf{F}_{\text{pl}}^{-1})^{\top}\mathbf{F}^{\top}\mathbf{F}\mathbf{F}_{\text{pl}}^{-1}} \\
 &= -\frac{v_{\text{PMV}}}{3}\lambda_{\text{ch}}^{-3}\mathbf{I}, \\
 \partial_c^2\mathbf{E}_{\text{el}} &= -\frac{v_{\text{PMV}}}{3}(-3)\lambda_{\text{ch}}^{-4}\partial_c\lambda_{\text{ch}}\mathbf{I} = -\frac{v_{\text{PMV}}}{3}(-3)\lambda_{\text{ch}}^{-4}\frac{v_{\text{PMV}}}{3}\lambda_{\text{ch}}^{-2}\mathbf{I} \\
 &= 3\left(\frac{v_{\text{PMV}}}{3}\right)^2\lambda_{\text{ch}}^{-6}\mathbf{I}, \\
 \partial_c^3\mathbf{E}_{\text{el}} &= 3\left(\frac{v_{\text{PMV}}}{3}\right)^2(-6)\lambda_{\text{ch}}^{-7}\partial_c\lambda_{\text{ch}}\mathbf{I} = 3\left(\frac{v_{\text{PMV}}}{3}\right)^2(-6)\lambda_{\text{ch}}^{-7}\frac{v_{\text{PMV}}}{3}\lambda_{\text{ch}}^{-2}\mathbf{I} \\
 &= -18\left(\frac{v_{\text{PMV}}}{3}\right)^3\lambda_{\text{ch}}^{-9}\mathbf{I}
 \end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned}
 \partial_{\mathbf{C}} \mathbf{E}_{\text{el}}[\mathbf{S}] &= \mathbf{S} \circ \partial_{\mathbf{C}} \mathbf{E}_{\text{el}} \\
 &= \left(\lambda_{\text{ch}}^{-1} \sqrt{(\mathbf{F}_{\text{pl}}^{-1})^{\top} \mathbf{F}^{\top} \mathbf{F} \mathbf{F}_{\text{pl}}^{-1}} \right)^{-1} \lambda_{\text{ch}}^{-1} \frac{1}{2} \left((\mathbf{F}_{\text{pl}}^{-1})^{\top} \mathbf{F}^{\top} \mathbf{F} \mathbf{F}_{\text{pl}}^{-1} \right)^{-1/2} \\
 &\quad \partial_{\mathbf{C}} \left((\mathbf{F}_{\text{pl}}^{-1})^{\top} \mathbf{F}^{\top} \mathbf{F} \mathbf{F}_{\text{pl}}^{-1} \right) [\mathbf{S}] \\
 &= \frac{1}{2} \left((\mathbf{F}_{\text{pl}}^{-1})^{\top} \mathbf{F}^{\top} \mathbf{F} \mathbf{F}_{\text{pl}}^{-1} \right)^{-1} \left((\mathbf{F}_{\text{pl}}^{-1})^{\top} \mathbf{F}_{\text{pl}}^{-1} \right) \mathbf{S} \\
 &= \frac{1}{2} \left((\mathbf{F}_{\text{pl}}^{-1})^{\top} (\mathbf{F}_{\text{ch}} \mathbf{F}_{\text{el}} \mathbf{F}_{\text{pl}})^{\top} \mathbf{F}_{\text{ch}} \mathbf{F}_{\text{el}} \mathbf{F}_{\text{pl}} \mathbf{F}_{\text{pl}}^{-1} \right)^{-1} \left((\mathbf{F}_{\text{pl}}^{-1})^{\top} \mathbf{F}_{\text{pl}}^{-1} \right) \mathbf{S} \\
 &= \frac{1}{2} \left((\mathbf{F}_{\text{pl}}^{-1})^{\top} \mathbf{F}_{\text{pl}}^{\top} \mathbf{F}_{\text{el}}^{\top} \mathbf{F}_{\text{ch}}^{\top} \mathbf{F}_{\text{ch}} \mathbf{F}_{\text{el}} \mathbf{F}_{\text{pl}} \mathbf{F}_{\text{pl}}^{-1} \right)^{-1} \left((\mathbf{F}_{\text{pl}}^{-1})^{\top} \mathbf{F}_{\text{pl}}^{-1} \right) \mathbf{S} \\
 &= \frac{1}{2} (\mathbf{F}_{\text{rev}}^{\top} \mathbf{F}_{\text{rev}})^{-1} \left((\mathbf{F}_{\text{pl}}^{-1})^{\top} \mathbf{F}_{\text{pl}}^{-1} \right) \mathbf{S},
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \partial_{\mathbf{F}} \mathbf{E}_{\text{el}}[\mathbf{S}] &= \mathbf{S} \circ \partial_{\mathbf{C}} \mathbf{E}_{\text{el}} \circ \partial_{\mathbf{F}} \mathbf{C} \\
 &= \frac{1}{2} (2\mathbf{F}) (\mathbf{F}_{\text{rev}}^{\top} \mathbf{F}_{\text{rev}})^{-1} \left((\mathbf{F}_{\text{pl}}^{-1})^{\top} \mathbf{F}_{\text{pl}}^{-1} \right) \mathbf{S} \\
 &= \mathbf{F} (\mathbf{F}_{\text{rev}}^{\top} \mathbf{F}_{\text{rev}})^{-1} \left((\mathbf{F}_{\text{pl}}^{-1})^{\top} \mathbf{F}_{\text{pl}}^{-1} \right) \mathbf{S},
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \partial_{\nabla \mathbf{u}} \mathbf{E}_{\text{el}}[\mathbf{S}] &= \mathbf{S} \circ \partial_{\mathbf{C}} \mathbf{E}_{\text{el}} \circ \partial_{\mathbf{F}} \mathbf{C} \circ \partial_{\nabla \mathbf{u}} \mathbf{F} \\
 &= \mathbf{F} (\mathbf{F}_{\text{rev}}^{\top} \mathbf{F}_{\text{rev}})^{-1} \left((\mathbf{F}_{\text{pl}}^{-1})^{\top} \mathbf{F}_{\text{pl}}^{-1} \right) \mathbf{S},
 \end{aligned}$$

$$\partial_{\nabla \mathbf{u}} \partial_c \mathbf{E}_{\text{el}}[\mathbf{S}] = \mathbf{0},$$

$$\partial_{\nabla \mathbf{u}} \partial_c^2 \mathbf{E}_{\text{el}}[\mathbf{S}] = \mathbf{0}$$

sowie

$$\begin{aligned}
 \partial_{\nabla \mathbf{u}} \mathbf{E}_{\text{el}}[\nabla \delta \mathbf{u}] &= \left(\lambda_{\text{ch}}^{-1} \sqrt{(\mathbf{F}_{\text{pl}}^{-1})^{\top} \mathbf{F}^{\top} \mathbf{F} \mathbf{F}_{\text{pl}}^{-1}} \right)^{-1} \lambda_{\text{ch}}^{-1} \frac{1}{2} \left((\mathbf{F}_{\text{pl}}^{-1})^{\top} \mathbf{F}^{\top} \mathbf{F} \mathbf{F}_{\text{pl}}^{-1} \right)^{-1/2} \\
 &\quad \left((\mathbf{F}_{\text{pl}}^{-1})^{\top} (\nabla \delta \mathbf{u})^{\top} \mathbf{F} \mathbf{F}_{\text{pl}}^{-1} + (\mathbf{F}_{\text{pl}}^{-1})^{\top} \mathbf{F}^{\top} \nabla \delta \mathbf{u} \mathbf{F}_{\text{pl}}^{-1} \right) \\
 &= \frac{1}{2} \left((\mathbf{F}_{\text{pl}}^{-1})^{\top} \mathbf{F}^{\top} \mathbf{F} \mathbf{F}_{\text{pl}}^{-1} \right)^{-1} \\
 &\quad \left((\mathbf{F}_{\text{pl}}^{-1})^{\top} (\nabla \delta \mathbf{u})^{\top} \mathbf{F} \mathbf{F}_{\text{pl}}^{-1} + (\mathbf{F}_{\text{pl}}^{-1})^{\top} \mathbf{F}^{\top} \nabla \delta \mathbf{u} \mathbf{F}_{\text{pl}}^{-1} \right) \\
 &= \frac{1}{2} \left((\mathbf{F}_{\text{pl}}^{-1})^{\top} \mathbf{F}^{\top} \mathbf{F} \mathbf{F}_{\text{pl}}^{-1} \right)^{-1} \left((\mathbf{F}_{\text{pl}}^{-1})^{\top} ((\nabla \delta \mathbf{u})^{\top} \mathbf{F} + \mathbf{F}^{\top} \nabla \delta \mathbf{u}) \mathbf{F}_{\text{pl}}^{-1} \right),
 \end{aligned}$$

$$\partial_{\nabla \mathbf{u}} \partial_c \mathbf{E}_{\text{el}}[\nabla \delta \mathbf{u}] = \mathbf{0},$$

$$\partial_{\nabla \mathbf{u}} \partial_c^2 \mathbf{E}_{\text{el}}[\nabla \delta \mathbf{u}] = \mathbf{0}.$$

Definition B.2.12 (Berechnungen von \mathbf{P} (inelastischer Fall)). Im inelastischen Fall folgt für die Berechnung des ersten Piola–Kirchhoff-Spannungstensors \mathbf{P} mit dem logarithmischen Ansatz:

Logarithmischer Ansatz (Henckyscher Ansatz). Es gilt mit

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}_{\text{ch}}\mathbf{F}_{\text{el}}\mathbf{F}_{\text{pl}} \iff \mathbf{F}_{\text{el}} = \lambda_{\text{ch}}^{-1}\mathbf{F}\mathbf{F}_{\text{pl}}^{-1},$$

mit den Berechnungen aus Definition B.2.11 und der Definition des Projektors $\mathbf{P}_{\Pi} = \mathbf{M} = \mathbf{C}[\mathbf{E}_{\text{el}}]$ aus Definition 5.2.4 bzw. Definition 5.2.36:

$$\begin{aligned} \mathbf{P} &= \partial_{\mathbf{F}}(\rho\psi) = \frac{\partial(\rho\psi_{\text{el}})}{\partial\mathbf{C}} \circ \frac{\partial\mathbf{C}}{\partial\mathbf{F}} = 2\mathbf{F}\frac{\partial(\rho\psi_{\text{el}})}{\partial\mathbf{C}} \\ &= 2\mathbf{F}\partial_{\mathbf{C}}\left(\mathbf{E}_{\text{el}}:\mathbf{P}_{\Pi}\right) = 2\mathbf{F}\left(\partial_{\mathbf{C}}\mathbf{E}_{\text{el}}[\mathbf{P}_{\Pi}]\right) \\ &= \mathbf{F}\left\{\left(\mathbf{F}_{\text{rev}}^{\text{T}}\mathbf{F}_{\text{rev}}\right)^{-1}\left(\left(\mathbf{F}_{\text{pl}}^{-1}\right)^{\text{T}}\mathbf{F}_{\text{pl}}^{-1}\right)\right\}\mathbf{P}_{\Pi} \\ &= \mathbf{F}\left\{\left(\mathbf{F}_{\text{rev}}^{\text{T}}\mathbf{F}_{\text{rev}}\right)^{-1}\left(\left(\mathbf{F}_{\text{pl}}^{-1}\right)^{\text{T}}\mathbf{F}_{\text{pl}}^{-1}\right)\right\}\mathbf{P}_{\Pi}, \\ \partial_c\mathbf{P} &= \mathbf{F}\left\{\left(\left(\mathbf{F}_{\text{pl}}^{-1}\right)^{\text{T}}\mathbf{C}\mathbf{F}_{\text{pl}}^{-1}\right)^{-1}\left(\left(\mathbf{F}_{\text{pl}}^{-1}\right)^{\text{T}}\mathbf{F}_{\text{pl}}^{-1}\right)\right\}\mathbf{C}[\partial_c\mathbf{E}_{\text{el}}], \\ \partial_{\nabla\mathbf{u}}\mathbf{P}[\nabla\delta\mathbf{u}] &= \partial_{\nabla\mathbf{u}}\mathbf{F}[\nabla\delta\mathbf{u}]\left\{\left(\left(\mathbf{F}_{\text{pl}}^{-1}\right)^{\text{T}}\mathbf{C}\mathbf{F}_{\text{pl}}^{-1}\right)^{-1}\left(\left(\mathbf{F}_{\text{pl}}^{-1}\right)^{\text{T}}\mathbf{F}_{\text{pl}}^{-1}\right)\right\}\mathbf{C}[\mathbf{E}_{\text{el}}] \\ &\quad - \mathbf{F}\left(\left(\mathbf{F}_{\text{pl}}^{-1}\right)^{\text{T}}\mathbf{C}\mathbf{F}_{\text{pl}}^{-1}\right)^{-1}\left(\left(\mathbf{F}_{\text{pl}}^{-1}\right)^{\text{T}}\mathbf{C}\mathbf{F}_{\text{pl}}^{-1}\right)^{-1} \\ &\quad \left(\left(\mathbf{F}_{\text{pl}}^{-1}\right)^{\text{T}}\left(\left(\nabla\delta\mathbf{u}\right)^{\text{T}}\mathbf{F} + \mathbf{F}^{\text{T}}\left(\nabla\delta\mathbf{u}\right)\right)\mathbf{F}_{\text{pl}}^{-1}\right)\left(\left(\mathbf{F}_{\text{pl}}^{-1}\right)^{\text{T}}\mathbf{F}_{\text{pl}}^{-1}\right)\mathbf{C}[\mathbf{E}_{\text{el}}] \\ &\quad + \mathbf{F}\left\{\left(\left(\mathbf{F}_{\text{pl}}^{-1}\right)^{\text{T}}\mathbf{C}\mathbf{F}_{\text{pl}}^{-1}\right)^{-1}\left(\left(\mathbf{F}_{\text{pl}}^{-1}\right)^{\text{T}}\mathbf{F}_{\text{pl}}^{-1}\right)\right\}\mathbb{I}_{\Pi}[\partial_{\nabla\mathbf{u}}\mathbf{E}_{\text{el}}[\nabla\delta\mathbf{u}]]. \end{aligned}$$

Bemerkung B.2.5. Da $\partial_c\mathbf{E}_{\text{el}} = -\frac{\nu_{\text{PMV}}}{3}\lambda_{\text{ch}}^{-3}\mathbf{I}$ nur sphärisch ist, also der deviatorische Anteil null ist, muss in $\partial_c\mathbf{P}$ kein Projektor verwendet werden. Die Linearisierung \mathbb{I}_{Π} wird in Anhang B.2.7 eingeführt.

B.2.6 Berechnungen für die Newton–Raphson-Methode

In diesem Kapitel werden exemplarisch für den Fall eines inelastischen Partikels die Berechnungen für den k -ten Newton-Schritt angegeben, vergleiche Definition 5.2.27. Für den gekoppelten Partikel-SEI-Ansatz werden die entsprechenden Terme für die Verschiebung in der SEI ergänzt.

Definition B.2.13 (Berechnungen im k -ten Newton-Schritt). Für $\hat{i} = 1, \dots, (2+d)N$ ist die Funktion des Residuums der Newton–Raphson-Methode im k -ten Newton-Schritt definiert als:

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_{\hat{i}}(t_{n+1}, \mathbf{y}^{n+1,k}, \mathbf{F}_{\text{pl},h}^{n,k}, \mathbf{P}_{\Pi}, \varepsilon_{\text{pl},h}^{\text{eq},n,k}) &:= \\ &\frac{1}{\hat{\tau}_{k_n}} (\varphi_{\hat{i}}, c_h^{n+1,k} - \Phi_h^{n,k}) \\ &+ (\nabla \varphi_{\hat{i}}, m(c_h^{n+1,k}, \nabla \mathbf{u}_h^{n+1,k}, \mathbf{F}_{\text{pl},h}^{n,k}) \nabla \mu_h^{n+1,k}) \\ &+ (\varphi_{\hat{i}}, N_{\text{ext}})_{\Gamma_{\text{ext}}} \\ &+ (\zeta_{\hat{i}}, \mu_h^{n+1,k}) \\ &- (\zeta_{\hat{i}}, \mu_{\text{ch}}(c_h^{n+1,k})) \\ &- (\zeta_{\hat{i}}, \mu_{\text{el}}(c_h^{n+1,k}, \nabla \mathbf{u}_h^{n+1,k}, \mathbf{F}_{\text{pl},h}^{n,k})) \\ &- \kappa(\nabla \zeta_{\hat{i}}, \nabla c_h^{n+1,k}) \\ &+ (\nabla \xi_{\hat{i}}, \mathbf{P}(c_h^{n+1,k}, \nabla \mathbf{u}_h^{n+1,k}, \mathbf{F}_{\text{pl},h}^{n,k}, \mathbf{P}_{\Pi}(c_h^{n+1,k}, \nabla \mathbf{u}_h^{n+1,k}, \mathbf{F}_{\text{pl},h}^{n,k}, \varepsilon_{\text{pl},h}^{\text{eq},n,k}))). \end{aligned}$$

