

Thermo-elektro-mechanische Wechselwirkungen in den Elektroden von Lithium-Ionen-Batterien

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (DR.-ING.)

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

DISSERTATION

von
M.Sc. David Emanuel Schmider
aus Gengenbach

Tag der mündlichen Prüfung: 15.09.2026

Erstgutachter: Prof. Dr. Wolfgang G. Bessler

Zweitgutachter: Prof. Dr. Arnulf Latz

Vorwort

Was haben Tunnelvortriebsmaschinen und Lithium-Ionen-Batterien gemeinsam? Auf den ersten Blick möchte man vermutlich sagen: absolut gar nichts! Deshalb waren vielleicht auch einige verwundert, als ich im Juni 2020 meine Stelle als Berechnungsingenieur bei einem lokalen Hersteller für Tunnelvortriebsmaschinen verlassen habe, um eine Promotion im Bereich der Lithium-Ionen-Batterien an der Hochschule Offenburg im Rahmen des Graduiertenkollegs SiMET (Simulation mechanisch-elektrisch-thermischer Vorgänge in Lithium-Ionen-Batterien (GRK 2218)) anzutreten.

Aus meiner Sicht jedoch haben Lithium-Ionen-Batterien und besagte Tunnelvortriebsmaschinen aber einiges gemeinsam. Beides sind komplexe technische Systeme, die mittels Modellbildung und Simulation der Berechnung zugänglich gemacht werden, um technische Fragestellungen zu lösen. Da ich bereits einschlägige Erfahrungen im Bereich der numerischen Simulation gesammelt hatte, fühlte ich mich bereit für diesen Wechsel.

Im Laufe der letzten Jahre habe ich jedoch gelernt, dass Lithium-Ionen-Batterien aufgrund ihrer inhärenten multiskaligen und multiphysikalischen Natur deutlich komplexer sind, als ich zunächst angenommen hatte. Eine Erkenntnis hat sich in dieser Zeit besonders gefestigt: Je tiefer man in ein Thema eintaucht, desto klarer wird einem, wie viel man eigentlich noch nicht weiß. Diese Einsicht, kombiniert mit der Tatsache, dass ich als Quereinsteiger in ein für mich völlig neues Fachgebiet eingestiegen bin, hat im Verlauf der Promotion immer wieder Zweifel in mir ausgelöst.

Deshalb möchte ich vor allem meinem Doktorvater, Prof. Dr. Wolfgang G. Bessler, herzlich danken. Er hat mich stets ermutigt und bestärkt, gerade in Momenten, in denen ich Zweifel hatte. Vielen Dank für Deine engagierte Betreuung, die vielen hilfreichen Anregungen und die zahlreichen konstruktiven Diskussionen, die meine Arbeit maßgeblich geprägt und überhaupt möglich gemacht haben.

Mein besonderer Dank gilt auch Prof. Dr. Arnulf Latz, der diese Promotion im Rahmen von SiMET als Tandembetreuer begleitet und zusätzlich als Zweitgutachter bewertet hat. Ich danke ihm für seine Unterstützung und seine wertvollen Impulse.

Ebenso möchte ich allen weiteren SiMET-PIs sowie den Kollegiatinnen und Kollegiaten herzlich danken. Sie haben das Graduiertenkolleg zu einem inspirierenden und förderlichen Umfeld gemacht, in dem der Austausch zu Forschung und Promotionsfragen und darüber hinaus jederzeit möglich war.

Ein großes Dankeschön geht auch an alle Kolleginnen und Kollegen der Forschungsgruppe Elektrische Energiespeicherung (EES) sowie des Instituts für nachhaltige Energiesysteme (INES), die meine Arbeit an der Hochschule Offenburg bereichert haben.

Meiner Familie und meinen Freunden danke ich von Herzen dafür, dass sie mir in dieser Zeit immer wieder Kraft gegeben und mir das Durchhalten erleichtert haben. Ganz besonders möchte ich meiner Freundin Annabell danken, die mir in allen Phasen den Rücken freigehalten hat. Danke, dass ich bei Dir und bei Euch allen stets meine Batterie wieder aufladen konnte!

Biberach, Juni 2026

David Schmider

Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit untersucht die zyklische Dickenänderung (sog. „Atmung“) von Lithium-Ionen-Pouch-Zellen, die durch das Zusammenspiel thermischer, elektrochemischer und mechanischer Wechselwirkungen in den Elektroden entsteht. Ziel ist es, diese Effekte experimentell zu erfassen und mithilfe eines physikalisch fundierten Modells zu erklären.

Als Referenzsystem dient eine kommerzielle Hochleistungs-Pouch-Zelle (Kokam SL-PB283452H) mit Graphit an der negativen Elektrode und einer LCO/NCA-Mischelektrode als positiver Elektrode. Die Zelldicke wurde während Lade- und Entlade-Vollzyklen bei verschiedenen C-Raten *in-operando* mit einem Dilatometer gemessen. Außerdem wurde ein erweitertes P3D-Modell entwickelt, das die charakteristischen Prozesse auf Zell-, Elektroden- und Partikelebene homogenisiert modelliert und dadurch auch die Zerlegung der Ausdehnung in mechanische, thermische und interkalationsbedingte Anteile ermöglicht.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Dickenänderung dieser Zelle maßgeblich von der negativen Elektrode (Graphit) bestimmt wird, während sich die Ausdehnungen in der positiven Mischelektrode (LCO / NCA) weitgehend gegenseitig aufheben. Eine realistische Beschreibung erfordert zwingend die Berücksichtigung nichtlinearer, stöchiometrieabhängiger molarer Volumina der Aktivmaterialien. Mit steigender C-Rate gewinnt zudem die thermische Ausdehnung deutlich an Bedeutung.

Abweichungen zwischen Modell und Experiment bei hohen C-Raten konnten in einer Weiterentwicklung des Modells durch die Berücksichtigung intrapartikulärer Lithium-Konzentrationsgradienten sowie von Lithium-Plating erklärt werden. Während erhöhte Zelldicken am Ende der Ladephase bei mittleren C-Raten auf Konzentrationsgradienten im Graphit zurückzuführen sind, trägt Lithium-Plating erst bei hohen C-Raten signifikant zur Ausdehnung bei. Dies ist insbesondere für die Bewertung der Zelldicke als Indikator für Lithium-Plating relevant.

Insgesamt zeigt die Arbeit, dass die Ausdehnung von Lithium-Ionen-Batterien ein sensibles Maß für interne, transiente Prozesse darstellt. Gekoppelte thermo-elektro-mechanische Modelle bieten ein leistungsfähiges Werkzeug zur Interpretation dieser

Effekte und bilden eine Grundlage für weiterführende Untersuchungen, etwa zu partikelbasierten Mechanikmodellen oder zu stark expandierenden Elektrodenmaterialien wie Silizium.

Abstract

This work investigates the cyclic thickness change (known as “breathing”) of lithium-ion pouch cells, which is caused by the interaction of thermal, electrochemical, and mechanical interactions in the electrodes. The aim is to record these effects experimentally and explain them using a physics-based model.

A commercial high-power pouch cell (Kokam SLPB283452H) with graphite on the negative electrode and an LCO/NCA blend electrode as the positive electrode serves as the reference system. The cell thickness was measured *in-operando* with a dilatometer during charging and discharging full-cycles at different C-rates. In addition, an extended P3D model was developed, which models the characteristic processes at the cell, electrode, and particle levels in a homogenized approach, thereby also enabling the decomposition of the expansion into mechanical, thermal, and intercalation-related components.

The results show that the thickness change in this cell is largely determined by the negative electrode (graphite), while the changes in thickness of the positive blend electrode (LCO/NCA) largely cancel each other out. A realistic description requires the consideration of nonlinear, stoichiometry-dependent molar volumes of the active materials. With increasing C-rate, thermal expansion also becomes more significant.

Deviations between the model and the experiment at high C-rates could be explained by taking into account intra-particle lithium concentration gradients and lithium plating in a model refinement. While increased cell thicknesses at the end-of-charge at medium C-rates are due to concentration gradients in the graphite, lithium plating only contributes significantly to the expansion at high C-rates. This is particularly relevant for the evaluation of cell thickness as an indicator of lithium plating.

Overall, the work shows that the expansion of lithium-ion batteries is a sensitive measure of internal, transient processes. Coupled thermo-electro-mechanical models offer a powerful tool for interpreting these effects and form a basis for further investigations, for example into particle-based mechanical models or highly expanding electrode materials such as silicon.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	xi
------------------------------	-----------

Symbolverzeichnis	xiii
--------------------------	-------------

1. Einleitung	1
1.1. Motivation und Leitfragen	1
1.2. Verwendung veröffentlichter Inhalte	4
1.3. Gliederung	4
2. Grundlagen	7
2.1. Lithium-Ionen-Batterien	7
2.1.1. Aufbau und Funktion	7
2.1.2. Aktivmaterialien	9
2.1.3. Degradation	10
2.2. Modellierung von Lithium-Ionen-Batterien	13
2.2.1. Gründe für die Modellierung	13
2.2.2. Modellierungsansätze	14
2.3. Thermodynamik von Lithium-Ionen-Batterien	18
2.3.1. Gleichgewichtsspannung	18
2.3.2. Ideale und reale Thermodynamik	19
2.3.3. Gibbs-Duhem-Gleichung	23
2.4. Ausdehnung von Aktivmaterialien und deren Charakterisierung	24
2.4.1. Interkalationsbedingte Volumenausdehnung	24
2.4.2. Röntgendiffraktometrie	26
2.4.3. Elektrochemische Dilatometrie	26
2.5. Lithium-Plating	27
2.5.1. Beschreibung und Ursachen	27
2.5.2. Morphologie	28
2.5.3. Detektionsmethoden	29
2.6. Mechanische Effekte in Lithium-Ionen-Batterien	30
2.6.1. Mechanische Dehnung	30
2.6.2. Thermische Dehnung	30
2.6.3. Interkalationsbedingte Dehnung	32
2.6.4. Reversible und irreversible Dehnung	34

2.6.5. Hysterese	35
3. Experimenteller Aufbau	37
3.1. Pouch-Zelle	37
3.2. Vorbetrachtungen	38
3.3. Aufbau	39
3.4. Einschränkungen	40
4. Modellbildung und Simulationstechnik	43
4.1. Pseudo-3D-Modellierung	43
4.1.1. Makroskopische (Zell-)Skala	44
4.1.2. Mesoskopische (Elektrodenpaar-)Skala	45
4.1.3. Mikroskopische (Partikel-)Skala	49
4.1.4. Skalenkopplung	50
4.1.5. Reaktionskinetik und Thermodynamik	51
4.1.6. Mischelektroden	54
4.2. Entwicklung des mechanischen Modells	55
4.3. Simulationstechnik	59
4.3.1. DENIS	59
4.3.2. Cantera	59
4.3.3. Eingabedateien	62
4.4. Parametrierung	63
4.4.1. Vorgehensweise	63
4.4.2. Volumenänderung der Aktivmaterialien	63
4.4.3. Thermische Parameter	67
4.4.4. Anpassungen für kalendarische Alterung	71
4.4.5. Parameterübersicht	72
5. Ergebnisse	77
5.1. Experimente	77
5.2. Simulationen	79
5.2.1. Elektrisches und thermisches Verhalten	79
5.2.2. Mechanisches Verhalten	81
5.2.3. Ausdehnungsanteile	83
5.2.4. Lokale Dehnungsprofile	85
5.3. Diskussion	87
6. Modellerweiterung	89
6.1. Einordnung des Basismodells	89
6.2. Modellvarianten	90
6.3. Lithium-Konzentrationsgradienten	91
6.4. Lithium-Plating	97

6.5. Ergebnisse	100
6.6. Detail-Analyse von Modell E	105
6.7. Diskussion	107
7. Zusammenfassung und Ausblick	109
A. Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge	I
B. Literaturverzeichnis	III

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Beschreibung
AM	Aktivmaterial
BEV	batterieelektrisches Fahrzeug (engl.: battery electric vehicle)
BMS	Batteriemanagementsystem
CC	Konstantstrom (engl.: constant current)
CST	Theorie der konzentrierten Lösungen (engl.: concentrated solution theory)
CV	Konstantspannung (engl.: constant voltage)
DAE	differentiell-algebraische Gleichung (engl.: differential-algebraic equation)
DEM	Diskrete-Elemente-Methode
DFN	Doyle-Fuller-Newman
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DST	Theorie der verdünnten Lösungen (engl.: dilute solution theory)
ECD	elektrochemische Dilatometrie
ECM	Ersatzschaltkreis-Modell (engl.: equivalent circuit model)
EIS	elektrochemische Impedanzspektroskopie
EOC	Ende der Ladung (engl.: end-of-charge)
FVM	Finite-Volumen-Methode
LCO	Lithium-Cobalt-Oxid
LFP	Lithium-Eisen-Phosphat
LIB	Lithium-Ionen-Batterie

Abkürzung	Beschreibung
LLI	Verlust von zyklisierbarem Lithium (engl.: „loss of lithium inventory“)
LTO	Lithium-Titan-Oxid
LVDT	Differentialtransformator (engl.: linear variable differential transformer)
MAE	mittlerer absoluter Fehler (engl.: mean absolute error)
MD	Molekulardynamik
NCA	Lithium-Nickel-Cobalt-Aluminium-Oxid
NE	negative Elektrode
NMAE	normierter mittlerer absoluter Fehler (engl.: normalized mean absolute error)
NODE	neuronale gewöhnliche Differentialgleichung (engl.: neural ordinary differential equation)
OCV	Leerlaufspannung (engl.: open-circuit voltage)
P2D	pseudo-zweidimensional
P3D	pseudo-dreidimensional
PE	positive Elektrode
PINN	physikinformiertes neuronales Netz
SEI	Festelektrolyt-Interphase (engl.: solid electrolyte interphase)
SOC	Ladezustand (engl.: state of charge)
SOH	Gesundheitszustand (engl.: state of health)
SPM	Einzelpartikel-Modell (engl.: single particle model)
SPMe	Einzelpartikel-Modell mit Elektrolyt-Dynamik (engl.: single particle model + electrolyte dynamics)
XRD	Röntgendiffraktometrie (engl.: X-ray diffraction)

Symbolverzeichnis

Symbol	Einheit	Beschreibung
A	m^2	Querschnittsfläche
A_e	m^2	Elektrochemisch aktive Fläche in der Zelle
A_p	m^2	Oberfläche eines sphärischen Partikels
A_{AM}^V	m^2/m^3	Volumenspezifische Oberfläche des AM
A_n^V	m^2/m^3	Volumenspezifische Oberfläche der Reaktion n
Bi	1	Biot-Zahl
c_+	mol/m^3	Konzentration Kation
c_-	mol/m^3	Konzentration Anion
c_i	*	Aktivitätskonzentration der Spezies i (* Einheit abhängig von gewählter Thermodynamik Klasse in Cantera)
c_i	mol/m^3	Stoffmengenkonzentration der Spezies i
c_i^0	*	Standardkonzentration der Spezies i (* Einheit abhängig von gewählter Thermodynamik Klasse in Cantera)
c_{Li}	mol/m^3	Stoffmengenkonzentration von Lithium
$c_{\text{max,Li}}$	mol/m^3	Maximale Stoffmengenkonzentration von Lithium
c_p	$\text{J}/(\text{kg K})$	Spezifische Wärmekapazität
$C_{\text{AM},i}^V$	Ah/m^3	Volumenspezifische Kapazität des AM i
C_{DL}^V	F/m^3	Volumenspezifische Kapazität der elektrochemischen Doppelschicht
d_{cell}	m	Zelldicke
$D_i^{\text{eff,CST}}$	m^2/s	Diffusionskoeffizient der Spezies i bei CST

Symbol	Einheit	Beschreibung
D_i^{eff}	m^2/s	Effektiver Diffusionskoeffizient der Spezies i
$\Delta\phi_n$	V	Potentialdifferenz der Reaktion n
D_i	m^2/s	Diffusionskoeffizient der Spezies i
$D_{\text{Li,AM}}$	m^2/s	Diffusionskoeffizient von Lithium im AM
$D_i^{\text{migr,CST}}$	$\text{m}^2/(\text{V m s})$	Migrationskoeffizient der Spezies i bei CST
$D_i^{\text{migr,DST}}$	$\text{m}^2/(\text{V m s})$	Migrationskoeffizient der Spezies i bei DST
$D_i^{\text{migr,eff}}$	$\text{m}^2/(\text{V m s})$	Effektiver Migrationskoeffizient der Spezies i
E	V	Spannung
E_{a}	J/mol	Aktivierungsenergie
E_{cell}	V	Zellspannung
E	Pa	Elastizitätsmodul
F	N	Kraft
F	C/mol	Faraday-Konstante
$f_{\mp}$	1	Aktivitätskoeffizient bei CST
G_i	J/mol	Molare Gibbs-Energie der Spezies i
G^{id}	J/mol	Molare Gibbs-Energie einer idealen Lösung
H_i	J/mol	Molare Enthalpie der Spezies i
$h_i^{0\text{E}}$	J/mol	Molare Standardenthalpie mit Exzess-Anteilen der Spezies i
$h_{\text{Li[AM]}}^{0,\text{tab}}$	J/mol	Tabellierte Enthalpie der lithiierten Spezies
H^{id}	J/mol	Molare Enthalpie einer idealen Lösung
i	A/m^2	Flächenspezifische Stromdichte
i^0	A/m^2	Flächenspezifische Austauschstromdichte
i^{00}	A/m^2	Flächenspezifischer Austauschstromdichtefaktor
I_{cell}	A	Gesamtstrom der Zelle

Symbol	Einheit	Beschreibung
i_m	A/m ³	Flächenspezifische Stromdichte im Elektrodenpaar m
i_{DL}^V	A/m ³	Volumenspezifische Stromdichte in der elektrochemischen Doppelschicht
i_F^V	A/m ³	Volumenspezifische Faraday-Stromdichte
J_i	mol/(m ² s)	Molarer Fluss der Spezies i
$J_{Li[AM]}$	mol/(m ² s)	Molarer Fluss von Lithium im AM
J_q	W/m ²	Wärmefluss
k_f	mol,m,s(*)	Geschwindigkeitskonstante der Vorwärtsreaktion (* Exponenten abhängig von der Reaktion)
k_f^0	mol,m,s(*)	Präexponentieller Faktor der Vorwärtsreaktion (* Exponenten abhängig von der Reaktion)
k_r	mol,m,s(*)	Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion (* Exponenten abhängig von der Reaktion)
L_0	m	Initiale Länge
$L_{electrode}$	m	Dicke einer Elektrode
L_{EP}	m	Dicke eines Elektrodenpaares
L_k^0	m	Initiale Länge des Diskretisierungselements k
M	*/mol	Allgemeine molare Zustandsgröße (* entspricht z.B. m ³ für Volumen oder J für Enthalpie)
m	kg	Masse
M_i	kg/mol	Molare Masse der Spezies i
$\bar{M}_i$	*/mol	Allgemeine partielle molare Zustandsgröße (* entspricht z.B. m ³ für Volumen oder J für Enthalpie)
$M_{Li[AM]}$	kg/mol	Molare Masse der lithiierten Spezies des AM
$M_{V[AM]}$	kg/mol	Molare Masse der unlithiierten Spezies des AM
N_{AM}	1	Anzahl der AM
N_{EP}	1	Anzahl der real verbauten Elektrodenpaare in der Zelle
N_{EP}	1	Anzahl der diskretisierten Elektrodenpaare

Symbol	Einheit	Beschreibung
N_{FV}	1	Anzahl der Diskretisierungselemente im Elektrodenpaar
N_{gas}	1	Anzahl der Spezies in der Gasphase
N_{P}	1	Anzahl der Produkte
N_{R}	1	Anzahl der Reaktanten
N_{r}	1	Anzahl der Reaktionen
N_{z}	1	Anzahl der Diskretisierungselemente auf der Partikelskala
p	Pa	Druck
P_{cell}	W	Leistung der Zelle
p_{gas}	Pa	Druck der Gasphase
Q	Ah	Ladungsdurchsatz
$\dot{q}^{\text{A}}$	W/m ²	Flächenspezifischer Wärmequellterm
$\dot{q}_{\text{chem}}$	W/m ²	Wärmequellterm verursacht durch (elektro-)chemische Reaktionen
$\dot{q}_{\text{ohm}}$	W/m ²	Wärmequellterm verursacht durch ohmsche Verluste im Elektrolyten
$\dot{q}^{\text{V}}$	W/m ³	Volumenspezifischer Wärmequellterm
R	J/(mol K)	Universelle Gaskonstante
r	mol/(m ² s)	Reaktionsrate
r_{AM}	m	Radius des AM-Partikels
R_{cc}	$\Omega \text{ m}^2$	Flächenspezifischer Widerstand des Stromableiter-Systems
R_{cc}^0	$\Omega \text{ m}^2$	Flächenspezifischer Referenz-Widerstand des Stromableiter-Systems
r_{n}	mol/(m ² s)	Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion n
$\dot{s}_i^{\text{gas}}$	mol/s	Quellterm der Spezies i in der Gasphase
$\dot{s}_i^{\text{gas,V}}$	mol/(m ³ s)	Volumenspezifischer Quellterm der Spezies i in der Gasphase
S_i	J/(mol K)	Molare Entropie der Spezies i

Symbol	Einheit	Beschreibung
s_i^{OE}	J/(mol K)	Molare Standardentropie mit Exzess-Anteilen der Spezies i
$s_{\text{Li[AM]}}^{0,\text{tab}}$	J/(mol K)	Tabellierte Entropie der lithiierten Spezies
S^{id}	J/(mol K)	Molare Entropie einer idealen Lösung
$\dot{s}_i^{\text{V}}$	mol/(m ³ s)	Volumenspezifischer molarer Quellterm der Spezies i
$\dot{s}_i^{\text{V,DL}}$	mol/(m ³ s)	Volumenspezifischer molarer Quellterm der Spezies i in der elektrochemischen Doppelschicht
SOC_{elde}	1	Ladezustand der Elektrode
SOC_i	1	Ladezustand des AM i
$\dot{s}_{\text{e}}^{\text{V}}$	mol/(m ³ s)	Volumenspezifischer Elektronen-Quellterm
$\dot{s}_{\text{Li[AM]}}^{\text{V}}$	mol/(m ³ s)	Volumenspezifischer Quellterm der lithiierten Spezies des AM
$\dot{s}_{\text{V[AM]}}^{\text{V}}$	mol/(m ³ s)	Volumenspezifischer Quellterm der unlithiierten Spezies des AM
T	K	Temperatur
t	s	Zeit
T_{amb}	K	Umgebungstemperatur
t_i^0	1	Überföhrungszahl
t_+^0	1	Überföhrungszahl Kation
t_-^0	1	Überföhrungszahl Anion
T_{surf}	K	Oberflächentemperatur
v	m/s	Geschwindigkeit
V_{cell}	m ³	Gesamtvolumen der Zelle
V_i	m ³ /mol	Molares Volumen der Spezies i
$\bar{V}_i$	m ³ /mol	Partielles molares Volumen der Spezies i
V^{id}	m ³ /mol	Molares Volumen einer idealen Lösung

Symbol	Einheit	Beschreibung
V_{Li}	m^3	Volumen des reversibel abgeschiedenen Lithiums
$V_{\text{Li,irrev}}$	m^3	Volumen des irreversibel abgeschiedenen Lithiums
V_m	m^3	Anteiliges Volumen des Elektrodenpaares m
$V_{\text{m,AM}}^0$	m^3/mol	Initiales molares Volumen eines AM
V_{P}	m^3	Volumen eines sphärischen Partikels
V_{tot}^0	m^3	Initiales Gesamtvolumen der Elektrode
V_{void}	m^3	Volumen des Gasreservoirs
X	1	Stoffmengenanteil
x	1	Lithium-Stöchiometrie
$\hat{X}_i$	1	Volumengemittelte Stöchiometrie der Spezies i
X_i	1	Stoffmengenanteil der Spezies i
$X_{\text{Li[AM]}}$	1	Lithium-Stöchiometrie im AM
Y_i	1	Massenanteil der Spezies i
z	1	Anzahl übertragener Elektronen
z_+	1	Ladungszahl Kation
z_-	1	Ladungszahl Anion
z_i	1	Anzahl übertragener Elektronen je Reaktion i
α_{cc}	1/K	Steigung der Temperaturabhängigkeit des Widerstands des Stromableiter-Systems
α_{surf}	$\text{W}/(\text{m}^2 \text{K})$	Wärmeübergangskoeffizient
α_{th}	1/K	Thermischer Ausdehnungskoeffizient
β	1	Symmetriefaktor
Δc	mol/m^3	Konzentrationsdifferenz
ΔH_n	J/mol	Reaktionsenthalpie der Reaktion n
ΔL	m	Verschiebung
ΔL_{cell}	m	Gesamtverschiebung der Zelle

Symbol	Einheit	Beschreibung
ΔL_{EP}	m	Gesamtverschiebung eines Elektrodenpaares
ΔL_{int}	m	Interkalationsbedingte Verschiebung
ΔL_k	m	Gesamtverschiebung des Diskretisierungselements k
ΔL_{Li}	m	Verschiebung verursacht durch reversibel abgeschiedenes Lithium
$\Delta L_{\text{Li,irrev}}$	m	Verschiebung verursacht durch irreversibel abgeschiedenes Lithium
ΔL_{mech}	m	Mechanische Verschiebung
ΔL_{th}	m	Thermische Verschiebung
$\Delta\phi$	V	Potentialdifferenz
$\Delta\phi^{\text{eq}}$	V	Gleichgewichtspotential
$\Delta_{\text{R}}G$	J/mol	Molare Gibbs-Reaktionsenergie
$\Delta_{\text{R}}G^0$	J/mol	Molare Gibbs-Standardreaktionsenergie
$\Delta_{\text{R}}G^{0\text{E}}$	J/mol	Molare Gibbs-Standardreaktionsenergie mit Exzess-Anteilen
$\Delta_{\text{R}}H$	J/mol	Molare Reaktionsenthalpie
$\Delta_{\text{R}}S$	J/(mol K)	Molare Reaktionsentropie
ΔT	K	Temperaturdifferenz
ΔV_{Li}	m ³	Volumenänderung verursacht durch reversibel abgeschiedenes Lithium
$\Delta V_{\text{Li,irrev}}$	m ³	Verschiebung verursacht durch irreversibel abgeschiedenes Lithium
$\Delta V_{\text{m,AM}}$	m ³ /mol	Änderung des molaren Volumens eines AM
ϵ	1	Emissionsgrad
ϵ_{ges}	1	Gesamtdehnung
ϵ_{int}	1	Interkalationsbedingte Dehnung
ϵ_{Li}	1	Dehnung verursacht durch reversibel abgeschiedenes Lithium

Symbol	Einheit	Beschreibung
$\varepsilon_{\text{Li,irrev}}$	1	Dehnung verursacht durch irreversibel abgeschiedenes Lithium
$\varepsilon_{\text{mech}}$	1	Mechanische Dehnung
ε_{r}	1	Dehnung in radialer Richtung
ε_{t}	1	Dehnung in tangentialer Richtung
ε_{th}	1	Thermische Dehnung
η_{act}	V	Aktivierungsüberpotential
λ	W/(m K)	Wärmeleitfähigkeit
ν	1	Aktivitätsparameter bei CST
ν	1	Querkontraktionszahl
$\nu_{\text{e},n}$	1	Stöchiometrischer Koeffizient der Elektronen in Reaktion n
ν_i	1	Stöchiometrischer Koeffizient der Spezies i
$\nu_{i,n}$	1	Stöchiometrischer Koeffizient der Spezies i in Reaktion n
ν'_i	1	Stöchiometrischer Koeffizient der Reaktanten
ν''_i	1	Stöchiometrischer Koeffizient der Produkte
ϕ_{elde}	V	Potential der Elektrode
$\phi_{\text{elde,NE}}$	V	Potential der NE
$\phi_{\text{elde,PE}}$	V	Potential der PE
ϕ_{elyt}	V	Potential des Elektrolyten
ρ	kg/m ³	Massendichte
ρ_{AM}	kg/m ³	Dichte des AM
ρ_{gas}	kg/m ³	Massendichte der Gasphase
$\hat{\rho}_i$	kg/m ³	Volumengemittelte Massendichte der Spezies i
ρ_j	kg/m ³	Massendichte der Phase j
$\rho_{\text{Li[AM]}}$	kg/m ³	Lithium-Massendichte im AM
σ	S/m	Elektrische Leitfähigkeit des Elektrolyten

Symbol	Einheit	Beschreibung
σ_n	Pa	Normalspannung
σ_r	Pa	Radialspannung
σ_{SB}	W/(m ² K ⁴)	Stefan-Boltzmann-Konstante
σ_t	Pa	Tangentialspannung
τ_{elyt}	1	Tortuosität
ξ_{AM}	1	Volumenanteil des AM
ξ_{AM}^0	1	Initialer Volumenanteil eines AM
ξ_{elyt}	1	Volumenanteil des Elektrolyten
ξ_j	1	Volumenanteil der Phase j
ξ_{Li}	1	Volumenanteil von reversibel abgeschiedenem Lithium
$\xi_{Li,irrev}$	1	Volumenanteil von irreversibel abgeschiedenem Lithium

1. Einleitung

1.1. Motivation und Leitfragen

Der Wecker meines Smartphones klingelt. Ich ziehe das Ladekabel ab und stelle zufrieden fest, dass die Ladezustandsanzeige am Bildschirmrand 100 % anzeigt. Gut so, denn heute wird ein langer Tag. Für den Weg zum Bahnhof wähle ich das E-Bike und überhole auf dem Weg zwei Teenager, die zu zweit auf einem E-Scooter zur Schule fahren. Während ich über meine kabellosen Kopfhörer meinen Lieblings-Batteriepodcast höre, fährt der batterieelektrische Zug nahezu lautlos ein. Im Zug hole ich meinen E-Book-Reader heraus und nutze die Fahrzeit zum Lesen.

Bei der Arbeit angekommen, klappe ich zunächst meinen Laptop auf, der über Nacht im Energiesparmodus kaum Energie verloren hat. Doch lange bleibe ich nicht am Schreibtisch. Für den Vormittag steht ein wichtiger Auswärtstermin an. Ich schnappe mir den Schlüssel für den elektrischen Dienstwagen und rolle lautlos aus der Garage. Auf der Autobahn genieße ich die Ruhe und beobachte kurz, wie beim Abbremsen vor der Ausfahrt die Energieanzeige in den grünen Bereich wechselt: Die Rekuperation speist Energie zurück in die riesige Batterie im Fahrzeugboden. Zurück in der Firmenzentrale begegne ich auf dem Flur dem Hausmeister. Er steht auf einer Leiter und repariert gerade eine lockere Deckenverkleidung. Kein störendes Kabel weit und breit – stattdessen zieht er mit einem kräftigen Surren seines Akkuschaubers die Schrauben nach. An seinem Gürtel hängt ein Ersatz-Akku bereit, ebenso wie ein kleiner Bluetooth-Lautsprecher, der leise Musik spielt.

Der Arbeitstag neigt sich dem Ende zu und ich freue mich auf den Feierabend. Als ich zu Hause die Wohnungstür aufschließe, ist der Boden blitzblank. Mein Saug-Wischroboter hat seine Runde längst beendet und ist bereits zurück an seiner Ladestation. Auch der Mähroboter im Garten sucht schon seinen Weg zurück zum Dock, um seine Batterien für den nächsten Einsatz aufzuladen. Geladen wird selbstverständlich aus dem Heimspeicher, der tagsüber durch die Photovoltaik-Anlage auf dem Dach aufgeladen wurde. Zufrieden lasse ich mich auf die Couch fallen. Ein Blick auf meine Smartwatch verrät mir: Genug Bewegung für heute. Was für ein Tag!

Dieser – zugegebenermaßen fiktive, aber durchaus realistische – Tagesablauf, verdeutlicht: Lithium-Ionen-Batterien (LIBs) prägen alle Bereiche unseres Lebens und sind aus unserem Alltag nicht mehr wegzudenken. Seit ihrer Kommerzialisierung durch SONY im Jahr 1991 haben sie viele technische Bereiche in unserem Umfeld geprägt, verändert und wohl auch verbessert [1]. Besonders im Bereich der mobilen Geräte, der Power-tools und der Unterhaltungselektronik sind LIBs längst zur Standardtechnologie für Energiespeicherung geworden [2].

Auch im Mobilitätssektor etablieren sich LIBs immer mehr [3]. Batterieelektrische Fahren [4], Züge [5] und Busse [6] ermöglichen umweltfreundlichen öffentlichen Personennahverkehr. Außerdem ist mit einem starken Zuwachs an batterieelektrischem Güterverkehr durch Lkw in Deutschland zu rechnen [7]. Im Bereich der Pkw sind zu Beginn des Jahres 2026 in Deutschland circa 2 Millionen batterieelektrische Fahrzeuge (engl.: battery electric vehicles) (BEVs) registriert [8]. Das entspricht etwa 4,1 % des gesamten Pkw Bestandes [9]. In Abbildung 1.1 ist die Entwicklung des BEV-Anteils am Pkw Bestand in Deutschland seit 2014 dargestellt. Die Entwicklung ließ zunächst exponentielles Wachstum vermuten, hat sich seit dem Jahr 2012 aber eher zu einem linearen Wachstum gewandelt. Obwohl BEVs einen wichtigen Beitrag zur Reduktion der CO₂-Emissionen leisten, scheint im Autoland Deutschland die Akzeptanz für den Technologiewechsel immer noch nicht ausreichend zu sein. Gründe für die fehlende Akzeptanz sind die immer noch weit verbreitete Reichweitenangst, lange Ladezeiten sowie Bedenken gegenüber übermäßiger Batteriealterung und somit vor finanziellen Risiken [10, 11].

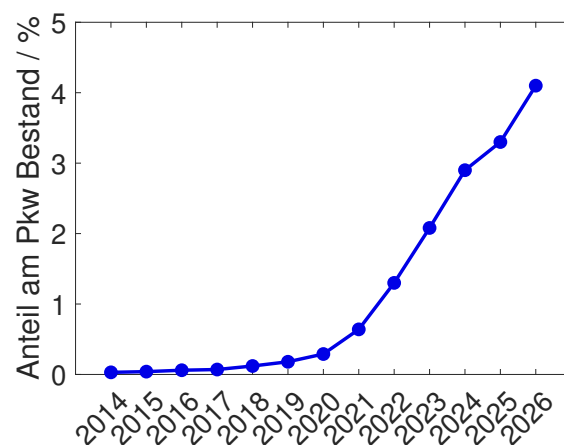


Abbildung 1.1.: Entwicklung des Anteils der BEVs am Pkw Bestand in Deutschland (eigene Darstellung anhand der Daten in [9]).

Die Degradation von LIBs ist getrieben von zahlreichen und komplexen thermischen und elektrochemischen Wechselwirkungen [12]. Untersuchungen der letzten Jahre haben gezeigt, dass auch mechanische Einflüsse eine wichtige Rolle spielen und zu starker

Batteriealterung führen können [12–14]. Veränderungen in der Kristallstruktur der Aktivmaterialien (AMs) während der Lithiierung und Delithiierung (Einlagerung bzw. Extraktion von Lithiumatomen im Kristallgitter der AMs) durch die Zyklisierung verursachen wechselnde mechanische Belastungen, die zu periodischen Dickenänderungen führen, welche auch als „Atmung“ (engl.: breathing) der Zelle bezeichnet werden [15–17]. Diese durch die Interkalation verursachten Belastungen können hohe mechanische Spannungen verursachen, die letztlich zu mechanischem Verschleiß führen.

Eine der Hauptursachen für die limitierte Schnellladefähigkeit von BEVs ist die mögliche Abscheidung von metallischem Lithium, das sogenannte Lithium-Plating [10]. Dabei handelt es sich um eine elektrochemische Nebenreaktion, bei der sich metallisches Lithium auf der Oberfläche der negativen Elektrode ablagert, verursacht durch hohe Ladeströme und niedrige Temperaturen [18]. Im schlimmsten Fall können sich Lithium-Dendriten bilden. Das sind nadelartige Lithium-Strukturen, die durch den Separator hindurch einen Kurzschluss der Elektroden verursachen können, was wiederum zu einem gefährlichen thermischen Durchgehen (engl.: thermal runaway) führen kann [19]. Ein weiterer negativer Effekt ist der irreversible Kapazitätsverlust, der durch die Bildung elektrisch isolierter Fragmente von Lithium-Dendriten, sogenanntes „totes Lithium“ (engl.: dead lithium), entsteht [20, 21]. Durch die Ablagerung von metallischem Lithium auf der negativen Elektrode entsteht außerdem ein zusätzlicher, messbarer Beitrag zur Ausdehnung der LIB.

Diese Arbeit untersucht die zuvor beschriebenen Effekte der Zellatmung sowie des Lithium-Platings anhand einer kommerziellen LIB-Zelle. Auf Basis eines physikalisch-chemischen Simulationsmodells werden die komplexen thermo-elektro-mechanischen Wechselwirkungen modelliert, die zu einer Dickenänderung der Zelle führen. Zusätzlich wird die Dickenänderung der Zelle experimentell gemessen, um eine Validierung der Modellergebnisse zu ermöglichen. Dabei werden die folgenden zentralen Fragestellungen betrachtet:

- Wie kann die interkalationsbedingte Ausdehnung, die durch die Volumenänderung der AM-Partikel verursacht wird, makroskopisch modelliert werden?
- Wie verhält sich die interkalationsbedingte Ausdehnung, wenn mehrere AMs in Mischelektroden kombiniert eingesetzt werden?
- Welchen Anteil haben die thermischen, elektrischen und mechanischen Wechselwirkungen jeweils an der Gesamtausdehnung der Zelle?
- Wie trägt Lithium-Plating zur Ausdehnung der LIB bei?

1.2. Verwendung veröffentlichter Inhalte

Diese Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für nachhaltige Energiesysteme (INES) der Hochschule Offenburg in der Forschungsgruppe Elektrische Energiespeicherung (EES) unter der Leitung von Wolfgang G. Bessler. Die finanzielle Förderung erfolgte durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) im Rahmen des Graduiertenkollegs SiMET (Simulation mechanisch-elektrisch-thermischer Vorgänge in Lithium-Ionen-Batterien (GRK 2218)). Während dieser Tätigkeit wurden Ergebnisse der vorliegenden Arbeit bereits veröffentlicht. Teile dieser Veröffentlichungen werden hier wiederverwendet, weshalb nachfolgend meine Beiträge zu den Veröffentlichungen verdeutlicht werden.

Teile der vorliegenden Arbeit wurden bereits im Journal *Batteries* veröffentlicht [22]: D. Schmider und W. G. Bessler, „Thermo-electro-mechanical modeling and experimental validation of thickness change of a lithium-ion pouch cell with blend positive electrode,“ *Batteries*, Jg. 9, S. 354, 2023. DOI: 10.3390/batteries9070354. Ich habe den Versuchsaufbau geplant und aufgebaut und die Experimente selbstständig durchgeführt. Außerdem habe ich das Modell unter Betreuung von Wolfgang G. Bessler und unter Verwendung von Vorarbeiten von Serena Carelli und Michael Quarti weiterentwickelt und analysiert. Der Artikel wurde von mir verfasst und von Wolfgang G. Bessler überarbeitet und geprüft.

Eine weitere Veröffentlichung erfolgte in der Fachzeitschrift *Journal of the Electrochemical Society* [23]: D. Schmider und W. G. Bessler, „Influence of Intra-Particle Concentration Gradients and Lithium Plating on the Thickness Change of a Lithium-Ion Pouch Cell,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 172, S. 090 522, 2025. DOI: 10.1149/1945-7111/ae009e. Die Modellerweiterungen wurden von mir unter Betreuung von Wolfgang G. Bessler entwickelt und analysiert. Der Artikel wurde von mir verfasst und von Wolfgang G. Bessler überarbeitet und geprüft.

Kapitel 3, 4 und 5 basieren im Wesentlichen auf [22], Kapitel 6 auf [23]. Deshalb wird auf eine zusätzliche Kennzeichnung der Inhalte verzichtet. Beide genannten Artikel sind unter CC BY 4.0 lizenziert (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1.3. Gliederung

Die vorliegende Arbeit ist wie folgt aufgebaut: Im Anschluss an diese Einleitung beschreibt Kapitel 2 die Grundlagen, auf denen diese Arbeit aufbaut. In Kapitel 3 wird anschließend der experimentelle Aufbau beschrieben, der für die Messung der erforderlichen Daten verwendet wurde. Kapitel 4 beschreibt die theoretische Entwicklung des mechanischen Modells sowie dessen Implementierung in die Simulationsumgebung. Die

wichtigsten Ergebnisse der vorliegenden Arbeit werden in Kapitel 5 und 6 dargestellt. Hierbei werden die in zwei Veröffentlichungen [22, 23] erschienenen Ergebnisse im Zusammenhang ausführlich beschrieben. Abschließend werden in Kapitel 7 die zentralen Erkenntnisse dieser Arbeit zusammengefasst und offene Fragen und Ansatzpunkte in einem Ausblick für zukünftige Arbeiten dargestellt.

2. Grundlagen

2.1. Lithium-Ionen-Batterien

2.1.1. Aufbau und Funktion

Elektrochemische Systeme zur Bereitstellung elektrischer Energie lassen sich, unabhängig von den eingesetzten Materialien, in drei Kategorien einteilen [24, 25]:

- **Primärzellen** oder auch nicht wiederaufladbare Zellen sind den Verbrauchern heutzutage vor allem im Bereich der Gerätebatterien bekannt (z.B. Fernbedienungen, Hörgeräte etc.). Sie sind zum einmaligen Gebrauch bestimmt, da die im Inneren ablaufende Reaktion irreversibel ist.
- **Sekundärzellen** sind die sogenannten wiederaufladbaren Zellen oder auch Akkumulatoren. Durch Anlegen eines gegenläufigen Stromes von außen kann die Reaktion umgekehrt ablaufen, wodurch die Zelle wieder aufgeladen wird. Bekannte Beispiele sind Starterbatterien in Fahrzeugen sowie Batterien von portablen Geräten wie Smartphones, Notebooks und Powertools.
- **Tertiärzellen** unterscheiden sich von den beiden vorangegangenen Systemen insofern, dass die Reaktanten für die Reaktion von außen in das System eingebracht werden. Im Gegensatz zur Primär- und Sekundärzelle, bei denen die Aktivmaterialien innerhalb der Einheit untergebracht sind, liegen bei der Tertiärzelle die Energieumwandlung und die Speicherung somit räumlich getrennt vor, wobei die Zelle selbst keinen chemischen Energiespeicher darstellt, sondern lediglich als Energiewandler fungiert. Das wohl bekannteste Beispiel dieses Typs stellt die Brennstoffzelle dar.

Primär- und Sekundärzellen werden allgemein auch als Batterien bezeichnet, Tertiärzellen hingegen als Energiewandler. Diese Arbeit fokussiert sich auf den aktuell wohl prominentesten Vertreter der Sekundärzellen, die LIB. Der Aufbau einer solchen LIB ist in Abbildung 2.1 schematisch dargestellt. Wie alle galvanischen Zellen ist sie aus zwei Halbzellen aufgebaut, die mittels eines porösen Separators voneinander getrennt sind. Der gesamte Porenraum zwischen den beiden Stromableitern ist mit flüssigem Elektrolyt gefüllt, der für den Ionentransport benötigt wird. Als Halbzelle bezeichnet man die mit Elektrolyt in Kontakt stehende Elektrode. Es gibt die negative Elektrode (NE), hier

am Beispiel von Graphit, und die positive Elektrode (PE), hier Lithium-Cobalt-Oxid (LCO). Prinzipiell sind aber auch andere Kombination von AMs möglich, worauf später noch eingegangen wird. Die Elektroden bestehen aus mehreren Bestandteilen (siehe Vergrößerung PE), weshalb sie auch als Kompositelektroden bezeichnet werden. Sie setzen sich zusammen aus:

- **Aktivmaterial** - Elektrochemisch aktives Material, das die Energie speichert
- **Stromableiter** - Metallfolie zur elektrischen Leitung der Elektronen
- **Leitrußpartikel** - Leitadditiv zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit innerhalb des Aktivmaterials
- **Binder** - Polymerische Binder zur strukturellen Stabilisierung und Kontaktierung zwischen Stromableiter und Beschichtung

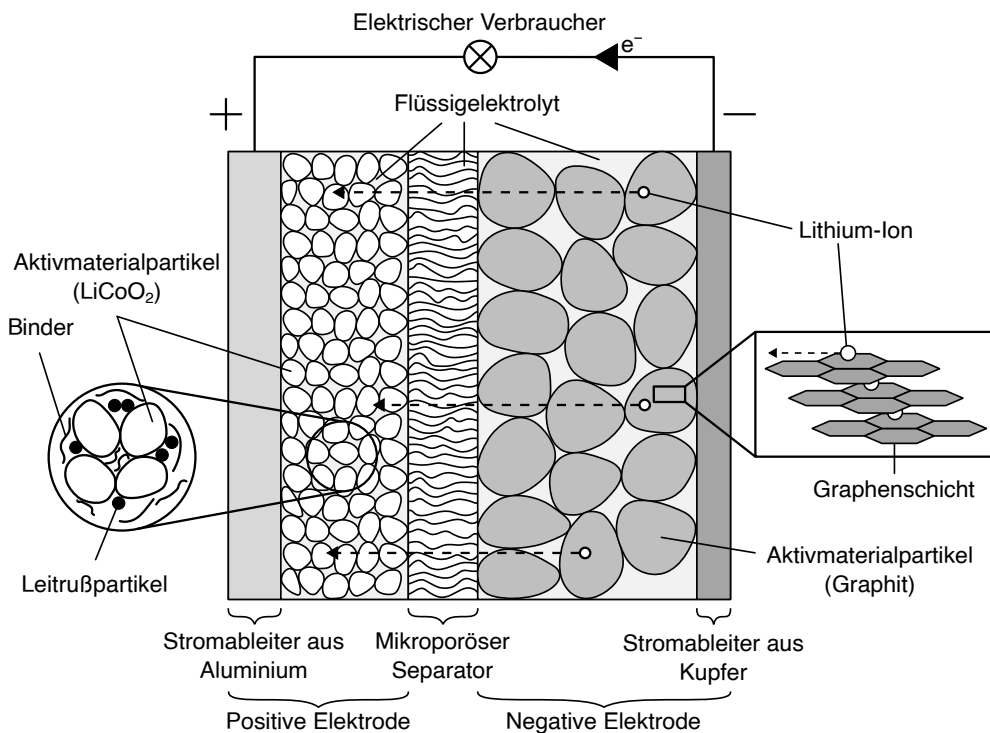
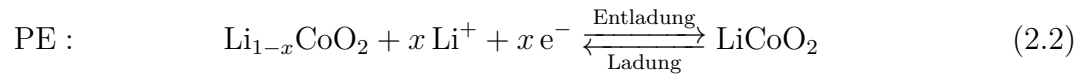
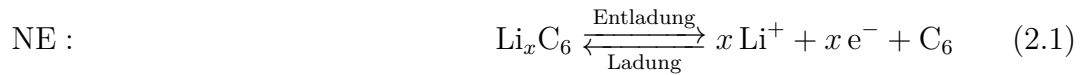


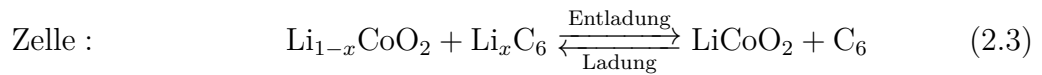
Abbildung 2.1.: Schematischer Aufbau des Elektrodenpaares einer Lithium-Ionen-Batterie, dargestellt für einen Entladevorgang (mit geringfügigen Änderungen entnommen aus [24], mit freundlicher Genehmigung von Springer Nature).

Wird ein elektrischer Verbraucher an die Kontakte der Zelle angeschlossen, läuft in der Zelle der Entladungsprozess wie folgt ab: Zwischen den Graphenschichten der Graphit-Aktivmaterialpartikel sind im geladenen Zustand Lithium-Atome eingelagert. Wird der äußere Stromkreis geschlossen, verlassen die Lithium-Atome das Kristallgitter unter

Abgabe eines Elektrons und gehen als positiv geladenes Ion im Elektrolyten in Lösung. Diesen Vorgang nennt man Deinterkalation. Während die Ionen im flüssigen Elektrolyten von der NE durch den Separator hin zur PE migrieren, fließen die frei gewordenen Elektronen über den äußeren Stromkreis zur PE und verrichten dabei elektrische Arbeit. An der PE läuft dann die Interkalation ab, wobei Lithium-Ionen unter der Aufnahme von Elektronen in das Kristallgitter der Aktivmaterialpartikel interkalieren. Bei der Ladung läuft dieser Vorgang unter Aufbringung eines entgegengesetzten Stromes in umgekehrter Richtung ab. Bei dieser Art von elektrochemischer Reaktion handelt es sich um eine Redoxreaktion, die für die hier dargestellten AMs wie folgt dargestellt wird:



Die Begriffe Enladung und Ladung beziehen sich dabei auf die Vorgänge der Zelle. Während der Entladung der Zelle läuft also die Deinterkalation in der NE ab und die Interkalation in der PE. Durch Addition der beiden Halbzellreaktionen ergibt sich die Gesamtreaktion der Zelle:



Die in Abbildung 2.1 dargestellte galvanische Zelle ist die kleinste funktionale Einheit in einer Batteriezelle. Man spricht hierbei auch vom Elektrodenpaar. Auch die Batteriezelle wird typischerweise einfach als Zelle bezeichnet. In einer Zelle sind mehrere solcher Elektrodenpaare parallel geschaltet, wodurch die Kapazität der Zelle bei gleicher Spannung erhöht wird.

Für den Aufbau der Zelle gibt es dabei mehrere Möglichkeiten, die in Abbildung 2.2 dargestellt sind. Für Rundzellen wird ein zylindrischer Zellwickel hergestellt. Bei prismatischen Zellen, also größerformatigen quaderförmigen Zellen mit Gehäusen aus Metall oder Kunststoff, wird ein Flach-Wickel oder auch ein Stapel (engl.: stack) verwendet. Bei Flachzellen, sogenannten Pouch-Zellen, wird ein Zellstapel eingesetzt. Für diese Arbeit sind besonders die Pouch-Zellen relevant, da es sich bei der für Experimente und Simulationen verwendeten Zelle um eine Pouch-Zelle handelt. Da die Hülle nur aus einer dünnen Kunststoffverbundfolie besteht, sind diese Zellen verhältnismäßig leicht, dafür aber auch elastischer, was im späteren Verlauf der Arbeit von Relevanz ist.

2.1.2. Aktivmaterialien

Wie bereits im vorherigen Abschnitt erwähnt, gibt es unterschiedliche AMs, die für die Elektroden von LIBs verwendet werden. Vor allem für die PE gibt es eine Vielzahl an

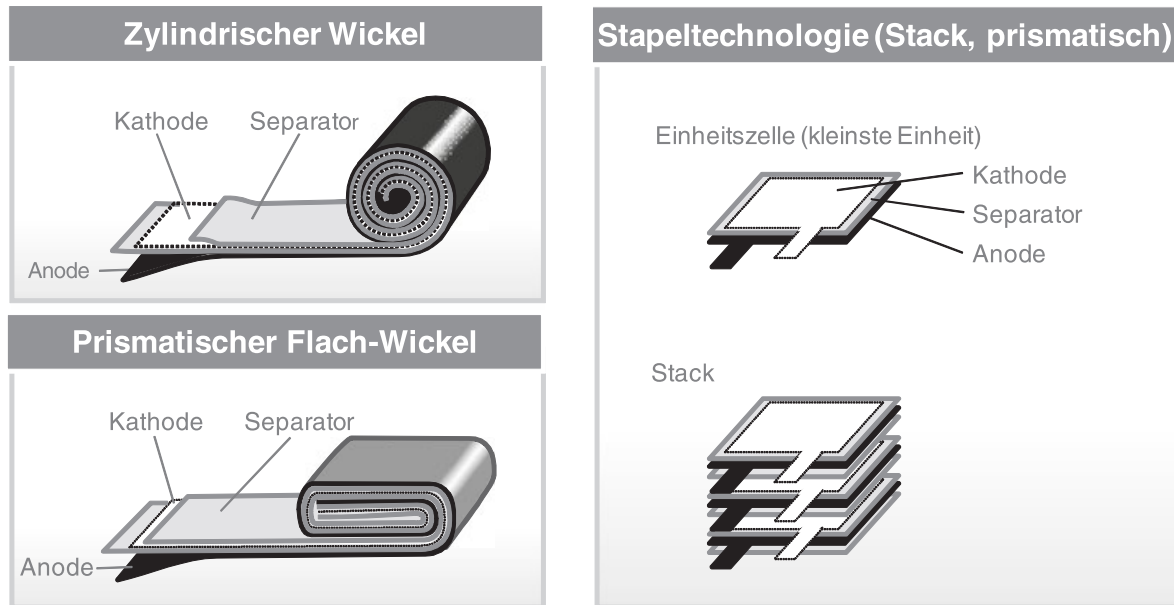


Abbildung 2.2.: Wickelarten bei verschiedenen Bauarten von Lithium-Ionen-Batterien. Zylindrischer Wickel für Rundzellen (links oben), prismatische Flachwickel für prismatische Zellen (links unten) und Stapel für Pouch- und prismatische Zellen [24].

möglichen Materialien. An der NE wird überwiegend Graphit verwendet. In Abbildung 2.3 sind einige typische Beispiele von häufig verwendeten AMs mit ihrer jeweiligen Spannungslage und spezifischen Kapazität dargestellt. Für diese Arbeit sind besonders LCO (LiCoO_2), Lithium-Nickel-Cobalt-Aluminium-Oxid (NCA) ($\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}$) und Graphit (LiC_6) interessant, da sie in der hier verwendeten Pouch-Zelle verwendet werden.

Die Kombination der Aktivmaterialien bestimmt die spezifische Kapazität der Zelle und die charakteristische Leerlaufspannung (engl.: open-circuit voltage) (OCV), beeinflusst aber auch weitere Eigenschaften wie Performance, Zyklenstabilität, Lebensdauer, thermische Stabilität und Produktionskosten. Durch Kombination unterschiedlicher AMs in sogenannten Mischelektroden (engl.: blend electrodes) werden die spezifischen Eigenschaften der einzelnen AMs gezielt innerhalb einer Elektrode kombiniert, um die Eigenschaften der Zelle zu optimieren [27, 28]. Im Bereich der PE wird dies schon länger praktiziert. So besitzt auch die für diese Arbeit verwendete Pouch-Zelle eine Mischelektrode als PE, bestehend aus NCA und LCO. Inzwischen werden aber auch immer häufiger Silizium-Graphit Mischelektroden an der NE eingesetzt [29, 30].

2.1.3. Degradation

Moderne LIBs erreichen mehrere tausend Zyklen und damit eine beachtliche Lebensdauer [31, 32]. Dies zeigt sich auch im Bereich der BEVs, wo die meisten Hersteller inzwischen

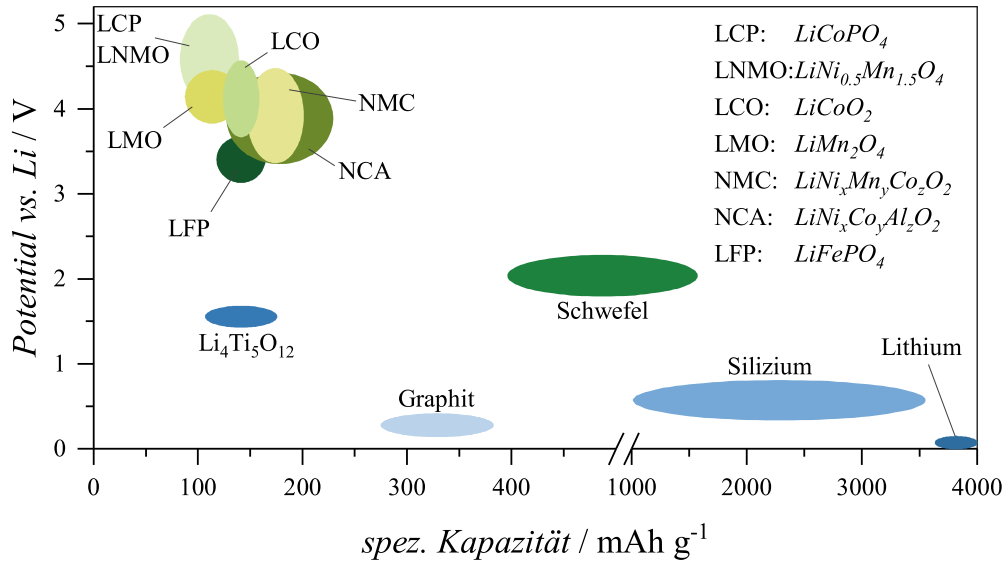


Abbildung 2.3.: Spannungslage und spezifische Kapazität typischer Aktivmaterialien der PE (grün) und NE (blau) [26].

Garantien von 160.000 km oder 8 Jahren bei 70 % verbleibender Restkapazität angeben, wie Tabelle 2.1 entnommen werden kann [33]. Dennoch unterliegen die Zellen einer Degradation oder auch Alterung, die durch eine Vielzahl verschiedener Alterungsmechanismen verursacht wird. Einige der wichtigsten Mechanismen sind in Abbildung 2.4 schematisch dargestellt. Welche Mechanismen in konkreten Fällen für die Alterung verantwortlich sind, ist schwer nachzuvollziehen und noch schwerer vorherzusagen. Das liegt zum einen an der bloßen Vielzahl an möglichen Mechanismen, aber auch daran, dass die Effekte sich teilweise gegenseitig bedingen oder begünstigen [12]. Für die vorliegende Arbeit sind besonders die mechanischen Alterungseffekte relevant, die durch die interkalationsbedingte Ausdehnung der AMs entstehen, wie z.B. Rissbildung in den Partikeln, Ablösung von den Stromableitern und folglich Kontaktverlust. Ein besseres Verständnis des Effekts der interkalationsbedingten Ausdehnung kann somit auch zu einem besseren Verständnis der Zellalterung führen.

Tabelle 2.1.: Herstellergarantie auf Fahrzeugbatterien von BEVs (Daten entnommen aus [33]).

Hersteller	Modell	Garantiedauer	Mindestkapazität
Aiways	U5	8 Jahre / 150.000 km	75 %
Audi	alle	8 Jahre / 160.000 km	70 %
BMW	alle	8 Jahre / 160.000 km	70 %
Citroen/DS	alle neuen Modelle	8 Jahre / 160.000 km	70 %
Citroen/DS	C-Zero, Berlingo (B9)	8 Jahre / 100.000 km	70 %
Fiat	500e (42 kW h)	8 Jahre / 160.000 km	70 %
Fiat	500e (23 kW h)	8 Jahre / 100.000 km	70 %
Ford	Mach-e	8 Jahre / 160.000 km	n.b.
Honda	e	8 Jahre / 160.000 km	n.b.
Hyundai	Kona elektro, Ioniq 5	8 Jahre / 160.000 km	70 %
Hyundai	Ioniq elektro	8 Jahre / 200.000 km	70 %
Jaguar	i-Pace	8 Jahre / 100.000 km	70 %
Kia	alle	7 Jahre / 150.000 km	70 %
Lexus	UX300e	10 Jahre / 1.000.000 km	70 %
Mazda	MX-30	8 Jahre / 160.000 km	70 %
Mercedes-Benz	EQA, EQB, EQC	8 Jahre / 160.000 km	70 %
Mercedes-Benz	EQS	10 Jahre / 250.000 km	70 %
Mini	Mini SE	8 Jahre / 160.000 km	70 %
Nissan	alle	8 Jahre / 160.000 km	75 %
Opel	alle neuen Modelle	8 Jahre / 160.000 km	70 %
Opel	Ampera-e	8 Jahre / 160.000 km	60 %
Peugeot	alle neuen Modelle	8 Jahre / 160.000 km	70 %
Peugeot	iOn	8 Jahre / 100.000 km	70 %
Polestar	Polestar 2	8 Jahre / 160.000 km	n.b.
Porsche	Taycan	8 Jahre / 160.000 km	70 %
Renault	Zoe, Twingo	8 Jahre / 160.000 km	70 %
Renault	Kangoo	5 Jahre / 100.000 km	66 %
Seat	alle	8 Jahre / 160.000 km	70 %
Skoda	alle	8 Jahre / 160.000 km	70 %
Smart	alle	8 Jahre / 100.000 km	70 %
Tesla	Model 3 SR+	8 Jahre / 160.000 km	70 %
Tesla	Model 3 LR	8 Jahre / 200.000 km	70 %
Tesla	Model S/X	8 Jahre / 240.000 km	70 %
Toyota	bz4x	8 Jahre / 160.000 km	n.b.
VW	alle	8 Jahre / 160.000 km	70 %
Volvo	alle	8 Jahre / 160.000 km	70 %

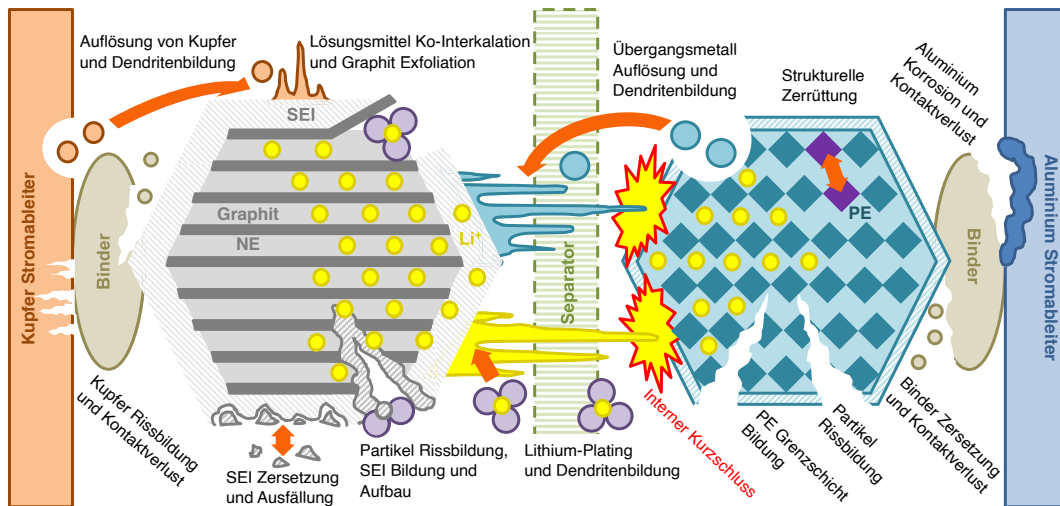


Abbildung 2.4.: Schematische Darstellung einiger Alterungsmechanismen in Lithium-Ionen-Batterien (ins Deutsche übersetzt aus [12], lizenziert unter CC BY 4.0, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

2.2. Modellierung von Lithium-Ionen-Batterien

2.2.1. Gründe für die Modellierung

LIBs sind komplexe, multiphysikalische Systeme [34]. Ihr makroskopisches Verhalten hängt von einer Vielzahl physikalischer Parameter ab, die bei Zellentwicklung und -fertigung kontrolliert werden müssen, um am Ende das gewünschte Betriebsverhalten zu erhalten. Beispiele für solche Parameter sind die Auswahl der verwendeten AMs, deren Partikelgröße, das Verhältnis der Kapazitäten von NE zu PE (das sog. Balancing), Menge und Zusammensetzung des Flüssigelektrolyten, Dicke der Elektrodenbeschichtungen und viele weitere mehr. Eine Möglichkeit, diese Vielzahl an Parametern für die Fertigung einer neuen Zellvariante zu optimieren, ist die systematische Anfertigung von Prototypen, die eingehend getestet werden. Allein durch die bloße Anzahl an möglichen Parameterkonfigurationen ist dieses Vorgehen jedoch sehr ressourcenintensiv. Zudem unterliegt die Fertigung immer auch einer gewissen Streuung, sodass mehrere Proben der gleichen Parameterkonfiguration getestet werden müssen, um statistisch aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten [35, 36].

Modellbildung und Simulation spielen deshalb besonders in der Zellentwicklung eine wichtige Rolle. Anstatt aufwendige und groß angelegte Versuchsreihen durchzuführen, werden spezifische Parameterkonfigurationen von Zellprototypen simuliert. Dies beschleunigt den Entwicklungsprozess enorm, da in kürzerer Zeit deutlich mehr Parameterkombinationen getestet und Parameter leichter variiert werden können. Dies setzt allerdings validierte Modelle voraus, die belastbare Ergebnisse generieren. Auf Experimente kann daher meist nicht gänzlich verzichtet werden. Dennoch kann der Testaufwand durch

eine Einschränkung des zu untersuchenden Parameterraumes deutlich reduziert werden [37–39].

Weitere Gründe für die Modellierung und Simulation von LIBs sind:

- Einige physikalische Zustandsgrößen können experimentell nicht direkt gemessen werden, sind aber von Interesse für die Analyse von LIBs. Durch die Simulation können diese Zustandsgrößen zugänglich gemacht werden. Ein Beispiel für eine solche Zustandsgröße ist die zeitliche und örtliche Konzentration von Lithium in den AM-Partikeln. Durch Simulation können Gradienten der Lithium-Konzentration analysiert werden, die bei starker Ausprägung z.B. zu beschleunigter Zellalterung führen können [40].
- Für die Zustandsdiagnose von LIBs werden modellbasierte Schätzer angewendet. Dabei werden die Modelle mit Messwerten, z.B. Spannung oder Strom, gespeist und geben den aktuellen Ladezustand (engl.: state of charge) (SOC) oder Gesundheitszustand (engl.: state of health) (SOH) zurück. Dies ist für Batteriemanagementsysteme (BMS) relevant [41, 42].
- Bei der Entwicklung batteriebetriebener Systeme, z.B. BEVs oder Powertools, werden Modelle von Batterien benötigt. In diesem Kontext spricht man auch von digitalen Zwillingen, die das reale System möglichst exakt abbilden sollen [43, 44].
- Für die Entwicklung und das Design neuer AMs werden in den Materialwissenschaften Simulationsmethoden wie Dichtefunktionaltheorie (DFT) und Molekulardynamik (MD) eingesetzt [37, 45].

Bei der Vielzahl an Anwendungsgebieten, bei denen Batteriemodelle in der Simulation zum Einsatz kommen, wird schnell klar, dass jeweils unterschiedliche Anforderungen an die Modelle gestellt werden. Dies betrifft Punkte wie Genauigkeit, Auflösung, Ressourcenaufwand, Implementierung und Echtzeitfähigkeit. Daher gibt es verschiedene Modellierungsansätze im Bereich der Batteriemodellierung, die im Folgenden differenziert und beschrieben werden.

2.2.2. Modellierungsansätze

Im Bereich der LIB-Modellierung kann zwischen drei typischen Abstraktionsstufen unterschieden werden, die unterschiedliche Komplexität aufweisen. Diese sind in Abbildung 2.5 schematisch dargestellt. Die Komplexität der Modelle steigt von Black-Box über Grey-Box bis hin zu den White-Box Modellen stark an, jedoch steigt damit auch der Grad der mechanistischen Aussagekraft und Erkenntnis der Modelle. Während Black-Box Modelle nur das Verhalten abbilden, werden bei White-Box Modellen die physikalischen Vorgänge modelliert, wodurch interne Mechanismen und Zustände erfasst werden können.

Grey-Box Modelle kombinieren beide Ansätze und stellen somit eine Mischform dar [38, 40, 46, 47]. Nachfolgend werden die drei Ansätze ausführlicher beschrieben.

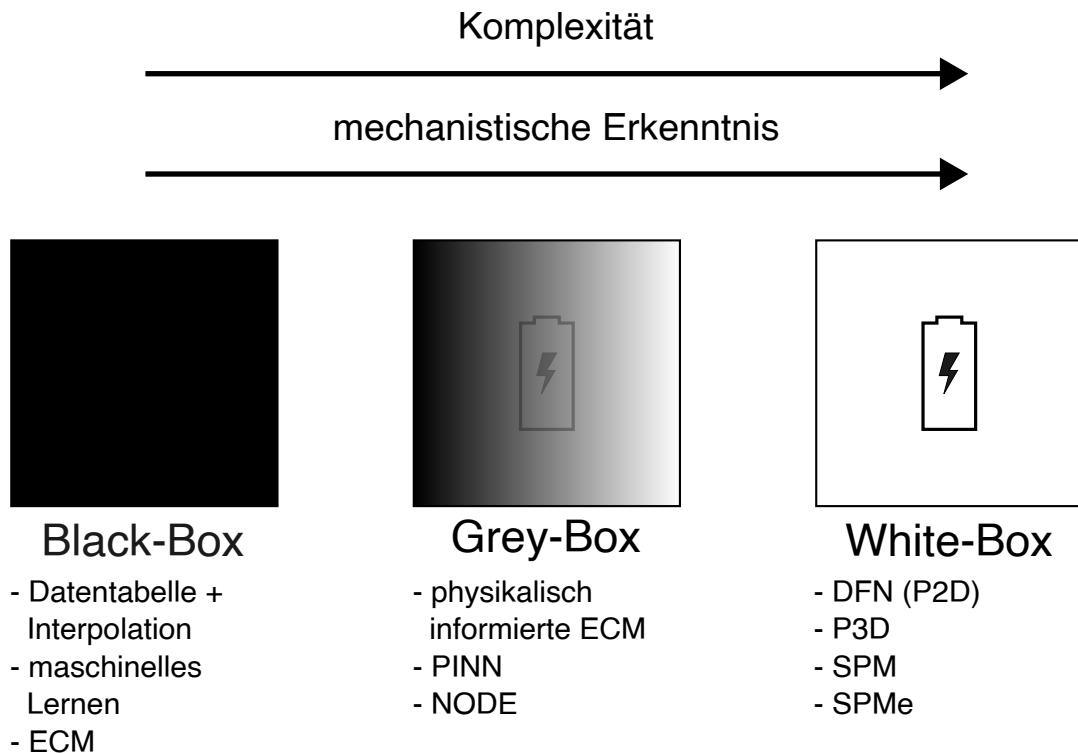


Abbildung 2.5.: Schematische Darstellung der Abstraktionsstufen in der Modellierung von Lithium-Ionen Batterien (eigene Darstellung nach [48]).

Black-Box Modelle

Bei der Black-Box Modellierung steht die korrekte Beschreibung des Verhaltens des Modellobjektes im Vordergrund. Deshalb werden diese Modelle auch als „Verhaltensmodelle“ bezeichnet. Die Art der Beschreibung bzw. das Verständnis des Verhaltens spielen hierbei eine untergeordnete Rolle. Dies wird vor allem in dem Begriff der „datenbasierten Modellierung“ deutlich, der ebenfalls häufig für diesen Modellierungsansatz verwendet wird. Eine einfache Datentabelle, die bestimmten Eingangsparametern entsprechende Ausgabewerte, die vorher z.B. experimentell bestimmt wurden, zuordnet, fällt beispielsweise in diese Modellierungskategorie. Dabei wird zwischen gemessenen Datenpunkten interpoliert, um den gesamten möglichen Zustandsraum abzudecken. Über die Grenzen dieses Zustandsraumes hinaus kann auch extrapoliert werden, jedoch kann es dabei zu erheblichen Abweichungen kommen [38].

Aus diesem Grund sind Methoden des maschinellen Lernens von großem Interesse, da diese besser generalisieren und so auch über die trainierte Datenbasis hinaus bessere

Ergebnisse liefern können [39, 40].

Ein weiterer typischer Ansatz ist das sogenannte Ersatzschaltkreis-Modell (engl.: equivalent circuit model) (ECM). Es verwendet die mathematische Beschreibung von elektrischen Komponenten wie Kondensatoren, Widerständen, Induktivitäten etc., die in einem Schaltkreis so angeordnet werden, dass sie das elektrische Verhalten der Batterie bestmöglich reproduzieren. Damit werden zwar nicht die realen physikalischen Vorgänge beschrieben, jedoch kann das dynamische Verhalten zeitlich korrekt wiedergegeben werden [49, 50].

Grey-Box Modelle

Während Black-Box Modelle mit vergleichsweise geringem Aufwand das Verhalten von Batterien beschreiben können, aber keine Erkenntnisse im Bereich der zugrundeliegenden Mechanismen ermöglichen, erlauben White-Box Modelle tiefergreifende Analysen. Dabei sind die White-Box Modelle allerdings wesentlich komplexer und erfordern einen erheblichen Mehraufwand für die Parametrierung. Grey-Box Modelle stellen hierbei eine Mischform aus Black-Box und White-Box Ansätzen dar [38, 40]. Black-Box Modelle werden hierfür um physikalische Informationen erweitert, hierbei spricht man auch von physikalisch informierten Modellen [51].

Im Bereich der datenbasierten Modellierung sind physikinformierte neuronale Netze (PINNs) [52, 53] und neuronale gewöhnliche Differentialgleichungen (engl.: neural ordinary differential equations) (NODEs) [46, 47] mögliche Methoden für die Grey-Box Modellierung. Ist beispielsweise der zu beschreibende physikalische Prozess bekannt, z.B. ein Diffusionsprozess, ist die mathematische Struktur der beschreibenden Differentialgleichung bekannt. Dies schränkt die Art der Lösung ein, wodurch weniger Daten für das Training der neuronalen Netze benötigt werden.

White-Box Modelle

Bei den White-Box Modellen spricht man auch von der physikalischen, elektrochemischen, physikalisch-chemischen oder physikochemischen Modellierung. Im Gegensatz zu den einfacheren Verhaltensmodellen ist das Ziel bei physikalischen Modellen, die Batterie deterministisch zu beschreiben und mithilfe physikalischer Gleichungen eine genaue Abbildung der in der Realität ablaufenden Prozesse zu erhalten. Dadurch können detaillierte Aussagen über interne Zustände der LIB und die auftretenden Mechanismen getroffen werden [34, 36, 39, 45].

Wie bereits erwähnt, werden für die beschreibenden Gleichungen zahlreiche Parameter benötigt, deren Parametrierung für eine spezielle Zelle sehr aufwendig sein kann. Außerdem muss innerhalb der Gruppe der physikalischen Modelle weiter differenziert werden,

da je nach Detaillierungsgrad bzw. räumlicher Auflösung unterschiedliche Modellierungsansätze zur Anwendung kommen. Das Spektrum der physikalischen Modelle reicht dabei von MD- oder DFT-Simulationen auf atomarer Ebene bis hin zur Systemmodellierung auf Batteriepack-Ebene, wie in Abbildung 2.6 schematisch dargestellt ist [37].