Die Jacobi-Matrix $\mathbf{J}_F(t_{n+1}, \mathbf{y}^{n+1,k}, \mathbf{F}_{\text{pl},h}^{n,k}, \mathbf{I}_{\Pi}, \varepsilon_{\text{pl},h}^{\text{eq},n,k})[\delta \mathbf{y}^k]$ ist im k -ten Newton-Schritt für $\hat{i}, \hat{j} = 1, \dots, (2+d)N$ gegeben als:

$$\begin{aligned} &\frac{1}{\hat{\tau}_{k_n}} (\varphi_{\hat{i}}, \delta c_{\hat{j}}^k) \\ &+ (\nabla \varphi_{\hat{i}}, \partial_c m(c_h^{n+1,k}, \nabla \mathbf{u}_h^{n+1,k}, \mathbf{F}_{\text{pl},h}^{n,k}) \delta c_{\hat{j}}^k \nabla \mu_h^{n+1,k}) \\ &+ (\nabla \varphi_{\hat{i}}, \partial_{\nabla \mathbf{u}} m(c_h^{n+1,k}, \nabla \mathbf{u}_h^{n+1,k}, \mathbf{F}_{\text{pl},h}^{n,k}) [\nabla \delta \mathbf{u}_{\hat{j}}^k] \nabla \mu_h^{n+1,k}) \\ &+ (\nabla \varphi_{\hat{i}}, m(c_h^{n+1,k}, \nabla \mathbf{u}_h^{n+1,k}, \mathbf{F}_{\text{pl},h}^{n,k}) \nabla \delta \mu_{\hat{j}}^k) \\ &+ (\zeta_{\hat{i}}, \delta \mu_{\hat{j}}^k) \\ &- (\zeta_{\hat{i}}, \partial_c \mu_{\text{ch}}(c_h^{n+1,k}) \delta c_{\hat{j}}^k) \\ &- (\zeta_{\hat{i}}, \partial_c \mu_{\text{el}}(c_h^{n+1,k}, \nabla \mathbf{u}_h^{n+1,k}, \mathbf{F}_{\text{pl},h}^{n,k}) \delta c_{\hat{j}}^k) \\ &- (\zeta_{\hat{i}}, \partial_{\nabla \mathbf{u}} \mu_{\text{el}}(c_h^{n+1,k}, \nabla \mathbf{u}_h^{n+1,k}, \mathbf{F}_{\text{pl},h}^{n,k}) [\nabla \delta \mathbf{u}_{\hat{j}}^k]) \\ &- \kappa(\nabla \zeta_{\hat{i}}, \nabla \delta c_{\hat{j}}^k) \\ &+ (\nabla \xi_{\hat{i}}, \partial_c \mathbf{P}(c_h^{n+1,k}, \nabla \mathbf{u}_h^{n+1,k}, \mathbf{F}_{\text{pl},h}^{n,k}) \delta c_{\hat{j}}^k) \\ &+ (\nabla \xi_{\hat{i}}, \partial_{\nabla \mathbf{u}} \mathbf{P}(c_h^{n+1,k}, \nabla \mathbf{u}_h^{n+1,k}, \mathbf{F}_{\text{pl},h}^{n,k}, \mathbf{I}_{\Pi}(c_h^{n+1,k}, \nabla \mathbf{u}_h^{n+1,k}, \mathbf{F}_{\text{pl},h}^{n,k}, \varepsilon_{\text{pl},h}^{\text{eq},n,k})) [\nabla \delta \mathbf{u}_{\hat{j}}^k]). \end{aligned}$$

In jedem k -ten Newton-Schritt wird nach dem Newton-Update $\delta \mathbf{y}^k$ gelöst:

$$\mathbf{J}_F(t_{n+1}, \mathbf{y}^{n+1,k}, \mathbf{F}_{\text{pl},h}^{n,k}, \mathbf{I}_{\Pi}, \varepsilon_{\text{pl},h}^{\text{eq},n,k})[\delta \mathbf{y}^k] = -\mathbf{F}(t_{n+1}, \mathbf{y}^{n+1,k}, \mathbf{F}_{\text{pl},h}^{n,k}, \mathbf{P}_{\Pi}, \varepsilon_{\text{pl},h}^{\text{eq},n,k}). \quad (\text{B.5})$$

Die Gesamtberechnung für das Newton-Update ist mit $i, j, \hat{i}, \hat{j} = 1, \dots, N$ und $k, \hat{k} = 1, \dots, dN$ gegeben durch (der Index \square^k für den k -ten Newton-Schritt wird im Folgenden weggelassen):

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{\hat{\tau}_{kn}} \mathbf{M}_h + {}_c \mathbf{m}_h & \mathbf{m}_h & \nabla \mathbf{u} \mathbf{m}_h \\ {}_c \Psi_{\text{ch},h} + {}_c \Psi_{\text{el},h} & \widetilde{\mathbf{M}}_h & \nabla \mathbf{u} \Psi_{\text{el},h} \\ {}_c \mathbf{P}_h & \mathbf{0} & \nabla \mathbf{u} \mathbf{P}_h \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta \mathbf{c} \\ \delta \boldsymbol{\mu} \\ \delta \mathbf{u} \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} \frac{1}{\hat{\tau}_{kn}} \left((\varphi_i, c_h^{n+1} - \Phi_h^n)_i + \mathbf{K}_m \boldsymbol{\mu}_h^{n+1} + \mathbf{N}_{\text{ext}} \right) \\ \widetilde{\mathbf{M}}_h \boldsymbol{\mu}_h^{n+1} - \Psi_{\text{ch}}(c_h^{n+1}) - \Psi_{\text{el}}(c_h^{n+1}, \nabla \mathbf{u}_h^{n+1}, \mathbf{F}_{\text{pl},h}^n) - \kappa \mathbf{K}_1 c_h \\ \mathbf{P}_h(c_h^{n+1}, \nabla \mathbf{u}_h^{n+1}, \mathbf{F}_{\text{pl},h}^n, \mathbf{P}_{\Pi}(c_h^{n+1}, \nabla \mathbf{u}_h^{n+1}, \mathbf{F}_{\text{pl},h}^n, \varepsilon_{\text{pl},h}^{\text{eq},n})) \end{pmatrix}$$

mit weiteren Matrizen

$$\begin{aligned} \mathbf{M}_h &= \left[(\varphi_i, \varphi_{\hat{i}}) \right]_{\hat{i}\hat{i}}, \\ {}_c \mathbf{m}_h &= \left[(\nabla \varphi_i, \partial_c m(c_h^{n+1}, \nabla \mathbf{u}_h^{n+1}, \mathbf{F}_{\text{pl},h}^n) \varphi_{\hat{i}} \nabla \mu_h^{n+1}) \right]_{\hat{i}\hat{i}}, \\ \mathbf{m}_h = \mathbf{K}_m &= \left[(\nabla \varphi_i, m(c_h^{n+1}, \nabla \mathbf{u}_h^{n+1}, \mathbf{F}_{\text{pl},h}^n) \nabla \zeta_j) \right]_{\hat{i}\hat{j}}, \\ \nabla \mathbf{u} \mathbf{m}_h &= \left[(\nabla \varphi_i, \partial_{\nabla \mathbf{u}} m(c_h^{n+1}, \nabla \mathbf{u}_h^{n+1}, \mathbf{F}_{\text{pl},h}^n) [\nabla \boldsymbol{\xi}_{\hat{k}}] \nabla \mu_h^{n+1}) \right]_{\hat{i}\hat{k}}, \\ {}_c \Psi_{\text{ch},h} &= - \left[(\zeta_j, \partial_c \mu_{\text{ch}}(c_h^{n+1}) \varphi_{\hat{i}}) \right]_{\hat{j}\hat{i}}, \\ {}_c \Psi_{\text{el},h} &= - \left[(\zeta_j, \partial_c \mu_{\text{el}}(c_h^{n+1}, \nabla \mathbf{u}_h^{n+1}, \mathbf{F}_{\text{pl},h}^n) \varphi_{\hat{i}}) \right]_{\hat{j}\hat{i}}, \\ \widetilde{\mathbf{M}}_h &= \left[(\zeta_j, \zeta_{\hat{j}}) \right]_{\hat{j}\hat{j}}, \\ \nabla \mathbf{u} \Psi_{\text{el},h} &= - \left[(\zeta_j, \partial_{\nabla \mathbf{u}} \mu_{\text{el}}(c_h^{n+1}, \nabla \mathbf{u}_h^{n+1}, \mathbf{F}_{\text{pl},h}^n) [\nabla \boldsymbol{\xi}_{\hat{k}}](c_h^{n+1}, \nabla \mathbf{u}_h^{n+1}, \mathbf{F}_{\text{pl},h}^n, \varepsilon_{\text{pl},h}^{\text{eq},n})) \right]_{\hat{j}\hat{k}}, \\ {}_c \mathbf{P}_h &= \left[(\nabla \boldsymbol{\xi}_k, \partial_c \mathbf{P}(c_h^{n+1}, \nabla \mathbf{u}_h^{n+1}, \mathbf{F}_{\text{pl},h}^n) \varphi_{\hat{i}}) \right]_{\hat{k}\hat{i}}, \\ \nabla \mathbf{u} \mathbf{P}_h &= \left[(\nabla \boldsymbol{\xi}_k, \partial_{\nabla \mathbf{u}} \mathbf{P}(c_h^{n+1}, \nabla \mathbf{u}_h^{n+1}, \mathbf{F}_{\text{pl},h}^n, \mathbb{I}_{\Pi}(c_h^{n+1}, \nabla \mathbf{u}_h^{n+1}, \mathbf{F}_{\text{pl},h}^n, \varepsilon_{\text{pl},h}^{\text{eq},n})) [\nabla \boldsymbol{\xi}_{\hat{k}}]) \right]_{\hat{k}\hat{k}}, \end{aligned}$$

mit der jeweiligen Beziehung zwischen Vektorkomponenten und Finite-Elemente-Funktionen und den zuvor definierten Vektoren für das Residuum, vergleiche Kapitel 5.2.2 und 5.2.3.

B.2.7 Berechnungen für die Approximation der Linearisierung des Projektors

Dieses Kapitel bezieht sich auf Bemerkung 5.2.27 und es werden beide Approximationen für die Linearisierung für den Projektor im raten-unabhängigen Fall und im raten-abhängigen Fall angegeben. Für den raten-unabhängigen Fall wird die Linearisierung hergeleitet.

Bemerkung B.2.6 (Raten-unabhängiger Fall mit isotroper Verfestigung). Die Formulierung der exakten Jacobi-Matrix für den *raten-unabhängigen Fall mit isotroper Verfestigung* wird wie in Di Leo [60, Anhang C.6] mit der formalen Linearisierung des Projektors \mathbf{P}_Π von Gleichung (5.9) um $\mathbf{E}_{\text{el}}^{\text{tri}}$ [127, 140] geschätzt:

$$\mathbb{I}_\Pi(c^{n+1}, \nabla_{\mathbf{R}} \mathbf{u}^{n+1}, \mathbf{F}_{\text{pl}}^n, \varepsilon_{\text{pl}}^{\text{eq},n}) = \frac{\partial \mathbf{M}^{n+1}}{\partial \mathbf{E}_{\text{el}}^{\text{tri}}}.$$

Dann ist der konsistente algorithmische Modulus als

$$\mathbb{I}_\Pi = \begin{cases} \mathbb{C}_{\text{el}}, & \left\| \mathbb{C}[\mathbf{E}_{\text{el}}^{\text{tri,dev}}] \right\| \leq \sigma_Y(c^{n+1}) + \gamma^{\text{iso}} \varepsilon_{\text{pl}}^{\text{eq},n}, \\ \mathbb{C}_{\text{pl}}, & \left\| \mathbb{C}[\mathbf{E}_{\text{el}}^{\text{tri,dev}}] \right\| > \sigma_Y(c^{n+1}) + \gamma^{\text{iso}} \varepsilon_{\text{pl}}^{\text{eq},n} \end{cases}$$

gegeben. Mit den Ausdrücken für \mathbf{M}^{n+1} im Projektor \mathbf{P}_Π von Gleichung (5.9) für die elastischen und plastischen Fälle können jeweils die elastische Tangente \mathbb{C}_{el} und die plastische Tangente \mathbb{C}_{pl} hergeleitet werden. Die beiden Tangenten lauten:

Elastische Tangente. Diese ist unmittelbar gegeben durch:

$$\begin{aligned} \mathbb{C}_{\text{el}} &= \frac{\partial \mathbf{M}^{n+1}}{\partial \mathbf{E}_{\text{el}}^{\text{tri}}} = \frac{\partial \mathbf{M}^{\text{tri}}}{\partial \mathbf{E}_{\text{el}}^{\text{tri}}} = \frac{\partial (2G\mathbf{E}_{\text{el}}^{\text{tri}} + (K - \frac{2}{3}G) \text{tr}(\mathbf{E}_{\text{el}}^{\text{tri}}) \mathbf{I})}{\partial \mathbf{E}_{\text{el}}^{\text{tri}}} \\ &= 2G\mathbb{I} + \left(K - \frac{2}{3}G\right) \mathbf{I} \otimes \mathbf{I} \\ &= 2G \left(\mathbb{I} - \frac{1}{3} \mathbf{I} \otimes \mathbf{I} \right) + K \mathbf{I} \otimes \mathbf{I} \\ &= \mathbb{C}_G + \mathbb{C}_K. \end{aligned}$$

Plastische Tangente. Mit den Abkürzungen $a_{\text{pl}} = \frac{\gamma^{\text{iso}}}{2G+\gamma^{\text{iso}}}$, $b_{\text{pl}} = 1 - \frac{\gamma^{\text{iso}}}{2G+\gamma^{\text{iso}}}\left(1 - \frac{2G}{\sigma_Y(c^{n+1})}\varepsilon_{\text{pl}}^{\text{eq},n}\right)$ folgt

$$\begin{aligned}
 \mathbb{C}_{\text{pl}} &= \frac{\partial \mathbf{M}^{n+1}}{\partial \mathbf{E}_{\text{el}}^{\text{tri}}} = \frac{\partial (\mathbf{M}^{\text{tri}} - 2G\tau_n \mathbf{D}_{\text{pl}}^{n+1})}{\partial \mathbf{E}_{\text{el}}^{\text{tri}}} = \frac{\partial (\mathbf{M}^{\text{tri}} - 2G\Delta_n \varepsilon_{\text{pl}}^{\text{eq}} \frac{\mathbf{M}^{\text{tri,dev}}}{\|\mathbf{M}^{\text{tri,dev}}\|})}{\partial \mathbf{E}_{\text{el}}^{\text{tri}}} \\
 &= \frac{\partial \left(\frac{1}{3} \text{tr}(\mathbf{M}^{\text{tri}}) \mathbf{I} + \left(a_{\text{pl}} + b_{\text{pl}} \frac{\sigma_Y(c^{n+1})}{\|\mathbf{M}^{\text{tri,dev}}\|} \right) \mathbf{M}^{\text{tri,dev}} \right)}{\partial \mathbf{E}_{\text{el}}^{\text{tri}}} \\
 &= \frac{\partial \left(a_{\text{pl}} + b_{\text{pl}} \frac{\sigma_Y(c^{n+1})}{\|\mathbf{M}^{\text{tri,dev}}\|} \right)}{\partial \mathbf{E}_{\text{el}}^{\text{tri}}} \mathbf{M}^{\text{tri,dev}} \\
 &\quad + \left(a_{\text{pl}} + b_{\text{pl}} \frac{\sigma_Y(c^{n+1})}{\|\mathbf{M}^{\text{tri,dev}}\|} \right) \frac{\partial \mathbf{M}^{\text{tri,dev}}}{\partial \mathbf{E}_{\text{el}}^{\text{tri}}} + \frac{1}{3} \frac{\partial \text{tr}(\mathbf{M}^{\text{tri}})}{\partial \mathbf{E}_{\text{el}}^{\text{tri}}} \mathbf{I} \\
 &= b_{\text{pl}} \sigma_Y(c^{n+1}) \frac{\partial (\mathbf{M}^{\text{tri,dev}} : \mathbf{M}^{\text{tri,dev}})^{-\frac{1}{2}}}{\partial \mathbf{E}_{\text{el}}^{\text{tri}}} \mathbf{M}^{\text{tri,dev}} \\
 &\quad + \left(a_{\text{pl}} + b_{\text{pl}} \frac{\sigma_Y(c^{n+1})}{\|\mathbf{M}^{\text{tri,dev}}\|} \right) \frac{\partial \mathbf{M}^{\text{tri,dev}}}{\partial \mathbf{E}_{\text{el}}^{\text{tri}}} + \frac{1}{3} \frac{\partial \text{tr}(\mathbf{M}^{\text{tri}})}{\partial \mathbf{E}_{\text{el}}^{\text{tri,dev}}} \mathbf{I}.
 \end{aligned}$$

Die Einführung eines modifizierten $\tilde{\mathbb{C}}_{\text{el}}$ ergibt

$$\tilde{\mathbb{C}}_{\text{el}} = a_{\text{pl}} \frac{\partial \mathbf{M}^{\text{tri,dev}}}{\partial \mathbf{E}_{\text{el}}^{\text{tri,dev}}} + \frac{1}{3} \frac{\partial \text{tr}(\mathbf{M}^{\text{tri}})}{\partial \mathbf{E}_{\text{el}}^{\text{tri}}} \mathbf{I} = a_{\text{pl}} 2G \left(\mathbb{I} - \frac{1}{3} \mathbf{I} \otimes \mathbf{I} \right) + K \mathbf{I} \otimes \mathbf{I} = a_{\text{pl}} \mathbb{C}_G + \mathbb{C}_K.$$

Weiter gilt

$$\begin{aligned}
 &\frac{\partial (\mathbf{M}^{\text{tri,dev}} : \mathbf{M}^{\text{tri,dev}})^{-\frac{1}{2}}}{\partial \mathbf{E}_{\text{el}}^{\text{tri}}} \\
 &= -\frac{1}{2} (\mathbf{M}^{\text{tri,dev}} : \mathbf{M}^{\text{tri,dev}})^{-\frac{3}{2}} \left(\frac{\partial \mathbf{M}^{\text{tri,dev}}}{\partial \mathbf{E}_{\text{el}}^{\text{tri}}} [\mathbf{M}^{\text{tri,dev}}] + \frac{\partial \mathbf{M}^{\text{tri,dev}}}{\partial \mathbf{E}_{\text{el}}^{\text{tri}}} [\mathbf{M}^{\text{tri,dev}}] \right) \\
 &= -(\mathbf{M}^{\text{tri,dev}} : \mathbf{M}^{\text{tri,dev}})^{-\frac{3}{2}} \frac{\partial \mathbf{M}^{\text{tri,dev}}}{\partial \mathbf{E}_{\text{el}}^{\text{tri}}} [\mathbf{M}^{\text{tri,dev}}] \\
 &= -2G (\mathbf{M}^{\text{tri,dev}} : \mathbf{M}^{\text{tri,dev}})^{-\frac{3}{2}} \mathbf{M}^{\text{tri,dev}}.
 \end{aligned}$$