Die Auswahl der Simulationsmethode richtet sich auch nach dem jeweiligen Ziel, je nachdem ob Materialeigenschaften auf Basis der Struktur bestimmt werden (1), Performance anhand von Materialeigenschaften vorhergesagt (2) oder anhand der bestimmten Performance Systeme ausgelegt oder gesteuert werden sollen (3). Abbildung 2.6 gibt außerdem einen Überblick über die jeweils auftretenden Größenordnungen der untersuchten Strukturen und zu erwartenden Zeitkonstanten der relevanten Prozesse [37].

Für diese Arbeit sind besonders homogenisierte Modelle im Bereich der Kontinuums-Modellierung relevant, die auf der Theorie der porösen Elektroden (engl.: porous electrode theory) basieren. Diese Methode geht zurück auf Doyle, Fuller und Newman [54], weshalb diese Art der Modellierung auch als Doyle-Fuller-Newman (DFN) Modell bezeichnet wird. Die Diffusion und Migration der Lithium-Ionen im Flüssigelektrolyten sowie die Festkörperdiffusion der Lithiumatome in den Aktivmaterialpartikeln werden dabei vereinfacht als eindimensionale Prozesse betrachtet. Aufgrund der Verwendung dieser zwei eindimensionalen Skalen werden diese Modelle auch als pseudo-zweidimensionale (P2D) Modelle bezeichnet [36].

Wird das Modell um eine weitere eindimensionale Skala auf Zellebene zur Betrachtung des Wärmetransportes erweitert, so handelt es sich um pseudo-dreidimensionale (P3D) Modelle [55, 56]. Diese Methode wird für die vorliegende Arbeit verwendet, wobei auf Vorarbeiten innerhalb der Forschungsgruppe zurückgegriffen wird. Eine ausführliche Beschreibung der Modellgleichungen und der entsprechenden Annahmen erfolgt in Abschnitt 4.1.

Da das DFN Modell bereits sehr ressourcenintensiv ist, existieren zahlreiche Varianten, die weitere Vereinfachungen beinhalten, wie z.B. das Einzelpartikel-Modell (engl.: single particle model) (SPM) und das Einzelpartikel-Modell mit Elektrolyt-Dynamik (engl.: single particle model + electrolyte dynamics) (SPMe). Einen guten Überblick über die Kontinuums Modellierung, das DFN Modell und seine Abwandlungen gibt [36].

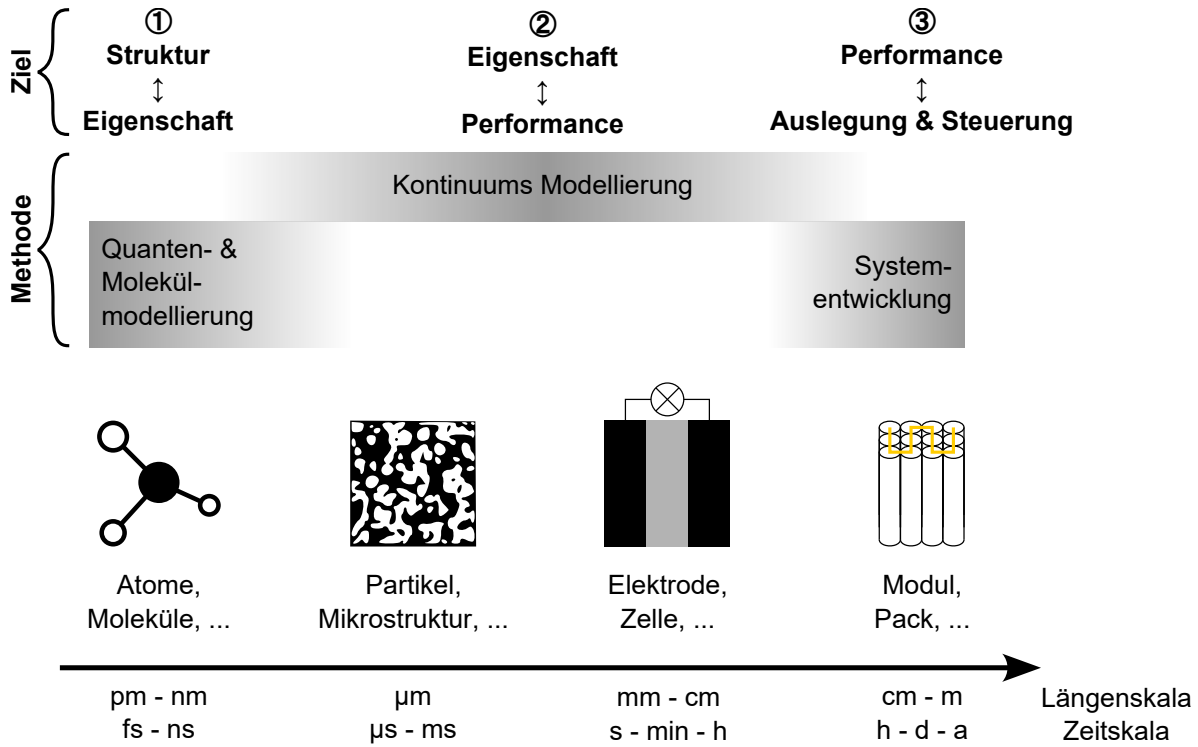


Abbildung 2.6.: Spektrum der physikalischen Modellierung, schematische Darstellung (eigene Darstellung nach [37]).

2.3. Thermodynamik von Lithium-Ionen-Batterien

2.3.1. Gleichgewichtsspannung

Thermodynamisch lässt sich die maximal gewinnbare elektrische Arbeit einer elektrochemischen Zelle bei konstantem Druck und Temperatur (isobare und isotherme Prozessführung) durch die Gibbs-Energie der Reaktion, auch als freie Enthalpie bezeichnet, beschreiben. Zwischen der Gleichgewichtsspannung $\Delta\phi^{\text{eq}}$ und der Gibbs-Reaktionsenergie $\Delta_R G$ lässt sich daher der folgende zentrale Zusammenhang formulieren [25, 45, 57]:

$$\Delta\phi^{\text{eq}} = -\frac{\Delta_R G}{zF} \quad (2.4)$$

Dabei ist z die Anzahl der übertragenen Elektronen pro Formelumsatz und F die Faraday-Konstante. Dieser Zusammenhang erlaubt es, aus einer Spannungsmessung direkt auf die Gibbs-Reaktionsenergie zu schließen [58]. Durch Anwendung der Gibbs-Helmholtz-Gleichung lässt sich die Gibbs-Reaktionsenergie in die Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$ und Reaktionsentropie $\Delta_R S$ aufteilen: [25, 57]:

$$\Delta_R G = \Delta_R H - T\Delta_R S \quad (2.5)$$

Dabei ist T die absolute Temperatur. Zusammen mit Gleichung 2.4 lassen sich damit durch Spannungsmessungen und deren Temperaturabhängigkeit Rückschlüsse auf die Reaktionsenthalpie und -entropie ziehen [59, 60]

$$\Delta\phi^{\text{eq}} = -\frac{\Delta_{\text{R}}H}{zF} + T\frac{\Delta_{\text{R}}S}{zF} \quad (2.6)$$

$$\frac{d\Delta\phi^{\text{eq}}}{dT} = \frac{\Delta_{\text{R}}S}{zF} \quad (2.7)$$

Umgekehrt ist es also auch möglich, bei bekannten thermodynamischen Eigenschaften die Spannung zu berechnen. Das erlaubt die Verwendung realer thermodynamischer Daten in der Simulation von LIBs, um Abweichungen von idealer Theorie zur Realität abbilden zu können, wie nachfolgend genauer ausgeführt wird.

2.3.2. Ideale und reale Thermodynamik

Idealisiert lassen sich Interkalationsmaterialien als binäre ideale feste Lösungen beschreiben (engl.: binary ideal solid solutions), bestehend aus einem Wirtsgitter bzw. der unlithiierten Spezies V[AM] und der lithiierten Spezies Li[AM] [58, 60, 61]. Ideale Lösungen sind in der Thermodynamik von Mischphasen im Bereich der Flüssigkeiten und Feststoffe das Äquivalent zu den idealen Gasen. Dabei wird – anders als bei den idealen Gasen – nicht angenommen, dass es keine Wechselwirkungen zwischen den an der Mischung beteiligten Spezies gibt, sondern dass sich diese im Mittel nicht von den Wechselwirkungen innerhalb der reinen Spezies unterscheiden. Dadurch ergeben sich für die thermodynamischen Zustandsgrößen der idealen Lösung folgende Zusammenhänge in Abhängigkeit der Zusammensetzung [59, 62]:

$$G^{\text{id}} = \sum_i X_i G_i + RT \sum_i X_i \ln X_i \quad (2.8)$$

$$S^{\text{id}} = \sum_i X_i S_i - R \sum_i X_i \ln X_i \quad (2.9)$$

$$H^{\text{id}} = \sum_i X_i H_i \quad (2.10)$$

$$V^{\text{id}} = \sum_i X_i V_i \quad (2.11)$$

Hierbei ist R die universelle Gaskonstante, X_i der Stoffmengenanteil der Spezies i und V_i das molare Volumen der Spezies i . ^{id} bezeichnet die molaren Zustandsgrößen der Mischung in einer idealen Lösung. Generell kann eine beliebige molare Zustandsgröße M einer Lösung als durch Stoffmengenanteile gewichtete Summe der partiellen molaren Zustandsgrößen $\bar{M}_i$ der Spezies i ausgedrückt werden [62]:

$$M = \sum_i X_i \bar{M}_i \quad (2.12)$$

Verglichen z.B. mit Gleichung 2.11 fällt auf, dass für ideale Lösungen

$$V_i = \bar{V}_i \quad (2.13)$$

gilt. Das bedeutet, dass für ideale Lösungen das partielle molare Volumen über den gesamten Stöchiometriebereich konstant ist und dem molaren Volumen der reinen Spezies entspricht. Das molare Volumen der Mischphase ändert sich also linear mit der Änderung der Zusammensetzung.

Die Gibbs-Reaktionsenergie in Gleichung 2.4 kann in einen Standardterm (bezeichnet durch ^{0} , typischerweise definiert bei 298 K und 1 bar) und einen sogenannten Überführungsterm zerlegt werden [57, 60]:

$$\Delta_R G = \Delta_R G^0 + RT \ln \left(\prod_i^{N_R, N_P} \left(\frac{c_i}{c_i^0} \right)^{\nu_i} \right) \quad (2.14)$$

Dabei ist N_R die Anzahl der Reaktanten, N_P die Anzahl der Produkte, c_i die Aktivitätskonzentration der Spezies i , c_i^0 die Standardkonzentration und ν_i der stöchiometrische Koeffizient der Spezies i . Eingesetzt in Gleichung 2.4 ergibt sich dadurch die sogenannte Nernst-Gleichung [60]:

$$\Delta\phi^{\text{eq}} = -\frac{\Delta_R G^0}{zF} - \frac{RT}{zF} \ln \left(\prod_i^{N_R, N_P} \left(\frac{c_i}{c_i^0} \right)^{\nu_i} \right) \quad (2.15)$$

Betrachtet man die Brutto-Reaktionsgleichung eines idealen Interkalationsmaterials gegen eine Lithium-Referenzelektrode [60]



so ergibt sich aus der Nernst-Gleichung

$$\Delta\phi^{\text{eq}} = -\frac{\Delta_R G^0}{zF} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{\text{Li}[\text{AM}]} c_{\text{V}[\text{AM}]}^0 c_{\text{Li}[\text{metal}]}^0}{c_{\text{Li}[\text{AM}]}^0 c_{\text{V}[\text{AM}]} c_{\text{Li}[\text{metal}]}}. \quad (2.17)$$

Für eine ideale Lösung kann dieser Ausdruck weiter vereinfacht werden zu [60]

$$\Delta\phi^{\text{eq}} = -\frac{\Delta_R G^0}{zF} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{X_{\text{Li}[\text{AM}]}}{1 - X_{\text{Li}[\text{AM}]}}. \quad (2.18)$$

Aus dieser Gleichung resultiert für ein ideales Interkalationsmaterial theoretisch ein symmetrischer S-förmiger Spannungsverlauf mit Spannungen von $+\infty$ bei $X_{\text{Li}[\text{AM}]} = 0$ und $-\infty$ bei $X_{\text{Li}[\text{AM}]} = 1$. Bei $X_{\text{Li}[\text{AM}]} = 0,5$ verschwindet der Überführungsterm vollständig.

Diese idealisierten Annahmen treten in der Realität allerdings nur näherungsweise

auf, wenn sich die Spezies in ihrer intermolekularen Wechselwirkung sehr ähnlich sind. Ein Beispiel hierfür ist Li_xTiS_2 [58, 61]. Reale AMs weisen aber häufig ein von der idealen Lösung abweichendes Verhalten auf. In Abbildung 2.7 werden für typische AMs die realen Gleichgewichtsspannungen mit den theoretisch idealen Spannungskurven verglichen. Die idealen Verläufe wurden dabei so bestimmt, dass sie bei $X = 0,5$ mit den gemessenen Spannungen übereinstimmen [63]. Die experimentell gemessenen Spannungen aller Materialien weichen erheblich vom idealen Verhalten ab. Graphit und LCO zeigen aufgrund von Phasenseparation ein (LCO) oder mehrere (Graphit) Spannungsplateaus [58, 63]. Die Teilbilder c bis h zeigen außerdem, dass im Experiment oft nicht der gesamte Stöchiometriebereich verfügbar ist, da einige AMs bei niedrigem Lithium-Gehalt instabil werden.

Daher ist es wichtig, das reale Verhalten der AMs bei der Modellierung zu berücksichtigen. Nach Mayur et al. [60] kann die experimentell gemessene Spannung als Kombination idealen Verhaltens und zusätzlicher Exzess-Anteile aufgefasst werden, die vereinfachend zu $\Delta_R G^{0E}$ zusammengefasst werden, sodass für die reale Gleichgewichtsspannung gegenüber der Lithium-Referenz gilt:

$$\Delta\phi^{\text{eq}} = -\frac{\Delta_R G^{0E}}{zF} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{X_{\text{Li[AM]}}}{1 - X_{\text{Li[AM]}}} . \quad (2.19)$$

Dies kann weiter in die Reaktionsenthalpie und -entropie aufgeteilt werden (siehe [60] für vollständige Herleitung):

$$\Delta_R H = h_{\text{Li[AM]}}^{0E} - h_{\text{V[AM]}}^{0E} - h_{\text{Li[metal]}}^0 \quad (2.20)$$

$$\Delta_R S = s_{\text{Li[AM]}}^{0E} - R \ln \frac{X_{\text{Li[AM]}}}{1 - X_{\text{Li[AM]}}} - s_{\text{V[AM]}}^{0E} - s_{\text{Li[metal]}}^0 \quad (2.21)$$

Durch Kombination mit den Gleichungen 2.6 und 2.7 lassen sich die Enthalpien und Entropien der beteiligten Spezies direkt aus der gemessenen Gleichgewichtsspannung ableiten [60]:

$$h_{\text{Li[AM]}}^{0E} - h_{\text{V[AM]}}^{0E} - h_{\text{Li[metal]}}^0 = zF \left(-\Delta\phi^{\text{eq}} + T \frac{d\Delta\phi^{\text{eq}}}{dT} \right) \quad (2.22)$$

$$s_{\text{Li[AM]}}^{0E} - R \ln \frac{X_{\text{Li[AM]}}}{1 - X_{\text{Li[AM]}}} - s_{\text{V[AM]}}^{0E} - s_{\text{Li[metal]}}^0 = zF \frac{d\Delta\phi^{\text{eq}}}{dT} \quad (2.23)$$

Aus Messwerten der Gleichgewichtsspannung und ihrer Temperaturabhängigkeit kann somit die reale Thermodynamik von AMs bestimmt werden. Wie die linken Seiten der Gleichungen 2.22 und 2.23 verdeutlichen, handelt es sich dabei jedoch um zusammengesetzte Ausdrücke, die das Verhalten der lithiierten und der unlithiierten Spezies sowie der Referenzelektrode überlagern. Für den Einsatz in der Simulation sind daher zusätzliche Schritte erforderlich, die in Abschnitt 4.3.2 ausführlich beschrieben werden.

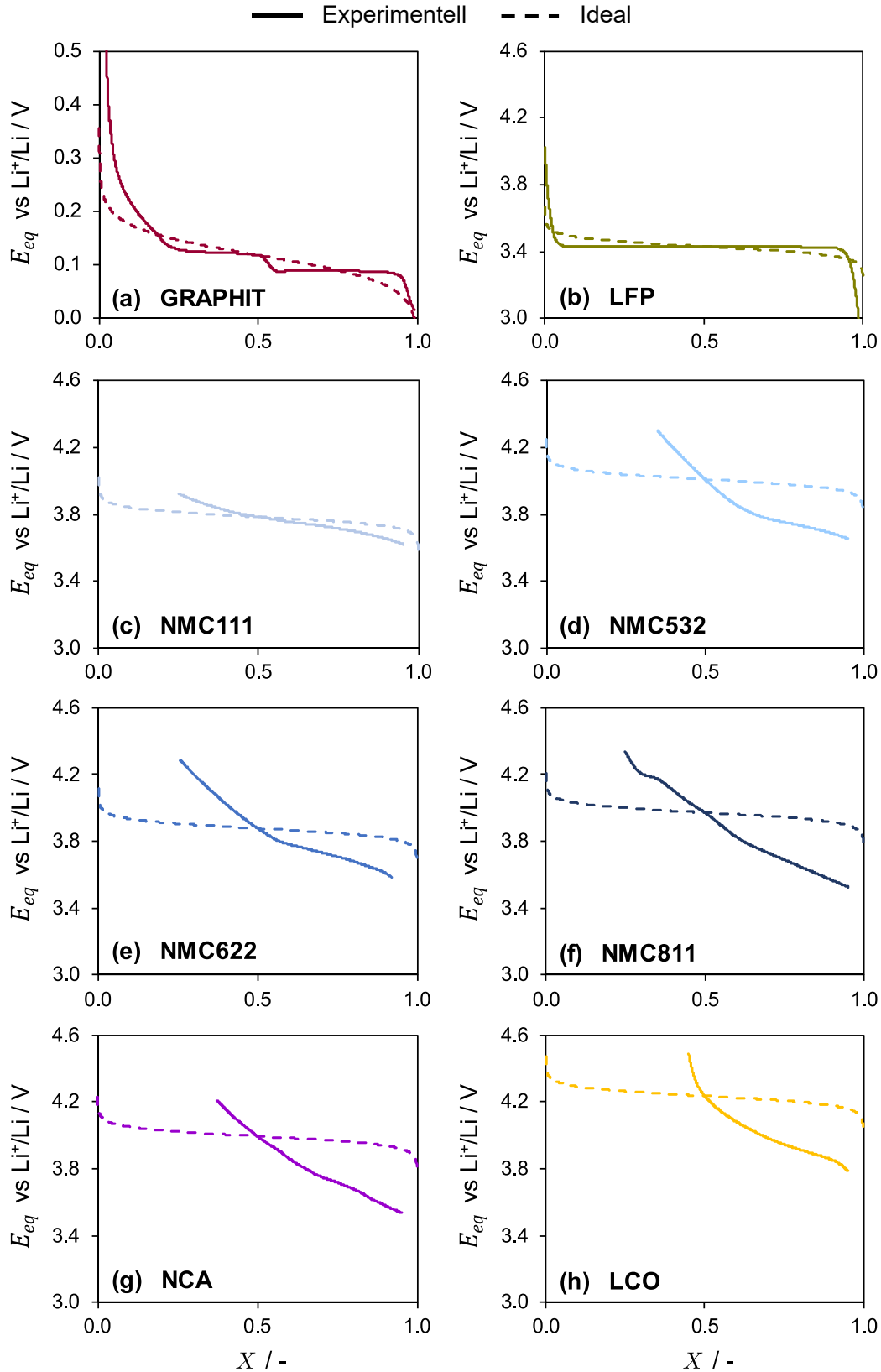


Abbildung 2.7.: Vergleich von experimentell gemessenen realen Gleichgewichtsspannungskurven mit theoretisch (unter Annahme von idealem Materialverhalten) ermittelten Verläufen für einige typische AMs (mit geringfügigen Änderungen entnommen aus [63], mit freundlicher Genehmigung von IOP Publishing).

2.3.3. Gibbs-Duhem-Gleichung

In einer Mischphase können sich die partiellen molaren Zustandsgrößen der beteiligten Spezies nicht unabhängig voneinander verändern. Dies wird ausgedrückt durch die Gibbs-Duhem-Gleichung [59, 62]

$$\left(\frac{\partial M}{\partial p}\right)_{T,X} dp + \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{p,X} dT - \sum_i X_i d\bar{M}_i = 0. \quad (2.24)$$

Sie verknüpft die Änderungen der thermodynamischen intensiven Zustandsgrößen (Druck, Temperatur und beliebige molare Zustandsgrößen) in einer Mischphase streng miteinander und schränkt damit die Anzahl der unabhängigen Freiheitsgrade des Systems ein. Die Gibbs-Duhem-Gleichung wird deshalb auch verwendet, um experimentelle Messungen thermodynamischer Eigenschaften zu validieren und auf Konsistenz zu untersuchen, da diese Bedingung exakt erfüllt sein muss. Eine Abweichung ist somit ein direktes Indiz für systematische Messfehler [62]. Bei konstantem Druck ($dp = 0$) und konstanter Temperatur ($dT = 0$) lässt sich der Ausdruck weiter reduzieren zu

$$\sum_i X_i d\bar{M}_i = 0. \quad (2.25)$$

Für eine binäre Lösung folgt daraus

$$X_1 d\bar{M}_1 + X_2 d\bar{M}_2 = 0. \quad (2.26)$$

Außerdem gilt für die Stoffmengenanteile

$$X_1 + X_2 = 1, \quad (2.27)$$

das heißt die Stoffmengenanteile können sich nicht unabhängig voneinander ändern und lassen sich als Funktion von nur einer unabhängigen Größe ausdrücken. So lässt sich z.B. X_2 durch

$$X_2 = 1 - X_1 \quad (2.28)$$

ersetzen. Differentiell gilt

$$dX_2 = -dX_1. \quad (2.29)$$

Damit lässt sich auch die Gibbs-Duhem-Gleichung differentiell darstellen:

$$\frac{d\bar{M}_1}{dX_1} = -\frac{X_2 d\bar{M}_2}{X_1 dX_1} \quad (2.30)$$

Das bedeutet, dass die Änderungen der partiellen molaren Größen stets miteinander verknüpft und von umgekehrtem Vorzeichen sind. Gleichung 2.12, für eine binäre Lösung

angewandt, lautet

$$M = X_1 \bar{M}_1 + X_2 \bar{M}_2. \quad (2.31)$$

Das totale Differential dieser Gleichung ist

$$dM = X_1 d\bar{M}_1 + \bar{M}_1 dX_1 + X_2 d\bar{M}_2 + \bar{M}_2 dX_2. \quad (2.32)$$

Durch Einsetzen von Gleichung 2.26 und 2.29 lässt sich dieser Ausdruck zu

$$\frac{dM}{dX_1} = \bar{M}_1 - \bar{M}_2 \quad (2.33)$$

umstellen. Durch das Ersetzen von entweder X_1 oder X_2 in Gleichung 2.31 und Einsetzen von Gleichung 2.33 ergibt sich schließlich ein Ausdruck für $\bar{M}_1$ und $\bar{M}_2$ bei bekanntem M :

$$\bar{M}_1 = M + X_2 \frac{dM}{dX_1} \quad (2.34)$$

$$\bar{M}_2 = M - X_1 \frac{dM}{dX_1} \quad (2.35)$$

Gleichungen 2.30, 2.34 und 2.35 sind für das Verständnis der Implementierung in Abschnitt 4.3.2 besonders relevant. Dabei bietet 2.30 die Möglichkeit, bei Bekanntheit des Verlaufs einer der partiellen molaren Größe einer Spezies die der anderen Spezies durch Integration zu bestimmen. Gleichungen 2.34 und 2.35 ermöglichen hingegen die Bestimmung der partielle molaren Größen beider Spezies, wenn der Verlauf der molaren Größe der Mischphase bekannt ist.

2.4. Ausdehnung von Aktivmaterialien und deren Charakterisierung

2.4.1. Interkalationsbedingte Volumenausdehnung

Bei der Interkalation von Lithiumatomen in das Kristallgitter des AMs kommt es durch interatomare Wechselwirkungen zu einer Ausdehnung des Kristallgitters. Dies führt bei den Materialien an der NE während der Ladung (Interkalation) zu einer Ausdehnung und an der PE (Deinterkalation) zu einer Kontraktion. Bei der Entladung verhält es sich entsprechend umgekehrt. Dieser Effekt ist bei den AMs unterschiedlich stark ausgeprägt.

Während Lithium-Titan-Oxid (LTO) mit 0,2 % eine vernachlässigbare Volumendehnung vorweist (engl.: „zero strain material“), kann die relative Volumenänderung von Silizium

bei vollständiger Lithiierung bis zu 300 % betragen. Bei Graphit ist die relative Volumenänderung geringer, aber mit etwa 10 % dennoch signifikant. Eine weitere Besonderheit der interkalationsbedingten Ausdehnung liegt darin, dass sie üblicherweise nichtlinear von der Lithium-Stöchiometrie abhängt.

In Abbildung 2.8 sind zur Verdeutlichung die relativen molaren Volumina einiger typischer AMs als Funktion des Lithiierungsgrades dargestellt. In Teilbild a) sind NE-Materialien dargestellt, in Teilbild b) PE-Materialien. Die x -Achse in Teilbild b) ist dabei invertiert dargestellt, sodass eine Bewegung von links nach rechts einem Ladevorgang in einer Vollzelle entspricht, eine Bewegung von rechts nach links einer Entladung. Der Referenzzustand (relative Volumenänderung von 0 %) ist jeweils für die stabilste Konfiguration der AMs angegeben, d.h. vollständig delithiiert für die NE- und vollständig lithiiert für die PE-Materialien. Abgesehen von LTO und Lithium-Eisen-Phosphat (LFP) zeigen alle hier dargestellten AMs ein nichtlineares Verhalten.

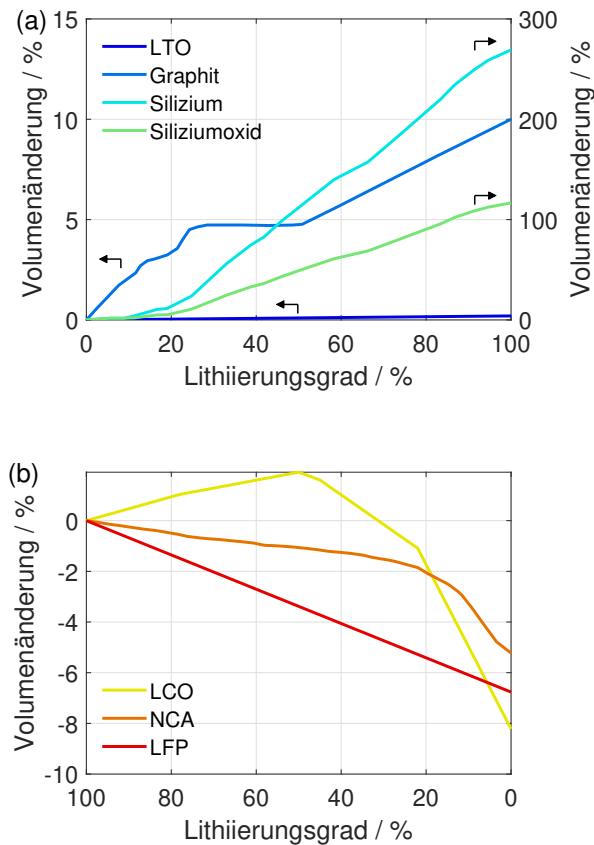


Abbildung 2.8.: Relative Volumenänderung ausgewählter Aktivmaterialien der a) NE b) PE als Funktion des Lithiierungsgrades. Daten entnommen aus: LTO [64]; Graphit, Silizium, Siliziumoxid [65]; LCO [66]; NCA [67]; LFP [68].

Besonders auffällig ist dabei LCO, das nicht nur einen stark nichtlinearen Verlauf sondern gleichzeitig auch ein inverses Verhalten verglichen mit anderen PE-Materialien aufweist.

Normalerweise kontrahieren die AMs bei abnehmendem Ladezustand. LCO hingegen dehnt sich im Bereich zwischen 100 % bis ca. 50 % aus. Dies wird in der Literatur mit coulombschen Abstoßungskräften zwischen den Gitterebenen begründet, die im lithiierten Zustand durch die Lithium-Atome abgeschirmt werden [64].

Bei idealem Materialverhalten, würde wie in Gleichung 2.11 gezeigt ein linearer Verlauf des molaren Volumens erwartet werden. Dies zeigt einmal mehr, wie wichtig es ist, das nichtideale Materialverhalten in der Modellierung zu berücksichtigen.

2.4.2. Röntgendiffraktometrie

Eine kristallografische Methode zur Charakterisierung der Ausdehnung von AMs ist die Röntgendiffraktometrie (engl.: X-ray diffraction) (XRD). Durch Bestrahlung einer Probe mit Röntgenstrahlung entsteht durch Beugung an den Atomen im Kristallgitter ein charakteristisches Beugungsmuster oder -spektrum. Die Analyse dieses Spektrums lässt präzise Rückschlüsse auf die Kristallstruktur und deren Gitterparameter zu. Konkret wird dafür zunächst eine Konfiguration der Gitterparameter angenommen und mithilfe der sogenannten Rietveld-Methode immer weiter verfeinert, bis das berechnete Beugungsmuster mit dem per XRD bestimmten Spektrum übereinstimmt. Dieser Vorgang wird bei unterschiedlichen Lithium-Stöchiometrien oder sogar kontinuierlich *in-situ* während der Zyklisierung einer Probe durchgeführt. Dadurch kann die Veränderung der Gitterparameter und damit auch die Volumenänderung der Elementarzelle über den ganzen Stöchiometriebereich bestimmt werden [64, 69–72].

2.4.3. Elektrochemische Dilatometrie

Generell beschreibt die Dilatometrie die Messung der Expansion von Materialproben unter Veränderung äußerer Randbedingungen und ist ein weit verbreitetes Verfahren im Bereich der Materialwissenschaften. Eine häufige Anwendung liegt im Bereich der Bestimmung von thermischen Ausdehnungskoeffizienten [15]. Eine elektrochemische Dilatometrie (ECD) beschreibt die Messung der Expansion während einer elektrochemischen Reaktion, um die interkalationsbedingte Ausdehnung zu bestimmen. Bereits seit den späten 1970er Jahren werden ECD Messungen dieser Art durchgeführt [73]. Für die technische Umsetzung gibt es zahlreiche Möglichkeiten, die sich grob in kontaktlose und taktile Verfahren einteilen lassen. Für die kontaktlose Messung eignen sich beispielsweise induktive, kapazitive, akustische oder (laser-)optische Verfahren. Bei der taktilen Messung kommen Dehnungsmessstreifen oder Messtaster zum Einsatz [15, 16, 74, 75]. In der Literatur finden sich besonders viele Beispiele für die Verwendung von Messtastern in Form von Differentialtransformatoren (engl.: linear variable differential transformers) (LVDTs).

Bei der ECD mittels Messtaster gibt es des Weiteren die Möglichkeit, mit speziellen Messzellen die Ausdehnung einer einzelnen Elektrode zu messen. Bei Pouch-Zellen hingegen wird die Ausdehnung der gesamten Zelle gemessen. Der Widerstand, den die Pouch-Folie auf den Zellstapel ausübt, ist dabei vernachlässigbar [76], somit kann sich die Zelle frei ausdehnen. Im Gegensatz zur XRD wird hier aber explizit die Ausdehnung in eine Raumrichtung erfasst. Da außerdem nicht nur die Ausdehnung des Aktivmaterials, sondern auch die von passiven Bestandteilen wie Binder, Separator und Stromableiter gemessen wird, resultiert ein überlagertes Signal aus der Wechselwirkung aller Bestandteile.

Durch die Messung mittels Messtaster kann nur ein einziger Messpunkt betrachtet werden. Für die Vermessung mehrerer Punkte müssen daher entweder mehrere Sensoren gleichzeitig eingesetzt werden, oder es muss auf kontaktlose Verfahren zurückgegriffen werden.

Zur experimentellen Bestimmung der Dickenänderung der in dieser Arbeit betrachteten Pouch-Zelle wird das Verfahren der ECD mittels Messtaster eingesetzt. Eine ausführliche Beschreibung erfolgt in Kapitel 3. Eine XRD wird in dieser Arbeit nicht durchgeführt, jedoch werden Daten, die mittels XRD bestimmt und in der Literatur veröffentlicht wurden, zur Parametrierung des Modells verwendet (siehe Abschnitt 4.4).

2.5. Lithium-Plating

2.5.1. Beschreibung und Ursachen

Lithium-Plating bezeichnet die elektrochemische Abscheidung von metallischem Lithium auf der Oberfläche der NE in LIBs während des Ladevorgangs. Dieses Phänomen tritt bevorzugt unter Bedingungen auf, bei denen die Interkalation, also die Einlagerung von Lithium-Ionen in die Elektrode, kinetisch limitiert ist. Statt sich wie vorgesehen in das Graphitgitter einzulagern, werden die Lithium-Ionen in einer Nebenreaktion zu metallischem Lithium reduziert und als festes Lithium auf der Elektrodenoberfläche abgeschieden [20]. Die elektrochemische Reaktion lässt sich in Analogie zu Gleichung 2.2 wie folgt angeben [77]:



Prinzipiell ist diese Reaktion reversibel, sodass bei der Ladung abgeschiedenes Lithium bei der Entladung oder während Ruhephasen wieder abgestreift (engl.: „stripping“) werden kann [78]. Üblicherweise findet Lithium-Plating aber zumindest in Teilen irreversibel statt, da das metallische Lithium mit dem Elektrolyten unter der Bildung einer Festelektrolyt-Interphase (engl.: solid electrolyte interphase) (SEI) reagieren kann. Außerdem kann es während der Stripping-Reaktion dazu kommen, dass Teile des abgeschiedenen Lithiums elektrisch isoliert werden, man spricht dann von „totem Lithium“ (engl.: „dead lithium“)

[21, 79]. Beide Vorgänge führen zu einem irreversiblen Verlust von zyklisierbarem Lithium (engl.: „loss of lithium inventory“) (LLI) und damit zur Alterung der Zelle [80].

Die Ursachen für Lithium-Plating sind komplex. Insbesondere Stromdichte und Temperatur sind kritische Betriebsparameter und Treiber für das Auftreten von Lithium-Plating. Dabei führen hohe Ladeströme sowie niedrige Temperaturen zu erhöhten ohmschen, kinetischen und transportbedingten Überpotentialen an der NE. In der Summe dieser Spannungsverluste kann das lokale Potential der NE unter die kritische Schwelle für eine Metallabscheidung absinken [20]. In der Literatur wird hierbei häufig ein Potential von 0 V gegenüber einer Lithium-Referenz angegeben [20, 77, 81]. Wie in [82] ausführlich dargestellt wurde, hängt das kritische Potential allerdings von Temperatur, Druck und der Lithium-Konzentration ab. Außerdem kann selbst bei einer Unterschreitung der thermodynamischen Bedingung für Plating die Abscheidung von metallischem Lithium kinetisch limitiert sein. Ein statisches Plating-Kriterium von 0 V ist daher kein hinreichender Indikator. Weitere Einflussfaktoren für Lithium-Plating sind der SOC [83], der SOH [80] sowie strukturelle Defekte oder Inhomogenitäten in der Elektrodenbeschichtung [84–86].

Lithium-Plating ist insbesondere deshalb kritisch, da es nicht nur zu Kapazitätsverlust und Effizienzreduktion führt, sondern auch das Risiko für interne Kurzschlüsse und thermisches Durchgehen (engl.: „thermal runaway“) erhöht. Beim Plating kann es zur Ausbildung von sog. Dendriten, feinen nadelartigen Lithium-Strukturen, kommen. Diese können durch den Separator hindurch einen Kurzschluss zwischen PE und NE und somit das thermische Durchgehen bewirken. Dies hat vor allem bei BEVs praktische Relevanz, da das Schnellladen hohe Ladeströme erfordert und auch bei niedrigen Umgebungstemperaturen funktionieren soll. Ohne geeignetes Thermomanagement beeinflusst das die Lebensdauer der Batterie und ist im Hinblick auf das Risiko für thermisches Durchgehen sicherheitsrelevant [10, 11].

2.5.2. Morphologie

Die Struktur der durch Lithium-Plating gebildeten Schicht kann im Wesentlichen zwei morphologische Ausprägungsformen annehmen. Entweder bilden sich die bereits erwähnten nadelartigen Dendriten oder aber eine eher flächige, „moosartige“ (engl.: mossy) Struktur. Dabei bestimmt vor allem die Stromdichte, welche Morphologie die Lithium-Schicht annimmt, wobei hohe Stromdichten eher zur Ausbildung von Dendriten führen [80]. Durch gezielte Zugabe von Additiven im Elektrolyten kann die Bildung von Dendriten allerdings gehemmt werden [81, 87].

Betrachtet man die Verteilung auf der Oberfläche des Elektrodenblattes, so gibt es drei mögliche Ausprägungsformen von Lithium-Plating: (1) homogen, (2) lokal verteilt oder (3) an den Rändern. Homogenes Lithium-Plating bezeichnet eine gleichmäßige

Lithium-Schicht auf der gesamten NE-Oberfläche. Diese Form wird durch gleichmäßige Flächenstromdichten begünstigt. Ungleichmäßige Stromverteilungen z.B. durch Fertigungsungenauigkeiten oder lokale strukturelle Defekte können lokale Lithium-Ablagerungen bewirken. Lithium-Plating an den Rändern der NE kann durch geometrisch bedingte, lokal erhöhte Stromdichten auftreten. Diesem Effekt wird üblicherweise vorgebeugt, indem die Elektrodenfläche der NE größer ausgeführt wird als die der PE (engl.: „anode overhang“) [20].

Für diese Arbeit ist besonders die Verteilung der Lithium-Schicht im Querschnitt der NE relevant. Sowohl durch Simulationen [88, 89] als auch experimentell [79, 90–92] konnte nachgewiesen werden, dass der Großteil des metallischen Lithiums auf der Oberfläche der NE, also der Grenzfläche zwischen NE und Separator abgeschieden wird, wie in Abbildung 2.9 dargestellt ist [20]. Metallisches Lithium dringt nur geringfügig (wenige Mikrometer) in die Tiefe der NE ein [91, 92].

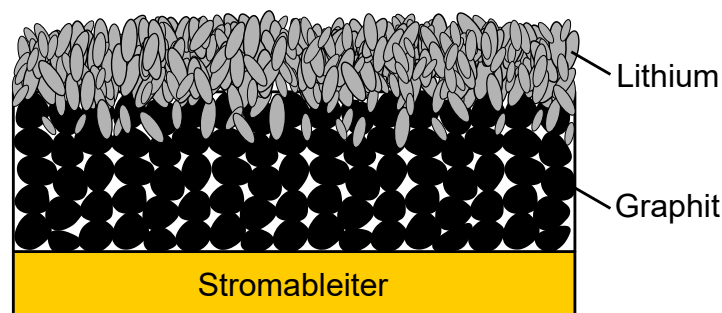


Abbildung 2.9.: Schematische Darstellung der Abscheidung von metallischem Lithium durch Plating im Querschnitt. Der Hauptteil des metallischen Lithiums lagert sich an der Oberfläche der NE ab (eigene Darstellung nach [20]).

2.5.3. Detektionsmethoden

Für den Nachweis von Lithium-Plating stehen zahlreiche Methoden zur Verfügung [80, 93]. Eine der am häufigsten eingesetzten Techniken ist die Analyse der differentiellen Spannung (dE/dQ), also die Ableitung der Spannung nach dem Ladungsdurchsatz. Nach vorherigem Auftreten von Lithium-Plating führt die anschließende Stripping-Reaktion typischerweise zu einem charakteristischen Spannungsplateau zu Beginn der Entladung [94]. Trotz der weiten Verbreitung der Methode ist sie nicht unumstritten. Es konnte gezeigt werden, dass das Ausbleiben eines solchen Spannungsplateaus nicht zwangsläufig das Fehlen von Lithium-Plating beweist [82, 95, 96].

Von besonderem Interesse für die vorliegende Arbeit ist die dilatometrische Messung von Lithium-Plating, wie sie erstmals von Bitzer und Gruhle vorgestellt wurde [97]. Diese Methode beruht auf dem Prinzip, dass die durch Plating verursachte Dickenänderung

der Elektrode signifikant größer ist als die Volumenexpansion, die bei gleicher Menge interkalierten Lithiums auftritt. Während 1 mol metallisches Lithium 13 cm^3 einnimmt [98], erhöht die gleiche Menge, die in 1 mol Graphit interkaliert ist, das Volumen nur um $3,65\text{ cm}^3$ [22]. Bei einer Pouch-Zelle ist dieser Unterschied direkt messbar, da es kein starres Gehäuse gibt, das die Ausdehnung einschränkt. In der Literatur finden sich zahlreiche Studien, die dieses Messprinzip eingehend untersucht haben [85, 93, 96, 99–102].

2.6. Mechanische Effekte in Lithium-Ionen-Batterien

2.6.1. Mechanische Dehnung

Für homogene, isotrope Körper gilt das hookesche Gesetz, hier in seiner eindimensionalen Form dargestellt [103]:

$$\sigma_n = \varepsilon_{\text{mech}} E \quad (2.37)$$

Das bedeutet, dass sich ein eindimensionaler Körper, also z.B. ein Stab, im Bereich kleiner Verschiebungen (lineare Elastizität) unter Einfluss einer Normalspannung σ_n gemäß seines Elastizitätsmoduls E dehnt, wie in Abbildung 2.10 schematisch dargestellt ist. Die mechanische Dehnung $\varepsilon_{\text{mech}}$, also die Verschiebung ΔL bezogen auf die Ausgangslänge L_0 , lässt sich wie folgt berechnen:

$$\varepsilon_{\text{mech}} = \frac{\Delta L}{L_0} = \frac{\sigma_n}{E} = \frac{F}{EA} \quad (2.38)$$

Die Normalspannung ergibt sich dabei aus der wirkenden Kraft F bezogen auf die Querschnittsfläche A .

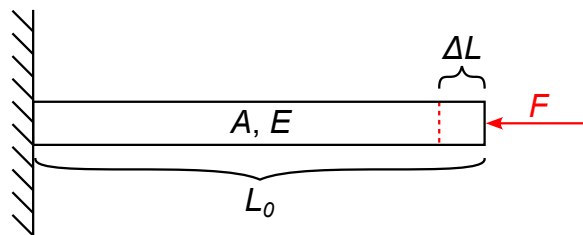


Abbildung 2.10.: Schematische Skizze der elastischen Dehnung eines einseitig eingespannten Stabes bei Belastung mit der Kraft F .

2.6.2. Thermische Dehnung

Die thermische Dehnung beschreibt die Längenänderung eines Körpers aufgrund einer Temperaturänderung (siehe Abbildung 2.11). Vereinfacht lässt sich der Effekt wie folgt

erklären: Wird ein Festkörper erwärmt, beginnen sich seine Atome stärker zu bewegen und benötigen dadurch mehr Raum, der Körper dehnt sich aus. Umgekehrt zieht er sich beim Abkühlen wieder zusammen [104].

Im Gegensatz zur mechanischen Dehnung wird die thermische Dehnung nicht durch äußere Kräfte verursacht, sondern entsteht allein durch die Temperaturveränderung. Dieser Vorgang ist in der Regel elastisch, das heißt: Nimmt der Körper seine ursprüngliche Temperatur wieder an, kehrt er auch in seine ursprüngliche Länge zurück. Die thermische Dehnung ε_{th} lässt sich mit folgender Formel berechnen [103, 105]:

$$\varepsilon_{\text{th}} = \frac{\Delta L}{L_0} = \alpha_{\text{th}} \Delta T \quad (2.39)$$

Hierbei ist α_{th} der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient und ΔT die Änderung der Temperatur. Der thermische Ausdehnungskoeffizient ist typischerweise auch abhängig von der Temperatur, daher gilt der lineare Zusammenhang nur in definierten Temperaturintervallen [106].

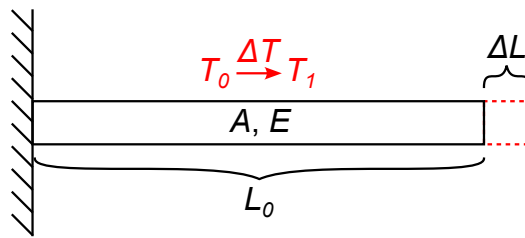


Abbildung 2.11.: Schematische Skizze der thermischen Dehnung eines einseitig eingespannten Stabes bei einer Temperaturerhöhung um ΔT .

Treten sowohl mechanische als auch thermische Dehnung auf, so ergibt sich die Gesamtdehnung als Superposition der beiden Dehnungsanteile zu

$$\varepsilon_{\text{ges}} = \varepsilon_{\text{mech}} + \varepsilon_{\text{th}}. \quad (2.40)$$

Dabei sind auch die Randbedingungen zu beachten. Ist der Stab nur einseitig eingespannt, kann er sich frei ausdehnen. Ist der Stab allerdings beidseitig eingespannt, wie in Abbildung 2.12 dargestellt, wird eine Ausdehnung verhindert. Die Verschiebung an

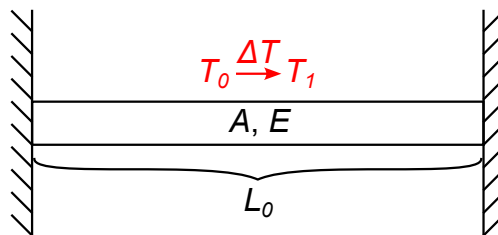


Abbildung 2.12.: Schematische Skizze der thermischen Dehnung eines beidseitig eingespannten Stabes bei einer Temperaturerhöhung um ΔT .

beiden Rändern und somit auch die Gesamtdehnung beträgt null, wodurch bei Temperaturerhöhung eine Druckspannung entsteht, die sich mit Gleichung 2.40 bestimmen lässt:

$$0 = \varepsilon_{\text{mech}} + \varepsilon_{\text{th}} \quad (2.41)$$

$$0 = \frac{\sigma_n}{E} + \alpha_{\text{th}} \Delta T \quad (2.42)$$

$$\sigma_n = -E \alpha_{\text{th}} \Delta T \quad (2.43)$$

Diese Unterscheidung bezüglich der Randbedingungen ist auch bei den LIBs relevant, wie sich in den nachfolgenden Abschnitten noch zeigen wird.

2.6.3. Interkalationsbedingte Dehnung

Nach der vorherigen Einführung der mechanischen und thermischen Dehnung eindimensionaler Körper wird nun die in Abschnitt 2.4.1 eingeführte interkalationsbedingte Dehnung der AMs bezüglich ihrer mechanischen Beschreibung betrachtet.

Bereits in den 1960er Jahren beschrieb Prussin die durch Interkalation verursachte Dehnung analog zur thermischen Dehnung [107]. Frühe Arbeiten zur Auswirkung der interkalationsbedingten Dehnung von AM-Partikeln und dabei entstehenden mechanischen Spannungen betrachteten diese Wechselwirkungen für einzelne Partikel [108–113]. Durch die Annahme von sphärischen Partikeln kann das Problem aufgrund der Ausnutzung von Symmetrien erneut auf ein eindimensionales Problem reduziert werden. Für die Dehnungen in radialer (ε_r) und tangentialer Richtung (ε_t) ergibt sich dabei folgender Zusammenhang [110]:

$$\varepsilon_r = \frac{1}{E} (\sigma_r - 2\nu\sigma_t) + \frac{\bar{V}}{3} \Delta c \quad (2.44)$$

$$\varepsilon_t = \frac{1}{E} [\sigma_t - \nu(\sigma_r + \sigma_t)] + \frac{\bar{V}}{3} \Delta c \quad (2.45)$$

Dabei ist σ_r die Spannung in radialer Richtung, σ_t die Spannung in tangentialer Richtung, ν die Querkontraktionszahl, $\bar{V}$ das partielle molare Volumen von Lithium und Δc die Änderung der Lithium-Konzentration bezogen auf den spannungsfreien Zustand. Hierbei ist zu beachten, dass in der Literatur auch häufig das Symbol Ω für das partielle molare Volumen von Lithium verwendet wird. Der Faktor $1/3$ stammt aus der Umrechnung einer Volumendehnung zu einer Längendehnung, unter der Annahme isotropen Materialverhaltens [106]. Entgegen der bereits beschriebenen beobachtbaren Nichtlinearität der interkalationsbedingten Ausdehnung (siehe Abschnitt 2.4.1), wird das partielle molare Volumen besonders bei den frühen Studien [108–113], aber auch heute immer noch häufig [14, 114–116], vereinfachend als konstant angenommen. Im Vergleich

mit Gleichung 2.40 zeigt sich die Analogie der interkalationsbedingten Dehnung und der thermischen Dehnung.

Ziel der Studien auf Basis einzelner Partikel war vor allem die Untersuchung der Auswirkungen von Konzentrationsgradienten auf die in den Partikeln auftretenden Spannungen, um Aussagen über das Risiko von Rissbildung und daraus resultierender Degradation treffen zu können. Außerdem wurde die Wechselwirkung zwischen mechanischer Spannung und deren Einfluss auf den Diffusionskoeffizienten von Lithium im AM untersucht. Auswirkungen der Partikelausdehnung auf die Porosität oder makroskopische Veränderungen der Zellabmessungen wurden hierbei vernachlässigt [14, 117].

Es ist nicht trivial, basierend auf der Volumenausdehnung der AM-Partikel die makroskopische Dickenänderung einer Elektrode bzw. der Zelle zu bestimmen. Selbst wenn sich eine Pouch-Zelle frei ausdehnen kann, kann sich ein Teil der Volumenausdehnung in den Porenraum ausdehnen (Reduktion der Porosität), anstatt zu einer Dickenänderung der Zelle zu führen. Gomadam und Weidner [118] führten ein mathematisches Modell ein, um die Wechselwirkung zwischen Partikel- und Elektrodenausdehnung durch einen Ausdehnungskoeffizienten (engl.: swelling coefficient) zu beschreiben. Damit lässt sich unterscheiden, wie viel der von den Partikeln verursachten Ausdehnung zu einer Änderung der Elektrodenabmessungen führt und wie viel vom Porenraum aufgenommen wird und damit die Porosität verringert. Dieser Ausdehnungskoeffizient ist jedoch nicht von vornherein bekannt und muss aufwendig experimentell bestimmt werden. Das mechanische Verhalten der Compositelektroden hängt dabei von zahlreichen Faktoren ab, wie z.B. der Zusammensetzung der Mikrostruktur, den elastischen Eigenschaften und der Form der einzelnen Partikel sowie der Porosität [76, 119].

Ist die Dickenänderung gänzlich eingeschränkt, z.B. durch das Gehäuse einer prismatischen Zelle oder bei einer eingespannten Pouch-Zelle (vgl. Abbildung 2.12), so können sich die Partikel ausschließlich in den Porenraum ausdehnen. Dadurch entstehen höhere mechanische Spannungen in den Partikeln. Die Art der Randbedingungen ist also auch hier entscheidend [120].

Eine vergleichsweise simple phänomenologische Beschreibung der Elektrodenausdehnung nach Rieger et al. [121] korreliert die relative Dickenänderung der porösen Elektrode mit der relativen molaren Volumenänderung der AM-Partikel, zusätzlich gewichtet mit dem initialen AM-Volumenanteil:

$$\varepsilon_{\text{int}} = \frac{\Delta L}{L_0} \approx \xi_{\text{AM}}^0 \cdot \frac{\Delta V_{\text{m,AM}}}{V_{\text{m,AM}}^0} \quad (2.46)$$

Dieser Ansatz zeichnet sich durch seine einfache Anwendbarkeit aus. Trotz seines phänomenologischen Charakters zeigt er eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Daten, weshalb er auch in zahlreichen anderen Arbeiten angewandt wurde [65, 122–127]. Aus diesem Grund wird auch in dieser Arbeit der Ansatz nach Rieger für die

Implementierung des mechanischen Modells verwendet. Eine ausführliche Beschreibung dieser Implementierung erfolgt in Abschnitt 4.2.

2.6.4. Reversible und irreversible Dehnung

Die Dickenänderung von Pouch-Zellen lässt sich prinzipiell in reversible und irreversible Anteile aufteilen, wie in Abbildung 2.13 schematisch dargestellt ist. Die reversible Ausdehnung verläuft ohne bleibende Veränderung der Zelldicke. Im Gegensatz dazu bleibt bei der irreversiblen Ausdehnung eine dauerhafte Änderung der Zelldicke zurück [15, 128]. In den vorangegangenen Abschnitten wurden die wesentlichen mechanischen Effekte beschrieben, die eine reversible Dickenänderung bei LIBs bewirken können: Mechanische, thermische und interkalationsbedingte Dehnung. Solange die dabei auftretenden Spannungen im elastischen Bereich der Materialien bleiben, sind diese Dehnungen reversibel. Diese Arbeit beschränkt sich auf die Modellierung dieser reversiblen Effekte. Eine Ausnahme bildet hier die durch Lithium-Plating verursachte Dehnung (vgl. Abschnitt 2.5.3), die in einer Modellerweiterung ebenfalls betrachtet wird (siehe 6.4). Diese kann, wie bereits erwähnt, sowohl reversibel, als auch irreversibel ablaufen.

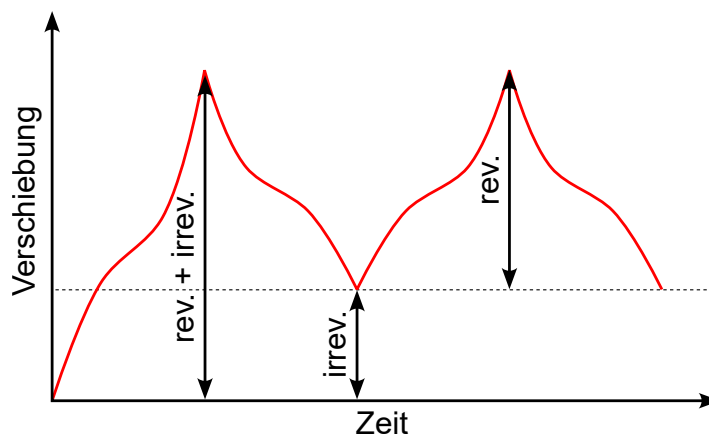


Abbildung 2.13.: Schematische Darstellung der reversiblen (rev.) und irreversiblen (irrev.) Verschiebung (eigene Darstellung nach [129]).

Es gibt allerdings noch weitere Effekte, die eine irreversible Dehnung einer Pouch-Zelle hervorrufen können. Obwohl sie in der Modellierung in dieser Arbeit nicht berücksichtigt werden, sollen sie hier dennoch kurz beschrieben werden:

- Durch Zersetzungsreaktionen des flüssigen Elektrolyten aufgrund von erhöhter Temperatur oder parasitären Nebenreaktionen können Gase entstehen, die ein Aufblähen der Pouch-Folie bewirken [16, 97]. Dies ist vor allem bei stark gealterten Zellen im Bereich der Unterhaltungselektronik bekannt, bei denen sich das Gehäuse merkbar wölben kann [130].

- Ein weiterer Dehnungseffekt entsteht durch die Bildung von SEI, die unvermeidbar während der gesamten Lebensdauer der LIB fortschreitet. Zum einen wird bei der Bildung von SEI ebenfalls Elektrolyt unter der Bildung von Gasen zersetzt. Außerdem bildet die SEI eine Schicht auf der Elektrode, die stetig anwächst [15, 131, 132].
- Plastische Restrukturierungen der Elektroden-Mikrostruktur können gerade zu Beginn der Lebensdauer irreversible Dehnungen hervorrufen. Eigenspannungen die durch die Kalandrierung während der Zellproduktion in die Mikrostruktur eingebracht werden, können durch die Ausdehnung der Aktivmaterialpartikel relaxieren und somit bleibende Dehnungen bewirken [15, 71].

Alle genannten irreversiblen Effekte tragen messbar zur Dickenänderung einer Pouch-Zelle bei, sind aber mehrheitlich Alterungserscheinungen und daher eher langfristiger Natur, weshalb sie für die kurzzeitigen Versuche im Rahmen dieser Arbeit vernachlässigt werden können.

2.6.5. Hysterese

Manche AMs weisen eine Hysterese bei der interkalationsbedingten Dehnung auf. Das bedeutet, dass bei der Entladung eine höhere Verschiebung gemessen wird, als bei gleichem Ladezustand während der Ladung. Wird die Verschiebung über dem Ladungsdurchsatz aufgetragen ist eine Hystereseschleife sichtbar, wie in Abbildung 2.14 schematisch dargestellt ist. Bei Graphit ist dieser Effekt deutlich ausgeprägt und wurde in der Literatur bereits häufig beobachtet [97, 100, 133–135].

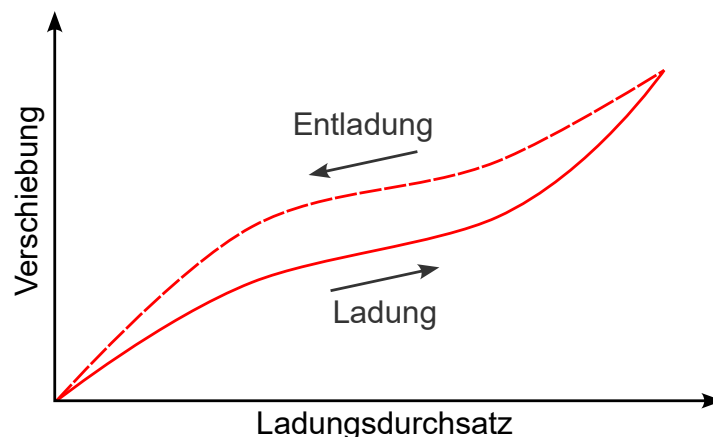


Abbildung 2.14.: Schematische Darstellung des Hystereseverhaltens der Verschiebung. Zur besseren Unterscheidbarkeit ist die Entladung mit gestrichelter Linie dargestellt.

Bei der Interkalation von Lithium in Graphit kommt es zur sogenannten Phasenseparation (engl.: phase separation). Die Konfiguration, in der die Lithiumatome in den

Gitterebenen von Graphit eingelagert werden, ändert sich dabei über den Verlauf der Lithiierung [69, 136]. Dabei bilden sich unterschiedliche Phasen aus, die auch als Stufen (engl.: stages) bezeichnet werden und nach der Anzahl an Graphen-Gitterebenen zwischen den mit Lithium besetzten Schichten nummeriert werden. Der Verlauf durch die Stufen lautet: Graphit $\rightarrow$ Stufe 4 (LiC_{36}) $\rightarrow$ Stufe 3 (LiC_{27}) $\rightarrow$ Stufe 2 (LiC_{12}) $\rightarrow$ Stufe 1 (LiC_6) [137]. Es existieren aber auch Mischformen dieser Stufen und aufgrund energetischer und kinetischer Barrieren kommt es zu unterschiedlichen Stufenverläufen bei der Lithiierung im Vergleich zur Delithiierung. Hierbei werden bei der Delithiierung sogenannte „verdünnte Stufen“ (engl.: dilute stages) gebildet [134, 135]. Vereinfacht ausgedrückt bedeutet das, dass während der Lithiierung eine Schicht nach der anderen befüllt wird und neue Schichten erst geöffnet werden, wenn die vorherigen vollständig befüllt sind. Bei der Delithiierung wird Lithium gleichzeitig aus mehreren Schichten ausgelagert, wodurch die Gitterebenenabstände größer sind, als während der Lithiierung. Daraus ergibt sich die beobachtbare Hysterese in der Verschiebung.

Auch einige andere AMs weisen eine Hysterese auf [71]. In der vorliegenden Arbeit wird der Effekt der Hysterese in der Modellierung vernachlässigt, indem bei der Parametrierung der interkalationsbedingten Ausdehnung aus Ladung und Entladung gemittelte molare Volumina verwendet werden.

3. Experimenteller Aufbau

3.1. Pouch-Zelle

Bei der in dieser Arbeit untersuchten Zelle handelt es sich um eine kommerzielle Hochleistungs-Pouch-Zelle des Herstellers Kokam (Modell SLPB283452H). Für die Zelle wird eine Nennspannung von 3,7 V und eine Lade- und Entladeschlussspannung von 4,2 V bzw. 3,0 V angegeben. Die nominelle Kapazität beträgt laut Datenblatt 350 mAh. Es handelt sich um eine kleinformatische Zelle, die Abmessungen der Zelle betragen lediglich 52,0 mm × 33,5 mm × 3,0 mm (Länge × Breite × Dicke).



Abbildung 3.1.: Untersuchte kommerzielle Pouch-Zelle des Herstellers Kokam vom Typ SLPB283452H (Darstellung im Maßstab 1:1).

Die verwendeten AMs der Zelle wurden bereits in früheren Arbeiten in der Forschungsgruppe durch elektrochemische und strukturelle Charakterisierungen bestimmt. Die Zelle verwendet eine Graphit NE und eine NCA/LCO Mischelektrode an der PE [138]. Darüber hinaus wurde ein P3D-Modell dieser Zelle entwickelt, parametrisiert und experimentell validiert [56] sowie zur Untersuchung von Überspannungen und partiellen Impedanzspektren [139] und des Einflusses der Elektrodendicke auf die Schnellladefähigkeit [140] eingesetzt. Außerdem wurde für diese Pouch-Zelle reversibles Lithium-Plating [82] und die daran gekoppelte Bildung von SEI [21] untersucht.

Für die vorliegende Arbeit wurde eine unbenutzte Zelle aus der gleichen Charge und Lieferung der vorherigen Studie [56] verwendet. Das bedeutet, dass die Zelle nach der Auslieferung insgesamt etwa 5 Jahre (Lieferung: Juni 2016, Experiment: Juli 2021) bis zur Durchführung der Experimente für diese Arbeit gelagert wurde. Obwohl die Zelle bei niedriger Temperatur (etwa 5 °C bis 15 °C) und etwa 50 % SOC gelagert wurde, deuteten

vorbereitende Messungen der Kapazität auf eine moderate kalendarische Alterung (10 mAh oder 2,8 % weniger Kapazität bei 20 °C) im Vergleich zur vorherigen Studie [56] hin. Dies wird bei der Modellparametrierung berücksichtigt (siehe Abschnitt 4.4).

3.2. Vorbetrachtungen

Im Batterielabor der Forschungsgruppe steht eine umfangreiche Ausstattung zur Messung und Charakterisierung von Batterien zur Verfügung. Mehrere Klimakammern, Batteriezyklierer und eine Glovebox ermöglichen die Durchführung von Charakterisierungsexperimenten und Zellöffnungen. Eine Möglichkeit für mechanische Messungen, genauer zur Messung der Dickenänderung von Pouch-Zellen, bestand vor dieser Arbeit jedoch nicht und sollte daher in diesem Rahmen aufgebaut werden.

Mögliche Messverfahren und -aufbauten wurden bereits in Abschnitt 2.4.3 beschrieben. Da der Fokus dieser Arbeit verstärkt auf der Simulation liegt, wurde ein möglichst einfach zu realisierender Versuchsaufbau angestrebt. Berührungslose Messverfahren wie z.B. in [84, 99, 101] oder andere optische Verfahren, die eine Vermessung der gesamten Zelloberfläche ermöglichen, wurden daher nicht in Betracht gezogen. Stattdessen wurde das häufig verwendete Verfahren mit einem digitalen Messtaster gewählt. Im Wesentlichen wird hierfür nur ein geeigneter Sensor sowie eine Halterung benötigt, die entweder selbst konstruiert oder zugekauft werden kann.

Um gute Ergebnisse zu erhalten, sollte der Messtaster eine ausreichend feine Messauflösung bieten, die implizit mit dem Messbereich des Sensors zusammenhängt. Für die Auswahl des Sensors sollte daher die zu erwartende Ausdehnung der Pouch-Zelle überschlägig bekannt sein. Da keine Erfahrungswerte für die Kokam-Zelle vorlagen und auch in der Literatur für diese Zelle keine Werte publiziert waren, musste die Dickenänderung der Kokam-Zelle abgeschätzt werden. Hierfür wurde [124] als Referenz herangezogen, da die dort verwendete Pouch-Zelle (Enertech SPB655060) mit LCO/Graphit eine ähnliche Chemie wie die in dieser Arbeit verwendete Zelle aufweist. Unter der Annahme identischen Verhaltens wurde eine einfache Überschlagsrechnung angestellt: Die Dickenänderung in [124] beträgt etwa 150 µm während eines Vollzyklus bei einer nominellen Zelldicke von 6,4 mm, also etwa 2,3 %. Bei einer nominellen Dicke der Kokam-Zelle von 3,0 mm sind nach dieser Abschätzung also etwa

$$\Delta L_{\text{Kokam}} = L_{\text{Kokam}}^0 \cdot \frac{\Delta L_{\text{Ref.}}}{L_{\text{Ref.}}^0} = 3,0 \text{ mm} \cdot \frac{150 \text{ µm}}{6,4 \text{ mm}} \approx 70 \text{ µm} \quad (3.1)$$

Dickenänderung in einem Vollzyklus zu erwarten. Typische Hersteller von LVDT-Messtastern wie z.B. Keyence oder Micro-Epsilon bieten Messbereiche von 1 mm bis

50 mm an. Für die Realisierung des experimentellen Aufbaus wurde daher der LVDT-Messtaster DTA-1G8-3-CA von Micro-Epsilon mit einem Messbereich von ± 1 mm ausgewählt.

3.3. Aufbau

Um die Dickenänderung der Pouch-Zelle zu untersuchen, wurde ein ECD-Aufbau [15] verwendet. Die ECD ist, wie bereits in Abschnitt 2.4.3 beschrieben, eine typische Methode für die Vermessung der Dickenänderung von Pouch-Zellen, die häufig eingesetzt wird [76, 121, 123, 124, 127, 141–145]. Die meisten dieser Beispiele aus der Literatur verwenden speziell angefertigte Vorrichtungen und Komponenten. Im Gegensatz dazu wurden für diese Arbeit nur zugekaufte, handelsübliche Teile verwendet, um den Konstruktionsaufwand gering zu halten. Eine vereinfachte Skizze zusammen mit einer Fotografie des Versuchsaufbaus ist in Abbildung 3.2 dargestellt und wird im Folgenden beschrieben.

Der Aufbau besteht aus einem Präzisions-Messtisch mit integriertem Stativ (STEINLE HSF2520) und einer Zellhalterung für Pouch-Zellen (BioLogic PBH-4). Die Experimente an der Pouch-Zelle wurden mit einem Batteriezyklierer (BioLogic VMP3 mit 5 A Booster) durchgeführt, wobei die Dicke senkrecht zur Zelloberfläche ungefähr in der Zellmitte mit dem LVDT-Messtaster gemessen wurde. Der LVDT-Sensor (Micro-Epsilon DTA-1G8-3-CA) hat einen Messbereich von ± 1 mm und eine Auflösung von $0,24 \mu\text{m}$. Konstruktionsbedingt ist die Genauigkeit dieses Sensortyps in der mittleren Position des Messbereichs am besten, weshalb der Sensor zu Beginn des Experiments auf diese Position eingestellt wurde. Zusätzlich wurde die Temperatur der Zelloberfläche aufgezeichnet (BioLogic Pt-100). Bei der Kokam-Zelle handelt es sich um eine kleinformatige Zelle. Daher wurde die Annahme getroffen, dass die Dickenänderung und das Temperaturprofil

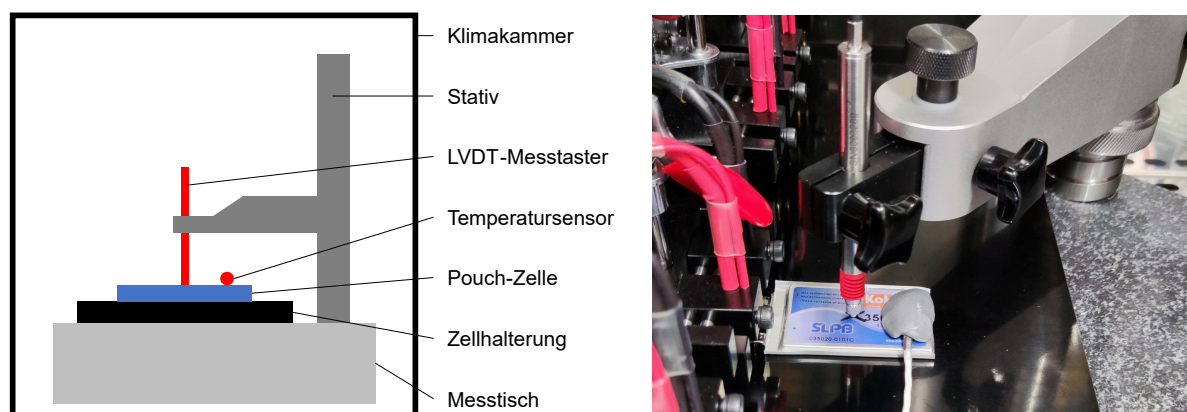


Abbildung 3.2.: Schematische Skizze (links) und Foto (rechts) des verwendeten Versuchsaufbaus.

der Zelle ausreichend homogen sind, sodass Einzelpunktmessungen für eine aussagekräftige Charakterisierung genügen [133]. Der gesamte Aufbau wurde zur Aufrechterhaltung einer konstanten Umgebungstemperatur von 20 °C in einer Klimakammer (CTS -40/200 Li) platziert.

3.4. Einschränkungen

Da der Versuchsaufbau vergleichsweise einfach gehalten wurde, ergeben sich einige Einschränkungen, die auch in der Modellierung berücksichtigt werden müssen:

- Die Pouch-Zellen liegen ohne Einspannung auf der Bodenplatte der Zellhalterung auf, d.h. sie können sich frei ausdehnen. Somit kann auch nur die freie Ausdehnung der Pouch-Zellen gemessen werden. Die Annahme freier Ausdehnung ist somit auch eine Randbedingung im mechanischen Modell (vgl. Abschnitt 4.2). Mit Hilfe einer Einspannvorrichtung, ähnlich wie sie in [56] verwendet wurde, und einem zusätzlichen Kraftaufnehmer könnte der Versuchsaufbau allerdings auch zur Messung von ein- oder vorgespannten Zellen erweitert werden.
- Obwohl der Versuchsaufbau in einer Klimakammer platziert ist, wird sich die Pouch-Zelle erwärmen, wie es auch in [56] sichtbar war, da die Konvektionskühlung im Inneren der Klimakammer nicht ausreicht, um die Wärme schnell genug abzuführen. Andere Versuchsaufbauten verwenden Peltier-Elemente oder flüssigkeitsgekühlte Kühlkörper, um über schnelle Wärmeleitung eine statische Temperatur und somit eine bessere Temperaturkompensation zu erreichen [146, 147]. Da dies mit dem vorliegenden Versuchsaufbau nicht möglich ist, muss die thermische Dehnung berücksichtigt und entsprechend durch ein thermisches Modell abgebildet werden (vgl. Kapitel 4).
- Mit dem Versuchsaufbau kann die Dickenänderung nur an einem Punkt gemessen werden. Für ein Ausdehnungsprofil über die Zelloberfläche wären somit mehrere Einzelmessungen [145] oder mehrere Messtaster nötig. Dies würde erheblichen zeitlichen oder finanziellen Mehraufwand bedeuten. Alternativ könnten berührungslose optische Messverfahren [84, 99, 101, 133, 143] verwendet werden, um die Ausdehnung zweidimensional zu vermessen. Da für die kleinformatige Kokam-Pouch-Zelle aber eine ausreichend homogene Ausdehnung erwartet wird [133], wird die Messung in dieser Arbeit nur auf einen Punkt in der Mitte der Zelloberfläche beschränkt.
- In einigen Versuchsaufbauten wird die Pouch-Zelle in eine Spannvorrichtung mit sehr weichen Federn eingespannt, um dann die Verschiebung an der Spannplatte zu messen [128, 141, 144]. Der Einsatz weicher Federn ermöglicht dabei eine weitgehend ungehinderte Ausdehnung der Zelle. Zudem werden lokale Unterschiede in der

Ausdehnung durch die Spannplatte räumlich gemittelt, sodass eine homogenisierte Gesamtdehnung gemessen wird. Auf den Einsatz einer solchen Spannvorrichtung wird im vorliegenden Aufbau verzichtet, da, wie bereits zuvor argumentiert, aufgrund des kleinen Zellformats der verwendeten Kokam-Zelle von einer homogenen Ausdehnung auszugehen ist.

4. Modellbildung und Simulationstechnik

4.1. Pseudo-3D-Modellierung

Wie in Abschnitt 2.2.2 bereits erwähnt, wird für diese Arbeit ein P3D-Ansatz für die Modellierung gewählt. Die Basis für dieses Modell wurde in der Literatur durch Kupper [55, 148, 149], Carelli [56, 150], Quarti [56, 151] und Bessler bereits ausführlich beschrieben. Die folgende Modellbeschreibung erfolgt anhand der hier genannten Veröffentlichungen. Formelzeichen sind dem Symbolverzeichnis zu entnehmen, sofern nicht explizit im Text eingeführt. In den vorherigen Arbeiten wurde für Volumenanteile das Symbol ε verwendet. Zur besseren Unterscheidbarkeit mit der Dehnung (ebenfalls ε) wird im Rahmen dieser Arbeit das Symbol ξ für Volumenanteile verwendet.

Implementiert ist das Modell im in-house Code DENIS (engl.: Detailed Electrochemistry and Numerical Impedance Simulation) [55, 152]. Thermodynamik und Reaktionskinetik werden durch die quelloffene Software Cantera bereitgestellt [153]. Nachfolgend wird die Theorie des P3D-Modells ausführlich beschrieben. In Abschnitt 4.2 wird die Entwicklung des mechanischen Modells erläutert. Technische Details werden in Abschnitt 4.3 genauer beschrieben. Abschließend für dieses Kapitel erfolgt die Beschreibung der Parametrierung in Abschnitt 4.4.