Schließlich kann die plastische Tangente angegeben werden durch:

$$\begin{aligned}
 \mathbf{C}_{\text{pl}} &= \tilde{\mathbf{C}}_{\text{el}} - b_{\text{pl}} \sigma_Y(c^{n+1}) 2G (\mathbf{M}^{\text{tri,dev}} : \mathbf{M}^{\text{tri,dev}})^{-\frac{3}{2}} \mathbf{M}^{\text{tri,dev}} \otimes \mathbf{M}^{\text{tri,dev}} \\
 &\quad + b_{\text{pl}} \frac{\sigma_Y(c^{n+1})}{\|\mathbf{M}^{\text{tri,dev}}\|} \frac{\partial \mathbf{M}^{\text{tri,dev}}}{\partial \mathbf{E}_{\text{el}}^{\text{tri}}} \\
 &= \tilde{\mathbf{C}}_{\text{el}} + \frac{b_{\text{pl}} \sigma_Y(c^{n+1})}{\|\mathbf{M}^{\text{tri,dev}}\|} \left(\mathbf{C}_G - 2G \frac{\mathbf{M}^{\text{tri,dev}} \otimes \mathbf{M}^{\text{tri,dev}}}{\|\mathbf{M}^{\text{tri,dev}}\|^2} \right) \\
 &= \tilde{\mathbf{C}}_{\text{el}} \\
 &\quad + \frac{\left(1 - \frac{\gamma^{\text{iso}}}{2G + \gamma^{\text{iso}}} \left(1 - \frac{2G}{\sigma_Y(c^{n+1})} \varepsilon_{\text{pl}}^{\text{eq},n} \right) \right) \sigma_Y(c^{n+1})}{\|\mathbf{M}^{\text{tri,dev}}\|} \left(\mathbf{C}_G - 2G \frac{\mathbf{M}^{\text{tri,dev}} \otimes \mathbf{M}^{\text{tri,dev}}}{\|\mathbf{M}^{\text{tri,dev}}\|^2} \right).
 \end{aligned}$$

Mit der deviatorischen Trial-Mandel-Spannung $\mathbf{M}^{\text{tri,dev}} = \mathbb{C}[\mathbf{E}_{\text{el}}^{\text{tri,dev}}]$ kann die Approximation der Linearisierung von \mathbf{P}_{Π} um $\mathbf{E}_{\text{el}}^{\text{tri}}$ wie in Gleichung (5.42) ausgedrückt werden.

Bemerkung B.2.7 (Raten-abhängiger Fall). Eine ähnliche Rechnung führt im *raten-abhängigen Fall* zu

$$\mathbb{I}_{\Pi}(c^{n+1}, \nabla \mathbf{u}^{n+1}, \mathbf{F}_{\text{pl}}^n, \Delta_n \varepsilon_{\text{pl}}^{\text{eq}}) = \begin{cases} \mathbf{C}_K + \mathbf{C}_G, & \left\| \mathbb{C}[\mathbf{E}_{\text{el}}^{\text{tri,dev}}] \right\| \leq \sigma_Y(c^{n+1}), \\ \frac{-2G \Delta_n \varepsilon_{\text{pl}}^{\text{eq}}}{\|\mathbf{M}^{\text{tri,dev}}\|} \left(\mathbf{C}_G - 2G \frac{\mathbf{M}^{\text{tri,dev}} \otimes \mathbf{M}^{\text{tri,dev}}}{\|\mathbf{M}^{\text{tri,dev}}\|^2} \right) & \\ + \mathbf{C}_G + \mathbf{C}_K, & \left\| \mathbb{C}[\mathbf{E}_{\text{el}}^{\text{tri,dev}}] \right\| > \sigma_Y(c^{n+1}). \end{cases}$$

Bemerkung B.2.8 (Stetigkeit des raten-unabhängigen Projektors mit isotroper Verfestigung). Der Projektor aus Gleichung (5.9) ist stetig, da $\mathbf{M}^{\text{tri,dev}} + \frac{1}{3} \text{tr}(\mathbf{M}^{\text{tri}}) \mathbf{I} = \mathbf{M}^{\text{tri}}$ und

$$\begin{aligned}
 & \left[\frac{\gamma^{\text{iso}}}{2G + \gamma^{\text{iso}}} + \left(1 - \frac{\gamma^{\text{iso}}}{2G + \gamma^{\text{iso}}} \kappa \right) \frac{\sigma_Y}{\|\mathbf{M}^{\text{tri,dev}}\|} \right] \mathbf{M}^{\text{tri,dev}} \\
 &= \left[\frac{\gamma^{\text{iso}}}{2G + \gamma^{\text{iso}}} + \left(1 - \frac{\gamma^{\text{iso}}}{2G + \gamma^{\text{iso}}} \left(1 - \frac{2G}{\sigma_Y} \varepsilon_{\text{pl}}^{\text{v}} \right) \right) \frac{\sigma_Y}{\sigma_Y + \gamma^{\text{iso}} \varepsilon_{\text{pl}}^{\text{v}}} \right] \mathbf{M}^{\text{tri,dev}} \\
 &= \left[\frac{\gamma^{\text{iso}}}{2G + \gamma^{\text{iso}}} + \left(1 - \frac{\gamma^{\text{iso}}}{2G + \gamma^{\text{iso}}} + \frac{\gamma^{\text{iso}} 2G \varepsilon_{\text{pl}}^{\text{v}}}{(2G + \gamma^{\text{iso}}) \sigma_Y} \right) \frac{\sigma_Y}{\sigma_Y + \gamma^{\text{iso}} \varepsilon_{\text{pl}}^{\text{v}}} \right] \mathbf{M}^{\text{tri,dev}} \\
 &= \left[\frac{\gamma^{\text{iso}}}{2G + \gamma^{\text{iso}}} + \left(\frac{\sigma_Y}{(\sigma_Y + \gamma^{\text{iso}} \varepsilon_{\text{pl}}^{\text{v}})} - \frac{\gamma^{\text{iso}} \sigma_Y}{(2G + \gamma^{\text{iso}}) (\sigma_Y + \gamma^{\text{iso}} \varepsilon_{\text{pl}}^{\text{v}})} \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. + \frac{\gamma^{\text{iso}} 2G \varepsilon_{\text{pl}}^{\text{v}} \sigma_Y}{(2G + \gamma^{\text{iso}}) \sigma_Y (\sigma_Y + \gamma^{\text{iso}} \varepsilon_{\text{pl}}^{\text{v}})} \right) \right] \mathbf{M}^{\text{tri,dev}} \\
 &= \left[\frac{\gamma^{\text{iso}}}{2G + \gamma^{\text{iso}}} + \left(\frac{\sigma_Y}{(\sigma_Y + \gamma^{\text{iso}} \varepsilon_{\text{pl}}^{\text{v}})} - \frac{\gamma^{\text{iso}} \sigma_Y}{(2G + \gamma^{\text{iso}}) (\sigma_Y + \gamma^{\text{iso}} \varepsilon_{\text{pl}}^{\text{v}})} \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. + \frac{\gamma^{\text{iso}} 2G \varepsilon_{\text{pl}}^{\text{v}}}{(2G + \gamma^{\text{iso}}) (\sigma_Y + \gamma^{\text{iso}} \varepsilon_{\text{pl}}^{\text{v}})} \right) \right] \mathbf{M}^{\text{tri,dev}} \\
 &= \left[\frac{\gamma^{\text{iso}}}{2G + \gamma^{\text{iso}}} + \left(\frac{\sigma_Y}{(\sigma_Y + \gamma^{\text{iso}} \varepsilon_{\text{pl}}^{\text{v}})} + \frac{-\gamma^{\text{iso}} \sigma_Y + \gamma^{\text{iso}} 2G \varepsilon_{\text{pl}}^{\text{v}}}{(2G + \gamma^{\text{iso}}) (\sigma_Y + \gamma^{\text{iso}} \varepsilon_{\text{pl}}^{\text{v}})} \right) \right] \mathbf{M}^{\text{tri,dev}} \\
 &= \left[\frac{\gamma^{\text{iso}}}{2G + \gamma^{\text{iso}}} + \left(\frac{\sigma_Y 2G + \sigma_Y \gamma^{\text{iso}}}{(\sigma_Y + \gamma^{\text{iso}} \varepsilon_{\text{pl}}^{\text{v}}) (2G + \gamma^{\text{iso}})} + \frac{-\gamma^{\text{iso}} \sigma_Y + \gamma^{\text{iso}} 2G \varepsilon_{\text{pl}}^{\text{v}}}{(2G + \gamma^{\text{iso}}) (\sigma_Y + \gamma^{\text{iso}} \varepsilon_{\text{pl}}^{\text{v}})} \right) \right] \mathbf{M}^{\text{tri,dev}} \\
 &= \left[\frac{\gamma^{\text{iso}}}{2G + \gamma^{\text{iso}}} + \left(\frac{\sigma_Y 2G + \sigma_Y \gamma^{\text{iso}} - \gamma^{\text{iso}} \sigma_Y + \gamma^{\text{iso}} 2G \varepsilon_{\text{pl}}^{\text{v}}}{(\sigma_Y + \gamma^{\text{iso}} \varepsilon_{\text{pl}}^{\text{v}}) (2G + \gamma^{\text{iso}})} \right) \right] \mathbf{M}^{\text{tri,dev}} \\
 &= \left[\frac{\gamma^{\text{iso}}}{2G + \gamma^{\text{iso}}} + \left(\frac{\sigma_Y 2G + \gamma^{\text{iso}} 2G \varepsilon_{\text{pl}}^{\text{v}}}{(\sigma_Y + \gamma^{\text{iso}} \varepsilon_{\text{pl}}^{\text{v}}) (2G + \gamma^{\text{iso}})} \right) \right] \mathbf{M}^{\text{tri,dev}} \\
 &= \left[\frac{\gamma^{\text{iso}}}{2G + \gamma^{\text{iso}}} + \left(\frac{2G (\sigma_Y + \gamma^{\text{iso}} \varepsilon_{\text{pl}}^{\text{v}})}{(\sigma_Y + \gamma^{\text{iso}} \varepsilon_{\text{pl}}^{\text{v}}) (2G + \gamma^{\text{iso}})} \right) \right] \mathbf{M}^{\text{tri,dev}} \\
 &= \left[\frac{\gamma^{\text{iso}}}{2G + \gamma^{\text{iso}}} + \left(\frac{2G}{(2G + \gamma^{\text{iso}})} \right) \right] \mathbf{M}^{\text{tri,dev}} \\
 &= \left[\frac{\gamma^{\text{iso}} + 2G}{2G + \gamma^{\text{iso}}} \right] \mathbf{M}^{\text{tri,dev}} \\
 &= \mathbf{M}^{\text{tri,dev}}
 \end{aligned}$$

gilt.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Schematische Skizze einer Batteriezelle während des Ladevorgangs mit \ominus als Elektronen, \oplus als Li^+ -Ionen und \bullet als Li-Atome, basierend auf [32, Abbildung 3.1].	2
4.1	Multiplikative Zerlegung für den Ansatz der finiten Deformation mit chemischen und elastischen Effekten $\mathbf{F} = \mathbf{F}_{\text{rev}} = \mathbf{F}_{\text{ch}}\mathbf{F}_{\text{el}}$, basierend auf [1, Abbildung 1] und [67, Abbildung 1].	22
4.2	Schematische Skizze der Lithiierung und anschließender Delithiierung eines repräsentativen Batterie-Aktivmaterialpartikels mit Volumenvergrößerung, Berührung des Hindernisses und wieder Ablösung vom Hindernis, basierend auf [1, Abbildung 2].	32
4.3	Multiplikative Zerlegung für den Ansatz der finiten Deformation mit chemischen, elastischen und plastischen Effekten $\mathbf{F} = \mathbf{F}_{\text{ch}}\mathbf{F}_{\text{el}}\mathbf{F}_{\text{pl}} = \mathbf{F}_{\text{rev}}\mathbf{F}_{\text{pl}}$, basierend auf [67, Abbildung 1].	34
4.4	Multiplikative Zerlegung für den Ansatz der finiten Deformation mit chemischen, elastischen und plastischen Effekten $\mathbf{F} = \mathbf{F}_{\text{ch}}\mathbf{F}_{\text{el}}\mathbf{F}_{\text{pl}} = \mathbf{F}_{\text{rev}}\mathbf{F}_{\text{pl}}$ im Partikelgebiet $\Omega_{\text{R,P}}$ bzw. Ω_{P} und SEI-Gebiet $\Omega_{\text{R,S}}$ bzw. Ω_{S} , basierend auf [67, Abbildung 1].	38
5.1	Alle Teile des Randes für das Beispiel eines 2D Viertel-Scheiben- Gebiets Ω_{R} , die wie folgt aufgeteilt sind: zwei künstliche Ränder $\Gamma_{\text{in},y}$ und $\Gamma_{\text{in},x}$ mit zusätzlichen Randbedingungen für die Tangentialkomponente der Verschiebung \mathbf{u} sowie der potentielle Kontaktrand $\Gamma_{\mathcal{P}}$, weiter unterteilt in den aktiven Kontaktrand $\Gamma_{\mathcal{A}}$ und den inaktiven Kontaktrand $\Gamma_{\mathcal{I}}$, basierend auf [1, Abbildung 3].	56
6.1	Dimensionsreduktion einer 3D Einheitskugel mit einem umgebenen sphärischen Hindernis zum 1D Einheitsintervall mit sphärischer Symmetrie und der Lücken-Funktion g , basierend auf [1, Abbildung 4].	90
6.2	Dimensionsreduktion einer 3D Einheitskugel mit umgebender SEI zum 1D Einheitsintervall mit sphärischer Symmetrie, basierend auf [3, Abbildung 1].	91
6.3	Dimensionsreduktion eines 3D kreisförmigen Nano-Wires mit einem umgebenen rechteckigen Hindernis zur 2D Viertel-Scheibe und das (zeitunabhängige) quadratische Hindernis mit der Lückenfunktion $(g_x, g_y)^{\text{T}} = \mathbf{g} = \hat{\mathbf{g}} - \mathbf{X}_0 = (\hat{g}_x, \hat{g}_y)^{\text{T}} - (X_{0,x}, X_{0,y})^{\text{T}}$ mit den Komponenten g_x und g_y in jeweils x - und y -Richtung, basierend auf [1, Abbildung 5].	91
6.4	Dimensionsreduktion eines 3D elliptischen Nano-Wires mit umgebender SEI zur 2D Viertel-Ellipse, basierend auf [6, Abbildung 3].	92

6.5	Validierungsvergleich der 1D radial-symmetrischen Konfiguration und der 3D Achtel-Kugel für aSi bei 92 % SOC aus Gleichung (SPP): (a) dimensionslose Konzentration sowie (b) Cauchy-Spannung in normaler und tangentialer Richtung mit σ_n bzw. σ_t	94
6.6	Plot der dimensionslosen Konzentration der 3D Achtel-Kugel für aSi bei 92 % SOC aus Gleichung (SPP).	95
6.7	Vergleich der verschiedenen Definitionen der elastischen Verzerrungen aus Gleichungen (4.4) oder (4.5) ($\mathbf{E}_{el,lag}$, $\mathbf{E}_{el,log}$ und $\mathbf{E}_{el,kol}$) für aSi in der 1D radial-symmetrischen Konfiguration über drei Halbzyklen aus Gleichung (SPP): (a) Differenz der dimensionslosen Konzentration und dem Mittel an der Partikeloberfläche $r = 1,0$ über SOC, (b) Betrag der maximalen hydrostatischen Cauchy-Spannung $ \sigma_{h,max} $ über SOC, (c) elektrische Spannung mit Butler-Volmer-Bedingung an der Partikeloberfläche $r = 1,0$ über SOC und (d) tangentiale Cauchy-Spannung σ_t über Radius r bei SOC = 0,92 am Ende des zweiten Lithiierungsvorgangs.	96
6.8	Vergleich der unterschiedlichen Definitionen der Mobilität aus Gleichungen (4.14) oder (4.16) (m_{OCV} , $m_{OCV,ch}$, \hat{m}_{OCV} und $\hat{m}_{OCV,ch}$) für aSi in der 1D radial-symmetrischen Konfiguration über drei Halbzyklen aus Gleichung (SPP): (a) Differenz der dimensionslosen Konzentration und dem Mittel an der Partikeloberfläche $r = 1,0$ über SOC, (b) Betrag der maximalen hydrostatischen Cauchy-Spannung $ \sigma_{h,max} $ über SOC, (c) elektrische Spannung mit Butler-Volmer-Bedingung an der Partikeloberfläche $r = 1,0$ über SOC und (d) tangentiale Cauchy-Spannung σ_t über Radius r bei SOC = 0,92 am Ende des zweiten Lithiierungsvorgangs.	97
6.9	Rechenzeit in Sekunden für die Gesamtsimulation, das Assemblieren und das Lösen des linearen Systems für verschiedene Anzahlen von CPUs mit gestrichelter Referenzlinie für optimale Skalierung für LFP für eine gesamte 2D Ellipse aus Gleichung (SPP), basierend auf [5, Abbildung 6].	98
6.10	Spannungsentwicklung der 1D radial-symmetrischen Geometrie für aSi aus Gleichung (OCP) für den radialen σ_n (rot), den tangentialen σ_t (blau) und den hydrostatischen σ_h (grün) Anteil der Cauchy-Spannung über den Radius r für neun verschiedene SOC $\in \{0,02; 0,05; 0,50; 0,55; 0,92; 0,55; 0,50; 0,05; 0,02\}$ für zwei Halbzyklen (eine Lithiierung und eine Delithiierung) in (a)-(i) , basierend auf [1, Abbildung 7].	99
6.11	Von-Mises-Spannung σ_{vM} der 2D Viertel-Scheibe eines Nano-Wires für aSi aus Gleichung (OCP) in der Momentanplatzierung Ω , umgeben von einem quadratischen Hindernis an verschiedenen SOC $\in \{0,02; 0,07; 0,10; 0,12; 0,10; 0,02\}$ beim Laden und Entladen mit $t_{end} = 0,2$ in (a)-(f) , basierend auf [1, Abbildung 11].	101

6.12	Konzentration c_R der 2D Viertel-Scheibe eines Nano-Wires für aSi aus Gleichung (OCP) in der Momentanplatzierung Ω , umgeben von einem quadratischen Hindernis bei $\text{SOC} \in \{0,10; 0,12\}$, basierend auf [1, Abbildung 11].	102
6.13	Von-Mises-Spannung der 2D Viertel-Ellipse eines Nano-Wires mit LFP aus Gleichung (OCP) in der Momentanplatzierung Ω , umgeben von einem Hindernis auf der rechten Seite bei $\text{SOC} \in \{0,50; 0,99\}$	103
6.14	Vergleich für den elastischen (Ela.), den plastischen (Pla.) und den viskoplastischen (Vis.) Ansatz der 1D radial-symmetrischen Geometrie bei $\text{SOC} = 0,92$ über den Partikelradius r aus Gleichung (PPP): Konzentration c_R in (a) , äquivalente plastische Dehnung $\varepsilon_{\text{pl}}^{\text{eq}}$ in (b) und tangentiale Cauchy-Spannung in (c) über den Radius r sowie tangentiale Cauchy-Spannung an der Partikeloberfläche $r = 1,0$ über SOC in (d) , basierend auf [2, Abbildung 2].	104
6.15	Vergleich für den elastischen (Ela.), den plastischen (Pla.) und den viskoplastischen (Vis.) Ansatz sowie viskoplastisch mit AD der 1D radial-symmetrischen Geometrie bei $t = 8,12$ h über den Partikelradius r aus Gleichung (PPP): Konzentration c_R in (a) , äquivalente plastische Dehnung $\varepsilon_{\text{pl}}^{\text{eq}}$ in (b) und tangentiale Cauchy-Spannung in (c) über Radius r sowie tangentiale Cauchy-Spannung an der Partikeloberfläche $r = 1,0$ über SOC in (d) , basierend auf [2, Abbildung 6].	108
6.16	2D Viertel-Ellipse eines Nano-Wires nach einer Lithiierung bei $\text{SOC} = 0,92$ aus Gleichung (PPP) für die Konzentration c_R in (a) , die äquivalente plastische Dehnung $\varepsilon_{\text{pl}}^{\text{eq}}$ in (b) und die von-Mises-Spannung σ_{VM} in (c) mit Nutzung der AD-Technik, basierend auf [2, Abbildung 7].	109
6.17	Normale (a) und tangentiale (b) Cauchy-Spannung über den Radius r ($0,0 \leq r \leq 1,0$ in $\Omega_{\text{com,P}}$, $1,0 \leq r \leq 1,1$ in $\Omega_{\text{com,S}}$) für die 1D radial-symmetrische Partikel-SEI-Konfiguration am Ende der Simulationszeit aus Gleichung (PSP); für den 1.) rein elastischen Fall mit dem Lagrangeschen GSV-Verzerrungstensor (Lag. ela.) stoppt die Simulation bei $\text{SOC} = 0,34$, vergleiche Abbildung 6.18 (a) , wohingegen alle anderen Fälle (2.) elastisch, 3.) plastisch und 4a.), 4b.) viskoplastisch) mit dem logarithmischen Hencky-Verzerrungstensor die finale Simulationszeit erreichen, basierend auf [3, Abbildung 2].	111
6.18	Elektrische Spannung U an der Partikeloberfläche $r = 1,0$ über SOC der 1D radial-symmetrischen Partikel-SEI-Konfiguration für drei Halbzyklen aus Gleichung (PSP) für die unterschiedlichen Ansätze des elastischen Verzerrungstensors für die elastischen und plastischen Fälle mit gestopptem Lagrangeschen GSV-Ansatz für den elastischen Fall in orange (a) und der tangentialen Cauchy-Spannung der SEI über SOC an der Schnittstelle zwischen Partikel und SEI mit zunehmender Spannungsüberrelaxation für kleineres $\varepsilon_{\text{pl}}^{\text{eq}}$ (blauer Pfeil) im viskoplastischen Fall (b) , basierend auf [3, Abbildung 3].	112

6.19	Normale (a) und tangente (b) Cauchy-Spannung bei $\text{SOC} = 0,3$ sowie normale (c) , tangente Cauchy-Spannung für das Partikel (d) sowie für die SEI (e) an den Punkten UR (unten rechts im Schnitt zwischen Partikel und SEI) und OL (oben links rechts im Schnitt zwischen Partikel und SEI) über drei Halbzyklen für die weiche SEI der 2D Viertel-Ellipse für den Partikel-SEI-Ansatz aus Gleichung (PSP), basierend auf [4, Abbildung 2].	113
6.20	Konzentration c_R bei $\text{SOC} = 0,05$ in (a) bei $\text{SOC} = 0,30$ in (b) und $\text{SOC} = 0,90$ in (c) im Partikel sowie Richtungsvektoren des Konzentrationsgradienten, skaliert mit einer negativen Konstanten, im Partikelgebiet $\Omega_{\text{com,P}}$ in (d) für die weiche SEI und Differenz zwischen Konzentration und dem Mittel über drei Halbzyklen in (e) an den Punkten UR , OL und MI (Mittelpunkt des Partikels) der 2D Viertel-Ellipse für den Partikel-SEI-Ansatz aus Gleichung (PSP), basierend auf [4, Abbildung 3].	114
6.21	Vergleich der unterschiedlichen Verfeinerungsstrategien (Residuenschätzer (Res.) in (a) , Gradientenschätzer (Grad.) in (b) und Kelly (Kelly) in (c)) für den rein chemischen 1D Testfall bei Simulationseende über Radius r aus Gleichung (5.57): Konzentration c_R (rot) und Verfeinerungslevel (schwarze Kreise) sowie Startkonzentration in schwarz in (a)	116
6.22	Vergleich der Konvergenzgeschwindigkeit für finite Elemente mit Ordnung $p = 1$ (a) , Ordnung $p = 2$ (b) , Ordnung $p = 3$ (c) und Ordnung $p = 4$ (d) mit Referenzlinien (gestrichelt) für die optimale Ordnung für uniform verfeinerte Gitter über DOFs mit Fehler in L^2 -Norm, in H^1 -Norm sowie Berechnung der Fehlerschätzer für die beiden Anteile des Residuenschätzers (Res. Zelle und Res. Kante), den Gradientenschätzer (Grad.) und den Kelly-Schätzer (Kelly) für den rein chemischen 1D LFP-Testfall aus Gleichung (5.57).	117
6.23	Vergleich der Konvergenzgeschwindigkeit für finite Elemente mit Ordnung $p = 1$ (a) , Ordnung $p = 2$ (b) , Ordnung $p = 3$ (c) und Ordnung $p = 4$ (d) mit Referenzlinien (gestrichelt) für die optimale Ordnung für uniform verfeinerte Gitter über DOFs mit Fehler in L^2 -Norm, in H^1 -Norm sowie Berechnung der Fehlerschätzer für die beiden Anteile des Residuenschätzers (Res. Zelle und Res. Kante), Gradientenschätzer (Grad.) und den Kelly-Schätzer (Kelly) für die chemisch-mechanisch gekoppelten 1D radial-symmetrische Geometrie und aSi aus Gleichung (SPP).	118
6.24	Tangente Spannung σ_t über Partikelradius r im viskoplastischen Fall der 1D radial-symmetrischen Konfiguration mit und ohne Hindernis bei $\text{SOC} = 0,92$ in (a) , Zeitschrittweite τ_n über Simulationszeit von zwei Halbzyklen (eine Lithierung und eine Delithierung) mit Ordnung des Zeitintegrationsverfahrens in (b) und Konzentration c_R sowie Verfeinerungslevel über den Partikelradius r bei $\text{SOC} = 0,92$ in (c) mit einer Kombination von Gleichung (OCP) und von Gleichung (PPP).	120

6.25	Vergleich der Differenz zwischen Konzentration und Mittel in (a) , der tangentialen Cauchy-Spannung in (b) und der elektrischen Spannung in (c) der 1D radial-symmetrischen Partikel-Konfiguration zwischen der Implementierung von deal.II und MATLAB für Gleichung (SPP) über SOC für drei Halbzyklen.	122
6.26	Vergleich der Cauchy-Spannung σ_{xx} in (a) und σ_{yy} in (b) über die vertikale y -Koordinate in der Mitte der Lochscheibe, vergleiche Abbildung 6.27, beim Lösen der Impulsgleichung nach der Verschiebung zwischen dem Ansatz mit kleinen bzw. finiten Deformationen in deal.II und dem Ansatz mit kleinen Deformationen in Abaqus, basierend auf [253, Abbildung 4.5].	123
6.27	Vergleich des adaptiven Gitters in deal.II (a) und des konstanten Gitters in Abaqus (b) einer Lochscheibe beim Lösen der Impulsgleichung nach der Verschiebung, basierend auf [253, Abbildungen 4.2, 4.3].	123
6.28	Vergleich der normalen (a) und der tangentialen (b) Cauchy-Spannung der SEI für die 1D radial-symmetrischen Partikel-SEI-Konfiguration zwischen der Implementierung von deal.II und MATLAB aus Gleichung (PSP).	124
7.1	Plot der dimensionslosen Konzentration des 3D Achtel-Ellipsoids bei 92 % SOC aus Gleichung (SPP).	129
A.1	Schematische Skizze einer Batteriezelle während des Ladevorgangs mit SEI auf Anodenseite sowie mit \ominus als Elektronen, \oplus als Li^+ -Ionen und \bullet als Li-Atome, basierend auf [32, Abbildung 3.1].	131
A.2	Leerlaufspannung U_{OCV} von aSi und Graphit über dimensionslose Referenzkonzentration.	132
A.3	Vergleich der chemischen Energiedichten aus Gleichung (4.8) für aSi und LFP über Referenzkonzentration in dimensionsloser Konfiguration.	133
A.4	Chemischer Anteil der Mobilität $m_{\text{OCV, ch}}(\bar{c}_{\text{R}})$ sowie $\hat{m}_{\text{OCV, ch}}(\bar{c}_{\text{R}})$ aus Gleichungen (4.15) oder (4.16) für aSi über Referenzkonzentration in dimensionsloser Konfiguration.	133

Tabellenverzeichnis

5.1	Dimensionslose Variablen für die verwendeten Modellgleichungen, basierend auf [2, Tabelle 1].	41
6.1	Vergleich der Anzahl der Zeitschritte, durchschnittliche Anzahl der Newton-Iterationen per Zeitschritt (\varnothing Newton), Assemblierungszeit für die Newton-Matrix und die rechte Seite des linearen Systems zwischen der hergeleiteten Linearisierung und der AD-Technik für die 1D radial-symmetrische Konfiguration sowie 2D Viertel-Ellipse und für weitere moderne numerische Techniken für den 2D Fall aus Gleichung (PPP), basierend auf [2, Tabelle 3].	106
6.2	Quadratische Konvergenz des Newton-Verfahrens für die 1D radial-symmetrische Geometrie für aSi aus Gleichung (SPP) in den ersten zwei Zeitschritten.	121
6.3	Vergleich von LFP für die 1D radial-symmetrische Geometrie aus Gleichung (SPP) in der Lithium-reichen Phase bei SOC = 0,4964 zwischen deal.II-Simulationen und Messung bzw. Berechnung in [251, Abbildung 5a].	122
A.1	Modellparameter für numerische Experimente, basierend auf [2, 50, 67, 82].	138
A.2	Modellparameter für numerische Experimente, basierend auf [4, 59].	139

Eigene Veröffentlichungen

Journalartikel

- [1] R. Schoof, G. F. Castelli, and W. Dörfler. Simulation of the deformation for cycling chemo-mechanically coupled battery active particles with mechanical constraints. *Comput. Math. Appl.*, 149:135–149, 2023. doi:10.1016/j.camwa.2023.08.027.
- [2] R. Schoof, J. Niermann, A. Dyck, T. Böhlke, and W. Dörfler. Modeling and simulation of chemo-elasto-plastically coupled battery active particles. *Comput. Mech.*, 2024. doi:10.1007/s00466-024-02499-9.
- [3] R. Schoof, G. F. Castelli, and W. Dörfler. Comparison of different elastic strain definitions for largely deformed SEI of chemo-mechanically coupled silicon battery particles. *Examples Counterexamples*, 6:100157, 2024. doi:10.1016/j.exco.2024.100157.
- [4] R. Schoof, L. Köbbing, A. Latz, B. Horstmann, and W. Dörfler. Elliptical silicon nano-wire covered by the SEI in a 2d chemo-mechanical simulation. *Batter. Supercaps*, 2024. doi:10.48550/arXiv.2409.07991.

Konferenzbeiträge

- [5] R. Schoof, G. F. Castelli, and W. Dörfler. Parallelization of a finite element solver for chemo-mechanical coupled anode and cathode particles in lithium-ion batteries. In T. Kvamsdal, K. M. Mathisen, K.-A. Lie, and M. G. Larson, editors, *8th European Congress on Computational Methods in Applied Sciences and Engineering (ECCOMAS Congress 2022)*, Oslo, 2022. CIMNE. doi:10.23967/eccomas.2022.106.
- [6] R. Schoof, L. Flür, F. Tuschner, and W. Dörfler. Residual Based Error Estimator for Chemical-Mechanically Coupled Battery Active Particles. *Springer Proc. Math. Stat.*, 2024. doi:10.48550/arXiv.2401.10135. Angenommen: 15.03.2024.

Literaturverzeichnis

- [7] M. Fichtner, K. Edström, E. Ayerbe, M. Bercibar, A. Bhowmik, I. E. Castelli, S. Clark, R. Dominko, M. Erakca, A. A. Franco, A. Grimaud, B. Horstmann, A. Latz, H. Lorrmann, M. Meeus, R. Narayan, F. Pammer, J. Ruhland, H. Stein, T. Vegge, and M. Weil. Rechargeable Batteries of the Future — The State of the Art from a BATTERY 2030+ Perspective. *Adv. Energy Mater.*, 12(17), 2021. doi:10.1002/aenm.202102904.
- [8] M. Rahimi. Lithium-Ion Batteries: Latest Advances and Prospects. *Batteries*, 7(1):8, 2021. doi:10.3390/batteries7010008.
- [9] B. Writer. *Lithium-Ion Batteries: A Machine-Generated Summary of Current Research*. Springer International Publishing, Cham, 2019. doi:10.1007/978-3-030-16800-1.
- [10] R. Korthauer. *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*. Springer, Berlin Heidelberg, 2013. doi:10.1007/978-3-642-30653-2.
- [11] M. Adaikkappan and N. Sathiyamoorthy. Modeling, state of charge estimation, and charging of lithium-ion battery in electric vehicle: A review. *Int. J. Energy Res.*, 46(3): 2141–2165, 2021. doi:10.1002/er.7339.
- [12] T. Chen, Y. Jin, H. Lv, A. Yang, M. Liu, B. Chen, Y. Xie, and Q. Chen. Applications of Lithium-Ion Batteries in Grid-Scale Energy Storage Systems. *Trans. Tianjin Univ.*, 26 (3):208–217, 2020. doi:10.1007/s12209-020-00236-w.
- [13] M. Vetter and L. Rohr. 13 - Lithium-Ion Batteries for Storage of Renewable Energies and Electric Grid Backup. In Gianfranco Pistoia, editor, *Lithium-Ion Batteries*, pages 293–309. Elsevier, Amsterdam, 2014. doi:10.1016/B978-0-444-59513-3.00013-3.
- [14] S. Sarmah, Lakhanlal, B. K. Kakati, and D. Deka. Recent advancement in rechargeable battery technologies. *WIREs Energy and Environ.*, 12(2):e461, 2023. doi:10.1002/wene.461.
- [15] M. Armand, P. Axmann, D. Bresser, M. Copley, K. Edström, C. Ekberg, D. Guyomard, B. Lestriez, P. Novák, M. Petranikova, W. Porcher, S. Trabesinger, M. Wohlfahrt-Mehrens, and H. Zhang. Lithium-ion batteries – Current state of the art and anticipated developments. *J. Power Sources*, 479:228708, 2020. doi:10.1016/j.jpowsour.2020.228708.
- [16] J. Xu, X. Cai, S. Cai, Y. Shao, C. Hu, S. Lu, and S. Ding. High-Energy Lithium-Ion Batteries: Recent Progress and a Promising Future in Applications. *Energy Environ. Mater.*, 6(5), 2023. doi:10.1002/eem2.12450.