Das P3D-Modell erweitert das klassische P2D-Modell von Doyle, Fuller und Newman [54] um eine dritte eindimensionale Skala, auf der die Wärmetransportvorgänge beschrieben werden (siehe 2.2.2). Das Modellierungsgebiet ist in Abbildung 4.1 schematisch dargestellt. Auf jeder Skala werden dabei aufgrund der unterschiedlichen charakteristischen Größenordnungen (x : mm, y : $10^2 \mu\text{m}$, z : μm) unterschiedliche physikalisch-chemische Vorgänge und Regime beschrieben:

- Auf der Makroskala, oder auch Zellskala (x -Achse in Abbildung 4.1) werden die Wärmetransportvorgänge beschrieben.
- Die Mesoskala, oder auch Elektrodenpaarskala (y -Achse in Abbildung 4.1) beschreibt den Massen- und Ladungstransfer im Elektrolyten sowie den Ladungs-

transfer in der elektronischen Phase. Die Erweiterung um das mechanische Modell erfolgt auch auf dieser Skala (siehe Abschnitt 4.2).

- Auf der Mikroskala, oder auch Partikelskala (z -Achse in Abbildung 4.1) wird der diffusive Massentransport in den AM-Partikeln beschrieben.

Im Folgenden werden die jeweiligen Skalen ausführlich beschrieben.

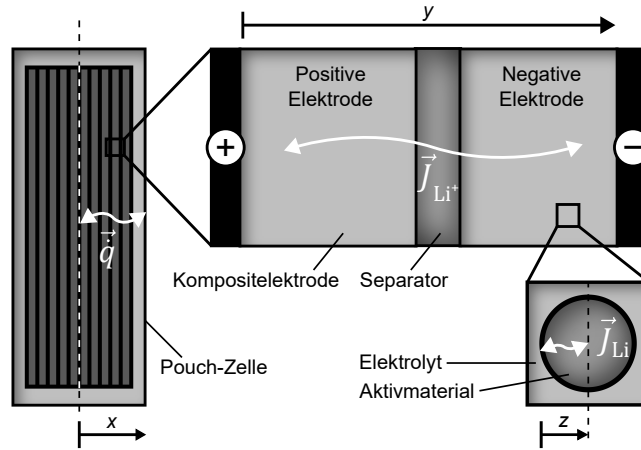


Abbildung 4.1.: Schematische Darstellung des 1D+1D+1D (P3D) Modellierungsgebiets.

4.1.1. Makroskopische (Zell-)Skala

Der Wärmetransport auf der Makroskala wird mit Hilfe der Wärmeleitungsgleichung modelliert:

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \text{div} (\lambda \text{grad } T) + \dot{q}^V \quad (4.1)$$

Hierbei wird angenommen, dass die Wärmeleitung entlang der Dickenrichtung (x -Achse in Abbildung 4.1) dominiert und die Wärmeleitung innerhalb der Ebene vernachlässigt werden kann, sodass die Wärmeleitung auf ein eindimensionales Problem reduziert werden kann. Für ebene Körper, wie im Fall der Pouch-Zelle, gilt dabei

$$\text{div} (\lambda \text{grad } T) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right). \quad (4.2)$$

Im Fall von symmetrischen Randbedingungen kann die Spiegelsymmetrie entlang der Mittelachse ausgenutzt werden (gestrichelte Linie x -Achse in Abbildung 4.1), sodass nur das halbe Gebiet berechnet werden muss. Die Symmetrie wird über eine Neumann-Randbedingung in der Symmetrieebene in der Zellmitte vorgegeben:

$$J_q(x = 0) = 0 \quad (4.3)$$

Am äußeren Rand der Pouch-Zelle ($d_{\text{cell}}/2$) wird der Wärmeübergang zur Umgebung durch Konvektion und Wärmestrahlung beschrieben:

$$J_q(x = d_{\text{cell}}/2) = \underbrace{\alpha_{\text{surf}} (T - T_{\text{amb}})}_{\text{Konvektion}} + \underbrace{\epsilon \sigma_{\text{SB}} (T^4 - T_{\text{amb}}^4)}_{\text{Wärmestrahlung}} \quad (4.4)$$

Der Wärmequellterm $\dot{q}^V$ entsteht auf der Mesoskala und wird deshalb in Abschnitt 4.1.2 bzw. 4.1.4 genauer beschrieben.

4.1.2. Mesoskopische (Elektrodenpaar-)Skala

Auf der Mesoskala wird der Massen- und Ladungstransfer im flüssigen Elektrolyten beschrieben. Außerdem wird der Ladungstransport durch die elektronische Phase beschrieben. Auch hier wird der Transport innerhalb der Ebene vernachlässigt, sodass es sich um eine eindimensionale Beschreibung entlang eines Elektrodenpaares (siehe y -Achse in Abbildung 4.1) handelt.

Die Stoffmassenerhaltung aller Spezies i im flüssigen Elektrolyten wird durch

$$\frac{\partial (\xi_{\text{elyt}} c_i)}{\partial t} = -\frac{\partial J_i}{\partial y} + \dot{s}_i^V + \dot{s}_{i,\text{DL}}^V \quad (4.5)$$

beschrieben. Die Ladungserhaltung wird über die Elektroneutralitätsbedingung abgebildet:

$$0 = -\sum_i z_i F \frac{\partial J_i}{\partial y} + \sum_i z_i F \dot{s}_i^V + \sum_i z_i F \dot{s}_{i,\text{DL}}^V \quad (4.6)$$

Gleichungen 4.5 und 4.6 umfassen auf den rechten Seiten neben den Transportflüssen J_i der Spezies i auch Quellterme, die den Stoffaustausch zwischen dem Elektrolyten und der Elektrode ($\dot{s}_i^V$) sowie zwischen dem Elektrolyten und der elektrochemischen Doppelschicht ($\dot{s}_{i,\text{DL}}^V$) beschreiben. Die Ströme in der elektrochemischen Doppelschicht können durch

$$i_{\text{DL}}^V = \sum_i z_i F \dot{s}_{i,\text{DL}}^V = C_{\text{DL}}^V \frac{\partial (\Delta\phi)}{\partial t} \quad (4.7)$$

beschrieben werden. Dabei ist

$$\Delta\phi = \phi_{\text{elde}} - \phi_{\text{elyt}} \quad (4.8)$$

die Potentialdifferenz zwischen der Elektrode und dem Elektrolyten. Der Faradaysche Anteil der Stromdichte ergibt sich aus der Produktionsrate der Elektronen in den Halbzellreaktionen zu

$$i_{\text{F}}^V = \sum_i z_i F \dot{s}_i^V = F \dot{s}_{\text{e}}^V. \quad (4.9)$$

Setzt man Gleichungen 4.7 bis 4.9 in Gleichung 4.6 ein, so erhält man eine Differentialgleichung für die Potentialdifferenz zwischen Elektrode und Elektrolyt, die die Elektroneutralitätsbedingung implizit enthält:

$$C_{\text{DL}}^{\text{V}} \frac{\partial (\Delta\phi)}{\partial t} = \sum_i z_i F \frac{\partial J_i}{\partial y} - i_{\text{F}}^{\text{V}} \quad (4.10)$$

Diese Differentialgleichung wird im numerischen Lösungsverfahren verwendet. Die Stoffströme im Elektrolyten lassen sich wie folgt beschreiben:

$$J_i = \underbrace{-D_i^{\text{eff}} \frac{\partial c_i}{\partial y}}_{\text{Diffusion}} - \underbrace{D_i^{\text{migr,eff}} \frac{\partial \phi_{\text{elyt}}}{\partial y}}_{\text{Migration}} + \underbrace{c_i v}_{\text{Konvektion}} \quad (4.11)$$

Die drei Terme auf der rechten Seite dieser Gleichung stehen für die Diffusion, Migration und Konvektion der Spezies i . Hier wird die in der Literatur häufig genannte Annahme getroffen, dass der konvektive Anteil am Fluss vernachlässigt werden kann [49, 154, 155]. Damit reduziert sich Gleichung 4.11 zu

$$J_i = -D_i^{\text{eff}} \frac{\partial c_i}{\partial y} - D_i^{\text{migr,eff}} \frac{\partial \phi_{\text{elyt}}}{\partial y} \quad (4.12)$$

Die Diffusion beschreibt Stoffströme, die sich als Ausgleich für Konzentrationsgradienten ergeben, wohingegen die Migration den Transport geladener Spezies unter der Wirkung eines elektrischen Feldes bezeichnet.

Gemäß der Theorie poröser Elektroden wirkt sich die Mikrostruktur der Elektroden auf diese Transportvorgänge aus. Der Einfluss der Mikrostruktur wird durch die Verwendung effektiver Diffusionskoeffizienten berücksichtigt. Je nach Wahl der effektiven Koeffizienten erlaubt Gleichung 4.11 sowohl die Verwendung der Theorie der verdünnten Lösungen (engl.: dilute solution theory) (DST), als auch der Theorie der konzentrierten Lösungen (engl.: concentrated solution theory) (CST), die sich hinsichtlich der Komplexität in der Parametrierung unterscheiden. Für beide Ansätze lassen sich die effektiven Koeffizienten unter Berücksichtigung der Porosität ξ_{elyt} und der Tortuosität τ_{elyt} durch

$$D_i^{\text{eff}} = \frac{\xi_{\text{elyt}}}{\tau_{\text{elyt}}^2} D_i = \xi_{\text{elyt}}^{1,5} D_i \quad (4.13)$$

bestimmen, hier unter Verwendung der Bruggemann-Approximation

$$\tau_{\text{elyt}}^2 = \xi_{\text{elyt}}^{-0,5} . \quad (4.14)$$

Für die Beschreibung der Migration in der DST gilt gemäß der Nernst-Planck-Gleichung

$$D_i^{\text{migr,DST}} = \frac{z_i F}{RT} c_i D_i . \quad (4.15)$$

Eingesetzt in Gleichung 4.12 lautet der gesamte Ausdruck für den Fluss gemäß DST somit

$$J_i = -\xi_{\text{elyt}}^{1,5} D_i \left(\frac{\partial c_i}{\partial y} + \frac{z_i F}{RT} c_i \frac{\partial \phi_{\text{elyt}}}{\partial y} \right). \quad (4.16)$$

Bei flüssigen Elektrolyten, wie sie in LIBs zum Einsatz kommen, handelt es sich typischerweise um konzentrierte Lösungen, sodass mit der CST eine genauere Beschreibung möglich ist. Der Diffusionskoeffizient lautet dann

$$D_i^{\text{CST}} = D_i^0 - \frac{t_i^0}{z_i F c_i} \cdot \frac{2RT}{F} \cdot \sigma(c, T) \cdot \nu(c, T). \quad (4.17)$$

Für die Migration gilt:

$$D_i^{\text{migr,CST}} = \frac{t_i^0}{z_i F} \cdot \sigma(c, T) \quad (4.18)$$

Der Index i bezieht sich im vorliegenden Fall auf die Ionen Li^+ und PF_6^- . Für die vollständige Beschreibung werden dann noch die Ionen Konzentration

$$c = c_+ = c_- , \quad (4.19)$$

die Ionenladung

$$z_+ = z_- , \quad (4.20)$$

die Überführungszahl

$$t_+^0 = 1 - t_-^0 \quad (4.21)$$

sowie die Leitfähigkeit des Elektrolyten σ und der Aktivitätsparameter

$$\nu = (1 - t_i) \left(1 + \frac{\partial \ln f_{\mp}}{\partial \ln c} \right) \quad (4.22)$$

benötigt. Für die vorliegende Arbeit wird die DST zur Beschreibung des Ionentransportes verwendet, allerdings unter Berücksichtigung temperatur- und konzentrationsabhängiger Diffusionskoeffizienten [56].

Am Übergang zwischen den Elektroden zu den Stromableitern findet kein Ionenaustausch statt, weshalb sich an beiden Rändern für Gleichung 4.5 die Randbedingung

$$J_i = 0 \quad (4.23)$$

ergibt. Ebenso gilt für Gleichung 4.10 an beiden Rändern die Bedingung

$$\frac{\partial \Delta \phi}{\partial y} = 0. \quad (4.24)$$

Unter der Annahme, dass die ionischen Widerstände dominieren, werden ohmsche Widerstände in den Elektroden vernachlässigt. Allerdings wird ein globaler ohmscher

Verlust durch den Widerstand der Stromableiter R_{cc} berücksichtigt. Die Spannung eines Elektrodenpaars beträgt somit

$$E = \phi_{\text{elde,PE}} - \phi_{\text{elde,NE}} - i \cdot R_{cc} . \quad (4.25)$$

Der Widerstand der Stromableiter wird dabei temperaturabhängig angenommen:

$$R_{cc}(T) = R_{cc}^0 \cdot [1 + \alpha_{cc} \cdot (T - 293)] \quad (4.26)$$

Das Referenzpotential wird an der PE auf

$$\phi_{\text{elde,PE}} = 0 \text{ V} \quad (4.27)$$

gesetzt. Die Stromdichte wird durch das Integral der Faradayschen- und Doppelschicht-Anteile der Stromdichte berechnet:

$$i = \int_{y=0}^{L_{\text{electrode}}} (i_F^V + i_{DL}^V) dy \quad (4.28)$$

Durch ohmsche Verluste sowie durch reversible und irreversible Wärme durch die chemischen und elektrochemischen Reaktionen entstehen auf der Mesoskala Wärmequellen. Um einen gesamten Wärmequellterm für das Elektrodenpaar zu erhalten, werden alle Beiträge entlang der y -Achse integriert zu

$$\dot{q}^A = \int_0^{L_{EP}} (\dot{q}_{\text{chem}}(y) + \dot{q}_{\text{ohm}}(y)) dy + R_{cc} i^2 . \quad (4.29)$$

Dabei entspricht die reversible und irreversible Wärme aller (elektro-)chemischen Reaktionen

$$\dot{q}_{\text{chem}} = \sum_{n=1}^{N_r} (r_n A_n^V (-\Delta H_n + F \nu_{e,n} \Delta \phi_n)) \quad (4.30)$$

und die ohmschen Wärmeverluste im Elektrolyten

$$\dot{q}_{\text{ohm}} = \sigma \cdot \left(\frac{\partial \phi_{\text{elyt}}}{\partial y} \right)^2 . \quad (4.31)$$

Da die Stromableiter nicht auf der Mesoskala diskretisiert sind, wird ein zusätzlicher Beitrag $R_{cc} i^2$ addiert, der den ohmschen Wärmeverlusten durch die Stromableiter entspricht. Aufgrund der geringen räumlichen Ausdehnung wird angenommen, dass Temperaturgradienten innerhalb eines Elektrodenpaares vernachlässigt werden können, sodass sie als isotherm, jedoch mit zeitlich veränderlicher Temperatur angenommen werden können. Die Temperatur wird durch die Kopplung mit der Makroskala bereitgestellt. Diese Kopplung wird in Abschnitt 4.1.4 beschrieben.

4.1.3. Mikroskopische (Partikel-)Skala

Die Massenerhaltung auf der Partikelskala wird durch das zweite Ficksche Gesetz beschrieben, bei der als Erhaltungsgröße die Lithium-Massendichte im Aktivmaterial gewählt wird. Da die AM-Partikel idealisiert als kugelförmig angenommen werden, ist die Diffusionsgleichung in Kugelkoordination wie folgt formuliert,

$$\frac{\partial \rho_{\text{Li[AM]}}}{\partial t} = \frac{1}{z^2} \frac{\partial}{\partial z} \left(z^2 D_{\text{Li,AM}} (X_{\text{Li[AM]}}) \frac{\partial \rho_{\text{Li[AM]}}}{\partial z} \right). \quad (4.32)$$

Der Diffusionskoeffizient kann dabei konstant oder als Funktion der Lithium-Stöchiometrie formuliert werden. Zusätzlich wird eine thermische Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten in Form eines Arrhenius-Ansatzes beschrieben. Es ist zu beachten, dass die z -Skala, wie in Abbildung 4.1 dargestellt ist, auf der Partikeloberfläche bei $z = 0$ beginnt und im Zentrum der Kugel bei $z = r_{\text{AM}}$ endet. Aufgrund der gewählten sphärischen Symmetrie muss für das Partikelzentrum eine Neumann-Randbedingung formuliert werden,

$$J_{\text{Li[AM]}}(z = r_{\text{AM}}) = 0. \quad (4.33)$$

Aus der Massenbilanz für die Lithium-Massendichte innerhalb eines AM ergibt sich ein zeitabhängiger Ausdruck für $\frac{\partial \rho_{\text{Li[AM]}}}{\partial t}$. Dieser wird als Randbedingung auf der Partikeloberfläche angewandt und mit der materialspezifischen Oberfläche A_{AM}^{V} skaliert

$$J_{\text{Li[AM]}}(z = 0) = \frac{1}{A_{\text{AM}}^{\text{V}}} \frac{\partial \rho_{\text{Li[AM]}}}{\partial t}. \quad (4.34)$$

Nach entsprechender Umformung (siehe [148] für vollständige Herleitung) ergibt sich der folgende Ausdruck:

$$J_{\text{Li[AM]}}(z = 0) = \frac{1}{A_{\text{AM}}^{\text{V}}} \cdot \frac{1}{\xi_{\text{AM}}} \left(\left(1 - \frac{\rho_{\text{Li[AM]}}}{\rho_{\text{AM}}} \right) \dot{s}_{\text{Li[AM]}}^{\text{V}} \cdot M_{\text{Li[AM]}} - \frac{\rho_{\text{Li[AM]}}}{\rho_{\text{AM}}} \dot{s}_{\text{V[AM]}}^{\text{V}} \cdot M_{\text{V[AM]}} \right) \quad (4.35)$$

Die materialspezifische Oberfläche lässt sich geometrisch durch

$$A_{\text{AM}}^{\text{V}} = \frac{A_{\text{P}}}{V_{\text{P}}} = \frac{4\pi r_{\text{AM}}^2}{\frac{4}{3}\pi r_{\text{AM}}^3} = \frac{3}{r_{\text{AM}}} \quad (4.36)$$

bestimmen. Über die Randbedingung an der Partikeloberfläche sind die Quellterme der Interkalationsmaterialien auf der Elektrodenpaarskala mit der Partikelskala gekoppelt. Die Struktur des P3D-Modells erfordert allerdings noch weitere Kopplungen zwischen den unterschiedlichen Skalen, die im Folgenden beschrieben werden.

4.1.4. Skalenkopplung

Die in den vorangegangenen Abschnitten beschriebenen physikalischen Prozesse wechselwirken miteinander. Ziel des P3D-Modells ist es, diese Wechselwirkungen und damit das komplexe Verhalten der LIB zu beschreiben. Dazu bedarf es allerdings der Kopplung der zuvor vorgestellten Skalen. Die Kopplung zwischen Meso- und Mikroskala wurde bereits im vorigen Abschnitt beschrieben. Die Quellterme von Lithium auf der Mesoskala werden als Randbedingung auf der Partikeloberfläche aufgeprägt. Das diffusive Verhalten des Lithiumtransports im Aktivmaterial wird also in jedem Diskretisierungsabschnitt der Mesoskala durch einen repräsentativen Partikel je AM abgebildet.

Die Kopplung der Makro- und der Mesoskala verbindet die auf Elektrodenpaarebene entstehenden flächenspezifischen Wärmequellterme $\dot{q}^A$ mit dem Wärmetransportmodell. Somit besteht die Möglichkeit, eine beliebige Anzahl an Elektrodenpaaren N_{EP} auf der x -Skala zu diskretisieren, um die Temperaturverteilung $T(x)$ innerhalb der Zelle auflösen zu können. Dabei wird jedes diskretisierte Elektrodenpaar als isotherm angenommen. Abbildung 4.2 stellt schematisch die Diskretisierung mittels fünf repräsentativer Elektrodenpaare auf der Makroskala dar. Die Umrechnung der auf Elektrodenpaarebene mittels

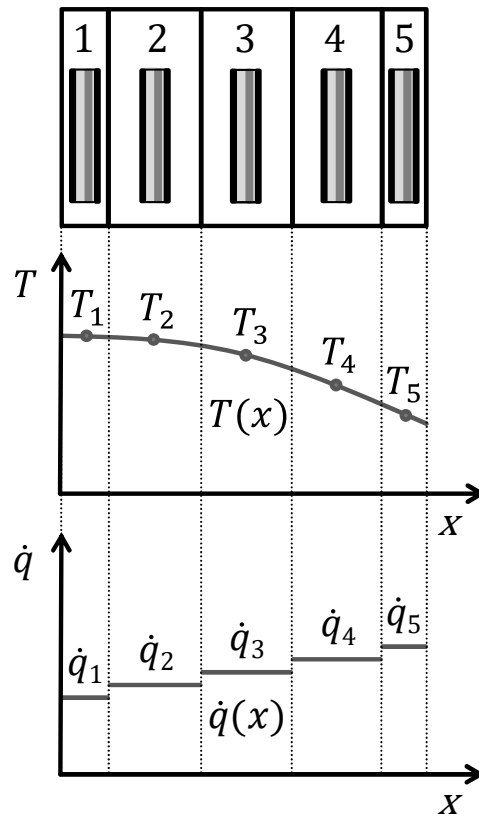


Abbildung 4.2.: Schematische Darstellung der Kopplung der Makro- und der Mesoskala mittels repräsentativer Elektrodenpaare ($N_{EP} = 5$). Die Symmetrieebene befindet sich bei $x = 0$, die Zelloberfläche am rechten Rand.

Gleichung 4.29 ermittelten flächenspezifischen Wärmequellterme in die für Gleichung 4.1 benötigten volumetrischen Wärmequellterme $\dot{q}^V$ erfolgt über das Verhältnis von aktiver Elektrodenfläche A_e und dem Gesamtvolumen der Zelle V_{cell}

$$\dot{q}^V = \frac{A_e}{V_{\text{cell}}} \dot{q}^A. \quad (4.37)$$

Da die Kokam-Zelle sehr dünn ist, sind keine stark ausgeprägten Temperaturgradienten im Inneren der Zelle zu erwarten. Deshalb wird die Zelle auf der Makroskala nur durch ein repräsentatives Elektrodenpaar abgebildet, um den Berechnungsaufwand gering zu halten.

Weitere betrachtete makroskopische Größen sind der Gesamtstrom der Zelle I_{cell} und die Zellspannung E_{cell} . Die Stromdichte wird auf der Elektrodenpaarebene flächenspezifisch nach Gleichung 4.28 bestimmt. Werden mehrere repräsentative Elektrodenpaare berücksichtigt, so ergibt sich der Gesamtstrom als gewichtete Summe

$$I_{\text{cell}} = \frac{A_e}{V_{\text{cell}}} \sum_{m=1}^{N_{\text{EP}}} V_m \cdot i_m, \quad (4.38)$$

wobei V_m das anteilige Volumen des jeweiligen Elektrodenpaares m ist. Im hier betrachteten Fall für $N_{\text{EP}} = 1$ ergibt sich der einfache Zusammenhang

$$I_{\text{cell}} = A_e \cdot i. \quad (4.39)$$

Unter Berücksichtigung der Parallelschaltung der Elektrodenpaare und der Vernachlässigung ohmscher Verluste innerhalb der Stromableiter auf Elektrodenpaarebene entspricht die Gesamtspannung der Zelle den Spannungen der Elektrodenpaare (vgl. Gleichung 4.25), also

$$E_{\text{cell}} = E_1 = E_2 = \dots = E_{N_{\text{EP}}}. \quad (4.40)$$

Dabei ist zu beachten, dass die Vernachlässigung der ohmschen Verluste auf Elektrodenpaarebene aufgrund typischerweise sehr geringer Widerstände (Größenordnung $\mu\Omega$ [55]) zwar gerechtfertigt ist, aber der ohmsche Verlust der Stromableiter auf Zellebene dennoch berücksichtigt werden muss. Dies wird durch den homogenisierten Gesamtwiderstand des Stromableiter-Systems R_{cc} in den Gleichungen 4.25 und 4.29 berücksichtigt.

4.1.5. Reaktionskinetik und Thermodynamik

Für die Modellierung von LIBs sind besonders auch die ablaufenden (elektro-)chemischen Reaktionen und deren Thermodynamik relevant. Diese werden in der verwendeten Simulationsumgebung durch Cantera abgebildet. Die zugrundeliegenden theoretischen

Grundlagen werden, der Notation von Mayur et al. [60] folgend, in diesem Abschnitt beschrieben.

Die Reaktionsgeschwindigkeit einer elektrochemischen Grenzflächenreaktion wird als Differenz der Reaktionsgeschwindigkeiten der Hin- und der Rückreaktion ausgedrückt

$$r = k_f \prod_{i=1}^{N_R} c_i^{\nu'_i} - k_r \prod_{i=1}^{N_P} c_i^{\nu''_i}. \quad (4.41)$$

Cantera arbeitet dabei mit Aktivitätskonzentrationen c_i , die je nach gewählter Phasendefinition unterschiedlich definiert sind (siehe [60]). Für die hier vorliegende Betrachtung der AMs ist $c_i = X_i$ und $c_i^0 = 1$. Die Geschwindigkeitskonstante der Vorwärtsreaktion k_f wird aus der Theorie des Übergangszustandes hergeleitet [59, 60] und als erweiterter Arrhenius-Ansatz ausgedrückt

$$k_f = k_f^0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\beta z F}{RT} \Delta\phi\right). \quad (4.42)$$

Für die Rückwärtsreaktion folgt

$$k_r = k_f^0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot \exp\left(\frac{\Delta_R G^0}{RT}\right) \cdot \exp\left(\frac{(1-\beta) z F}{RT} \Delta\phi\right) \prod_{i=1}^{N_R, N_P} (c_i^0)^{-\nu_i} \quad (4.43)$$

mit $\nu_i = \nu''_i - \nu'_i$. Die Reaktionsrate lässt sich durch

$$i = z F r \quad (4.44)$$

in die Stromdichte i umwandeln. Außerdem kann die Potentialdifferenz als Aktivierungsüberpotential η_{act} bezogen auf das Gleichgewichtspotential $\Delta\phi^{\text{eq}}$ ausgedrückt werden:

$$\eta_{\text{act}} = \Delta\phi - \Delta\phi^{\text{eq}} \quad (4.45)$$

Diese und weitere mathematische Umformungen (siehe [55, 60] für vollständige Herleitung) führen zu der geläufigen Form der Butler-Volmer Gleichung

$$i = i^0 \cdot \left[\exp\left(-\frac{\beta z F}{RT} \eta_{\text{act}}\right) - \exp\left(\frac{(1-\beta) z F}{RT} \eta_{\text{act}}\right) \right], \quad (4.46)$$

mit der Austauschstromdichte

$$i^0 = i^{00} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot \prod_{i=1}^{N_R} \left(\frac{c_i}{c_i^0}\right)^{(1-\beta)\nu'_i} \prod_{i=1}^{N_P} \left(\frac{c_i}{c_i^0}\right)^{\beta\nu''_i} \quad (4.47)$$

und einem konstanten Austauschstromdichtefaktor i^{00} .

Zur Berechnung der Aktivierungsüberpotentiale werden die Gleichgewichtspotentiale

der AMs benötigt. Da diese, wie bereits in Abschnitt 2.3.2 beschrieben, für Interkalationsmaterialien typischerweise nichtideal sind, können in Cantera nichtideale Enthalpien und Entropien aus experimentell ermittelten Gleichgewichtspotentialen und deren Temperaturabhängigkeit berücksichtigt werden. In Gleichung 2.22 und 2.23 wurde bereits gezeigt, dass die Spannungsmessung nur Rückschlüsse auf einen überlagerten Ausdruck mit Anteilen der unlithiierten und lithiierten Spezies sowie der Referenzelektrode zulässt. Daher wird in einem weiteren Schritt die unlithiierte Spezies als Referenz gesetzt, indem $h_{V[AM]}^{0E} = 0$ und $s_{V[AM]}^{0E} = 0$ angenommen wird. Damit werden alle nichtidealen Effekte der lithiierten Spezies zugeschrieben. Der Einfluss der Lithium-Referenzelektrode verschwindet für die Enthalpie, da die für Reinstoffe allgemeine Konvention $h_{Li[metal]}^0 = 0$ gilt. Für die Entropie ist der Einfluss der Referenzelektrode zu berücksichtigen. An Cantera werden somit folgende stöchiometrieabhängige tabellierte Werte übergeben [60]:

$$h_{Li[AM]}^{0,tab} = zF \left(-\Delta\phi^{eq} + T \frac{d\Delta\phi^{eq}}{dT} \right) \quad (4.48)$$

$$s_{Li[AM]}^{0,tab} = zF \frac{d\Delta\phi^{eq}}{dT} + s_{Li[metal]}^0 \quad (4.49)$$

Daraus werden in Cantera intern die Gibbs-Reaktionsenergien der Halbzellreaktionen berechnet, woraus die korrekten nichtidealen Gleichgewichtspotentiale bestimmt werden können. Basierend auf der zuvor beschriebenen Reaktionskinetik stellt Cantera unter Berücksichtigung realer Thermodynamik die Reaktionsgeschwindigkeiten für alle implementierten Reaktionen zur Verfügung. Daraus ergibt sich die irreversible Wärme der chemischen Reaktionen (siehe Gleichung 4.30) sowie der Spezies-Quellterm $\dot{s}_i^V$

$$\dot{s}_i^V = \sum_{n=1}^{N_r} \left(\nu_{i,n} r_n A_n^V \right) \quad (4.50)$$

und der Faradaysche Anteil an der Stromdichte (basierend auf dem Quellterm der Elektronen $\dot{s}_e^V$

$$i_F^V = F \dot{s}_e^V = \sum_{n=1}^{N_r} F \left(\nu_{e,n} r_n A_n^V \right) . \quad (4.51)$$

Durch die Reaktionen kommt es zum Stoffaustausch zwischen den beteiligten Phasen, wodurch sich die Volumenanteile verändern. Dafür ist eine weitere Erhaltungsgleichung nötig, die die homogenisierte Massendichte ($\rho_j \xi_j$) aller Phasen beschreibt

$$\frac{\partial (\rho_j \xi_j)}{\partial t} = \sum_{i=1}^{N_{E,j}, N_{P,j}} \dot{s}_i^V M_i . \quad (4.52)$$

Diese Gleichung berücksichtigt alle flüssigen und festen Phasen.

Zusätzlich besteht die Möglichkeit, Gasphasen zu beschreiben, die durch Degradationsreaktionen gebildet werden können. Diese werden als 0D Gasreservoir modelliert, unter

Berücksichtigung der Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial \rho_{\text{gas}}}{\partial t} = \frac{1}{V_{\text{void}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{gas}}} \dot{s}_i^{\text{gas}} M_i, \quad (4.53)$$

der Erhaltungsgleichung der Spezies

$$\frac{\partial (\rho_{\text{gas}} Y_i)}{\partial t} = \frac{1}{V_{\text{void}}} \dot{s}_i^{\text{gas}} M_i \quad (4.54)$$

und des idealen Gasgesetzes

$$p_{\text{gas}} = \rho_{\text{gas}} R T \sum_{i=1}^{N_{\text{gas}}} \frac{Y_i}{M_i}. \quad (4.55)$$

Analog zu Gleichung 4.38 wird der Quellterm des Gases über die komplette Meso- und Makroskala integriert und aufsummiert

$$\dot{s}_i^{\text{gas}} = \frac{A_e}{V_{\text{cell}}} \sum_{m=1}^{N_{\text{EP}}} \left(V_m \cdot \int_0^{L_{\text{EP}}} \dot{s}_i^{\text{gas},V} dy \right). \quad (4.56)$$

4.1.6. Mischelektroden

Wie bereits in Abschnitt 2.1.2 beschrieben, werden in sogenannten Mischelektroden gezielt unterschiedliche AMs kombiniert, um dadurch bessere Eigenschaften durch Kombination materialspezifischer Vorteile zu erhalten. So wird bei der hier verwendeten Kokam-Zelle an der PE LCO und NCA eingesetzt. Carelli et al. haben daher das P3D-Modell um die Möglichkeit erweitert, solche Mischelektroden zu modellieren [56]. Wie sich noch zeigen wird, betrifft die Kombination der materialspezifischen Eigenschaften nicht nur elektrochemische Eigenschaften, sondern auch das mechanische Ausdehnungsverhalten der Mischelektrode. Daher wird die Implementierung der Mischelektroden gemäß [56] im Folgenden beschrieben. Folgende zentrale Annahmen werden getroffen:

- Jede Elektrode (PE,NE) kann aus einer beliebigen Anzahl von AMs bestehen. Insgesamt enthält die Zelle somit N_{AM} unterschiedliche AMs, die durch den Index i gekennzeichnet werden. Werden keine Mischelektroden eingesetzt gilt $N_{\text{AM}} = 2$. Im Fall der Kokam-Zelle gilt $N_{\text{AM}} = 3$ und $i = \{\text{NCA}, \text{LCO}, \text{Graphit}\}$.
- Die AMs innerhalb einer Mischelektrode sind thermodynamisch gekoppelt. Das heißt, dass lokale Temperatur, Druck, Elektroden-Potential, Elektrolyt-Potential und Elektrolyt-Zusammensetzung als identisch angenommen werden.
- Jedes AM wird durch einen eigenen Parametersatz beschrieben, bestehend aus Massendichte $\rho_{\text{AM},i}$, Partikelradius $r_{\text{AM},i}$, Volumenanteil $\xi_{\text{AM},i}$, stöchiometrieabhängiger Diffusionskoeffizient $D_{\text{Li}[\text{AM},i]}(X_{\text{Li}[\text{AM},i]})$ und Stöchiometriebereich $X_{\text{Li}[\text{AM},i]}^{\text{SOC}=0}$.

bis $X_{\text{Li[AM},i]}^{\text{SOC}=1}$. Außerdem kann jedes AM auf der Partikelskala individuell diskretisiert werden.

Die Modellierung von Massenerhaltung und -transport auf der Partikelskala erfolgt weiterhin gemäß der Beschreibung in Abschnitt 4.1.3. Als Erhaltungsgröße dient $\rho_{\text{Li[AM},i]}$. Dies lässt sich aber auch in den Stoffmengenanteil $X_{\text{Li[AM},i]}$ umwandeln durch

$$X_{\text{Li[AM},i]} = \frac{\rho_{\text{Li[AM},i]}}{\rho_{\text{Li[AM},i]} + \frac{M_{\text{Li[AM},i]}}{M_{\text{V[AM},i]}} (\rho_{\text{AM},i} - \rho_{\text{Li[AM},i]})}. \quad (4.57)$$

Da die Lithiumdichte aufgrund der Festkörperdiffusion einen Gradienten über den Partikelradius aufweisen kann, wird zur Bestimmung des Ladezustands die volumengemittelte Lithiumdichte eines Partikels mit

$$\hat{\rho}_{\text{Li[AM},i]} = \frac{3}{r_{\text{AM},i}^3} \int_0^{r_{\text{AM},i}} \rho_{\text{Li[AM},i]}(r) r^2 dr \quad (4.58)$$

bestimmt. Eingesetzt in Gleichung 4.57 ergibt sich daraus die partikelgemittelte Stöchiometrie $\hat{X}_{\text{Li[AM},i]}$. Damit lässt sich der materialspezifische SOC bestimmen:

$$\text{SOC}_i = \frac{\hat{X}_{\text{Li[AM},i]} - X_{\text{Li[AM},i]}^{\text{SOC}=0}}{X_{\text{Li[AM},i]}^{\text{SOC}=1} - X_{\text{Li[AM},i]}^{\text{SOC}=0}} \quad (4.59)$$

Die materialspezifische Kapazität $C_{\text{AM},i}^{\text{V}}$ entspricht

$$C_{\text{AM},i}^{\text{V}} = z_i F \xi_{\text{AM},i} \frac{\rho_{\text{AM},i}}{M_{\text{Li[AM},i]}} |X_{\text{Li[AM},i]}^{\text{SOC}=1} - X_{\text{Li[AM},i]}^{\text{SOC}=0}|, \quad (4.60)$$

sodass sich der SOC einer Elektrode als gewichteter Mittelwert unter Berücksichtigung der materialspezifischen Kapazitäten und Ladezustände ergibt

$$\text{SOC}_{\text{elde}} = \frac{\sum_{i=1}^{N_{\text{AM},\text{elde}}} (\text{SOC}_i \cdot C_{\text{AM},i}^{\text{V}})}{\sum_{i=1}^{N_{\text{AM},\text{elde}}} C_{\text{AM},i}^{\text{V}}}. \quad (4.61)$$

4.2. Entwicklung des mechanischen Modells

Für die vorliegende Arbeit wurde das zuvor beschriebene P3D-Modell erweitert, um mechanische Wechselwirkungen innerhalb der Zelle auf der Meso- und Makroskala zu erfassen. Obwohl die interkalationsbedingte Ausdehnung durch die AM-Partikel verursacht wird, wird kein mechanisches Modell auf der Partikelebene verwendet, sondern ein phänomenologischer Kontinuums-Ansatz auf der Mesoskala.

Ziel ist es, die zyklische reversible Ausdehnung und Kontraktion der Zelle vorherzusagen, die während der Zyklierung der Zelle zu beobachten ist. Dies wird durch drei Effekte

verursacht, die im Folgenden behandelt und in das Modell einbezogen werden. Der erste Effekt ist die elastische mechanische Dehnung $\varepsilon_{\text{mech}}$. Sie wird durch das hookesche Gesetz der linearen Elastizität in einer eindimensionalen Darstellung wie folgt beschrieben [105]

$$\varepsilon_{\text{mech}} = \frac{\Delta L_{\text{mech}}}{L^0} = \frac{\sigma_{\text{n}}}{E}. \quad (4.62)$$

Dabei ist ΔL_{mech} die mechanische Verschiebung in Bezug auf die Ausgangslänge L^0 , σ_{n} ist die Normalspannung und E der Elastizitätsmodul. Es wird angenommen, dass sich die Zelle frei ausdehnen kann, so dass sich keine Normalspannung aufbaut. Dies wird durch die Randbedingung [105]

$$\sigma_{\text{n}} = 0 \quad (4.63)$$

erreicht.