- [17] R. Zhan, X. Wang, Z. Chen, Z. W. Seh, L. Wang, and Y. Sun. Promises and Challenges of the Practical Implementation of Prelithiation in Lithium-Ion Batteries. *Adv. Energy Mater.*, 11(35), 2021. doi:10.1002/aenm.202101565.
- [18] M. Martí-Flores, A. Cecilia, and R. Costa-Castelló. Modelling and Estimation in Lithium-Ion Batteries: A Literature Review. *Energies*, 16(19):6846, 2023. doi:10.3390/en16196846.
- [19] P. U. Nzereogu, A. D. Omah, F. I. Ezema, E. I. Iwuoha, and A. C. Nwanya. Anode materials for lithium-ion batteries: A review. *Appl. Surf. Sci. Adv.*, 9:100233, 2022. doi:10.1016/j.apsadv.2022.100233.
- [20] Y. Zhao, P. Stein, Y. Bai, M. Al-Siraj, Y. Yang, and B.-X. Xu. A review on modeling of electro-chemo-mechanics in lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 413:259–283, 2019. doi:10.1016/j.jpowsour.2018.12.011.
- [21] M. T. McDowell, S. Xia, and T. Zhu. The mechanics of large-volume-change transformations in high-capacity battery materials. *Extreme Mech. Lett.*, 9:480–494, 2016. doi:10.1016/j.eml.2016.03.004.
- [22] A. Tomaszewska, Z. Chu, X. Feng, S. O’Kane, X. Liu, J. Chen, C. Ji, E. Endler, R. Li, L. Liu, Y. Li, S. Zheng, S. Vetterlein, M. Gao, J. Du, M. Parkes, M. Ouyang, M. Marinescu, G. Offer, and B. Wu. Lithium-ion battery fast charging: A review. *eTransportation*, 1: 100011, 2019. doi:10.1016/j.etrans.2019.100011.
- [23] Q. Yang, C. Xu, M. Geng, and H. Meng. A review on models to prevent and control lithium-ion battery failures: From diagnostic and prognostic modeling to systematic risk analysis. *J. Energy Storage*, 74:109230, 2023. doi:10.1016/j.est.2023.109230.
- [24] J. M. Reniers, G. Mulder, and D. A. Howey. Review and Performance Comparison of Mechanical-Chemical Degradation Models for Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 166(14):A3189–A3200, 2019. doi:10.1149/2.0281914jes.
- [25] Y. Li, Q. Li, J. Chai, Y. Wang, J. Du, Z. Chen, Y. Rui, L. Jiang, and B. Tang. Si-based Anode Lithium-Ion Batteries: A Comprehensive Review of Recent Progress. *ACS Materials Lett.*, 5(11):2948–2970, 2023. doi:10.1021/acsmaterialslett.3c00253.
- [26] L. Xu. Analysis of research progress in improving the performance of silicon-based anode materials for lithium-ion batteries: a combination of nanostructured silicon and silicon-based composites. *J. Phys. Conf. Ser.*, 2608(1):012001, 2023. doi:10.1088/1742-6596/2608/1/012001.
- [27] M. T. McDowell, S. W. Lee, W. D. Nix, and Y. Cui. 25th Anniversary Article: Understanding the Lithiation of Silicon and Other Alloying Anodes for Lithium-Ion Batteries. *Advanced Materials*, 25(36):4966–4985, 2013. doi:10.1002/adma.201301795.

- [28] K. Hu, X. Sang, J. Chen, Z. Liu, J. Zhang, and X. Hu. High-Safety Lithium-Ion Batteries with Silicon-Based Anodes Enabled by Electrolyte Design. *Chem.: Asian J.*, 18(24), 2023. doi:10.1002/asia.202300820.
- [29] J. Saddique, M. Wu, W. Ali, X. Xu, Z.-G. Jiang, L. Tong, H. Zheng, and W. Hu. Opportunities and challenges of nano Si/C composites in lithium ion battery: A mini review. *J. Alloys Compd.*, 978:173507, 2024. doi:10.1016/j.jallcom.2024.173507.
- [30] M. Alkhedher, A. B. Al Tahhan, J. Yousaf, M. Ghazal, R. Shahbazian-Yassar, and M. Ramadan. Electrochemical and thermal modeling of lithium-ion batteries: A review of coupled approaches for improved thermal performance and safety lithium-ion batteries. *J. Energy Storage*, 86:111172, 2024. doi:10.1016/j.est.2024.111172.
- [31] J. Shi, H. Zhang, H. Yu, Y. Xu, S. Xu, L. Sheng, X. Feng, and X. Wang. Experimental determinations of thermophysical parameters for lithium-ion batteries: A systematic review. *eTransportation*, 20:100321, 2024. doi:10.1016/j.etrans.2024.100321.
- [32] M. Maier. *The Mathematical Analysis of a Micro Scale Model for Lithium-Ion Batteries*. PhD thesis, Karlsruhe Institute of Technology (KIT), Karlsruhe, 2016. doi:10.5445/IR/1000058305.
- [33] S. M. Abu, M.A. Hannan, M.S. Hossain Lipu, M. Mannan, P. J. Ker, M.J. Hossain, and T.M. I. Mahlia. State of the art of lithium-ion battery material potentials: An analytical evaluations, issues and future research directions. *J. Clean. Prod.*, 394:136246, 2023. doi:10.1016/j.jclepro.2023.136246.
- [34] J. Hagemester, F. J. Günter, T. Rinner, F. Zhu, A. Papst, and Rüdiger Daub. Numerical Models of the Electrolyte Filling Process of Lithium-Ion Batteries to Accelerate and Improve the Process and Cell Design. *Batteries*, 8(10):159, 2022. doi:10.3390/batteries8100159.
- [35] Y. Ma. Computer Simulation of Cathode Materials for Lithium Ion and Lithium Batteries: A Review. *Energy Environ. Mater.*, 1(3):148–173, 2018. doi:10.1002/eem2.12017.
- [36] F. Brosa Planella, W. Ai, A. M. Boyce, A. Ghosh, I. Korotkin, S. Sahu, V. Sulzer, R. Timms, T. G. Tranter, M. Zyskin, S. J. Cooper, J. S. Edge, J. M. Foster, M. Marinescu, B. Wu, and G. Richardson. A continuum of physics-based lithium-ion battery models reviewed. *Prog. Energy*, 4(4):042003, 2022. doi:10.1088/2516-1083/ac7d31.
- [37] S. Tamilselvi, S. Gunasundari, N. Karuppiah, A. Razak RK, S. Madhusudan, V. M. Nagarajan, T. Sathish, M. Z. M. Shamim, C. A. Saleel, and A. Afzal. A Review on Battery Modelling Techniques. *Sustainability*, 13(18):10042, 2021. doi:10.3390/su131810042.
- [38] J. W. Thomas. *Numerical Partial Differential Equations: Finite Difference Methods*. Texts in Applied Mathematics. Springer New York, 1995. doi:10.1007/978-1-4899-7278-1.

- [39] P. Wriggers. *Nonlinear Finite Element Methods*. Springer, Berlin, Heidelberg, 2008. doi:10.1007/978-3-540-71001-1.
- [40] D. Braess. *Finite Elemente*. Springer-Lehrbuch Masterclass. Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg, 5 edition, 2013. doi:10.1007/978-3-642-34797-9.
- [41] R. Eymard, T. Gallouët, and R. Herbin. Finite volume methods. In P. G. Ciarlet and J. L. Lions, editors, *Handbook of Numerical Analysis*, volume 7, pages 713–1018. North-Holland, 2000. doi:10.1016/S1570-8659(00)07005-8.
- [42] The MathWorks Inc. *MATLAB version: 9.8.0 (R2020a)*. The MathWorks Inc., Natick, Massachusetts, United States, 2020. URL <https://www.mathworks.com>.
- [43] L. Köbbing, A. Latz, and B. Horstmann. Voltage Hysteresis of Silicon Nanoparticles: Chemo-Mechanical Particle-SEI Model. *Adv. Funct. Mater.*, 34(7), 2024. doi:10.1002/adfm.202308818.
- [44] M. Smith. *ABAQUS/Standard User's Manual, Version 2022*. Dassault Systèmes Simulia Corp, United States, 2022.
- [45] O. Valentin, P.-X. Thivel, T. Kareemulla, F. Cadiou, and Y. Bultel. Modeling of thermo-mechanical stresses in Li-ion battery. *J. Energy Storage*, 13:184–192, 2017. doi:10.1016/j.est.2017.07.018.
- [46] COMSOL Inc. *COMSOL Multiphysics Reference Manual, version 5.0*. COMSOL AB, Stockholm, Sweden, 2014. URL <https://www.comsol.com>.
- [47] B. Hu, Z. Ma, W. Lei, Y. Zou, and C. Lu. A chemo-mechanical model coupled with thermal effect on the hollow core-shell electrodes in lithium-ion batteries. *Theor. Appl. Mech. Lett.*, 7(4):199–206, 2017. doi:10.1016/j.taml.2017.09.001.
- [48] V. Sulzer, S. G. Marquis, R. Timms, M. Robinson, and S. J. Chapman. Python Battery Mathematical Modelling (PyBaMM). *J. Open Res. Softw.*, 9(1):14, 2021. doi:10.5334/jors.309.
- [49] M. P. Bonkile, Y. Jiang, N. Kirkaldy, V. Sulzer, R. Timms, H. Wang, G. Offer, and B. Wu. Coupled electrochemical-thermal-mechanical stress modelling in composite silicon/graphite lithium-ion battery electrodes. *J. Energy Storage*, 73:108609, 2023. doi:10.1016/j.est.2023.108609.
- [50] G. F. Castelli, L. von Kolzenberg, B. Horstmann, A. Latz, and W. Dörfler. Efficient Simulation of Chemical-Mechanical Coupling in Battery Active Particles. *Energy Technol.*, 9(6):2000835, 2021. doi:10.1002/ente.202000835.

- [51] H. Tian, F. Xin, X. Wang, W. He, and W. Han. High capacity group-IV elements (Si, Ge, Sn) based anodes for lithium-ion batteries. *J. Materiomics*, 1(3):153–169, 2015. doi:10.1016/j.jmat.2015.06.002.
- [52] P. Li, H. Kim, S.-T. Myung, and Y.-K. Sun. Diverting Exploration of Silicon Anode into Practical Way: A Review Focused on Silicon-Graphite Composite for Lithium Ion Batteries. *Energy Stor. Mater.*, 35:550–576, 2021. doi:10.1016/j.ensm.2020.11.028.
- [53] R. Mo, X. Tan, F. Li, R. Tao, J. Xu, D. Kong, Z. Wang, B. Xu, X. Wang, C. Wang, J. Li, Y. Peng, and Y. Lu. Tin-graphene tubes as anodes for lithium-ion batteries with high volumetric and gravimetric energy densities. *Nat. Commun.*, 11(1):1374, 2020. doi:10.1038/s41467-020-14859-z.
- [54] X. Zuo, J. Zhu, P. Müller-Buschbaum, and Y. Cheng. Silicon based lithium-ion battery anodes: A chronicle perspective review. *Nano Energy*, 31:113–143, 2017. doi:10.1016/j.nanoen.2016.11.013.
- [55] W.-J. Zhang. A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 196(1):13–24, 2011. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.07.020.
- [56] D. Ren, L. Xie, L. Wang, and X. He. A practical approach to predict volume deformation of lithium-ion batteries from crystal structure changes of electrode materials. *Int. J. Energy Res.*, 45(5):7732–7740, 2020. doi:10.1002/er.6355.
- [57] L. S. de Vasconcelos, R. Xu, Z. Xu, J. Zhang, N. Sharma, S. R. Shah, J. Han, X. He, X. Wu, H. Sun, S. Hu, M. Perrin, X. Wang, Y. Liu, F. Lin, Yi. Cui, and K. Zhao. Chemomechanics of Rechargeable Batteries: Status, Theories, and Perspectives. *Chem. Rev.*, 122(15):13043–13107, 2022. doi:10.1021/acs.chemrev.2c00002.
- [58] K. Zhao, M. Pharr, S. Cai, J. J. Vlassak, and Z. Suo. Large Plastic Deformation in High-Capacity Lithium-Ion Batteries Caused by Charge and Discharge. *J. Am. Ceram. Soc.*, 94:s226–s235, 2011. doi:10.1111/j.1551-2916.2011.04432.x.
- [59] C. V. Di Leo, E. Rejovitzky, and L. Anand. Diffusion-deformation theory for amorphous silicon anodes: The role of plastic deformation on electrochemical performance. *Int. J. Solids Struct.*, 67-68:283–296, 2015. doi:10.1016/j.ijsolstr.2015.04.028.
- [60] C. V. Di Leo. *Chemo-mechanics of lithium-ion battery electrodes*. PhD thesis, Massachusetts Institute of Technology (MIT), 2015. URL <https://hdl.handle.net/1721.1/100119>.
- [61] M. Poluektov, A. B. Freidin, and Ł. Figiel. Modelling stress-affected chemical reactions in non-linear viscoelastic solids with application to lithiation reaction in spherical Si particles. *Internat. J. Engrg. Sci.*, 128:44–62, 2018. doi:10.1016/j.ijengsci.2018.03.007.

- [62] P. Vadhva, A. M. Boyce, A. Hales, M.-C. Pang, A. N. Patel, P. R. Shearing, G. Offer, and A. J. E. Rettie. Towards Optimised Cell Design of Thin Film Silicon-Based Solid-State Batteries via Modelling and Experimental Characterisation. *J. Electrochem. Soc.*, 169(10):100525, 2022. doi:10.1149/1945-7111/ac9552.
- [63] P. Verma, P. Maire, and P. Novák. A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in li-ion batteries. *Electrochim. Acta*, 55(22):6332–6341, 2010. doi:10.1016/j.electacta.2010.05.072.
- [64] A. Wang, S. Kadam, H. Li, S. Shi, and Y. Qi. Review on modeling of the anode solid electrolyte interphase (SEI) for lithium-ion batteries. *npj Computational Mater.*, 4(1), 2018. doi:10.1038/s41524-018-0064-0.
- [65] L. von Kolzenberg. *Prolonging Lithium-Ion Battery Lifetime: How Operating Conditions Affect Solid Electrolyte Interphase Growth*. PhD thesis, Universität Ulm, 2023. doi:10.18725/OPARU-49704.
- [66] F. Single, B. Horstmann, and A. Latz. Revealing SEI Morphology: In-Depth Analysis of a Modeling Approach. *J. Electrochem. Soc.*, 164(11):E3132–E3145, 2017. doi:10.1149/2.0121711jes.
- [67] L. von Kolzenberg, A. Latz, and B. Horstmann. Chemo-Mechanical Model of SEI Growth on Silicon Electrode Particles. *Batter. Supercaps*, 5(2):e202100216, 2022. doi:10.1002/batt.202100216.
- [68] M. Ainsworth and J. T. Oden. *A Posteriori Error Estimation in Finite Element Analysis*. Pure and Applied Mathematics. John Wiley & Sons, Inc., New York, 2000. ISBN 047129411X.
- [69] M. W. Reichelt, L. F. Shampine, and J. Kierzenka. Matlab ode15s, 1997. URL <https://www.mathworks.com>. Copyright 1984–2020 The MathWorks, Inc.
- [70] L. F. Shampine and M. W. Reichelt. The MATLAB ODE suite. *SIAM J. Sci. Comput.*, 18(1):1–22, 1997. doi:10.1137/S1064827594276424.
- [71] L. F. Shampine, M. W. Reichelt, and J. A. Kierzenka. Solving index-1 DAEs in MATLAB and Simulink. *SIAM Rev.*, 41(3):538–552, 1999. doi:10.1137/S003614459933425X.
- [72] D. W. Kelly, J. P. de S. R. Gago, O. C. Zienkiewicz, and I. Babuška. A posteriori error analysis and adaptive processes in the finite element method. I. Error analysis. *Int. J. Numer. Methods Engrg.*, 19(11):1593–1619, 1983. doi:10.1002/nme.1620191103.
- [73] M. Ainsworth and J. T. Oden. A posteriori error estimation in finite element analysis. *Comput. Methods Appl. Mech. Engrg.*, 142(1-2):1–88, 1997. doi:10.1016/S0045-7825(96)01107-3.

- [74] D. Arndt, W. Bangerth, M. Bergbauer, M. Feder, M. Fehling, J. Heinz, T. Heister, L. Heltai, M. Kronbichler, M. Maier, P. Munch, J.-P. Pelteret, B. Turcksin, D. Wells, and S. Zampini. The deal.II Library, Version 9.5. *J. Numer. Math.*, 31(3):231–246, 2023. doi:10.1515/jnma-2023-0089.
- [75] D. Arndt, W. Bangerth, B. Blais, M. Fehling, R. Gassmüller, T. Heister, L. Heltai, U. Köcher, M. Kronbichler, M. Maier, P. Munch, J.-P. Pelteret, S. Proell, K. Simon, B. Turcksin, D. Wells, and J. Zhang. The deal.II Library, Version 9.3. *J. Numer. Math.*, 29(3): 171–186, 2021. doi:10.1515/jnma-2021-0081.
- [76] S. Brunssen, F. Schmid, M. Schäfer, and B. Wohlmuth. A fast and robust iterative solver for nonlinear contact problems using a primal-dual active set strategy and algebraic multigrid. *Int. J. Numer. Methods Eng.*, 69(3):524–543, 2007. doi:10.1002/nme.1779.
- [77] Z. Veszelka. *Anwendung der Finite-Elemente-Heterogene-Multiskalen-Methode auf thermische Prozesse in großformatigen Lithium-Ionen-Batterien*. PhD thesis, Karlsruhe Institute of Technology (KIT), Karlsruhe, 2022. doi:10.5445/IR/1000143667.
- [78] P. Gupta and P. Gudmundson. A multi-scale model for simulation of electrochemically induced stresses on scales of active particles, electrode layers, and battery level in lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 511:230465, 2021. doi:10.1016/j.jpowsour.2021.230465.
- [79] A. Asad, R. de Loubens, L. François, and M. Massot. High-order adaptive multi-domain time integration scheme for microscale lithium-ion batteries simulations. *arXiv preprint arXiv:2310.06573*, 2023. doi:10.48550/ARXIV.2310.06573.
- [80] G. F. Castelli. *Numerical Investigation of Cahn–Hilliard-Type Phase-Field Models for Battery Active Particles*. PhD thesis, Karlsruhe Institute of Technology (KIT), 2021. doi:10.5445/IR/1000141249.
- [81] C. V. Di Leo, E. Rejovitzky, and L. Anand. A Cahn–Hilliard-type phase-field theory for species diffusion coupled with large elastic deformations: Application to phase-separating Li-ion electrode materials. *J. Mech. Phys. Solids*, 70:1–29, 2014. doi:10.1016/j.jmps.2014.05.001.
- [82] T. Zhang and M. Kamlah. Sodium Ion Batteries Particles: Phase-Field Modeling with Coupling of Cahn–Hilliard Equation and Finite Deformation Elasticity. *J. Electrochem. Soc.*, 165(10):A1997–A2007, 2018. doi:10.1149/2.0141810jes.
- [83] M. Z. Bazant. Theory of Chemical Kinetics and Charge Transfer based on Nonequilibrium Thermodynamics. *Acc. Chem. Res.*, 46(5):1144–1160, 2013. doi:10.1021/ar300145c.
- [84] M. Fleck, H. Federmann, and E. Pogorelov. Phase-field modeling of Li-insertion kinetics in single LiFePO₄-nano-particles for rechargeable Li-ion battery application. *Comput. Mater. Sci.*, 153:288–296, 2018. doi:10.1016/j.commatsci.2018.06.049.

- [85] T. Zhang and M. Kamlah. Phase-field modeling of the particle size and average concentration dependent miscibility gap in nanoparticles of $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, Li_xFePO_4 , and Na_xFePO_4 during insertion. *Electrochim. Acta*, 298:31–42, 2019. doi:10.1016/j.electacta.2018.12.007.
- [86] M. Huttin and M. Kamlah. Phase-field modeling of stress generation in electrode particles of lithium ion batteries. *Appl. Phys. Lett.*, 101(13):133902, 2012. doi:10.1063/1.4754705.
- [87] M. Huttin. *Phase-field modeling of the influence of mechanical stresses on charging and discharging processes in lithium ion batteries*. PhD thesis, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Karlsruhe, 2014. doi:10.5445/IR/1000039883.
- [88] D. Uxa, B. Jerliu, E. Hüger, L. Dörrer, M. Horisberger, J. Stahn, and H. Schmidt. On the Lithiation Mechanism of Amorphous Silicon Electrodes in Li-Ion Batteries. *J. Phys. Chem. C*, 123(36):22027–22039, 2019. doi:10.1021/acs.jpcc.9b06011.
- [89] N. Chamidah, A. Suzuki, T. Shimizu, C. Zhong, K. Shimoda, K.-i. Okazaki, T. Yaji, K. Nakanishi, M. Nishijima, H. Kinoshita, and Y. Orikasa. Kinetic analysis of silicon-lithium alloying reaction in silicon single crystal using soft x-ray absorption spectroscopy. *RSC Adv.*, 13(25):17114–17120, 2023. doi:10.1039/d3ra02554c.
- [90] K. Yang and M. Tang. Three-dimensional phase evolution and stress-induced non-uniform Li intercalation behavior in lithium iron phosphate. *J. Mater. Chem. A*, 8(6):3060–3070, 2020. doi:10.1039/c9ta11697d.
- [91] V. A. Sethuraman, L. J. Hardwick, V. Srinivasan, and R. Kostecki. Surface structural disordering in graphite upon lithium intercalation/deintercalation. *J. Power Sources*, 195(11):3655–3660, 2010. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.12.034.
- [92] X. H. Liu, L. Zhong, S. Huang, S. X. Mao, T. Zhu, and J. Y. Huang. Size-dependent fracture of silicon nanoparticles during lithiation. *ACS Nano*, 6(2):1522–1531, 2012. doi:10.1021/nn204476h.
- [93] Y. Yang, W. Yuan, W. Kang, Y. Ye, Q. Pan, X. Zhang, Y. Ke, C. Wang, Z. Qiu, and Y. Tang. A review on silicon nanowire-based anodes for next-generation high-performance lithium-ion batteries from a material-based perspective. *Sustainable Energy Fuels*, 4(4):1577–1594, 2020. doi:10.1039/c9se01165j.
- [94] G. Qian, Y. Li, H. Chen, L. Xie, T. Liu, N. Yang, Y. Song, C. Lin, J. Cheng, N. Nakashima, M. Zhang, Z. Li, W. Zhao, X. Yang, H. Lin, X. Lu, L. Yang, H. Li, K. Amine, L. Chen, and F. Pan. Revealing the aging process of solid electrolyte interphase on SiO_x anode. *Nature Communications*, 14(1):6048, 2023. doi:10.1038/s41467-023-41867-6.
- [95] W. Huang, J. Li, K. Wei, and L. Wang. Low-expansion Si anode with an ultrathin structure for long life lithium-ion batteries. *J. Alloys Compd.*, 990:174416, 2024. doi:10.1016/j.jallcom.2024.174416.

- [96] F. Wu, Y. Dong, Y. Su, C. Wei, T. Chen, W. Yan, S. Ma, L. Ma, B. Wang, L. Chen, Q. Huang, D. Cao, Y. Lu, M. Wang, L. Wang, G. Tan, J. Wang, and N. Li. Benchmarking the Effect of Particle Size on Silicon Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Small*, 19(42):2301301, 2023. doi:10.1002/sml.202301301.
- [97] R. Zhang, Z. Xiao, Z. Lin, X. Yan, Z. He, H. Jiang, Z. Yang, X. Jia, and F. Wei. Unraveling the Fundamental Mechanism of Interface Conductive Network Influence on the Fast-Charging Performance of SiO-Based Anode for Lithium-Ion Batteries. *Nano-Micro Lett.*, 16(1):43, 2023. doi:10.1007/s40820-023-01267-3.
- [98] M. T. McDowell, S. W. Lee, J. T. Harris, B. A. Korgel, C. Wang, W. D. Nix, and Y. Cui. In Situ TEM of Two-Phase Lithiation of Amorphous Silicon Nanospheres. *Nano Lett.*, 13(2):758–764, 2013. doi:10.1021/nl3044508.
- [99] L. Chen, F. Fan, L. Hong, J. Chen, Y. Z. Ji, S. L. Zhang, T. Zhu, and L. Q. Chen. A Phase-Field Model Coupled with Large Elasto-Plastic Deformation: Application to Lithiated Silicon Electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, 161(11):F3164–F3172, 2014. doi:10.1149/2.0171411jes.
- [100] K. Zhang, Y. Li, F. Wang, B. Zheng, and F. Yang. A phase-field study of the effect of local deformation velocity on lithiation-induced stress in wire-like structures. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 52:145501, 2019. doi:10.1088/1361-6463/ab00dc.
- [101] K. Zhang, Y. Li, F. Wang, B. Zheng, and F. Yang. Stress effect on self-limiting lithiation in silicon-nanowire electrode. *Appl. Phys. Express*, 12(4):045004, 2019. doi:10.7567/1882-0786/ab0ce8.
- [102] J. Dittmann, J.-O. Stern, H. Beiranvand, and S. Wulfinghoff. Framework for a chemo-mechanical model of the breathing effect in lithium-silicon batteries. *PAMM*, page e202300125, 2023. doi:https://doi.org/10.1002/pamm.202300125.
- [103] R. Xu and K. Zhao. Electrochemomechanics of Electrodes in Li-Ion Batteries: A Review. *J. Electrochem. En. Conv. Stor.*, 13(3):030803, 2016. doi:10.1115/1.4035310.
- [104] M. Werner, A. Pandolfi, and K. Weinberg. A multi-field model for charging and discharging of lithium-ion battery electrodes. *Contin. Mech. Thermodyn.*, 33(3):661–685, 2021. doi:10.1007/s00161-020-00943-8.
- [105] F. Larché and J. W. Cahn. A linear theory of thermochemical equilibrium of solids under stress. *Acta Metall.*, 21(8):1051–1063, 1973. doi:10.1016/0001-6160(73)90021-7.
- [106] H. Garcke, M. Rumpf, and U. Weikard. The Cahn–Hilliard equation with elasticity-finite element approximation and qualitative studies. *Interfaces Free Bound.*, 3(1):101–118, 2001. doi:10.4171/IFB/34.

- [107] H. Garcke and U. Weikard. Numerical approximation of the Cahn–Larché equation. *Numer. Math.*, 100(4):639–662, 2005. doi:10.1007/s00211-004-0578-x.
- [108] T. Zhang and M. Kamlah. Mechanically Coupled Phase-Field Modeling of Microstructure Evolution in Sodium Ion Batteries Particles of Na_xFePO_4 . *J. Electrochem. Soc.*, 167(2): 020508, 2020. doi:10.1149/1945-7111/ab645a.
- [109] H. Garcke. On Cahn–Hilliard systems with elasticity. *Proc. Roy. Soc. Edinburgh Sect. A*, 133(2):307–331, 2003. doi:10.1017/S0308210500002419.
- [110] H. Garcke. Mechanical effects in the Cahn–Hilliard model: A review on mathematical results. *Mathematical Methods and Models in phase transitions*, pages 43–77, 2005.
- [111] M. Ratyński, B. Hamankiewicz, M. Krajewski, M. Boczar, and A. Czerwiński. The effect of compressive stresses on a silicon electrode’s cycle life in a Li-ion battery. *RSC Adv.*, 8 (40):22546–22551, 2018. doi:10.1039/c8ra02456a.
- [112] C.-Y. Jhan, P.-S. Wang, S.-H. Sung, and Y. Tzeng. Effects of volume-confinement on lithium-ion battery with silicon-based anode. *Mater. Today Commun.*, 39:108578, 2024. doi:10.1016/j.mtcomm.2024.108578.
- [113] S. W. Lee, H.-W. Lee, I. Ryu, W. D. Nix, H. Gao, and Y. Cui. Kinetics and fracture resistance of lithiated silicon nanostructure pairs controlled by their mechanical interaction. *Nature Communications*, 6(1):7533, 2015. doi:10.1038/ncomms8533.
- [114] T. A. Laursen. *Computational contact and impact mechanics*. Springer-Verlag, Berlin, Berlin, 2002. ISBN 3540429069.
- [115] P. Wriggers. *Computational contact mechanics*. Springer, Berlin, 2 edition, 2006. ISBN 9783540326083.
- [116] K. Willner. *Kontinuums- und Kontaktmechanik: Synthetische und analytische Darstellung*. Engineering online library. Springer, Berlin, 2003. ISBN 3540435298.
- [117] P. Alart and A. Curnier. A mixed formulation for frictional contact problems prone to Newton like solution methods. *Comput. Methods Appl. Mech. Engrg.*, 92(3):353–375, 1991. doi:10.1016/0045-7825(91)90022-X.
- [118] K. A. Fischer and P. Wriggers. Frictionless 2D Contact formulations for finite deformations based on the mortar method. *Comput. Mech.*, 36(3):226–244, 2005. doi:10.1007/s00466-005-0660-y.
- [119] M. Hintermüller, K. Ito, and K. Kunisch. The Primal-Dual Active Set Strategy as a Semismooth Newton Method. *SIAM J. Optim.*, 13(3):865–888 (2003), 2002. doi:10.1137/S1052623401383558.

- [120] M. A. Puso and T. A. Laursen. A mortar segment-to-segment contact method for large deformation solid mechanics. *Comput. Methods Appl. Mech. Engrg.*, 193(6-8):601–629, 2004. doi:10.1016/j.cma.2003.10.010.
- [121] A. Signorini. Sopra alcune questioni di elastostatica. *Annali della Scuola Normale Superiore di Pisa - Scienze Fisiche e Matematiche*, 21(2):143–148, 1933.
- [122] A. Signorini. Sopra alcune questioni di statica dei sistemi continui. *Annali della Scuola Normale Superiore di Pisa - Scienze Fisiche e Matematiche*, 2(2):231–251, 1933.
- [123] S. Hübner and B. I. Wohlmuth. A primal-dual active set strategy for non-linear multibody contact problems. *Comput. Methods Appl. Mech. Engrg.*, 194(27-29):3147–3166, 2005. doi:10.1016/j.cma.2004.08.006.
- [124] S. Hübner, M. Mair, and B. I. Wohlmuth. A priori error estimates and an inexact primal-dual active set strategy for linear and quadratic finite elements applied to multibody contact problems. *Appl. Numer. Math.*, 54(3-4):555–576, 2005. doi:10.1016/j.apnum.2004.09.019.
- [125] S. Hübner, A. Matei, and B. Wohlmuth. A contact problem for electro-elastic materials. *Z. Angew. Math. Mech.*, 93(10–11):789–800, 2013. doi:10.1002/zamm.201200235.
- [126] M. Hintermüller, V. A. Kovtunenkov, and K. Kunisch. Semismooth Newton methods for a class of unilaterally constrained variational problems. *Adv. Math. Sci. Appl.*, 14(2): 513–535, 2004. URL https://static.uni-graz.at/fileadmin/_Persoenliche_Webseite/kovtunenkov_victor/cracks_II_b.pdf.
- [127] J. Frohne, T. Heister, and W. Bangerth. Efficient numerical methods for the large-scale, parallel solution of elastoplastic contact problems. *Int. J. Numer. Methods Engrg.*, 105(6):416–439, 2016. doi:10.1002/nme.4977.
- [128] C. Hager and B. I. Wohlmuth. Semismooth Newton methods for variational problems with inequality constraints. *GAMM-Mitt.*, 33(1):8–24, 2010. doi:10.1002/gamm.201010002.
- [129] R. Xu and K. Zhao. Mechanical interactions regulated kinetics and morphology of composite electrodes in Li-ion batteries. *Extreme Mech. Lett.*, 8:13–21, 2016. doi:10.1016/j.eml.2015.10.004.
- [130] K. Zhao, W. L. Wang, J. Gregoire, M. Pharr, Z. Suo, J. J. Vlassak, and E. Kazias. Lithium-Assisted Plastic Deformation of Silicon Electrodes in Lithium-Ion Batteries: A First-Principles Theoretical Study. *Nano Lett.*, 11(7):2962–2967, 2011. doi:10.1021/nl201501s.

- [131] C. Gritton, J. Guilkey, J. Hooper, D. Bedrov, R. M. Kirby, and M. Berzins. Using the material point method to model chemical/mechanical coupling in the deformation of a silicon anode. *Model. Simul. Mat. Sci. Eng.*, 25(4):045005, 2017. doi:10.1088/1361-651x/aa6830.
- [132] S. Basu, N. Koratkar, and Y. Shi. Structural transformation and embrittlement during lithiation and delithiation cycles in an amorphous silicon electrode. *Acta Mater.*, 175: 11–20, 2019. doi:10.1016/j.actamat.2019.05.055.
- [133] M. Pharr, Z. Suo, and J. J. Vlassak. Variation of stress with charging rate due to strain-rate sensitivity of silicon electrodes of Li-ion batteries. *J. Power Sources*, 270:569–575, 2014. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.07.153.
- [134] H. Sitinamaluwa, J. Nerkar, M. Wang, S. Zhang, and C. Yan. Deformation and failure mechanisms of electrochemically lithiated silicon thin films. *RSC Adv.*, 7(22):13487–13497, 2017. doi:10.1039/c7ra01399j.
- [135] E. L. Wilson. The static condensation algorithm. *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, 8(1):198–203, 1974. doi:10.1002/nme.1620080115.
- [136] D. A. Di Pietro, A. Ern, and S. Lemaire. An Arbitrary-Order and Compact-Stencil Discretization of Diffusion on General Meshes Based on Local Reconstruction Operators. *Comput. Methods Appl. Math.*, 14(4):461–472, 2014. doi:10.1515/cmam-2014-0018.
- [137] D. A. Di Pietro, M. Vohralík, and S. Yousef. Adaptive regularization, linearization, and discretization and a posteriori error control for the two-phase Stefan problem. *Math. Comput.*, 84(291):153–186, 2015. doi:10.1090/s0025-5718-2014-02854-8.
- [138] M. P. O’Day and W. A. Curtin. A Superposition Framework for Discrete Dislocation Plasticity. *J. Appl. Mech.*, 71(6):805–815, 2005. doi:10.1115/1.1794167.
- [139] J. C. Simo and T. J. R. Hughes. *Computational Inelasticity*. Interdisciplinary applied mathematics. Springer, New York, 1998. ISBN 0387975209.
- [140] J. C. Simo and R. L. Taylor. Consistent tangent operators for rate-independent elastoplasticity. *Comput. Methods Appl. Mech. Eng.*, 48(1):101–118, 1985. doi:10.1016/0045-7825(85)90070-2.
- [141] J. C. Simo and R. L. Taylor. A return mapping algorithm for plane stress elastoplasticity. *Int. J. Numer. Methods Engrg.*, 22(3):649–670, 1986. doi:10.1002/nme.1620220310.
- [142] G. Weber and L. Anand. Finite deformation constitutive equations and a time integration procedure for isotropic, hyperelastic-viscoplastic solids. *Comput. Methods Appl. Mech. Eng.*, 79(2):173–202, 1990. doi:10.1016/0045-7825(90)90131-5.