Der zweite Effekt, der zur Ausdehnung beiträgt, ist die thermische Ausdehnung ε_{th} , die materialspezifisch ist und wie folgt formuliert wird [48]

$$\varepsilon_{\text{th}} = \frac{\Delta L_{\text{th}}}{L^0} = \alpha_{\text{th}} \Delta T. \quad (4.64)$$

Dabei ist ΔL_{th} die thermische Verschiebung, bezogen auf die Ausgangslänge L^0 , α_{th} der thermische Ausdehnungskoeffizient und ΔT die Temperaturdifferenz zu einer Referenztemperatur. Im Prinzip weist jedes einzelne Material, aus dem die Zelle besteht, eine materialspezifische Wärmeausdehnung auf, die berücksichtigt werden sollte. Um das Modell jedoch zu vereinfachen, wird ein effektiver Wärmeausdehnungskoeffizient für die gesamte Zelle bestimmt. Dies wird in Abschnitt 4.4.3 ausführlich beschrieben.

Der dritte Effekt, der im mechanischen Modell berücksichtigt wird, ist die interkalationsbedingte Dehnung ε_{int} , die sich aus der Interkalation und Deinterkalation von Lithiumionen in die AM-Partikel ergibt (vgl. Abschnitt 2.4.1). Dies führt zu Veränderungen in der Gitterstruktur und damit zu einer Änderung des molaren Volumens der Partikel. Inwieweit sich die einzelnen volumetrischen Dehnungen der AM-Partikel auf die Elektrodenpaarskala (Mesoskala) ausbreiten und wiederum zu einer makroskopisch beobachtbaren Ausdehnung/Kontraktion führen, ist nicht trivial zu beschreiben. Die volumetrische Dehnung der Partikel kann sich teilweise in den Porenraum ausdehnen, wodurch die Porosität verringert und der flüssige Elektrolyt aus dem Porenraum verdrängt wird. Darüber hinaus stehen die Partikel in Kontakt mit benachbarten Partikeln, Binder und Leitadditiven, so dass die Ausdehnung die Kontaktkräfte und Spannungen erhöht. Daher führt nur ein Teil der volumetrischen Partikeldehnung zu einer geometrischen Veränderung der Zelle. Rieger et al. haben gezeigt, dass die Abmessungen in der Ebene (d.h. parallel zur Elektroden-/Separator-Grenzfläche) nahezu konstant bleiben und nur die Dickenänderung (d.h. senkrecht zur Elektroden-/Separator-Grenzfläche) von Bedeutung ist [121]. Daher wird hier angenommen, dass die Fläche der Pouch-Zelle konstant bleibt und der Effekt als eindimensionales Problem in Richtung der Dicke

beschrieben werden kann. Dies steht im Einklang mit der räumlichen Auflösung des P3D-Modells (y -Skala). Um die Partikeldehnung in eine Dickenänderung zu übersetzen, wird hier eine Beschreibung verwendet, die erstmals in den Arbeiten von Rieger et al. [122, 133, 156] vorgestellt und auch in anderen Arbeiten verwendet wurde [124]:

$$\varepsilon_{\text{int}} = \frac{\Delta L_{\text{int}}}{L^0} \approx \xi_{\text{AM}}^0 \cdot \frac{\Delta V_{\text{m,AM}}}{V_{\text{m,AM}}^0} \quad (4.65)$$

Dabei ist ΔL_{int} die interkalationsbedingte Verschiebung in Bezug auf die Ausgangslänge L^0 , ξ_{AM}^0 der initiale AM-Volumenanteil und $\Delta V_{\text{m,AM}}$ die Änderung des molaren Volumens bezogen auf das molare Referenzvolumen $V_{\text{m,AM}}^0$. Diese Gleichung setzt die mikroskopische Volumendehnung der AM-Partikel durch den Proportionalitätsfaktor des initialen AM-Volumenanteils mit der mesoskopischen Dickenänderung in Beziehung.

In einer idealen festen Lösung würde das molare Volumen der Partikel linear mit zunehmender Lithium-Konzentration ansteigen. Viele AMs weisen jedoch ein nichtideales molares Volumen auf (vgl. Abschnitt 2.4.1). Daher wird in diesem Modell die relative volumetrische Dehnung $\frac{\Delta V_{\text{m,AM}}}{V_{\text{m,AM}}^0}$ als eine nichtlineare Funktion der Lithium-Stöchiometrie betrachtet.

Zur Lösung des P3D-Modells werden die Transportgleichungen auf jeder Skala mit Hilfe eines Finite-Volumen-Ansatzes diskretisiert. Dies bietet eine praktische Möglichkeit, das mechanische Modell in das P3D-Modell zu integrieren. Für jedes Kontrollvolumen k auf der Mesoskala werden die drei Dehnungsanteile (Gleichungen 4.62, 4.64, 4.65) summiert, um nach der Längenänderung ΔL_k zu lösen,

$$\Delta L_k = \left(\frac{\sigma_n}{E_k} + \alpha_{\text{th},k} \Delta T + \sum_{j=1}^{N_{\text{AM}}} \xi_{j,k}^0 \cdot \frac{\Delta V_{\text{m},j,k}}{V_{\text{m},j,k}^0} \right) \cdot L_k^0. \quad (4.66)$$

Die Mesoskala umfasst das gesamte Elektrodenpaar mit Ausnahme der Stromableiter (siehe Abbildung 4.1). Somit beschreibt ΔL_k die Verschiebung der jeweiligen Kontrollvolumen innerhalb von PE, Separator oder NE, je nach Index k , beginnend mit 1 an der PE/Stromableiter-Grenzfläche (PE: $1 \leq k \leq 8$, Separator: $9 \leq k \leq 15$, NE: $16 \leq k \leq 23$; entsprechende Diskretisierung in dieser Arbeit, vgl. Abschnitt 4.4).

Im Bereich des Separators ist kein AM vorhanden, sodass der interkalationsbedingte Term in Gleichung 4.66 entfällt. Außerdem ist die Dickenänderung des Separators aufgrund der Randbedingung der freien Ausdehnung auf eine thermische Verschiebung beschränkt, während sich PE und NE thermisch und durch Interkalation ausdehnen können. Obwohl die Stromableiter nicht explizit diskretisiert sind, wird deren thermische Ausdehnung implizit über den effektiven thermischen Ausdehnungskoeffizienten berücksichtigt, da deren Anteil bei der experimentellen Bestimmung (siehe 4.4.3) mit enthalten ist.

Da bei Mischelektroden mehrere AMs kombiniert werden, läuft die Summe in Gleichung

4.66 über die Anzahl der AMs, N_{AM} , die in jedem Kontrollvolumen vorhanden sind. Die Gesamtverschiebung des Elektrodenpaares ΔL_{EP} ist dann die Summe über alle Kontrollvolumen N_{FV} gemäß

$$\Delta L_{\text{EP}} = \sum_{k=1}^{N_{\text{FV}}} \Delta L_k. \quad (4.67)$$

Die Ausdehnung der gesamten Zelle ΔL_{cell} ergibt sich aus der Verschiebung des Elektrodenpaares multipliziert mit der Anzahl der Elektrodenpaare in der Zelle N_{EP} ,

$$\Delta L_{\text{cell}} = N_{\text{EP}} \cdot \Delta L_{\text{EP}} \quad (4.68)$$

Die berechneten Längenänderungen in jedem Diskretisierungselement werden auch verwendet, um die Elektrodendicken auf der Mesoskala in jedem Lösungsschritt zu aktualisieren, wodurch die mechanischen Wechselwirkungen mit den Transportgleichungen gekoppelt werden.

Das vollständige P3D-Modell verbindet elektrochemisches, thermisches und mechanisches Verhalten wie folgt: Die Reaktionsgeschwindigkeiten der (elektro-)chemischen Reaktionen werden temperaturabhängig mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung modelliert. Der Transport im Elektrolyten wird temperaturabhängig modelliert und hängt auch von den Elektrodendicken ab. Die Temperaturänderung der Zelle wird auf der Grundlage chemischer und ohmscher Wärmequellterme modelliert, wodurch eine Rückkopplung mit der Elektrochemie und dem Transport entsteht. Die Dickenänderung der Elektroden wird sowohl aufgrund der interkalationsbedingten Ausdehnung als auch aufgrund der thermischen Ausdehnung modelliert, was wiederum eine Rückkopplung mit der Elektrochemie und dem Transport ermöglicht. Dennoch gibt es Wechselwirkungen, die im vorliegenden Modell nicht berücksichtigt werden:

- Auf der Partikelskala wird kein mechanisches Modell berücksichtigt. Somit werden die Partikel ausdehnung sowie mechanische Spannungen und deren Rückwirkungen auf den Diffusionsprozess innerhalb des Partikels nicht berücksichtigt.
- Auf der Elektrodenpaarskala wird die Wechselwirkung zwischen mechanischem Druck und Elektrochemie (z. B. druckabhängige Thermodynamik und Kinetik) nicht berücksichtigt.
- Der thermische Ausdehnungskoeffizient wird als konstant angenommen, kann allgemein aber selbst auch von der Temperatur abhängig sein. Bei den betrachteten Temperaturbereichen ist dieser Einfluss aber vernachlässigbar.
- Auf der Zellskala werden die Wärmetransportparameter (Wärmeleitfähigkeit und Wärmekapazität) als temperaturunabhängig angenommen.

4.3. Simulationstechnik

4.3.1. DENIS

Der in-house Code DENIS ist der zentrale Baustein der hier verwendeten Simulationsumgebung. Die in den Abschnitten 4.1 und 4.2 beschriebenen Transport- und Erhaltungsgleichungen sind in DENIS implementiert und bilden ein System differentiell-algebraischer Gleichungen (engl.: differential-algebraic equations) (DAEs) der folgenden Form:

$$\frac{dy}{dt} = f(y, t) \quad (4.69)$$

$$0 = g(y, t) \quad (4.70)$$

Der Code ist in C/C++ programmiert, wurde ursprünglich für die Simulation von Brennstoffzellen konzipiert und später für Batterien weiterentwickelt. DENIS wird seit 2004 und somit inzwischen seit über 20 Jahren fortlaufend weiterentwickelt [55, 152, 157]. Der Code ist modular aufgebaut, sodass einzelne Modelle gezielt aktiviert oder deaktiviert werden können. Die räumliche Diskretisierung erfolgt mit Hilfe der Finite-Volumen-Methode (FVM). Die drei Skalen können dabei individuell und variabel diskretisiert werden. Die Parametrierung und Diskretisierung erfolgt durch eine textbasierte Eingabedatei (siehe mehr Details in Abschnitt 4.3.3).

DENIS ermöglicht Simulationen bei Vorgabe konstanter Spannung ($E_{\text{cell}} = \text{const.}$), konstanten Stroms ($I_{\text{cell}} = \text{const.}$) oder auch konstanter Leistung ($P_{\text{cell}} = \text{const.}$). Außerdem können Impedanzspektren mit Hilfe von DENIS numerisch berechnet werden [158]. Die Lösung des DAE-Systems erfolgt durch den impliziten und zeitadaptiven Löser LIMEX [159, 160]. Zur Durchführung und Auswertung der Simulationen wird die kommerzielle Software Matlab verwendet, weshalb auch die Bezeichnung McDENIS (engl.: Matlab coupled Detailed Electrochemistry and Numerical Impedance Simulation) existiert.

4.3.2. Cantera

Cantera ist ein quelloffenes Software-Toolkit für chemische Kinetik, Thermodynamik und Transportprozesse [153]. Es ist in C++ programmiert, bietet aber auch Schnittstellen zu Matlab, Python und Fortran. Aufgrund der großen Flexibilität und freien Verfügbarkeit ist Cantera sehr beliebt und wird daher in zahlreichen Disziplinen eingesetzt, z.B. Verbrennung, Detonationen, elektrochemische Energieumwandlung und -speicherung, Brennstoffzellen, Batterien, wässrige Elektrolytlösungen, Plasmen und Dünnschichtabscheidung [161].

Wie bereits in Abschnitt 4.1 und 4.2 erwähnt, bestimmt Cantera für jeden Lösungsschritt in DENIS die Reaktions- und Produktionsraten, sowie die thermodynamischen Zustandsgrößen der beteiligten Phasen und Spezies, und übergibt diese an DENIS. Zur Definition der Phasen und Spezies stellt Cantera zahlreiche Klassen zur Verfügung [60], z.B. definiert die Klasse *IdealSolidSolution* die in Abschnitt 2.3.2 beschriebene Mischphase in Form einer idealen festen Lösung.

Mit der Einführung der Klasse *BinarySolutionTabulatedThermo* in Cantera durch Mayur et al. [60] wurde es möglich, die molaren Entropien und Enthalpien realer (nichtidealer) Mischphasen zu berücksichtigen. Wie in Abschnitt 2.3.2 beschrieben, ist das für die korrekte thermodynamische Beschreibung von Batterieaktivmaterialien nötig. Dafür können in der Eingabedatei (siehe mehr Details in Abschnitt 4.3.3) experimentell ermittelte oder aus der Literatur entnommene tabellarische Daten für die molare Enthalpie und Entropie der Halbzellen als Funktion der Lithium-Stöchiometrie angegeben werden. Die *BinarySolutionTabulatedThermo* Klasse basiert auf der Klasse *IdealSolidSolution*. Somit sind alle Methoden, die in *BinarySolutionTabulatedThermo* nicht neu definiert werden, von der Mutterklasse abgeleitet. So verhält es sich auch mit dem (partiellen) molaren Volumen, das in *BinarySolutionTabulatedThermo* nicht neu definiert wurde und somit immer noch dem Verhalten einer idealen Mischphase folgt. In der Dokumentation der *IdealSolidSolutionPhase* heißt es hierzu, dass die partiellen molaren Volumina der einzelnen Spezies konstant sind und denen der jeweiligen puren Spezies entsprechen [60, 153]. Um also reale, nichtlineare molare Volumina abbilden zu können, musste die *BinarySolutionTabulatedThermo* Klasse für diese Arbeit angepasst werden.

Die Aktivmaterialien werden in der *BinarySolutionTabulatedThermo* Klasse als binäre Phase bestehend aus unlithierter (engl.: vacancy) und lithierter Spezies definiert. Dabei wird die unlithierte Spezies als Referenz betrachtet, sodass jegliche Abweichungen vom idealen Verhalten der lithiierten Spezies zugeschrieben wird und $h_{V[AM]}^0 = 0$ und $s_{V[AM]}^0 = 0$ gilt [60]. In der Konsequenz beziehen sich die tabellarischen Daten in der Eingabedatei auf die lithiierte Spezies.

Für die Implementierung der realen molaren Volumina in die Cantera-Eingabedatei wurden unterschiedliche Ansätze diskutiert. Die rechnerisch einfachste Möglichkeit wäre es, zwei zusätzliche Zeilen für die partiellen molaren Volumina der beiden Spezies hinzuzufügen. Beim Abruf der partiellen molaren Volumina wäre somit nur eine Interpolation nötig. Das molare Volumen der Mischphase könnte dann per Definition aus den interpolierten tabellarischen Daten wie folgt berechnet werden (vgl. Abschnitt 2.3.2):

$$V_{m,AM}(X_1) = X_1 \cdot \bar{V}_1(X_1) + (1 - X_1) \cdot \bar{V}_2(1 - X_1) \quad (4.71)$$

Da sich die tabellarischen Daten bisher allerdings ausschließlich auf die lithiierte Spezies bezogen, wäre diese Implementierung nicht konsistent.

Als weitere Möglichkeit wurde daher diskutiert, nur das partielle molare Volumen der lithiierten Spezies in der Tabelle anzugeben. Über einen Zusammenhang, der sich aus der in Abschnitt 2.3.3 bereits beschriebenen Gibbs-Duhem-Gleichung ergibt, ist dann das partielle molare Volumen der unlithiierten Spezies prinzipiell berechenbar über den Zusammenhang

$$\frac{d\bar{V}_2}{dX_1} = -\frac{X_1}{(1-X_1)} \frac{d\bar{V}_1}{dX_1}. \quad (4.72)$$

Für eine Ausgabe von $\bar{V}_2$ ist dabei allerdings zuerst die numerische Ableitung von $\bar{V}_1$ und anschließend eine numerische Integration nötig. Numerische Ungenauigkeiten bei der Ableitung werden also zusätzlich noch durch die Integration verstärkt. Außerdem wird eine zusätzliche Integrationskonstante benötigt, wenn nicht der gesamte Stöchiometriebereich angegeben wird.

Letztlich wurde dann eine dritte Möglichkeit für die Implementierung umgesetzt. Die Angabe in der Eingabedatei erfolgt dabei nicht über das partielle molare Volumen sondern über das molare Volumen der Mischphase. Dies hat den entscheidenden Vorteil, dass in den Experimenten zur Messung der AM-Ausdehnung (vgl. Abschnitt 2.4.2) ohnehin das molare Volumen gemessen wird und somit in den Literaturdaten verfügbar ist. Zur Ausgabe der partiellen molaren Volumina durch Cantera ist außerdem gemäß der Gleichungen

$$\bar{V}_1(X_1) = V_m(X_1) + (1-X_1) \cdot \frac{dV_{m,AM}(X_1)}{dX_1}, \quad (4.73)$$

$$\bar{V}_2(X_1) = V_m(X_1) - X_1 \cdot \frac{dV_{m,AM}(X_1)}{dX_1}, \quad (4.74)$$

nur eine numerische Ableitung nötig, was bei ausreichender Auflösung der tabellarischen Daten (mindestens 1 Datenpunkt pro Prozentpunkt in X_1) mit guter Genauigkeit möglich ist.

Die Eingabedatei für Cantera wurde also um ein Feld „molar-volume“ erweitert. Hier kann das molare Volumen (experimentell oder aus Literaturquellen) der Mischphase angegeben werden. Um Abwärtskompatibilität zu gewährleisten ist die Angabe optional. Wenn kein molares Volumen angegeben wird, sind die partiellen molaren Volumina der Spezies konstant entsprechend der reinen Spezies (analog zu *IdealSolidSolutionPhase*).

Die benötigte numerische Ableitung wurde als vorwärts bzw. rückwärts Differenzenquotient am linken bzw. rechten Rand des Vektors und als zentraler Differenzenquotient bei den Werten dazwischen implementiert.

Mit dem veränderlichen molaren Volumen ändert sich auch die Massendichte. Dies wird in Cantera berücksichtigt, indem die Dichte mit dem aktualisierten molaren Volumen berechnet wird, sobald die Zusammensetzung der Phase aktualisiert wird. Die

stöchiometrieabhängige Dichte lautet dann

$$\rho_{\text{AM}} = \frac{X_1 \cdot M_1 + (1 - X_1) \cdot M_2}{V_{\text{m,AM}}} . \quad (4.75)$$

Diese Erweiterungen der Klasse *BinarySolutionTabulatedThermo* wurden implementiert, durch einen Code-Review Prozess überprüft, in das Cantera-Repository auf GitHub übernommen und mit der Veröffentlichung der Version 2.6.0 in die Hauptversion integriert [153].

Zur Bestimmung der interkalationsbedingten Ausdehnung gemäß Gleichung 4.66 muss $\frac{\Delta V_{\text{m,AM}}}{V_{\text{m,AM}}^0}$ berechnet werden. Daher wird zu Beginn einer Simulation ein definierter Referenzwert $V_{\text{m,AM}}^0$ beim entsprechenden Start-SOC gespeichert. $\Delta V_{\text{m,AM}}$ wird dann in jedem Lösungsschritt als

$$\Delta V_{\text{m,AM}} = V_{\text{m,AM}}(X_1) - V_{\text{m,AM}}^0 \quad (4.76)$$

berechnet, wobei $V_{\text{m,AM}}(X_1)$ durch Cantera bereitgestellt wird.

4.3.3. Eingabedateien

Sowohl DENIS als auch Cantera verwenden textbasierte Eingabedateien zur Definition und Parametrierung der jeweiligen Modellstruktur. Zu Beginn jeder Simulation werden diese Dateien von DENIS eingelesen und sämtliche Parameter- sowie Phasendefinitionen werden gemäß den Nutzervorgaben initialisiert. Da Cantera über einen Wrapper direkt in DENIS integriert ist, erfolgt das Einlesen und die Verwaltung der Cantera-Phasendefinitionen zentral durch DENIS.

Für die Modellparameter in DENIS wird dafür das proprietäre Eingabedateiformat *.model* genutzt, das als einfache Textdatei mit einer Vielzahl von *Parametername = Wert*-Zuordnungen strukturiert ist. Cantera verwendete bis einschließlich Version 2.5 das Eingabedateiformat *.cti* (engl.: **C**antera **i**ntput). Dabei handelt es sich um ein proprietäres, menschenlesbares Textformat mit einer Python-ähnlichen Syntax. Zusätzlich unterstützte Cantera das *XML/CTML*-Format als alternatives Eingabeformat [60, 161]. Mit der Einführung von Version 2.5 wurden beide Formate durch das ebenfalls menschenlesbare, jedoch weiter verbreitete *.yaml*-Format ersetzt, um die Wartbarkeit, Erweiterbarkeit und langfristige Pflege der Eingabedateien zu verbessern. Frühere Arbeiten mit DENIS entstanden alle vor diesem Wechsel, weshalb ausschließlich das *.cti*-Format zum Einsatz kam.

Im Rahmen dieser Arbeit war es folglich erforderlich, den Import und die Initialisierung der Cantera-Phasen auf das neue *.yaml*-Format umzustellen und gleichzeitig die

Abwärtskompatibilität zu bestehenden Modellen sicherzustellen, die weiterhin auf dem veralteten *.cti*-Format basieren.

4.4. Parametrierung

4.4.1. Vorgehensweise

Im Vergleich zum bestehenden Modell für die Kokam-Zelle wurden durch die Erweiterung um das mechanische Modell zusätzliche Modellparameter eingeführt. Somit musste im Rahmen dieser Arbeit eine Parametrierung durchgeführt werden. Diese umfasst die Volumenänderung der verwendeten AMs, den effektiven thermischen Ausdehnungskoeffizienten und den konvektiven Wärmeübergangskoeffizienten. Während für die Volumenänderungen eine Literaturrecherche durchgeführt wurde (siehe Abschnitt 4.4.2), wurden die thermischen Parameter experimentell bestimmt, wie in Abschnitt 4.4.3 beschrieben wird. Alle weiteren Parameter wurden, teilweise mit Anpassungen zur Berücksichtigung der kalendarischen Alterung (siehe 4.4.4), aus dem bestehenden Modell übernommen. Eine Gesamtübersicht der verwendeten Modellparameter wird in Abschnitt 4.4.5 dargestellt.

4.4.2. Volumenänderung der Aktivmaterialien

Die Ausdehnung einer LIB wird durch eine Veränderung der Gitterstruktur der AMs während der Interkalation von Lithium verursacht. Ein Schlüsselparameter des mechanischen Modells ist daher die relative Änderung des molaren Volumens $\Delta V_{m,AM}/V_{m,AM}^0$ der AMs (vgl. Gleichung 4.66). Da in dieser Arbeit keine eigenen materialspezifischen Experimente (z.B. XRD-Analyse) durchgeführt wurden, werden Literaturdaten verwendet, die aus dilatometrischen Studien oder XRD-Experimenten stammen. Die ausgewählten Quellen dieser Daten einschließlich der entsprechenden Primärquellen sind in Tabelle 4.1 aufgeführt.

Während Graphit umfassend untersucht wurde und zahlreiche Quellen in der Literatur verfügbar sind, gibt es nur vergleichsweise wenige Datenquellen für die Volumenänderung von NCA und LCO in der Literatur. Außerdem decken nicht alle Quellen den gesamten Lithium-Stöchiometriebereich ab, da manche Übergangsmetalloxide bei niedrigeren Lithium-Stöchiometrien instabil werden. Die aus der Literatur entnommenen relativen molaren Volumina $V_{m,AM}/V_{m,AM}^0$ sind in Abbildung 4.3 als Funktion der Lithium-Stöchiometrie X dargestellt.

Normalerweise dehnen sich die AMs mit zunehmender Lithium-Stöchiometrie aus. LCO (Abbildung 4.3 a) zeigt jedoch ein umgekehrtes Verhalten und dehnt sich zu Beginn

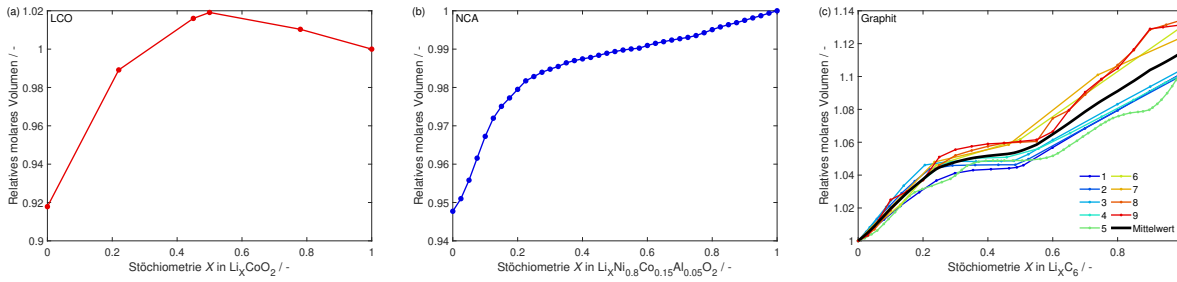


Abbildung 4.3.: Relatives molares Volumen $V_{m,AM}/V_{m,AM}^0$ als Funktion der Lithium-Stöchiometrie X , abgeleitet aus veröffentlichten XRD-Experimentdaten für die drei AMs (a) LCO, (b) NCA und (c) Graphit. Für Graphit werden verschiedene Datenquellen verglichen. Siehe Tabelle 4.1 für Referenzen und Text für weitere Details.

der Delithiierung aus. In vollständig lithiiertem LCO schirmen die Lithium-Atome die coulombsche Abstoßung zwischen den Gitterebenen ab. Wenn Lithium während der Deinterkalation entfernt wird, nimmt die coulombsche Abstoßung zu und führt zu einer Ausdehnung. Dieser Effekt wurde bereits eingehend untersucht und diskutiert [64, 170–173]. Außerdem ist darauf hinzuweisen, dass bei LCO nicht der gesamte Stöchiometriebereich praktisch zugänglich ist, da sich das Material unterhalb von $X \approx 0,5$ zersetzt [174]. Amatucci et al. [170] waren jedoch in der Lage, die Gitterstruktur der vollständig delithiierten Phase von LCO (CoO_2) durch XRD-Experimente zu charakterisieren. Somit liegen Daten für den gesamten Stöchiometriebereich von LCO vor, wie in Abbildung 4.3 a dargestellt ist.

Bei NCA (Abbildung 4.3 b) hingegen nimmt das molare Volumen mit zunehmender Lithiierung monoton zu. Es ist daher möglich, dass sich die Ausdehnung von LCO und NCA in der Mischelektrode, abhängig von den Stöchiometriebereichen, die sich durch das Zell-Balancing ergeben, gegenseitig aufheben. Dies wird in Abschnitt 5.2.3 weiter erörtert.

Graphit (Abbildung 4.3 c) dehnt sich wesentlich stärker aus als die beiden anderen AMs und weist eine relative Volumenänderung von über 10 % über den gesamten Bereich der Lithiierung auf. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die Dickenänderung der untersuchten Zelle weitgehend durch Graphit bestimmt wird. Die neun verschiedenen Quellen für XRD-Daten von Graphit zeigen eine erhebliche Streuung von $\Delta V_{m,AM}/V_{m,AM}^0$ im Bereich von 1,10 bis 1,13 bei $X = 1$. In der Literatur werden unterschiedliche Testbedingungen sowie Graphitzusammensetzungen und daraus resultierende Unterschiede in der Mikrostruktur und Kristallinität als wahrscheinliche Gründe für die beobachteten Streuungen genannt [122, 175].

Um den Einfluss der unterschiedlichen Daten auf das Simulationsergebnis zu vergleichen, wurde für jede Literaturquelle für Graphit eine Simulation eines vollständigen Lade- und Entladezyklus bei 0,05 C durchgeführt. Abbildung 4.4 zeigt einen Vergleich der

Tabelle 4.1.: Literaturquellen für Daten für die interkalationsbedingte Volumenänderung der Aktivmaterialien.

Material	Quelle	Primärquelle	Kommentar
Graphit			
1	[122] Abbildung 2a Kurve 1	[162, 163]	In [122] aus gemitteltem Gitterebenenabstand d berechnet
2	[122] Abbildung 2a Kurve 2	[136, 164]	In [122] aus gemitteltem Gitterebenenabstand d berechnet
3	[122] Abbildung 2a Kurve 3	[164, 165]	In [122] aus gemitteltem Gitterebenenabstand d berechnet
4	[122] Abbildung 2a Kurve 4	[166]	In [122] aus gemitteltem Gitterebenenabstand d berechnet
5	[122] Abbildung 2a Kurve 5	[134, 164]	In [122] aus gemitteltem Gitterebenenabstand d berechnet
6	[141] Tabelle 2	[167, 168]	Gemittelt aus Ladung und Entladung
7	[127] Abbildung 3a	[169]	
8	[69] Tabelle S1, 2. Zyklus	-	
9	[69] Tabelle S1, 3. Zyklus	-	Gemittelt aus Ladung und Entladung, linear extrapoliert bis $X = 1$
NCA			
	[67] Abbildung 3c	-	Gemittelt aus Ladung und Entladung
LCO			
	[66] Tabelle 1	[170]	Ausreißer bei $X = 0,9$ und $X = 0,51$ werden nicht berücksichtigt.

resultierenden Ausdehnungskurven der Vollzelle, einschließlich der experimentellen Daten, als Funktion der Zeit. Alle Simulationen stimmen qualitativ mit den Experimenten überein, aber eine signifikante Streuung der Daten ist erkennbar. Die experimentellen Messungen liegen ungefähr im Bereich zwischen den verschiedenen Simulationen. Daher wird das arithmetische Mittel aller neun Quellen als Eingangsparameter für alle weiteren Simulationen verwendet.

Es ist zu beachten, dass das relative molare Volumen $V_{m,AM}/V_{m,AM}^0$ und die relative molare Volumenänderung $\Delta V_{m,AM}/V_{m,AM}^0$ denselben Trend aufweisen und in folgender

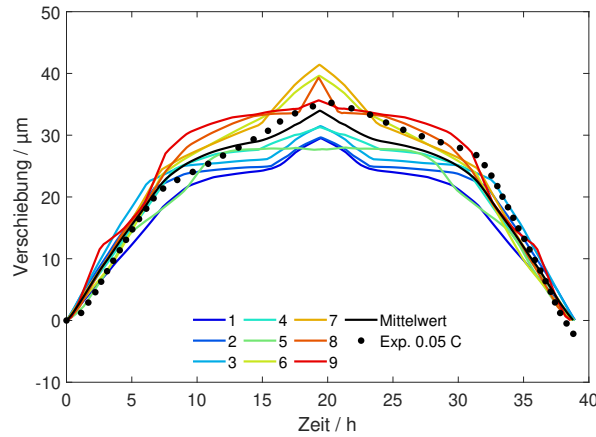


Abbildung 4.4.: Simulierte Dickenänderung der Pouch-Zelle als Funktion der Zeit für einen 0,05-C-Zyklus (zuerst Laden, dann Entladen) für verschiedene Literaturquellen des relativen molaren Volumens von Graphit (Abbildung 4.3 c) im Vergleich zur experimentellen Messung. Die in der Legende angegebenen Zahlen entsprechen den in Tabelle 4.1 aufgeführten Referenzen.

Korrelation zueinander stehen:

$$\frac{\Delta V_{m,AM}}{V_{m,AM}^0} = \frac{V_{m,AM} - V_{m,AM}^0}{V_{m,AM}^0} = \frac{V_{m,AM}}{V_{m,AM}^0} - 1 \quad (4.77)$$

In Abbildung 4.3 wird das relative molare Volumen dargestellt. Für Cantera wird allerdings das molare Volumen als Eingabeparameter benötigt, das sich aber durch Multiplikation mit $V_{m,AM}^0$ einfach berechnen lässt (vgl. Abbildung 4.3 und Abbildung 4.8, Teilbild g-i). Die Lithium-Stöchiometrie X ist hier definiert als die Lithium-Konzentration im Verhältnis zur maximalen Lithium-Konzentration

$$X = \frac{c_{Li}}{c_{max,Li}}, \quad (4.78)$$

sodass X theoretisch zwischen 0 und 1 variieren kann. Dies kann auch in der chemischen Formel dargestellt werden, zum Beispiel Li_XC_6 für Graphit oder Li_XCoO_2 für LCO. Außerdem ist zu beachten, dass X äquivalent zum in Abschnitt 2.3.3 und 4.3.2 eingeführten X_1 , also dem Stoffmengenanteil der lithiierten Spezies, ist. Außerdem wird $V_{m,AM}^0$ bei der jeweils chemisch stabilsten Stöchiometrie verwendet, d.h. $V_{m,AM}/V_{m,AM}^0 = 1$ bei $X = 0$ für Graphit und bei $X = 1$ für LCO und NCA. Die Werte für $V_{m,AM}^0$ wurden wie in [60] beschrieben durch

$$V_{m,AM}^0 = \frac{M}{\rho} \quad (4.79)$$

berechnet, wobei M die molare Masse der vollständig delithiierten Spezies ($X = 0$) im Falle von Graphit und der vollständig lithiierten Spezies ($X = 1$) für LCO und NCA ist. Die Referenz-Massendichten ρ sind [138] entnommen und in Tabelle 4.6 aufgeführt.

Daraus ergeben sich die folgenden Werte:

$$\begin{aligned} V_{m,\text{LCO}}^0 &= 20,43 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}; \\ V_{m,\text{NCA}}^0 &= 24,64 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}; \\ V_{m,\text{Graphit}}^0 &= 31,75 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}. \end{aligned}$$

Durch Multiplikation dieser $V_{m,\text{AM}}^0$ mit den entsprechenden Kurven für das relative molare Volumen in Abbildung 4.3 erhält man die für Cantera benötigten Eingabeparameter $V_{m,\text{AM}}(X_1)$ (vgl. Abbildung 4.8, Teilbilder g - i). Für einen Vergleich zwischen dem realen und dem idealen Verhalten ist es auch mit der eingeführten Änderung in Cantera immer noch möglich, das Verhalten einer idealen Lösung zu simulieren. Indem, wie in Abschnitt 4.3.2 beschrieben, in der Eingabedatei kein stöchiometrieabhängiges molares Volumen angegeben wird, wird durch die Abwärtskompatibilität das Verhalten der *IdealSolidSolution*-Klasse für das molare Volumen übernommen. Dadurch ergibt sich eine lineare Variation zwischen den Grenzwerten bei $X = 0$ und $X = 1$:

$$\begin{aligned} \text{LCO} : V_{m,X=0} &= 18,75 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}, V_{m,X=1} = 20,43 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}; \\ \text{NCA} : V_{m,X=0} &= 23,35 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}, V_{m,X=1} = 24,64 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}; \\ \text{Graphit} : V_{m,X=0} &= 31,75 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}, V_{m,X=1} = 35,40 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}. \end{aligned}$$

4.4.3. Thermische Parameter

Für das thermo-elektro-mechanische Modell sind einige thermische Parameter erforderlich. Dazu gehören der effektive thermische Ausdehnungskoeffizient α_{th} (vgl. Gleichung 4.66) und der konvektive Wärmeübergangskoeffizient an der Zelloberfläche α_{surf} , die beide durch spezielle Experimente ermittelt wurden, die in diesem Abschnitt beschrieben werden. Zu den weiteren thermischen Parametern gehören effektive Wärmeleitfähigkeiten, Wärmekapazitäten und Aktivierungsenergien aller temperaturabhängigen chemischen Parameter und Transportparameter, die unverändert aus einer früheren Arbeit [56] übernommen wurden.

Zur Bestimmung von α_{th} und α_{surf} wurde ein thermisches Experiment nach dem Vorbild von Rieger et al. [122] durchgeführt. Es wurde der gleiche Versuchsaufbau wie in Abschnitt 3 beschrieben verwendet. Um eine Erwärmung der Zelle zu erreichen, ohne eine interkalationsbedingte Ausdehnung der Zelle hervorzurufen, wurde die Zelle mit abwechselnden Konstantstrom (engl.: constant current) (CC)-Lade- und Entladephasen bei einem Strom von 10 C mit einer Frequenz von 1 Hz schnell zyklisiert. Deshalb wird dieses Experiment hier als Schnellzyklisierung (engl.: rapid cycling) bezeichnet. Die

hohen Ströme führen zu einer Erwärmung der Zelle, während die schnellen Wechsel zwischen Laden und Entladen es ermöglichen, den SOC nahezu konstant zu halten.

Rieger et al. [122] zeigten, dass der SOC keinen signifikanten Einfluss auf die thermische Ausdehnung hat, daher wurden die Experimente nur bei einem nominalen SOC von 50 % durchgeführt. Dies wurde erreicht, indem die Zelle zunächst vollständig entladen und dann auf 50 % der Nennkapazität von 350 mAh geladen wurde. Nach einer halbstündigen Ruhepause bei einer Umgebungstemperatur von 20 °C wurde das Schnellzyklisierungsprotokoll angewendet, bis eine Oberflächentemperatur von 25 °C, also eine Erhöhung der Temperatur um 5 K, erreicht war. Anschließend folgte eine Abkühlphase von 30 min. Insgesamt wurden fünf solcher Heiz-/Abkühlzyklen aufgezeichnet. Während des Experiments wurden Strom, Spannung, Zelldicke und Oberflächentemperatur gemessen.