- [143] J. C. Simo. Algorithms for static and dynamic multiplicative plasticity that preserve the classical return mapping schemes of the infinitesimal theory. *Comput. Methods Appl. Mech. Engrg.*, 99(1):61–112, 1992. doi:10.1016/0045-7825(92)90123-2.
- [144] Y. Zhang, N. Du, and D. Yang. Designing superior solid electrolyte interfaces on silicon anodes for high-performance lithium-ion batteries. *Nanoscale*, 11(41):19086–19104, 2019. doi:10.1039/C9NR05748J.
- [145] R. De Pascalis, F. Lisi, and G. Napoli. Solid Electrolyte Interphase elastic instability in Li-ion battery anodes. *Extreme Mech. Lett.*, 61:102014, 2023. doi:10.1016/j.eml.2023.102014.
- [146] X. Xu, D. Martín-Yerga, N. E. Grant, G. West, S. L. Pain, M. Kang, M. Walker, J. D. Murphy, and P. R. Unwin. Interfacial Chemistry Effects in the Electrochemical Performance of Silicon Electrodes under Lithium-Ion Battery Conditions. *Small*, 19(40):2303442, 2023. doi:10.1002/sml.202303442.
- [147] U. S. Meda, L. Lal, S. M, and P. Garg. Solid Electrolyte Interphase (SEI), a boon or a bane for lithium batteries: A review on the recent advances. *J. Energy Storage*, 47:103564, 2022. doi:10.1016/j.est.2021.103564.
- [148] J. Wu, B. Lu, Y. Song, and J. Zhang. SEI-related feigned death induced by partial cycling of graphite electrodes in lithium-ion batteries. *J. Energy Storage*, 81:110390, 2024. doi:10.1016/j.est.2023.110390.
- [149] B. Horstmann, F. Single, and A. Latz. Review on multi-scale models of solid-electrolyte interphase formation. *Curr. Opin. Electrochem.*, 13:61–69, 2019. doi:10.1016/j.coelec.2018.10.013.
- [150] H. Adenusi, G. A. Chass, S. Passerini, K. V. Tian, and G. Chen. Lithium Batteries and the Solid Electrolyte Interphase (SEI)—Progress and Outlook. *Adv. Energy Mater.*, 13(10), 2023. doi:10.1002/aenm.202203307.
- [151] L. Köbbing, A. Latz, and B. Horstmann. Growth of the solid-electrolyte interphase: Electron diffusion versus solvent diffusion. *J. Power Sources*, 561:232651, 2023. doi:10.1016/j.jpowsour.2023.232651.
- [152] Y.-X. Yao, J. Wan, N.-Y. Liang, C. Yan, R. Wen, and Q. Zhang. Nucleation and Growth Mode of Solid Electrolyte Interphase in Li-Ion Batteries. *J. Am. Chem. Soc.*, 145(14): 8001–8006, 2023. doi:10.1021/jacs.2c13878.
- [153] K. Guo, R. Kumar, X. Xiao, B. W. Sheldon, and H. Gao. Failure progression in the solid electrolyte interphase (SEI) on silicon electrodes. *Nano Energy*, 68:104257, 2020. doi:10.1016/j.nanoen.2019.104257.

- [154] D. Wycisk, G. K. Mertin, M. Oldenburger, O. von Kessel, and A. Latz. Challenges of open-circuit voltage measurements for silicon-containing Li-Ion cells. *J. Energy Storage*, 89:111617, 2024. doi:10.1016/j.est.2024.111617.
- [155] M. Tanaka, J. B. Hooper, and D. Bedrov. Role of Plasticity in Mechanical Failure of Solid Electrolyte Interphases on Nanostructured Silicon Electrode: Insight from Continuum Level Modeling. *ACS Appl. Energy Mater.*, 1(5):1858–1863, 2018. doi:10.1021/acsaem.8b00344.
- [156] J. Ding, X. Li, L. Gong, and P. Tan. Investigating the failure mechanism of solid electrolyte interphase in silicon particles from an electrochemical-mechanical coupling perspective. *Adv. Powder Technol.*, 3(4):100200, 2024. doi:10.1016/j.apmate.2024.100200.
- [157] H.-l. Liao, T. Tang, and T. Zhou. On Energy Stable, Maximum-Principle Preserving, Second-Order BDF Scheme with Variable Steps for the Allen–Cahn Equation. *SIAM J. Numer. Anal.*, 58(4):2294–2314, 2020. doi:10.1137/19m1289157.
- [158] M. Li, J. Bi, and N. Wang. Structure-preserving weighted BDF2 methods for anisotropic Cahn–Hilliard model: uniform/variable-time-steps. *arXiv preprint arXiv:2404.13259*, 2024. doi:10.48550/arXiv.2404.13259.
- [159] Z. Li and H.-l. Liao. Stability of variable-step BDF2 and BDF3 methods. *SIAM J. Numer. Anal.*, 60(4):2253–2272, 2022. doi:10.1137/21M1462398.
- [160] W. Chen, X. Wang, Y. Yan, and Z. Zhang. A Second Order BDF Numerical Scheme with Variable Steps for the Cahn–Hilliard Equation. *SIAM J. Numer. Anal.*, 57(1):495–525, 2019. doi:10.1137/18M1206084.
- [161] H.-l. Liao, B. Ji, and L. Zhang. An adaptive BDF2 implicit time-stepping method for the phase field crystal model. *IMA J. Numer. Anal.*, 42(1):649–679, 2022. doi:10.1093/imanum/draa075.
- [162] H.-l. Liao, B. Ji, L. Wang, and Z. Zhang. Mesh-Robustness of an Energy Stable BDF2 Scheme with Variable Steps for the Cahn–Hilliard Model. *J. Sci. Comput.*, 92(2):52, 2022. doi:10.1007/s10915-022-01861-4.
- [163] H.-l. Liao and Z. Zhang. Analysis of adaptive BDF2 scheme for diffusion equations. *Math. Comp.*, 90(329):1207–1226, 2021. doi:10.1090/mcom/3585.
- [164] H.-l. Liao, N. Liu, and X. Zhao. Asymptotically compatible energy of variable-step fractional BDF2 formula for time-fractional Cahn–Hilliard model. *arXiv preprint arXiv:2210.12514*, 2022. doi:10.48550/ARXIV.2210.12514.

- [165] X. Zhao and Z. Xue. Convergence analysis of variable steps BDF2 method for the space fractional Cahn–Hilliard model. *arXiv preprint arXiv:2212.04080*, 2022. doi:10.48550/arXiv.2212.04080.
- [166] S. C. Brenner and L. R. Scott. *The Mathematical Theory of Finite Element Methods*, volume 15 of *Texts in Applied Mathematics*. Springer, New York, 3 edition, 2008. doi:10.1007/978-0-387-75934-0.
- [167] R. Verfürth. *A Review of A Posteriori Error Estimation and Adaptive Mesh-Refinement Techniques*. Wiley-Teubner series in advances in numerical mathematics. Wiley [u.a.], Chichester [u.a.], 1996. ISBN 3-519-02605-8.
- [168] I. Babuška and G. N. Gatica. A Residual-Based A Posteriori Error Estimator for the Stokes-Darcy Coupled Problem. *SIAM J. Numer. Anal.*, 48(2):498–523, 2010. doi:10.1137/080727646.
- [169] R. Verfürth. A review of a posteriori error estimation techniques for elasticity problems. *Comput. Methods Appl. Mech. Engrg.*, 176(1-4):419–440, 1999. doi:10.1016/S0045-7825(98)00347-8.
- [170] R. Verfürth. A posteriori error estimates for finite element discretizations of the heat equation. *Calcolo*, 40(3):195–212, 2003. doi:10.1007/s10092-003-0073-2.
- [171] X. Feng and H. Wu. A posteriori error estimates for finite element approximations of the Cahn–Hilliard equation and the Hele-Shaw flow. *J. Comput. Math.*, 26(6):767–796, 2008. URL <https://www.jstor.org/stable/43693480>.
- [172] S. E. Wetterauer. *Design of Numerical Methods for the Simulation of Multiscale Lithium Ion Battery Models*. PhD thesis, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2020. doi:10.11588/heidok.00028940.
- [173] R. Verfürth. *A Posteriori Error Estimation Techniques for Finite Element Methods*. Numerical Mathematics and Scientific Computation. Oxford University Press, Oxford, 2013. doi:10.1093/acprof:oso/9780199679423.001.0001.
- [174] S. Bartels and C. Carstensen. Each averaging technique yields reliable a posteriori error control in FEM on unstructured grids. II. Higher order FEM. *Math. Comp.*, 71(239):971–994, 2002. doi:10.1090/S0025-5718-02-01412-6.
- [175] G. Kunert and R. Verfürth. Edge residuals dominate a posteriori error estimates for linear finite element methods on anisotropic triangular and tetrahedral meshes. *Numer. Math.*, 86(2):283–303, 2000. doi:10.1007/PL00005407.
- [176] D.-h. Yu. Asymptotically exact a posteriori error estimators for elements of bi-odd degree. *Math. Numer. Sinica*, 13(3):307–314, 1991. doi:10.12286/jssx.1991.3.307.

- [177] D.-h. Yu. Asymptotically exact a posteriori error estimator for elements of bi-even degree. *Math. Numer. Sinica*, 13(1):89–1, 1991. doi:10.12286/jssx.1991.1.89.
- [178] C. Carstensen and R. Verfürth. Edge Residuals Dominate A Posteriori Error Estimates for Low Order Finite Element Methods. *SIAM J. Numer. Anal.*, 36(5):1571–1587, 1999. doi:10.1137/S003614299732334X.
- [179] S. Bartels and R. Müller. A posteriori error controlled local resolution of evolving interfaces for generalized Cahn–Hilliard equations. *Interfaces Free Bound.*, 12(1):45–73, 2010. doi:10.4171/IFB/226.
- [180] S. Bartels and R. Müller. Error control for the approximation of Allen–Cahn and Cahn–Hilliard equations with a logarithmic potential. *Numer. Math.*, 119(3):409–435, 2011. doi:10.1007/s00211-011-0389-9.
- [181] S. Bartels, R. Müller, and C. Ortner. Robust A Priori and A Posteriori Error Analysis for the Approximation of Allen–Cahn and Ginzburg–Landau Equations Past Topological Changes. *SIAM J. Numer. Anal.*, 49(1):110–134, 2011. doi:10.1137/090751530.
- [182] C. M. Elliott and H. Garcke. On the Cahn–Hilliard Equation with Degenerate Mobility. *SIAM J. Math. Anal.*, 27(2):404–423, 1996. doi:10.1137/S0036141094267662.
- [183] C. M. Elliott and D. A. French. A Nonconforming Finite-Element Method for the Two-Dimensional Cahn–Hilliard Equation. *SIAM J. Numer. Anal.*, 26(4):884–903, 1989. doi:10.1137/0726049.
- [184] M. I. M. Copetti and C. M. Elliott. Numerical analysis of the Cahn–Hilliard equation with a logarithmic free energy. *Numer. Math.*, 63(1):39–65, 1992. doi:10.1007/BF01385847.
- [185] C. M. Elliott and Z. Songmu. On the Cahn–Hilliard equation. *Arch. Rational Mech. Anal.*, 96(4):339–357, 1986. doi:10.1007/BF00251803.
- [186] C. M. Elliott and S. Luckhaus. A generalised diffusion equation for phase separation of multi-component mixture with interfacial free energy. *IMA (Minnesota) Preprint #887*, 1991. URL <https://conservancy.umn.edu/handle/11299/1733>.
- [187] J. W. Barrett, J. F. Blowey, and H. Garcke. Finite Element Approximation of the Cahn–Hilliard Equation with Degenerate Mobility. *SIAM J. Numer. Anal.*, 37(1):286–318, 1999. doi:10.1137/S0036142997331669.
- [188] J. W. Barrett and J. F. Blowey. Finite element approximation of the Cahn–Hilliard equation with concentration dependent mobility. *Math. Comp.*, 68(226):487–517, 1999. doi:10.1090/s0025-5718-99-01015-7.

-
- [189] A. E. Diegel, C. Wang, and S. M. Wise. Convergence Analysis of a Preconditioned Steepest Descent Solver for the Cahn–Hilliard Equation with Logarithmic Potential. *arXiv preprint arXiv:2401.16316*, 2024. doi:10.48550/ARXIV.2401.16316.
- [190] P. Knopf and J. Stange. Well-posedness of a bulk-surface convective Cahn–Hilliard system with dynamic boundary conditions. *arXiv preprint arXiv:2401.08400*, 2024. doi:10.48550/ARXIV.2401.08400.
- [191] C. M. Elliott, D. A. French, and F. A. Milner. A second order splitting method for the Cahn–Hilliard equation. *Numer. Math.*, 54(5):575–590, 1989. doi:10.1007/BF01396363.
- [192] L. Reischmann and M. A. Peter. Analysis and homogenisation of a linear Cahn–Larché system with phase separation on the microscale. *Z. Angew. Math. Mech.*, 102(7), 2022. doi:10.1002/zamm.202100165.
- [193] J. Haslinger, I. Hlaváček, and J. J. Nečas. *Numerical methods for unilateral problems in solid mechanics*, volume IV. Elsevier, 1996. doi:10.1016/S1570-8659(96)80005-6.
- [194] F. Ben Belgacem, P. Hild, and P. Laborde. Extension of the mortar finite element method to a variational inequality modeling unilateral contact. *Math. Models Methods Appl. Sci.*, 9(2):287–303, 1999. doi:10.1142/S0218202599000154.
- [195] F. Ben Belgacem and Y. Renard. Hybrid finite element methods for the Signorini problem. *Math. Comp.*, 72(243):1117–1145, 2003. doi:10.1090/S0025-5718-03-01490-X.
- [196] S. Hübner and B. I. Wohlmuth. An Optimal A Priori Error Estimate for Non-linear Multibody Contact Problems. *SIAM J. Numer. Anal.*, 43(1):156–173, 2005. doi:10.1137/S0036142903436678.
- [197] C. Johnson. On Plasticity with Hardening. *J. Math. Anal. Appl.*, 62(2):325–336, 1978. doi:10.1016/0022-247X(78)90129-4.
- [198] P. Neff. Local existence and uniqueness for quasistatic finite plasticity with grain boundary relaxation. *Quart. Appl. Math.*, 63(1):88–116, 2005. doi:10.1090/S0033-569X-05-00953-9.
- [199] C. Carstensen. Convergence of adaptive finite element methods in computational mechanics. *Appl. Numer. Math.*, 59(9):2119–2130, 2009. doi:10.1016/j.apnum.2008.12.006.
- [200] J. I. Díaz, D. Gómez-Castro, and A. M. Ramos. On the well-posedness of a multiscale mathematical model for Lithium-ion batteries. *Adv. Nonlinear Anal.*, 8(1):1132–1157, 2018. doi:10.1515/anona-2018-0041.

- [201] R. Fang, M. Kronbichler, M. Wurzer, and W. A. Wall. Parallel, physics-oriented, monolithic solvers for three-dimensional, coupled finite element models of lithium-ion cells. *Comput. Methods Appl. Mech. Engrg.*, 350:803–835, 2019. doi:10.1016/j.cma.2019.03.017.
- [202] F. Schneider. *Development and Analysis of Numerical Simulation Methods for Lithium-Ion Battery Degradation*. PhD thesis, Technische Universität Kaiserslautern, 2023. doi:10.24406/PUBLICA-783.
- [203] S. C. Brenner, A. E. Diegel, and L.-Y. Sung. A Robust Solver for a Mixed Finite Element Method for the Cahn–Hilliard Equation. *J. Sci. Comput.*, 77(2):1234–1249, 2018. doi:10.1007/s10915-018-0753-3.
- [204] S. C. Brenner, A. E. Diegel, and L.-Y. Sung. A robust solver for a second order mixed finite element method for the Cahn–Hilliard equation. *J. Comput. Appl. Math.*, 364:112322, 12, 2020. doi:10.1016/j.cam.2019.06.038.
- [205] G. A. Holzapfel. *Nonlinear Solid Mechanics*. John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, 2010. ISBN 9780471823049.
- [206] C. Großmann. *Numerical Treatment of Partial Differential Equations*. Universitext. Springer, Berlin, 2007. ISBN 9783540715825.
- [207] A. Ern and J.-L. Guermond. *Theory and Practice of Finite Elements*. Applied mathematical sciences. Springer, New York, 2004. doi:10.1007/978-1-4757-4355-5.
- [208] L. C. Evans. *Partial Differential Equations*. Graduate studies in mathematics. American Mathematical Society, Providence, Rhode Island, 2 edition, 2022. ISBN 9780821849743.
- [209] W. H. Young. On classes of summable functions and their Fourier series. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 87(594):225–229, 1912. doi:10.1098/rspa.1912.0076.
- [210] D. Braess. *Finite Elements*. Cambridge University Press, Cambridge, 3 edition, 2007. doi:10.1007/978-3-540-72450-6.
- [211] A. Bertram. *Elasticity and Plasticity of Large Deformations: Including Gradient Materials*. Springer Nature Switzerland AG, Cham, 4 edition, 2021. doi:10.1007/978-3-030-72328-6.
- [212] J. Lubliner. *Plasticity Theory*. Pearson Education, Inc., New York, 2006. doi:10.1115/1.2899459.
- [213] P. Neff and C. Wieners. Comparison of models for finite plasticity: A numerical study. *Comput. Vis. Sci.*, 6(1):23–35, 2003. doi:10.1007/s00791-003-0104-1.

- [214] M. Schammer, B. Horstmann, and A. Latz. Theory of Transport in Highly Concentrated Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.*, 168(2):026511, 2021. doi:10.1149/1945-7111/abddd.
- [215] A.-C. Walk, M. Huttin, and M. Kamlah. Comparison of a phase-field model for intercalation induced stresses in electrode particles of lithium ion batteries for small and finite deformation theory. *Eur. J. Mech. A Solids*, 48:74–82, 2014. doi:10.1016/j.euromechsol.2014.02.020.
- [216] G. K. Singh, G. Ceder, and M. Z. Bazant. Intercalation dynamics in rechargeable battery materials: General theory and phase-transformation waves in LiFePO_4 . *Electrochim. Acta*, 53:7599–7613, 2008. doi:10.1016/j.electacta.2008.03.083.
- [217] M. E. Gurtin. Generalized Ginzburg–Landau and Cahn–Hilliard equations based on a microforce balance. *Phys. D*, 92(3–4):178–192, 1996. doi:10.1016/0167-2789(95)00173-5.
- [218] V. Hoffmann, G. Pulletikurthi, T. Carstens, A. Lahiri, A. Borodin, M. Schammer, B. Horstmann, A. Latz, and F. Endres. Influence of a silver salt on the nanostructure of a Au(111)/ionic liquid interface: an atomic force microscopy study and theoretical concepts. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 20(7):4760–4771, 2018. doi:10.1039/C7CP08243F.
- [219] D. Deng. Li-ion batteries: basics, progress, and challenges. *Energy Sci. Eng.*, 3(5):385–418, 2015. doi:10.1002/ese3.95.
- [220] S. Daubner. *Modeling battery intercalation materials with the multiphase-field method*. PhD thesis, Karlsruhe Institute of Technology (KIT), 2023. doi:10.5445/IR/1000164858.
- [221] A. Friedman. *Variational Principles and Free-boundary Problems*. Pure and Applied Mathematics. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1982. ISBN 0471868493.
- [222] A. Kossa and L. Szabó. Exact integration of the von Mises elastoplasticity model with combined linear isotropic-kinematic hardening. *Int. J. Plast.*, 25(6):1083–1106, 2009. doi:10.1016/j.ijplas.2008.08.003.
- [223] W. Han, B. D. Reddy, and J. T. Oden. Computational plasticity: the variational basis and numerical analysis. *Comp. Mech. Advances*, 2(4):283–400, 1995. URL <https://citeseerx.ist.psu.edu/document?repid=rep1&type=pdf&doi=6d2fef4d6bef240ae9dbf27625d373817ed0e365>.
- [224] J. Lubliner. Normality rules in large-deformation plasticity. *Mech. Mater.*, 5(1):29–34, 1986. doi:10.1016/0167-6636(86)90013-X.

- [225] M. J. Welland, D. Karpoyev, D. T. O'Connor, and O. Heinonen. Miscibility Gap Closure, Interface Morphology, and Phase Microstructure of 3D Li_xFePO_4 Nanoparticles from Surface Wetting and Coherency Strain. *ACS Nano*, 9(10):9757–9771, 2015. doi:10.1021/acsnano.5b02555.
- [226] R. Kornhuber. *Adaptive Monotone Multigrid Methods for Nonlinear Variational Problems*. Advances in Numerical Mathematics. B. G. Teubner, Stuttgart, 1 edition, 1997. ISBN 3519027224.
- [227] J. Haslinger and I. Hlaváček. Contact between elastic bodies. I. Continuous problems. *Appl. Math.*, 25(5):324–347, 1980. doi:10.21136/am.1980.103868.
- [228] P. Boieri, F. Gastaldi, and D. Kinderlehrer. Existence, uniqueness, and regularity results for the two-body contact problem. *Appl. Math. Optim.*, 15(3):251–277, 1987. doi:10.1007/BF01442654.
- [229] R. Kornhuber and R. Krause. Adaptive multigrid methods for Signorini's problem in linear elasticity. *Comput. Vis. Sci.*, 4(1):9–20, 2001. doi:10.1007/s007910100052.
- [230] I. Hlaváček, J. Haslinger, J. Nečas, and J. Lovíšek. *Solution of Variational Inequalities in Mechanics*, volume 66 of *Applied Mathematical Sciences*. Springer-Verlag, New York, 1988. doi:10.1007/978-1-4612-1048-1.
- [231] D. Kinderlehrer and G. Stampacchia. *An Introduction to Variational Inequalities and Their Applications*, volume 31 of *Classics in Applied Mathematics*. Society for Industrial and Applied Mathematics (SIAM), Philadelphia, PA, 2000. doi:10.1137/1.9780898719451.
- [232] F.-T. Suttmeier. On Plasticity with Hardening: An Adaptive Finite Element Discretisation. *Int. Math. Forum*, 5(49-52):2591–2601, 2010. URL <https://citeseerx.ist.psu.edu/document?repid=rep1&type=pdf&doi=f5eb58bf0e53285e4c590a5b37fd32fcb8ff2ff37>.
- [233] D. A. Di Pietro and A. Ern. A hybrid high-order locking-free method for linear elasticity on general meshes. *Comput. Methods Appl. Mech. Engrg.*, 283:1–21, 2015. doi:10.1016/j.cma.2014.09.009.
- [234] P. Hild. Numerical implementation of two nonconforming finite element methods for unilateral contact. *Comput. Methods Appl. Mech. Engrg.*, 184(1):99–123, 2000. doi:10.1016/S0045-7825(99)00096-1.
- [235] B. I. Wohlmuth. A Mortar Finite Element Method Using Dual Spaces for the Lagrange Multiplier. *SIAM J. Numer. Anal.*, 38(3):989–1012, 2000. doi:10.1137/S0036142999350929.

- [236] E. B. Marin and D. L. McDowell. A semi-implicit integration scheme for rate-dependent and rate-independent plasticity. *Comput. Struct.*, 63(3):579–600, 1997. doi:10.1016/s0045-7949(97)89625-3.
- [237] L. F. Shampine, I. Gladwell, and S. Thompson. *Solving ODEs with MATLAB*. Cambridge University Press, Cambridge, 2003. doi:10.1017/CBO9780511615542.
- [238] L. Bañas and R. Nürnberg. Adaptive finite element methods for Cahn–Hilliard equations. *J. Comput. Appl. Math.*, 218(1):2–11, 2008. doi:10.1016/j.cam.2007.04.030.
- [239] X. Feng and A. Prohl. Error analysis of a mixed finite element method for the Cahn–Hilliard equation. *Numer. Math.*, 99(1):47–84, 2004. doi:10.1007/s00211-004-0546-5.
- [240] X. Feng and A. Prohl. Numerical analysis of the Cahn–Hilliard equation and approximation of the Hele-Shaw problem. *Interfaces Free Bound.*, 7(1):1–28, 2005. doi:10.4171/IFB/111.
- [241] L. R. Scott and S. Zhang. Finite element interpolation of nonsmooth functions satisfying boundary conditions. *Math. Comp.*, 54(190):483–493, 1990. doi:10.2307/2008497.
- [242] The Trilinos Project Team. *The Trilinos Project Website*, 2020. URL <https://trilinos.github.io>.
- [243] T. A. Davis. Algorithm 832: UMFPACK V4.3—an unsymmetric-pattern multifrontal method. *ACM Trans. Math. Software*, 30(2):196–199, 2004. doi:10.1145/992200.992206.
- [244] WIKI bw HPC Team. *BwUniCluster 2.0 Hardware and Architecture*, 2024. URL https://wiki.bwhpc.de/e/BwUniCluster_2.0_Hardware_and_Architecture.
- [245] X. S. Li and J. W. Demmel. *SuperLU_DIST*: A scalable distributed-memory sparse direct solver for unsymmetric linear systems. *ACM Trans. Math. Software*, 29(2):110–140, 2003. doi:10.1145/779359.779361.
- [246] C. Burstedde, L. C. Wilcox, and O. Ghattas. p4est: Scalable Algorithms for Parallel Adaptive Mesh Refinement on Forests of Octrees. *SIAM J. Sci. Comput.*, 33(3):1103–1133, 2011. doi:10.1137/100791634.
- [247] A. Al-Obeidi, D. Kramer, S. T. Boles, R. Mönig, and C. V. Thompson. Mechanical measurements on lithium phosphorous oxynitride coated silicon thin film electrodes for lithium-ion batteries during lithiation and delithiation. *Appl. Phys. Lett.*, 109(7):071902, 2016. doi:10.1063/1.4961234.
- [248] P. Bai, D. A. Cogswell, and M. Z. Bazant. Suppression of Phase Separation in LiFePO₄ Nanoparticles During Battery Discharge. *Nano Lett.*, 11(11):4890–4896, 2011. doi:10.1021/nl202764f.

- [249] S. Daubner, M. Weichel, D. Schneider, and B. Nestler. Modeling intercalation in cathode materials with phase-field methods: Assumptions and implications using the example of LiFePO_4 . *Electrochim. Acta*, 421:140516, 2022. doi:10.1016/j.electacta.2022.140516.
- [250] H. Nishikawa. On large start-up error of BDF2. *J. Comput. Phys.*, 392:456–461, 2019. doi:10.1016/j.jcp.2019.04.070.
- [251] M. Wagemaker, D. P. Singh, W. J.H. Borghols, U. Lafont, L. Haverkate, V. K. Peterson, and F. M. Mulder. Dynamic Solubility Limits in Nanosized Olivine LiFePO_4 . *J. Am. Chem. Soc.*, 133(26):10222–10228, 2011. doi:10.1021/ja2026213.
- [252] MATLAB. *Version 8.6 (R2015b)*. The MathWorks, Inc., Natick, Massachusetts, 2015.
- [253] J. Niermann. Modeling and simulation of chemo-mechanically coupled processes with large elasto-plastic deformations in li-ion batteries. Master’s thesis, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Karlsruhe, 2023.
- [254] B.-X. Xu, Y. Zhao, and P. Stein. Phase field modeling of electrochemically induced fracture in Li-ion battery with large deformation and phase segregation. *GAMM-Mitt.*, 39(1):92–109, 2016. doi:10.1002/gamm.201610006.
- [255] M. Schneider. An FFT-based method for computing weighted minimal surfaces in microstructures with applications to the computational homogenization of brittle fracture. *Int. J. Numer. Methods Engrg.*, 121(7):1367–1387, 2020. doi:10.1002/nme.6270.
- [256] C. Hesch, A. J. Gil, R. Ortigosa, M. Dittmann, C. Bilgen, P. Betsch, M. Franke, A. Janz, and K. Weinberg. A framework for polyconvex large strain phase-field methods to fracture. *Comput. Methods Appl. Mech. Engrg.*, 317:649–683, 2017. doi:10.1016/j.cma.2016.12.035.
- [257] L. Kolditz, K. Mang, and T. Wick. A modified combined active-set Newton method for solving phase-field fracture into the monolithic limit. *Comput. Methods Appl. Mech. Engrg.*, 414:116170, 2023. doi:10.1016/j.cma.2023.116170.
- [258] X. Zhang, A. Krischok, and C. Linder. A variational framework to model diffusion induced large plastic deformation and phase field fracture during initial two-phase lithiation of silicon electrodes. *Comput. Methods Appl. Mech. Engrg.*, 312:51–77, 2016. doi:10.1016/j.cma.2016.05.007.
- [259] F. Schomburg, R. Drees, M. Kurrat, M. A. Danzer, and F. Röder. Characterization of the Solid-Electrolyte Interphase Growth During Cell Formation Based on Differential Voltage Analysis. *Energy Technol.*, 11(5):2200688, 2023. doi:10.1002/ente.202200688.

- [260] E. Rejovitzky, C. V. Di Leo, and L. Anand. A theory and a simulation capability for the growth of a solid electrolyte interphase layer at an anode particle in a Li-ion battery. *J. Mech. Phys. Solids*, 78:210–230, 2015. doi:10.1016/j.jmps.2015.02.013.
- [261] T. Vorauer, J. Schögggl, S. G. Sanadhya, M. Poluektov, W. D. Widanage, L. Figiel, S. Schädler, B. Tordoff, B. Fuchsbichler, S. Koller, and R. Brunner. Impact of solid-electrolyte interphase reformation on capacity loss in silicon-based lithium-ion batteries. *Commun. Mat.*, 4(1):44, 2023. doi:10.1038/s43246-023-00368-1.
- [262] W. Bao, C. Fang, D. Cheng, Y. Zhang, B. Lu, D. H.S. Tan, R. Shimizu, B. Sreenarayanan, S. Bai, W. Li, M. Zhang, and Y. S. Meng. Quantifying lithium loss in amorphous silicon thin-film anodes via titration-gas chromatography. *Cell Rep. Phys. Sci.*, 2(10):100597, 2021. doi:10.1016/j.xcrp.2021.100597.
- [263] T. Zhang and M. Kamlah. A nonlocal species concentration theory for diffusion and phase changes in electrode particles of lithium ion batteries. *Contin. Mech. Thermodyn.*, 30(3): 553–572, 2018. doi:10.1007/s00161-018-0624-z.
- [264] J. Santoki, D. Schneider, M. Selzer, F. Wang, M. Kamlah, and B. Nestler. Phase-field study of surface irregularities of a cathode particle during intercalation. *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, 26(6):065013, 2018. doi:10.1088/1361-651X/aad20a.
- [265] Y. Lei, S. Li, M. Du, J. Mi, D.-C. Gao, L. Hao, L.-J. Jiang, M. Luo, W.-Q. Jiang, F. Li, and S.-H. Wang. Preparation of double-shell Si@SnO₂@C nanocomposite as anode for lithium-ion batteries by hydrothermal method. *Rare Met.*, 42(9):2972–2981, 2023. doi:10.1007/s12598-023-02325-w.
- [266] Y. H. Kim, S.-G. Choi, K. Y. Chung, G.-W. Lee, Y. G. Choi, and K.-B. Kim. Roll-Pressed Silicon Anodes with High Reversible Volumetric Capacity Achieved by Interfacial Stabilization and Mechanical Strengthening of a Silicon/Graphene Hybrid Assembly. *Small*, 19(38):2301744, 2023. doi:10.1002/sml.202301744.
- [267] X. Li, K. Li, M. Yuan, J. Zhang, H. Liu, A. Li, X. Chen, and H. Song. Graphene-doped silicon-carbon materials with multi-interface structures for lithium-ion battery anodes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 667:470–477, 2024. doi:10.1016/j.jcis.2024.04.113.
- [268] H. Fenske, T. Lombardo, J. Gerstenberg, C. Kern, D. Steckermeier, P. Michalowski, J. Janek, and A. Kwade. Influence of Moisture on the Electrochemical Performance of Prelithiated Graphite/SiO_x Composite Anodes for Li-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 171(4):040511, 2024. doi:10.1149/1945-7111/ad3856.

- [269] T. Nguyen and Y.-S. Su. A self-assembled carbon nanotube/silicon composite battery anode stabilized with chemically reduced graphene oxide sheets. *Mater. Des.*, 240: 112861, 2024. doi:10.1016/j.matdes.2024.112861.
- [270] K. G. Araño, G. Yang, B. L. Armstrong, T. Aytug, M. S. Chambers, E. C. Self, H. M. Meyer, J. Quinn, J. F. Browning, C. Wang, and G. M. Veith. Carbon Coating Influence on the Formation of Percolating Electrode Networks for Silicon Anodes. *ACS Appl. Energy Mater.*, 6(21):11308–11321, 2023. doi:10.1021/acsaem.3c02205.
- [271] T. Lee, N. Kim, J. Lee, Y. Lee, J. Sung, H. Kim, S. Chae, H. Cha, Y. Son, S. K. Kwak, and J. Cho. Suppressing Deformation of Silicon Anodes via Interfacial Synthesis for Fast-Charging Lithium-Ion Batteries. *Adv. Energy Mater.*, 13(41):2301139, 2023. doi:10.1002/aenm.202301139.
- [272] R. B. Church, H. Gao, B. M. Gallant, and A. J. Hart. Thick Architected Silicon Composite Battery Electrodes Using Honeycomb Patterned Carbon Nanotube Forests. *J. Electrochem. Soc.*, 170(9):090543, 2023. doi:10.1149/1945-7111/acf248.
- [273] A. Nateghi and M.-A. Keip. A thermo-chemo-mechanically coupled model for cathode particles in lithium-ion batteries. *Acta Mech.*, 232(8):3041–3065, 2021. doi:10.1007/s00707-021-02970-1.
- [274] X. Shang, Q. Liu, and Z. Zhang. Analytical solution for thermal-diffusion induced stress model and numerical simulation of battery structure during charging-discharging process. *Arab. J. Chem.*, 16(10):105127, 2023. doi:10.1016/j.arabjc.2023.105127.
- [275] R. Peng, D. Kong, P. Ping, G. Wang, X. Gao, H. Lv, H. Zhao, X. He, Y. Zhang, and X. Dai. Thermal runaway modeling of lithium-ion batteries at different scales: Recent advances and perspectives. *Energy Stor. Mater.*, 69:103417, 2024. doi:10.1016/j.ensm.2024.103417.
- [276] G. Wang, P. Ping, D. Kong, R. Peng, X. He, Y. Zhang, X. Dai, and J. Wen. Advances and challenges in thermal runaway modeling of lithium-ion batteries. *The Innovation*, 5(4): 100624, 2024. doi:10.1016/j.xinn.2024.100624.
- [277] X. Liu, Z. Zhou, W.-T. Wu, L. Wei, W. Wu, Y. Li, L. Gao, Y. Li, and Y. Song. Modelling for the mitigation of lithium ion battery thermal runaway propagation by using phase change material or liquid immersion cooling. *Case Stud. Therm. Eng.*, 52:103749, 2023. doi:10.1016/j.csite.2023.103749.
- [278] K. Pietrzyk, G. Bucci, M. Behandish, and I. Battiato. Automated upscaling via symbolic computing for thermal runaway analysis in Li-ion battery modules. *J. Comput. Sci.*, 74: 102134, 2023. doi:10.1016/j.jocs.2023.102134.

- [279] G. Wang, W. Gao, X. He, R. Peng, Y. Zhang, X. Dai, P. Ping, and D. Kong. Numerical investigation on thermal runaway propagation and prevention in cell-to-chassis lithium-ion battery system. *Appl. Therm. Eng.*, 236:121528, 2024. doi:10.1016/j.applthermaleng.2023.121528.
- [280] G. F. Castelli and W. Dörfler. An Efficient Matrix-Free Finite Element Solver for the Cahn–Hilliard Equation. In T. Gleim and S. Lange, editors, *Proceedings of 8th GACM Colloquium on Computational Mechanics*, pages 441–444. Kassel University Press, 2019. doi:10.19211/KUP9783737650939.
- [281] S. Ramanujan Aiyangar and G. H. Hardy. *Collected Papers of Srinivasa Ramanujan*. Chelsea Publ., New York, repr. [d. ausg.] cambridge 1927 edition, 1962.
- [282] S. M. Krest, A. W. Etchells III, D. S. Dickey, and V. A. Atiemo-Obeng. *Advances in Industrial Mixing: A Companion to the Handbook of Industrial Mixing*. John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2016. ISBN 978-0-470-52382-7.
- [283] T. Gerach. *Personalized Electromechanical Modeling of the Human Heart: Challenges and Opportunities for the Simulation of Pathophysiological Scenarios*. PhD thesis, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Karlsruhe, 2022. doi:10.5445/IR/1000147806.
- [284] D. Werner. *Funktionalanalysis*. Springer-Lehrbuch, Berlin, Heidelberg, 8 edition, 2018. doi:10.1007/978-3-662-55407-4.