Die während des Experiments gemessenen Daten sind in Abbildung 4.5 dargestellt. Teilbild a zeigt Strom und Spannung als Funktion der Zeit. Nach dem initialen Entlade-/Ladezyklus (nach etwa 1 h) zeigen die Daten die fünf Heiz-/Abkühlzyklen. Die Bereiche der Schnellzyklisierung erscheinen als „Blöcke“, da die Kurven auf der dargestellten Zeitskala nicht genauer aufgelöst sind. Die Leerlaufspannung während der folgenden Ruhephasen bleibt konstant, was darauf hindeutet, dass die Schnellzyklisierung den SOC nicht verändert. Abbildung 4.5 b zeigt die Zelloberflächentemperatur und -dicke als Funktion der Zeit. Die Temperatur steigt während der Schnellzyklisierung innerhalb von etwa 222 s auf bis zu 25 °C, gefolgt von einem exponentiellen Abklingverhalten zurück auf die Umgebungstemperatur während der Abkühlphasen. Das Messsignal der Zelldicke korreliert eindeutig mit der Temperatur.

Zur Bewertung von α_{th} wurde die Verschiebung während der Abkühlphasen als Funktion der Temperaturdifferenz $\Delta T = T_{surf} - T_{amb}$ aufgetragen. Diese Ergebnisse sind in Abbildung 4.6 a dargestellt. Die Daten lassen einen linearen Trend erkennen. Für die Ermittlung des effektiven Wärmeausdehnungskoeffizienten wurde zunächst eine individuelle lineare Regression für jeden Datensatz der fünf Abkühlphasen durchgeführt. Anschließend wurde der Durchschnitt aller fünf Steigungen gebildet, was einen Mittelwert von 2,069 $\mu\text{m/K}$ mit einer Standardabweichung von 0,067 $\mu\text{m/K}$ ergab. Dieser Wert wurde dann durch die Anzahl von 22 Elektrodenpaaren und die Summe der Dicke von PE, NE und Separator von 97,7 μm dividiert, um den effektiven Wärmeausdehnungskoeffizienten von $\alpha_{th} = 9,63 \cdot 10^{-4} \text{ 1/K}$ zu erhalten. Die im Experiment gemessene Wärmeausdehnung enthält auch Beiträge der Stromableiter. Da diese im Modell nicht diskretisiert sind, wird nur durch die Gesamtlänge von PE, Separator und NE dividiert.

Aus der Dynamik der Temperatur in den Abkühlphasen kann zusätzlich α_{surf} erhalten werden. Die Abschätzung erfolgt unter der Annahme einer thermisch dünnen Zelle, was eine Beschreibung mithilfe der sogenannten Blockkapazität ermöglicht [105, 176]. Das bedeutet, dass es im Inneren der Zelle keinen signifikanten Temperaturgradienten gibt

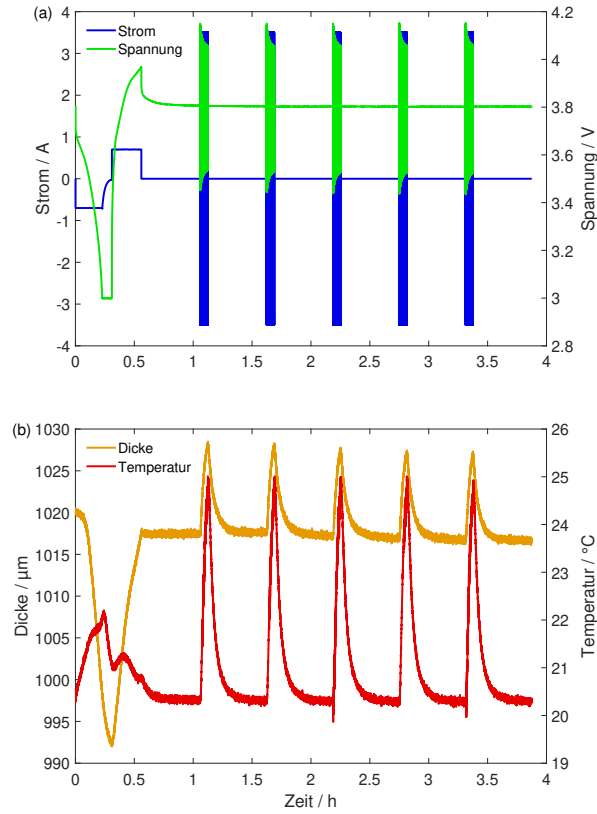


Abbildung 4.5.: Schnellzyklisierung zur thermischen Charakterisierung. (a) Strom (positiv für Ladung) und Spannung, (b) Dicke und Oberflächentemperatur als Funktion der Zeit.

und der Wärmeübergang ausschließlich durch eine exponentielle Konvektionsgleichung an der Oberfläche beschrieben werden kann,

$$\Delta T(t) = \Delta T_0 \cdot \exp\left(-\frac{\alpha_{\text{surf}} \cdot A}{mc_p} \cdot t\right). \quad (4.80)$$

Wendet man den natürlichen Logarithmus auf diese Gleichung an, so erhält man die lineare Beziehung

$$\ln \Delta T(t) = \ln \Delta T_0 - \frac{\alpha_{\text{surf}} \cdot A}{mc_p} \cdot t. \quad (4.81)$$

Aus der Steigung einer linearen Regression kann man dann den Wärmeübergangskoeffizienten bestimmen. Im Durchschnitt über alle fünf Abkühlphasen beträgt der Wärmeübergangskoeffizient $\alpha_{\text{surf}} = 30,11 \text{ W}/(\text{m}^2 \text{ K})$ mit einer Standardabweichung von $0,58 \text{ W}/(\text{m}^2 \text{ K})$. Die Daten sind in Abbildung 4.6 b beispielhaft für die erste Abkühlungsphase dargestellt. Man beachte, dass die lineare Regression nur für Zeiten $t < 450 \text{ s}$ gilt, da das Rauschen im Signal danach anteilig stärker wird und das Signal dadurch von seiner exponentiellen Charakteristik abweicht. Mit dem abgeleiteten Wärmeübergangskoeffizienten und der aus dem Referenzmodell entnommenen Wärmeleitfähigkeit wurde außerdem eine Überprüfung der Biot-Zahl durchgeführt, um die Annahme ei-

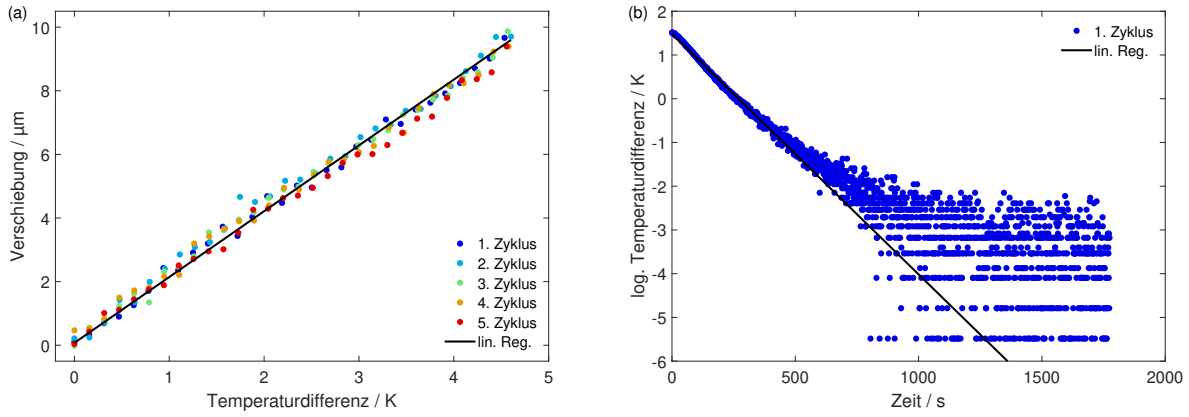


Abbildung 4.6.: Identifizierung der thermischen Parameter. (a) Verschiebung als Funktion der Temperaturdifferenz der fünf aufeinanderfolgenden Abkühlphasen. Zur Verdeutlichung sind nur 30 Datenpunkte jedes Datensatzes dargestellt. (b) Logarithmische Temperaturdifferenz als Funktion der Zeit (beispielhaft für die erste von fünf Abkühlphasen). Die durchgezogenen Kurven zeigen jeweils eine lineare Regression. In Teilbild (a) zeigt diese lineare Regression die gemittelte Steigung aller fünf Abkühlphasen.

ner thermisch dünnen Zelle zu verifizieren [105]. Die Biot-Zahl Bi wurde wie folgt berechnet

$$Bi = \frac{\alpha_{\text{surf}} L}{\lambda} = \frac{30,11 \text{ W}/(\text{m}^2 \text{ K}) \cdot 0,003 \text{ m}}{0,9 \text{ W}/(\text{m K})} = 0,1. \quad (4.82)$$

Da $Bi = 0,1$ ist, ist die Zelle tatsächlich thermisch dünn, was die Annahme bestätigt, die zur Bestimmung von α_{surf} getroffen wurde.

Abschließend wurde mit den verfügbaren thermischen Parametern das vollständige Modell durch Simulation des thermischen Experiments validiert. Dazu wurde in einem virtuellen Experiment mit dem P3D-Modell das identische Schnellzyklisierungs-Protokoll simuliert (Ladezustand initialisieren auf 50 % SOC, Schnellzyklisierung mit einer C-Rate von 10 C und einer Frequenz von 1 Hz bis die Temperatur 25 °C erreicht hat, Pause für eine halbe Stunde). Im experimentellen Versuchsaufbau liegt die Zelle auf der Kunststoff Bodenplatte des Zellhalters, sodass die Oberfläche der Zelle, abgesehen von der Unterseite der Zelle, direkt der Luftkühlung der Klimakammer ausgesetzt ist. Daher wurde für die Zell-Oberfläche ein konvektiver Wärmeübergang angenommen. Aufgrund der geringen Wärmeleitfähigkeit der thermoplastischen Bodenplatte des Zellhalters wurde für die Unterseite der Zelle eine adiabatische Randbedingung angenommen.

Abbildung 4.7 zeigt einen Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit der Simulation, beginnend ab der ersten Abkühlphase. Sowohl für die Verschiebung als auch für die Temperatur zeigt die Simulation eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Experiment. Im Verlauf der fünf Wiederholungen ist eine zunehmende zeitliche Differenz der Temperaturspitzen zwischen Simulation und Experiment zu erkennen. Dies ist auf einen

geringfügig steileren Anstieg der Temperatur in der Simulation zurückzuführen. Daher erreicht das Modell 25 °C minimal früher, was zu einer kürzeren Aufheizphase führt. Dieser Fehler ist zwar gering, kumuliert aber mit jeder weiteren Wiederholung. In Anbetracht der langen Gesamtdauer des Experiments kann die Abweichung jedoch als gering angesehen werden. Somit konnte nachgewiesen werden, dass das P3D-Modell in der Lage ist, das thermo-elektro-mechanische Zellverhalten der Schnellzyklisierung erfolgreich zu reproduzieren.

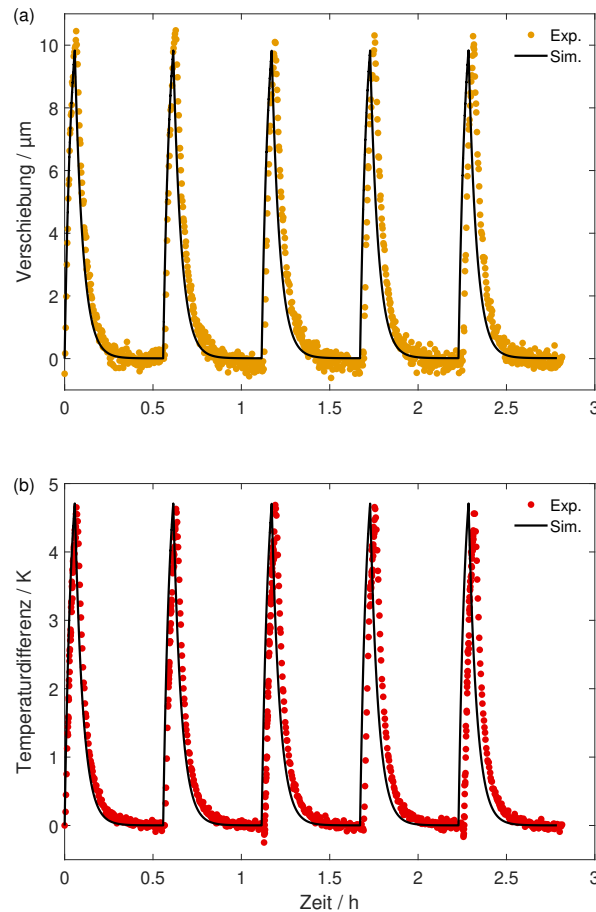


Abbildung 4.7.: Schnellzyklisierungs-Experiment zur thermischen Charakterisierung: Vergleich von Simulation und Experiment für (a) Verschiebung und (b) Temperaturdifferenz. Es ist zu beachten, dass die Zeitachse zu Beginn der ersten Heizphase auf Null gesetzt ist.

4.4.4. Anpassungen für kalendarische Alterung

Wie in Abschnitt 3.1 bereits erwähnt, ist die untersuchte Zelle seit der Parametrierung für das Basismodell [56] gealtert. Um diese kalendarische Alterung zu kompensieren, wurden die Modellparameter wie folgt angepasst: Die Änderungen der Stöchiometriebereiche der AMs wurden mit Hilfe des in-house Electrode-Balancer-Tools [138] ermittelt. Die

resultierenden Lithium-Stöchiometriebereiche der AMs sind in Tabelle 4.3 aufgeführt. Außerdem wurde der temperaturabhängige ohmsche Widerstand (vgl. Gleichung 4.26) an die aufgezeichneten Oberflächentemperaturprofile angepasst. Dies beruht auf der Annahme, dass ein höherer Innenwiderstand zu höheren Wärmeverlusten führt. Diese Anpassung führt zu einem ohmschen Widerstand von $R_{cc}^0 = 7 \cdot 10^{-1} \text{ m}\Omega \text{ m}^2$ und einer Steigung von $\alpha_{cc} = -0,01 \text{ 1/K}$.

4.4.5. Parameterübersicht

In diesem Abschnitt werden alle verwendeten Parameter noch einmal in übersichtlicher Form tabellarisch und grafisch dargestellt.

$$D_{\text{Li}^+} = 2,06 \cdot 10^{-10} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \cdot \exp\left(-\frac{c_{\text{Li}^+}}{1 \text{ kmol/m}^3}\right) \cdot \exp\left(-\frac{17,20 \text{ kJ/mol}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298 \text{ K}}\right)\right) \quad (4.83)$$

$$D_{\text{PF}_6^-} = 4,81 \cdot 10^{-10} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \cdot \exp\left(-\frac{c_{\text{PF}_6^-}}{1 \text{ kmol/m}^3}\right) \cdot \exp\left(-\frac{17,20 \text{ kJ/mol}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298 \text{ K}}\right)\right) \quad (4.84)$$

Tabelle 4.2.: Parameter der Makroskala des P3D-Modells [22, 56].

Parameter	Wert
Länge der Zelle	52 mm
Breite der Zelle	33,5 mm
Dicke der Zelle	3 mm
Aktive Elektrodenfläche A_e	0,02883 m ²
Wärmeleitfähigkeit der Zelle λ	0,9 W/(m K)
Spezifische Wärmekapazität der Zelle c_p	0,95 J/(g K)
Emissionsgrad der Zelle ϵ	0,8
Wärmeübergangskoeffizient der Zelle α_{surf}	30,11 W/(m ² K)

Tabelle 4.3.: Parameter der Mesoskala des P3D-Modells [22, 56].

Parameter	Wert
Dicke der PE	32,9 μm
Dicke des Separators	15,7 μm
Dicke der NE	49,1 μm
Tortuosität der PE τ	1,35
Tortuosität des Separators τ	1,21
Tortuosität der NE τ	1,22
Diffusionskoeffizienten $D_{\text{Li}^+}, D_{\text{PF}_6^-}$	siehe Gl. 4.83, 4.84
Spezifische Oberfläche LCO/Elektrolyt A^V	$6,67 \cdot 10^5 \text{ m}^2/\text{m}^3$
Spezifische Oberfläche NCA/Elektrolyt A^V	$4,28 \cdot 10^6 \text{ m}^2/\text{m}^3$
Spezifische Oberfläche Graphit/Elektrolyt A^V	$2,79 \cdot 10^5 \text{ m}^2/\text{m}^3$
PE Doppelschichtkapazität C_{DL}^V	$1,5 \cdot 10^4 \text{ F}/\text{m}^3$
NE Doppelschichtkapazität C_{DL}^V	$2,8 \cdot 10^5 \text{ F}/\text{m}^3$
Ohmscher Widerstand der Stromableiter R_{cc}^0 ref. $T = 293 \text{ K}$	$7 \cdot 10^{-1} \text{ m}\Omega \text{ m}^2$
Steigung der Temperaturabhängigkeit α_{cc} ref. $T = 293 \text{ K}$	$-0,01 \text{ 1/K}$
Elektrische Leitfähigkeit der SEI σ_{SEI}	$1,0 \cdot 10^{-5} \text{ S/m}$
Effektiver thermischer Ausdehnungskoeffizient α_{th}	$9,63 \cdot 10^{-4} \text{ 1/K}$
Graphit Stöchiometriebereich $X_{\text{Li}[\text{C}_6]}$ (0 ... 100 % SOC)	0,012 ... 0,601
LCO Stöchiometriebereich $X_{\text{Li}[\text{LCO}]}$ (0 ... 100 % SOC)	0,9922 ... 0,448
NCA Stöchiometriebereich $X_{\text{Li}[\text{NCA}]}$ (0 ... 100 % SOC)	0,790 ... 0,186

Tabelle 4.4.: Parameter der Mikroskala des P3D-Modells [22, 56].

Parameter	Wert
Radius der LCO-Partikel r_{LCO}	$4,5 \cdot 10^{-6} \text{ m}$
Diffusionskoeffizient von Li in LCO $D_{\text{Li,LCO}}$	siehe Abbildung 4.8 d
Radius der NCA-Partikel r_{NCA}	$0,7 \cdot 10^{-6} \text{ m}$
Diffusionskoeffizient von Li in NCA $D_{\text{Li,NCA}}$	siehe Abbildung 4.8 e
Radius der Graphit-Partikel r_{C_6}	$1,075 \cdot 10^{-5} \text{ m}$
Diffusionskoeffizient von Li in Graphit $D_{\text{Li,C}_6}$	siehe Abbildung 4.8 f

Tabelle 4.5.: Elektrochemische Reaktionen an den Grenzflächen und ihre Raten-Koeffizienten [22, 56].

Ort	Reaktion	Raten-Koeffizient	E_a/kJmol^{-1}	β
NE	$\text{Li}^+ + \text{e}^- + \text{V}[\text{C}_6] \rightleftharpoons \text{Li}[\text{C}_6]$	$i^{00} = 8,84 \cdot 10^{14} \text{ A/m}^2$	77,1	0,5
PE	$\text{Li}^+ + \text{e}^- + \text{V}[\text{LCO}] \rightleftharpoons \text{Li}[\text{LCO}]$	$i^{00} = 8,2 \cdot 10^{12} \text{ A/m}^2$	72,3	0,5
PE	$\text{Li}^+ + \text{e}^- + \text{V}[\text{NCA}] \rightleftharpoons \text{Li}[\text{NCA}]$	$i^{00} = 2,63 \cdot 10^{10} \text{ A/m}^2$	61,0	0,5

Tabelle 4.6.: Eigenschaften aller im Modell enthaltenen Phasen [22, 56].

Schicht	Phase	Initialer Volumen- anteil ξ^0	Dichte $\rho/\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	Spezies (Initialer Stoffmen- genanteil X)
PE	LCO	0,2856	4790	Li[LCO], V[LCO] (SOC abhängig)
	NCA	0,2368	3900	Li[NCA], V[NCA] (SOC abhän- gig)
	Elektrolyt	0,2976	1270	$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$ (0,52), $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$ (0,34), Li^+ (0,07), PF_6^- (0,07)
	Gasphase	0,03	Ideales Gas	N_2 (1)
	Leitadditiv	0,150	2000	chemisch inaktiv
Separator	Separator	0,5	777	chemisch inaktiv
	Elektrolyt	0,47	1270	identisch zu PE
	Gasphase	0,030	Ideales Gas	N_2 (1)
NE	C_6	0,5073	2279	Li[C_6], V[C_6] (SOC abhängig)
	Elektrolyt	0,4527	1270	identisch zu PE
	LEDC	0,0008	1300	$(\text{CH}_2\text{OC}_2\text{Li})_2$
	Lithium- carbonat	0,0092	2100	Li_2CO_3
	Gasphase	0,030	Ideales Gas	N_2 (1)

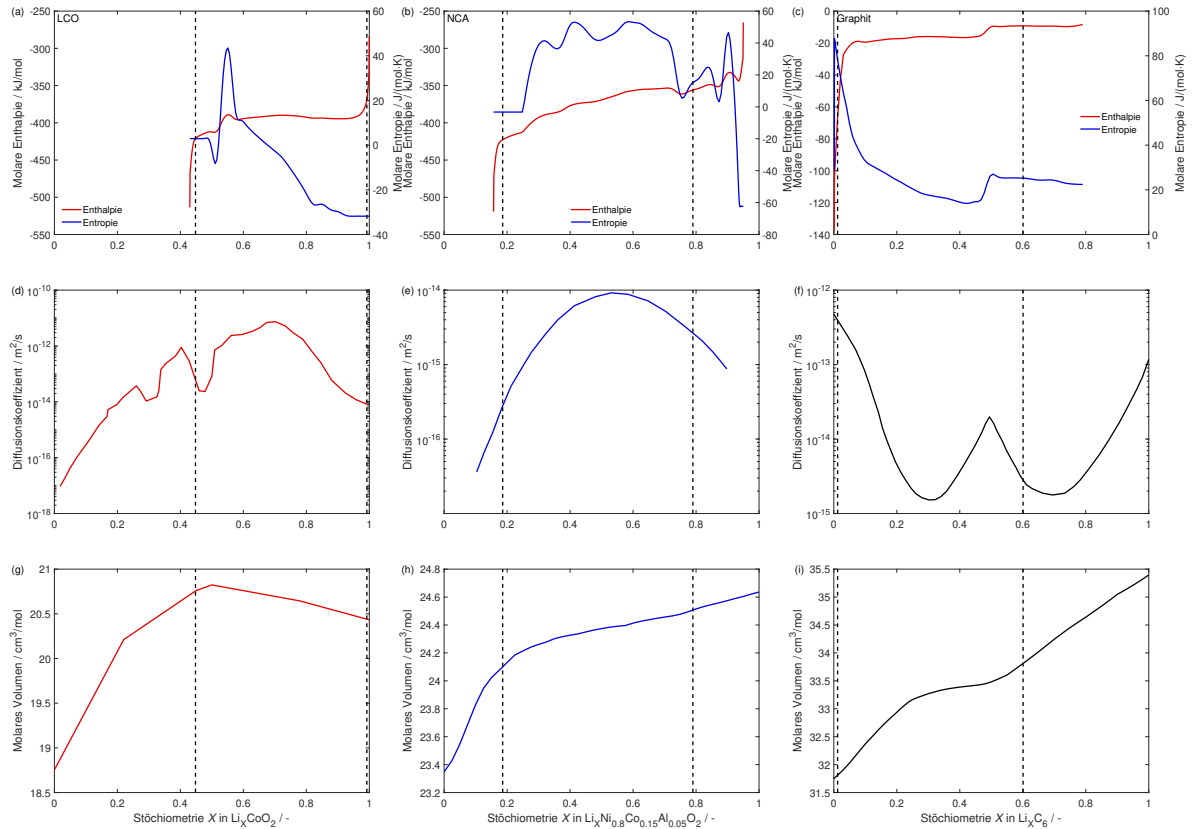


Abbildung 4.8.: Materialdaten für die drei AMs (a, d, g) LCO, (b, e, h) NCA und (c, f, i) Graphit. Die erste Zeile (a–c) zeigt die molaren Enthalpien und molaren Entropien von interkaliertem Lithium innerhalb der drei AMs. Die molaren Enthalpien und molaren Entropien der unlithiierten Spezies sind auf 0 gesetzt (Referenzspezies), siehe [60]. Die zweite Zeile (d–f) zeigt die Diffusionskoeffizienten von Lithium in den drei AMs bei 20 °C. Die Diffusion wird als thermisch aktiviert mit Aktivierungsenergien von 28,95 kJ/mol, 115,78 kJ/mol und 44,0 kJ/mol für LCO, NCA und Graphit angenommen. Die dritte Zeile (g–i) zeigt die molaren Volumina als Funktion der Lithium-Stöchiometrie der drei AMs. Die vertikalen gestrichelten Linien geben die Stöchiometriebereiche innerhalb der Zelle für die AMs an.

5. Ergebnisse

5.1. Experimente

Um die Ausdehnung der Pouch-Zelle zu untersuchen, wurde der in Kapitel 3 beschriebene Versuchsaufbau verwendet, um eine ECD durchzuführen. Sofern nicht anders angegeben, wurde in der CC-Phase eine Ladeschlussspannung von 4,2 V, eine CC-Entladeschlussspannung von 3,0 V und als Abschaltkriterium in den Konstantspannung (engl.: constant voltage) (CV)-Phasen ein Strom von 0,0175 A (0,05 C) verwendet. Alle in dieser Arbeit angegebenen C-Raten wurden in Bezug auf die Nennkapazität von 350 mAh berechnet, d.h. $I = \text{C-Rate} \cdot 0,35 \text{ Ah/1h}$. Vor Beginn der eigentlichen Tests wurde ein Konditionierungsprotokoll angewandt, um einen guten Kontakt zwischen der Zelle und dem LVDT-Messgerät sicherzustellen, irreversible Verschiebungseffekte in den ersten Zyklen zu verringern und die Zelle nach längerer Ruhe und Lagerung in einen stabilen Zustand zu bringen. Nach einer initialen CCCV Entladung bei 2 C und einer anschließenden Ruhephase von 0,5 h wurde die Zelle mit 2 C in einem CCCV-Protokoll für 20 Zyklen geladen und entladen. Ein letzter CCCV-Lade-/Entladezyklus bei 0,5 C wurde vor einer Ruhephase von 0,5 h durchgeführt. Für das eigentliche Experiment wurden CCCV-Lade- und Entladekurven bei fünf verschiedenen C-Raten von 0,05 C (0,0175 A), 1 C (0,35 A), 2 C (0,7 A), 5 C (1,75 A) und 10 C (3,5 A) gemessen, jeweils gefolgt von einer Ruhephase von 0,5 h. Obwohl in der Literatur für ähnliche Experimente teilweise auch längere Relaxationszeiten angegeben werden [133], wurde für diese Zelle festgestellt, dass die relevanten Messgrößen (Oberflächentemperatur und Verschiebung) innerhalb von 0,5 h ausreichend relaxieren.

Der maximale Strom des verwendeten Batteriezyklizers beträgt $\pm 5 \text{ A}$. Für den niedrigsten Strom von 17,5 mA (das entspricht 0,35 % des maximalen Stroms, die Genauigkeit des Zyklierers ist mit $\leq 10 \text{ mA}$ angegeben) führte dies zu geringfügigen Messungenauigkeiten (0,0473 mA Unterschied zwischen dem mittleren Lade- und Entladestrom) bei der Strommessung. Aufgrund der langen Versuchsdauer kumulieren diese Messungenauigkeiten, was zu inkonsistenten Berechnungen des Ladungsdurchsatzes im Vergleich zwischen Ladung und Entladung führt. Daher wurde die Strommessung für die C-Rate von 0,05 C so korrigiert, dass der Ladungsdurchsatz von Ladung und Entladung übereinstimmt. Diese Korrektur wurde bei den anderen C-Raten nicht benötigt.

Abbildung 5.1 zeigt einen Überblick über die im Versuch gemessenen Daten für Strom, Spannung, Dicke und Temperatur für die gesamte Versuchsdauer. Für die Dicke ist zu beachten, dass dieser Wert nicht der absoluten Zelldicke (nominell 3 mm) entspricht, sondern dem Ausgangssignal des LVDT-Sensors. Wie in Abschnitt 3.3 beschrieben, misst der Sensor auf der Oberfläche der Pouch-Zelle und hat einen Messbereich von 2 mm. Da die Messgenauigkeit des Sensors in Mittelstellung am größten ist, wurde der Sensor zu Beginn auf 1 mm eingestellt, wie zum Startzeitpunkt in Teilbild c sichtbar ist. Das gesamte Experiment dauerte etwa 79 h, aufgeteilt in etwa 32 h Konditionierung (durch die gestrichelte vertikale Linie in der Abbildung angedeutet) und 47 h Zyklierung. Der Strom (Teilbild a) folgt dem vordefinierten Protokoll. Die Spannung (Teilbild b) bewegt sich zwischen dem oberen und unteren Grenzwert von 4,2 V bzw. 3,0 V.

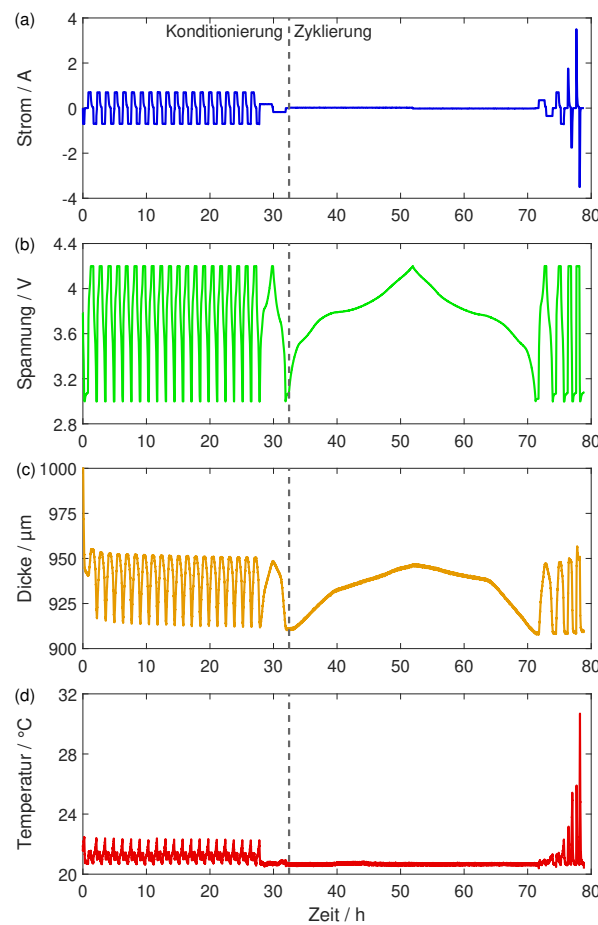


Abbildung 5.1.: Übersicht der im Versuch aufgezeichneten Daten. (a) Gemessener Strom (positives Vorzeichen bei Ladung), (b) Spannung, (c) Zelldicke, (d) Temperatur, jeweils als Funktion der Zeit. Die gestrichelten vertikalen Linien zeigen die Bereiche der Konditionierung und des eigentlichen Versuches an.

Die Dickenmessung (Teilbild c) zeigt zu Beginn der Konditionierung eine größere irreversible Abweichung. Dabei handelt es sich wahrscheinlich um Setzbeträge bei der Ausbildung des Kontaktes zwischen Zelle und Messgerät. Bereits in dieser allgemeinen Übersicht ist

das typische „Atmen“ der Zelle in Form einer Expansion während des Ladens und einer Kontraktion während der Entladung zu erkennen. Die hier dargestellten absoluten Werte werden für weitere Analysen in eine relative Verschiebung umgerechnet, indem für jede C-Rate die Differenz zum Startwert gebildet wird. Eine detailliertere Analyse dieser Verschiebungen erfolgt in den nachfolgenden Abschnitten. Die Temperatur (Teilbild d) bleibt bei der niedrigen C-Rate von 0,05 C nahezu konstant. Bei höheren C-Raten steigt die Temperatur stärker an und erreicht bei 10 C einen Maximalwert von ungefähr 32 °C. Im Gegensatz zum thermischen Charakterisierungsexperiment (Abschnitt 4.4.3), bei dem die Erwärmung der Zelle auf 25 °C begrenzt war, wurde der Temperaturanstieg bei diesem Experiment nicht eingeschränkt.

5.2. Simulationen

5.2.1. Elektrisches und thermisches Verhalten

In einem virtuellen Experiment wurde das parametrisierte P3D-Modell mit dem identischen Zyklierungs-Protokoll (siehe Abschnitt 5.1, ohne Konditionierung) wie die experimentelle Zelle betrieben, wobei der Strom als Input verwendet wurde und Spannung, Verschiebung und Temperatur vorhergesagt wurden. Abbildung 5.2 zeigt einen direkten Vergleich zwischen Simulation und Experiment für Spannung und Temperatur, was eine Bewertung des elektro-thermischen Verhaltens ermöglicht. Das mechanische Verhalten wird in 5.2.2 ausführlicher beschrieben.

In Teilbild a sind die Kurven der Lade- und Entladespannung als Funktion des Ladungsdurchsatzes dargestellt. Teilbild b zeigt die Temperatur als Funktion der normierten Zeit. Ein Wert von 0 bedeutet hier den Beginn der Ladung und ein Wert von 1 das Ende der Entladung. Diese Art der Darstellung ermöglicht es, die unterschiedlichen C-Raten in einem Diagramm zu vergleichen, obwohl die Dauer der Experimente von etwa 39 h bei 0,05 C bis etwa 43 min bei 10 C stark variiert. Man beachte, dass die Pausen zwischen den Zyklen in der normierten Zeitskala nicht enthalten sind.

Die simulierten Spannungskurven (Teilbild a) zeigen eine gute quantitative Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Der Anstieg der Überspannung mit zunehmendem Strom, der als zunehmender Abstand zwischen Lade- und Entladezweigen sichtbar wird, wird gut wiedergegeben, ebenso wie der Beginn und die Länge der CV-Phasen. Die simulierten Temperaturkurven (Teilbild b) zeigen ebenfalls eine sehr gute Übereinstimmung mit den Experimenten. Insbesondere der Anstieg der Maximaltemperatur mit zunehmender C-Rate, die Temperaturasymmetrie zwischen Ladung und Entladung und die „Feinstruktur“ (Steigungsänderungen, mehrere lokale Extremwerte) der Temperatur werden reproduziert.

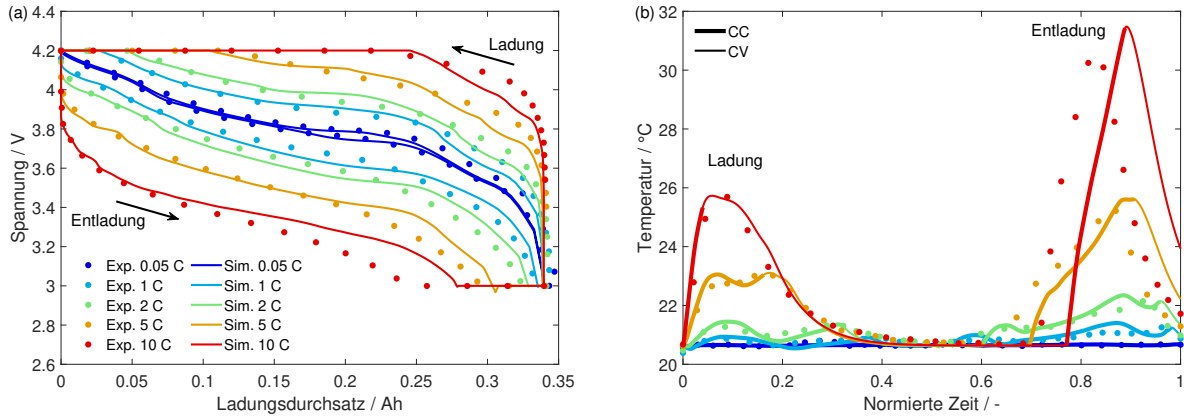


Abbildung 5.2.: Experimentelle und simulierte CCCV-Lade- und Entladezyklen bei verschiedenen C-Raten. (a) Spannung als Funktion des Ladungsdurchsatzes und (b) Zelloberflächentemperatur als Funktion der normierten Zeit. In Teilbild (a) stellen die unteren Zweige die Entladung (Zeitverlauf von links nach rechts) und die oberen Zweige die Ladung (Zeitverlauf von rechts nach links) dar, wobei der Ladungsdurchsatz sowohl der Lade- als auch der Entladekurve auf eine vollständig geladene Zelle normiert ist. In Teilbild (b) ist die normierte Zeit definiert als die Zeit nach Beginn des Ladevorgangs normiert auf die Zeit am Ende des Entladevorgangs. Die dickeren Bereiche der durchgezogenen Linien stellen die CC-Phasen dar, die dünneren Bereiche die CV-Phasen.

Um die Genauigkeit der Simulationsergebnisse weiter zu quantifizieren, wird ein mittlerer absoluter Fehler (engl.: mean absolute error) (MAE) zwischen Simulationen und Experimenten wie folgt berechnet

$$\text{MAE}_V = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |V_{\text{sim},i} - V_{\text{exp},i}|, \quad (5.1)$$

$$\text{MAE}_T = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |T_{\text{sim},i} - T_{\text{exp},i}|, \quad (5.2)$$

wobei die Summen über einen Lade- und Entladezyklus mit einem Punkt pro Sekunde entlang der normierten Zeitskala laufen und die MAEs einzeln für jede C-Rate berechnet wurden. Die resultierenden Werte sind für MAE_V : 0,01 V (0,05 C), 0,03 V (1 C), 0,04 V (2 C), 0,07 V (5 C), 0,09 V (10 C); und für MAE_T : 0,03 K (0,05 C), 0,11 K (1 C), 0,16 K (2 C), 0,49 K (5 C), 1,29 K (10 C). Die MAEs bestätigen den in Abbildung 5.2 sichtbaren Trend: Mit höherer C-Rate nimmt der Fehler zu. Hierbei ist hervorzuheben, dass alle C-Raten mit dem gleichen Modell simuliert wurden, d.h. es fanden keine Parameteranpassungen für unterschiedliche C-Raten statt. Die hier beobachtete Modellgenauigkeit ist typisch für P2D- und P3D-Modelle [54–56]. Sie ist den Vereinfachungen in den zugrundeliegenden Modellannahmen geschuldet, insbesondere der Homogenisierung auf allen drei Skalen, die die strukturellen Komplexitäten der Partikelgeometrie, der Elek-

trodenmikrostruktur und des Zelldesigns vernachlässigen. In diesem Kontext kann die beobachtete Größenordnung der MAEs als gering angesehen werden. Zusammenfassend lässt sich also sagen, dass der thermo-elektrochemische Teil des Modells über den gesamten untersuchten Bereich der getesteten C-Raten qualitativ und quantitativ gute Ergebnisse liefert.

5.2.2. Mechanisches Verhalten

Abbildung 5.3 zeigt die Verschiebung für alle C-Raten für das Experiment (Teilbild a) und die Simulation (Teilbild b), aufgetragen gegen die normierte Zeit. Während der Ladephase (erste Hälfte der Daten) nimmt die experimentell beobachtete Verschiebung nichtlinear zu, wobei die jeweilige Form und die maximale Verschiebung von der C-Rate abhängen. Bei der Entladung (zweite Hälfte der Daten) nimmt die Verschiebung wieder ab. Die Simulationen stimmen qualitativ mit den Messungen überein. Wie in Abschnitt 5.2.3 noch ausführlicher erörtert wird, ist die Dickenänderung der Zelle durch die interkalationsbedingte Ausdehnung dominiert, insbesondere bei niedrigen C-Raten, bei denen die Temperatur nahezu konstant ist (vgl. Abbildung 5.2 b). Mit steigenden C-Raten steigt die Temperatur stärker an, wodurch der Einfluss der thermischen Ausdehnung zunimmt. Dadurch ändert sich der Verlauf Verschiebungskurven. Die hohen Extremwerte der Oberflächentemperatur (vgl. Abbildung 5.2 b) bei 5 C und 10 C führen zu einem „Überschwingen“ der Verschiebung, das während der Abkühlung in den CV-Phasen abflacht. Dieses Verhalten ist sowohl im Experiment als auch in der Simulation zu beobachten.

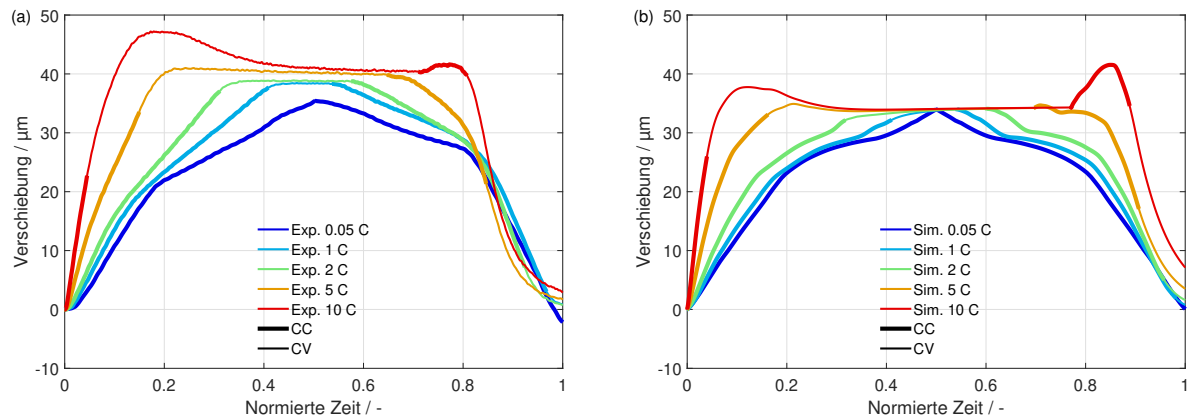


Abbildung 5.3.: Experimentelle und simulierte CCCV-Lade- und -Entladezyklen bei verschiedenen C-Raten. (a) Experimentelle Verschiebung, (b) simulierte Verschiebung. Die normierte Zeit ist definiert als die Zeit nach Beginn des Ladevorgangs normiert auf die Zeit am Ende des Entladevorgangs. Die dicken und dünnen Bereiche der Linien stellen die CC bzw. die CV-Phasen dar. Gleiches Experiment wie in Abbildung 5.2.

In Abbildung 5.4 werden die Simulations- und die Versuchsergebnisse für die höchste

und die niedrigste C-Rate überlagert verglichen. In Teilbild a wird die Verschiebung gegen den Ladungsdurchsatz aufgetragen. Hier wird eine Hysterese in der Verschiebung zwischen Ladung und Entladung deutlich. Selbst bei 0,05 C, wo thermische Effekte vernachlässigbar sind, ist eine Hysterese in den experimentellen Daten sichtbar. Diese wird von den Simulationen nicht wiedergegeben. In Teilbild b ist die Verschiebung als Funktion der normierten Zeit aufgetragen. Bei 0,05 C stimmen die Simulationen gut mit den Experimenten überein, was darauf hindeutet, dass die durch Interkalation verursachte Verschiebung korrekt vorhergesagt wird. Bei 10 C stimmt die qualitative Form der simulierten Verschiebung immer noch überein, aber es gibt eine Diskrepanz von fast 10 μm . Für die weitere quantitative Analyse wurde der MAE für die Verschiebung nach folgender Gleichung berechnet

$$\text{MAE}_{\Delta L} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |\Delta L_{\text{sim},i} - \Delta L_{\text{exp},i}|, \quad (5.3)$$

wobei die Summe über einen Lade- und Entladezyklus läuft, identisch zu Gleichungen (5.1) und (5.2). Die resultierenden Werte für $\text{MAE}_{\Delta L}$ sind 1,95 μm (0,05 C), 2,88 μm (1 C), 3,08 μm (2 C), 5,36 μm (5 C), 8,11 μm (10 C). Auch hier zeigt sich, dass der Fehler mit höheren C-Raten zunimmt. Insbesondere ist die Abweichung der simulierten Verschiebung im Vergleich zum Experiment deutlich größer als für die Spannung und die Temperatur. Durch die Normierung des MAE auf den jeweils gemessenen Wertebereich (sog. normierter mittlerer absoluter Fehler (engl.: normalized mean absolute error) (NMAE)), wird dies noch deutlicher (bei 10 C: NMAE_V : 7,2 %, NMAE_T : 12,9 %, $\text{NMAE}_{\Delta L}$: 17,2 %).

In der Literatur wurde das Hystereseverhalten von Graphit bei Expansion und Kontraktion bereits beobachtet [97, 100, 133–135]. Wie bereits in Abschnitt 2.6.5 beschrieben, kann die Hysterese anhand der unterschiedlichen Ausprägungen der Stufen während der Interkalation und Deinterkalation erklärt werden [134, 135]. Da das mechanische Modell mit gemittelten molaren Volumina aus Ladung und Entladung parametrisiert ist (vgl. Tabelle 4.1), zeigt die Simulation kein Hystereseverhalten bei 0,05 C. Bei 10 C ist der Temperaturanstieg deutlich höher, was zu einem signifikanten Beitrag der thermischen Expansion zum Hystereseverhalten führt. Da die Extremwerte der Temperatur während der Lade- und Entladephasen unterschiedlich groß sind und einen unterschiedlichen zeitlichen Verlauf aufweisen, ist der Hystereseeffekt stärker ausgeprägt. Das ist übereinstimmend in Simulation und Experiment zu erkennen.

Das Modell verwendet stöchiometrieabhängige partielle molare Volumina. Dass es wichtig ist, diese Nichtlinearitäten zu berücksichtigen, wird durch einen Vergleich mit Simulationen unter der Annahme konstanter partieller molarer Volumina deutlich. Die gestrichelten Linien in Abbildung 5.4 b zeigen Simulationsergebnisse unter der Annahme einer idealen Lösung (vgl. Abschnitt 2.3.2). Dieses Modell zeigt ein lineares Ausdehnungs-/Kontraktionsverhalten bei 0,05 C und insgesamt eine deutlich geringere maximale Verschiebung. Dies bestätigt einmal mehr, dass es notwendig ist, das nichtideale Verhalten

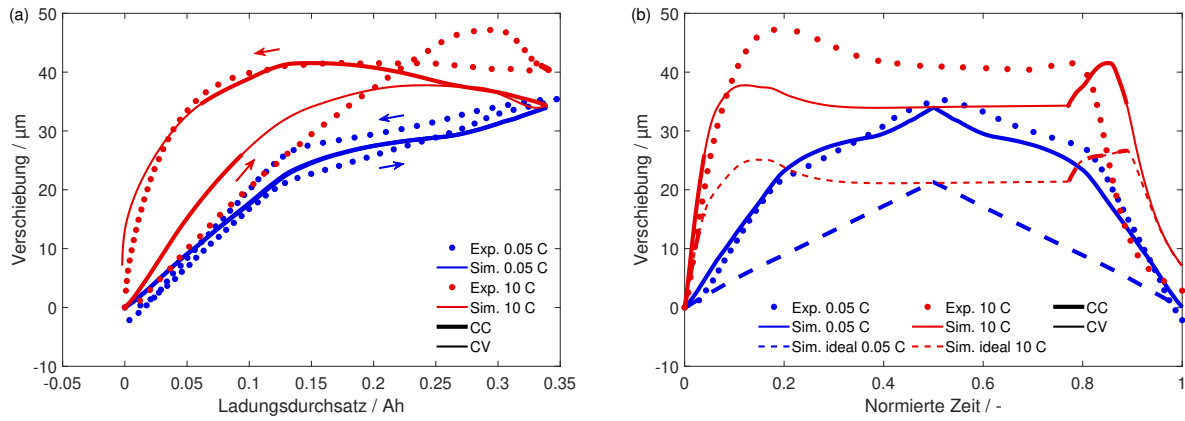


Abbildung 5.4.: Direkter Vergleich der experimentellen und simulierten Verschiebung für 0,05 C und 10 C, (a) als Funktion des Ladungsdurchsatzes und (b) als Funktion der normierten Zeit. Identische Datengrundlage wie in Abbildung 5.3. In Teilbild (a) zeigen die nach rechts gerichteten Pfeile die Ladephasen und die nach links gerichteten Pfeile die Entladephasen an. In Teilbild (b) ist die normierte Zeit definiert als die Zeit nach Beginn des Ladevorgangs normiert auf die Zeit am Ende des Entladevorgangs. „Sim. ideal“ bezeichnet Simulationen unter der Annahme einer idealen Lösung.

der AMs zu berücksichtigen, wie es bereits auch von anderen Autoren festgestellt wurde [64, 124, 125].

5.2.3. Ausdehnungsanteile

Das P3D-Modell ermöglicht eine tieferegreifende Interpretation der simulierten Verschiebung im Hinblick auf ihre physikalischen Ursachen, insbesondere die durch Interkalation verursachte Ausdehnung gegenüber der thermischen Ausdehnung. Abbildung 5.5 zeigt die simulierte Verschiebung der Zelle während der Lade-Entlade-Zyklen bei 0,05 C (linke Teilbilder) und 10 C (rechte Teilbilder) als Funktion der normierten Zeit (d.h. dieselben Datensätze wie in Abbildung 5.4 b). Die oberen Teilbilder zeigen eine Zerlegung in die Anteile der interkalationsbedingten Verschiebung ΔL_{int} (blaue Fläche) und der thermischen Ausdehnung ΔL_{th} (rote Fläche). Die beiden Beiträge sind so dargestellt, dass sie sich zur Gesamtverschiebung der Zelle (durchgezogene schwarze Linie) addieren und damit den jeweiligen Anteil der einzelnen Komponenten an der Gesamtausdehnung veranschaulichen. Bei 0,05 C ist die thermische Ausdehnung eindeutig vernachlässigbar, während bei 10 C ein signifikanter Beitrag der Temperatur erkennbar ist. Die thermische Ausdehnung ist für die sowohl beim Laden als auch beim Entladen beobachteten Verschiebungs-Maxima verantwortlich. Bei einer normierten Zeit $\geq 0,9$, bei der die Zelle fast vollständig entladen, aber noch erwärmt ist, dominiert die thermische Ausdehnung sogar die Gesamtverschiebung.

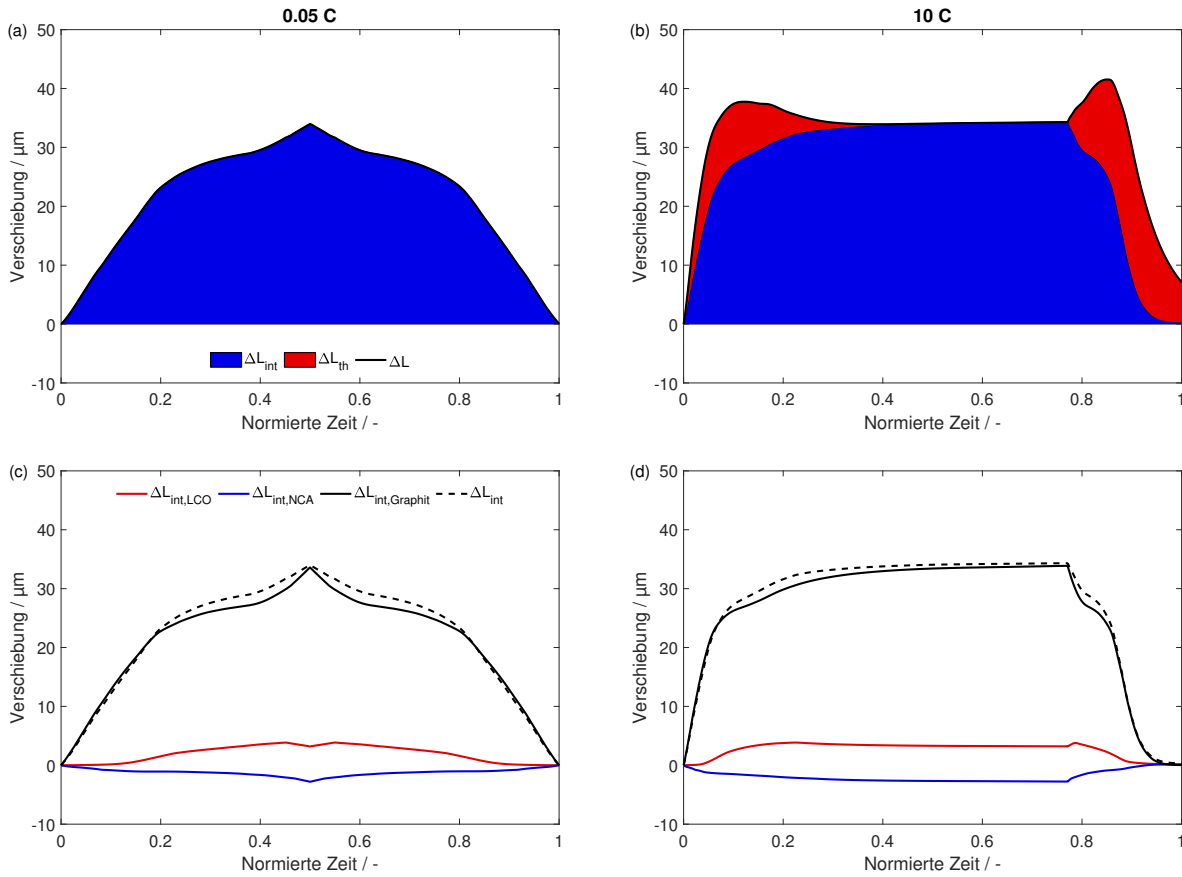


Abbildung 5.5.: Simulierte Verschiebung und ihre Anteile während eines Lade-Entlade-Zyklus. Linke Teilbilder (a), (c) bei 0,05 C, rechte Teilbilder (b), (d) bei 10 C. Die oberen Teilbilder (a), (b) zeigen ein gestapeltes Flächen-diagramm der interkalationsbedingten ΔL_{int} und der thermischen ΔL_{th} Verschiebungskomponenten. Die unteren Teilbilder (c), (d) zeigen die einzelnen Beiträge der drei AMs zur gesamten interkalationsbedingten Verschiebung ΔL_{int} .

Vergleicht man die in Abbildung 4.4 gezeigte simulierte Zellverschiebung mit den in Abbildung 4.3 gezeigten molaren Volumina der verschiedenen AMs, so fällt auf, dass die Verschiebung in etwa der Volumenänderung von Graphit folgt (der Stöchiometriebereich von Graphit bewegt sich in dieser Zelle zwischen 0,012 bis 0,601), während LCO und NCA einen geringen Einfluss haben. Für eine genauere quantitative Bewertung wurde ΔL_{int} in die Beiträge der einzelnen AMs zerlegt. Die Ergebnisse sind in den unteren Teilbildern von Abbildung 5.5 dargestellt. Unabhängig von der C-Rate kann man die umgekehrten Trends der PE-Materialien LCO und NCA erkennen. Während NCA beim Laden kontrahiert, zeigt LCO eine Ausdehnung in der gleichen Größenordnung. Beim Entladen verhält es sich umgekehrt. Vergleicht man außerdem die Verschiebung von Graphit (durchgezogene schwarze Linie) mit der gesamten interkalationsbedingten Verschiebung (gestrichelte schwarze Linie), so sind die Kurven nahezu identisch. Die gegenläufigen Ausdehnungen von LCO und NCA in der PE kompensieren sich also gegenseitig und die interkalationsbedingte Verschiebung wird fast ausschließlich durch

Graphit in der NE verursacht.

Mischungen von AMs werden üblicherweise verwendet, um das Verhalten der Elektrode auf bestimmte Anforderungen zuzuschneiden [27, 28, 56]. Diese Ergebnisse zeigen, dass dies nicht nur für die elektrochemischen Eigenschaften gilt, sondern auch für die mechanischen Eigenschaften. In Kombination mit dem ausdehnungsfreien NE-Material LTO [64] könnte mit einer LCO/NCA-Mischelektrode an der PE eine LIB mit praktisch vernachlässigbarer interkalationsbedingter makroskopischer Ausdehnung realisiert werden, was für die zyklische Lebensdauer oder für Anwendungen mit räumlichen Einschränkungen von Vorteil sein könnte.

Das vorliegende Experiment wurde mit einer Hochleistungs-Pouch-Zelle unter speziellen thermischen Randbedingungen (Isolierung an der Unterseite, konvektive Luftkühlung an der Oberseite) durchgeführt. Es ist zu erwarten, dass sowohl der absolute als auch der relative Beitrag der thermischen Verschiebung bei anderen Zellen und Randbedingungen unterschiedlich ist. Eine Hochenergiezelle weist im Vergleich zu Hochleistungszellen höhere Überspannungen und damit einen stärkeren Temperaturanstieg und eine höhere thermische Verschiebung auf, wenn sie mit der gleichen C-Rate wie eine Hochleistungszelle betrieben wird. Vorherige Studien zeigen, dass die thermischen Randbedingungen einen dominierenden Einfluss haben. Bei einem ähnlichen Experiment von Carelli et al. [56] war die gleiche Hochleistungszelle wie in der vorliegenden Studie zwischen zwei Aluminiumplatten eingespannt. Aufgrund der hohen Wärmeleitfähigkeit und Wärmekapazität dieser Platten betrug der beobachtete Temperaturanstieg $< 1,5^\circ\text{C}$ bei 10 C (im Vergleich zu $> 10^\circ\text{C}$ in der vorliegenden Studie). Dies würde zu einer deutlich geringeren thermischen Dehnung führen.

5.2.4. Lokale Dehnungsprofile

Das P3D-Modell ermöglicht einen Einblick in interne Zellzustände, die experimentell nicht direkt zugänglich sind. Abbildung 5.6 zeigt die räumlich aufgelöste Dehnungsverteilung entlang des Elektrodenpaares (y -Skala, vgl. Abbildung 4.1) für eine Ladung mit 0,05 C (nur CC-Ladung, Teilbilder a und c) und 10 C (CCCV-Ladung, Teilbilder b und d). Außerdem werden Simulationen mit thermischer Ausdehnung (obere Teilbilder a und b) mit Simulationen, bei denen die thermische Ausdehnung deaktiviert ist ($\alpha_{\text{th}} = 0$, untere Teilbilder c und d), verglichen. Die auf der x -Achse angegebenen Abstandswerte beziehen sich dabei auf die vollständig entladene Zelle vor der Zyklierung (der Abstand verändert sich während der Expansion und Kontraktion). Für beide C-Raten ist deutlich zu erkennen, dass die Dehnung hauptsächlich durch die Graphit-NE verursacht wird. Bei 0,05 C ist nahezu kein Unterschied zwischen der Simulation mit und ohne thermische Ausdehnung zu erkennen, da bei dieser niedrigen C-Rate die Temperatur praktisch konstant bleibt. Bei 10 C gibt es einen deutlichen Unterschied zwischen den Simulationen

mit und ohne thermische Ausdehnung. Bei der hohen C-Rate steigt die Temperatur viel stärker an (vgl. Abbildung 5.2 b), was zu einer signifikanten thermischen Ausdehnung führt. Dies ist besonders im Bereich des Separators in Abbildung 5.6 b zu sehen, da sich der Separator in diesem Modell nur durch die thermische Ausdehnung ausdehnen kann. Die Dehnung der PE ist aufgrund der zusätzlichen thermischen Ausdehnung ebenfalls größer, aber trotzdem noch wesentlich geringer als die Dehnung der NE.

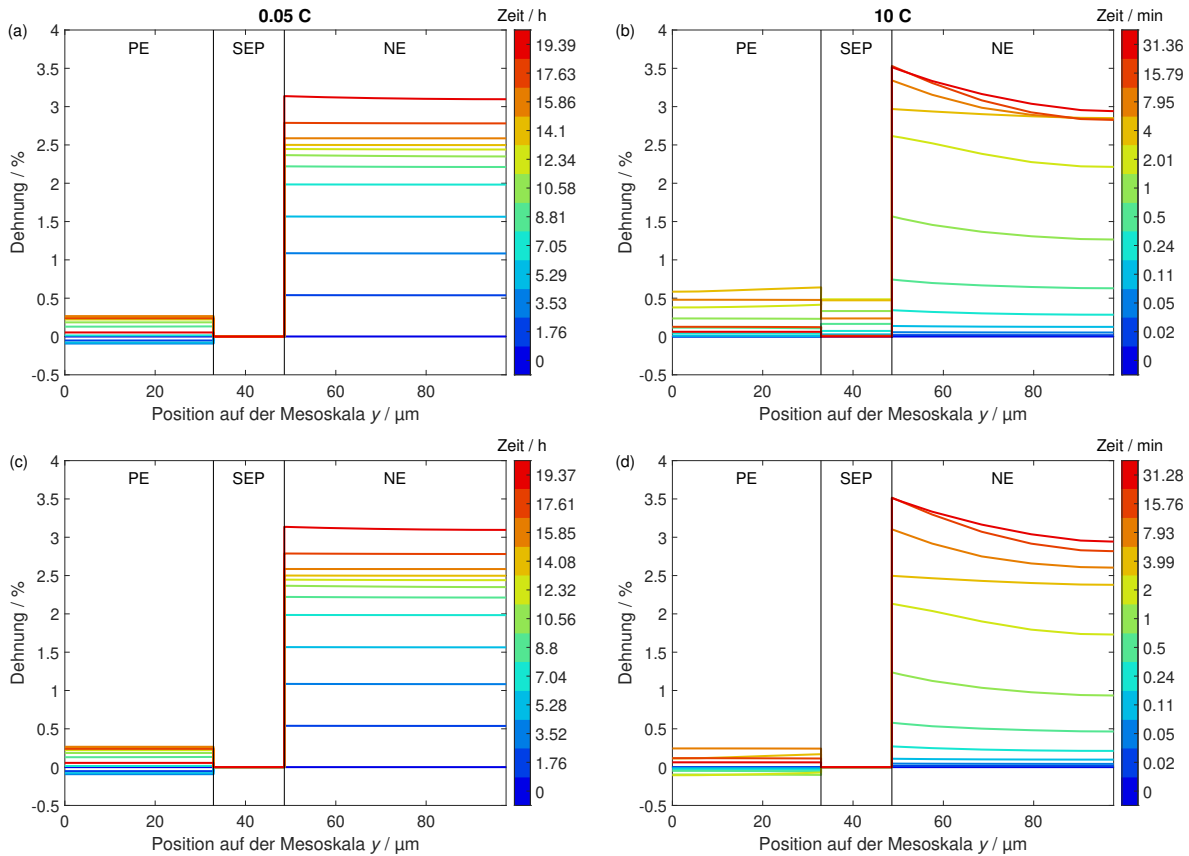


Abbildung 5.6.: Simulierte räumliche Profile der simulierten Dehnungsverteilung entlang der Elektrodenpaarskala (y -Skala, vgl. Abbildung 4.1) während der Ladung mit einer C-Rate von (a,c) 0,05 C und (b,d) 10 C. Die oberen Teilbilder (a,b) berücksichtigen die thermische Ausdehnung, während bei den unteren Teilbildern (c,d) die thermische Ausdehnung deaktiviert wurde. Für 10 C (b,d) sind die Zeitschritte in Minuten und in logarithmischen Abständen angezeigt, um das schnelle Fortschreiten besser aufzulösen. Alle Teilbilder zeigen nur die Ladephase. SEP, Separator.

Eine weitere wichtige Beobachtung ist, dass es einen sichtbaren Gradienten in der Dehnungsverteilung über die Dicke der NE gibt. Dieser wird durch einen Gradienten in der Stöchiometrie des interkalierten Lithiums bzw. einen Gradienten im lokalen SOC verursacht, der aufgrund der hohen Stromdichten entsteht. Daraus resultieren erhöhte Lithium-Konzentrationen in Richtung des Separators [56]. Dieser Effekt ist nachweislich bei dickeren NEs stärker ausgeprägt [140]. Es ist bekannt, dass die Ausdehnung und

Kontraktion von Graphit aufgrund der Rissbildung und daraus resultierenden Neubildung von SEI zur Degradation führt [148, 177]. Die Simulationsergebnisse zeigen, dass AM-Partikel in der Nähe des Separators eine größere Ausdehnung aufweisen als solche in der Nähe des Stromableiters, was lokale Inhomogenitäten in der Alterung bewirken kann.

5.3. Diskussion

Trotz der vielversprechenden Resultate dieser Studie sollen an dieser Stelle auch Einschränkungen des Modells analysiert werden:

- Der Homogenisierungsansatz ignoriert die Komplexität der Mikrostruktur, wie beispielsweise nicht-sphärische Partikel oder Partikelgrößenverteilungen, die das mechanische Verhalten beeinflussen können.
- Trotz der zahlreichen Vereinfachungen in den Modellannahmen erfordert die Parametrierung des Modells einen erheblichen Aufwand.

Dies sind beides generelle Problematiken des P3D-Modellierungsansatzes. Ein weiterer wesentlicher Punkt ist die Tatsache, dass in der Simulation die Verschiebung am Ende der Ladephase (Abbildung 5.3 b, normierte Zeit von etwa 0,5) unabhängig von der C-Rate ist. Bei den Messungen (Abbildung 5.3 a) ist dies nicht der Fall: Dort sind höhere Verschiebungen mit steigender C-Rate erkennbar. Dieser Effekt ist auch in Abbildung 5.4 a (10 C bei hohem Ladungsdurchsatz) deutlich zu erkennen. Dies kann nicht auf die thermische Ausdehnung zurückgeführt werden, da die Temperatur zu diesem Zeitpunkt wieder auf Umgebungstemperatur abgekühlt ist (vgl. Abbildung 5.2 b). Eine mögliche Erklärung für das experimentell beobachtete Verhalten könnte eine zusätzliche Ausdehnung durch Lithium-Plating sein, was bei hohen Strömen selbst bei Raumtemperatur beobachtet werden konnte [178]. Da abgeschiedenes metallisches Lithium mehr Volumen einnimmt, als interkaliertes Lithium, führt Lithium-Plating zu einer höheren Ausdehnung [97] (vgl. Abschnitt 2.5.3). In mehreren Arbeiten wurde die Nachweisbarkeit von Lithium-Plating durch zusätzliche Dickenänderung von Pouch-Zellen beschrieben [77–81]. Das vorliegende Modell berücksichtigt Lithium-Plating nicht und kann daher die entsprechende zusätzliche Dickenänderung nicht vorhersagen. Ob dies tatsächlich auf Lithium-Plating zurückzuführen ist und bei welchen C-Raten es dazu beiträgt, ist Gegenstand einer weiterführenden Studie, die im nachfolgenden Kapitel erläutert wird.

6. Modellerweiterung

6.1. Einordnung des Basismodells

In früheren Veröffentlichungen der Forschungsgruppe zur gleichen Pouch-Zelle wurden mehrere Generationen des P3D-Modells entwickelt, parametrisiert und umfassend validiert. Die erste Modellgeneration von Carelli, Quarti et al. beschrieb das elektrochemische Verhalten der Zelle (dynamisches Strom-, Spannungs- und Temperaturverhalten während der Zyklierung sowie elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)) [56]. Dieses Modell wurde auch von Quarti et al. verwendet, um Überpotentiale und partielle Impedanzspektren zu analysieren [139] sowie den Einfluss der Elektrodenstärke auf die Schnellladefähigkeit zu untersuchen [140]. Die zweite Modellgeneration, eingeführt von Carelli et al., umfasste Alterungsreaktionen an der NE, insbesondere Lithium-Plating [82] und SEI-Bildung [21]. Die dritte Modellgeneration ohne Alterungsreaktionen wurde im Rahmen dieser Arbeit eingeführt und umfasst ein mechanisches Modell, mit dem das interkalationsbedingte und thermische Ausdehnungsverhalten vorhergesagt werden konnte (vgl. Abschnitt 4 und 5).

Im Rest dieses Kapitels wird diese dritte Modellgeneration als Basismodell bezeichnet. Im Folgenden werden nur diejenigen Prozesse und Gleichungen diskutiert, die im Zusammenhang mit den Modellerweiterungen benötigt werden. Die vollständige Beschreibung der Modellierungsmethodik, Gleichungen und Parameter findet sich in Kapitel 4. Das Basismodell ermöglicht es, das komplexe Zusammenspiel der thermoelektro-mechanischen Prozesse innerhalb der Zelle zu beschreiben. Die Dickenänderung auf der Elektrodenpaar-Ebene wird berechnet als

$$\Delta L_k = (\varepsilon_{\text{mech},k} + \varepsilon_{\text{th},k} + \varepsilon_{\text{int},k}) \cdot L_k^0 = \left(\frac{\sigma_n}{E_k} + \alpha_{\text{th},k} \Delta T + \sum_{j=1}^{N_{\text{AM}}} \xi_{j,k}^0 \cdot \frac{\Delta V_{\text{m},j,k}}{V_{\text{m},j,k}^0} \right) \cdot L_k^0. \quad (6.1)$$

Dabei ist ΔL_k die Verschiebung jedes Diskretisierungselementes k , $\varepsilon_{\text{mech},k}$ die hookesche elastische Dehnung, $\varepsilon_{\text{th},k}$ die thermische Dehnung, $\varepsilon_{\text{int},k}$ die interkalationsbedingte Dehnung, L_k^0 die initiale Dicke, σ_n die Normalspannung, E_k der Elastizitätsmodul, $\alpha_{\text{th},k}$ der effektive thermische Ausdehnungskoeffizient, ΔT die Temperaturänderung, $\xi_{j,k}^0$ der initiale Volumenanteil jedes AM j , $\frac{\Delta V_{\text{m},j,k}}{V_{\text{m},j,k}^0}$ die molare Volumenänderung relativ zum initialen molaren Volumen $V_{\text{m},j,k}^0$ und N_{AM} die Anzahl der verschiedenen AMs in der Elektrode.

Durch die Verwendung des Index j ist dieses Modell allgemein auf Mischelektroden mit einer beliebigen Anzahl von Blend-Komponenten anwendbar. Die Änderung des molaren Volumens $\Delta V_{m,j,k}$ wird auf der Grundlage der partikelgemittelten Lithiumstöchiometrie $\hat{X}_{j,k}$ wie folgt berechnet

$$\Delta V_{m,j,k} = V_{m,j,k}(\hat{X}_{j,k}) - V_{m,j,k}^0. \quad (6.2)$$

$\hat{X}_{j,k}$ wird dabei berechnet zu

$$\hat{X}_{j,k} = \frac{\sum_{l=1}^{N_z} (r_{l-1}^3 - r_l^3) \cdot X_{j,k,l}}{r_p^3}, \quad (6.3)$$

wobei r_l der Radius auf der Partikelskala an Position l auf der z -Skala ist und $X_{j,k,l}$ die Lithium-Stöchiometrie des AM j , an Position k auf der Mesoskala und Position l auf der Mikroskala ist. Der Index l läuft über die Anzahl der diskretisierten Finite-Volumen-Elemente auf der Mikroskala, N_z , beginnend an der Partikeloberfläche (vgl. Abbildung 4.1), daher $r_0 = r_p$ und $r_{N_z} = 0$. Effektiv werden die lokalen Lithium-Stöchiometrien mit dem Kugelschalenvolumen an ihrer jeweiligen Position auf der Partikelskala gewichtet.

6.2. Modellvarianten

Für die Erweiterung des Basismodells wird die Lithium-Plating-Reaktion der zweiten Generation in das mechanische Modell der dritten Generation integriert und zusätzlich die Behandlung von Konzentrationsgradienten innerhalb der AM-Partikel modifiziert. Ausgehend vom Basismodell werden dabei verschiedene Modellerweiterungen untersucht. Im Folgenden werden sie als Modell A bis Modell E, wie in Tabelle 6.1 definiert, bezeichnet.

Tabelle 6.1.: Verschiedene Modellerweiterungen, die in den nachfolgenden Abschnitten verglichen werden. Die Bezeichnungen (erste Spalte) werden im gesamten Kapitel sowie in den Bildunterschriften der Abbildungen 6.3 bis 6.9 verwendet.

Bezeichnung	Bedeutung
Experiment	Experimentelle Ergebnisse aus Kapitel 5
Modell A	Basismodell aus Kapitel 5
Modell B	Modell mit neuer Mittelwertberechnung durch Berücksichtigung lokaler Lithium-Stöchiometrien
Modell C	Entsprechend Modell B mit zusätzlich verändertem Graphit Partikelradius von $1,075 \cdot 10^{-5} \text{ m}$ zu $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ m}$
Modell D	Entsprechend Modell C mit zusätzlicher Berücksichtigung von reversiblen Lithium-Plating
Modell E	Entsprechend Modell D mit zusätzlicher Berücksichtigung von irreversiblen Lithium-Plating

6.3. Lithium-Konzentrationsgradienten

Während des Ladevorgangs der Batterie wird Lithium aus den AM-Partikeln der PE deinterkaliert, geht im flüssigen Elektrolyten in Lösung und migriert durch den Separator zur Oberfläche der NE und interkaliert dort in die AM-Partikel. Auf der Partikelskala des P3D-Modells werden die AM-Partikel als sphärische Feststoffpartikel idealisiert, sodass die Interkalation an der Kugeloberfläche (an der Partikel/Elektrolyt-Grenzfläche) stattfindet und die Lithium-Atome anschließend zum Zentrum der Kugel diffundieren. Im Vergleich zur Ionen-Diffusion und -Migration im flüssigen Elektrolyten auf der Mesoskala ist die Festkörperdiffusion im AM deutlich langsamer. Daher kann die Festkörperdiffusion bei höheren C-Raten zum limitierenden Faktor werden. Dies führt wiederum zu einer Anreicherung von Lithium in den Bereichen näher an der Partikeloberfläche und damit zur Entstehung von Lithium-Konzentrationsgradienten entlang des Partikelradius.

Abbildung 6.1 zeigt Simulationsergebnisse der Partikelskala unter Verwendung des Basismodells (Modell A). Dargestellt sind die Lithium-Stöchiometrien innerhalb eines NE-Graphitpartikels an der NE/Separator-Grenzfläche während einer CCCV-Ladung mit C-Raten von 0,05 C, 1 C und 10 C, ausgehend von einer vollständig entladenen Zelle. Die Teilbilder a, c und e zeigen die Lithium-Stöchiometrie an der Partikeloberfläche und die über den Partikel gemittelte Lithium-Stöchiometrie als Funktion der Zeit. Die Teilbilder b, d und f zeigen die räumlich aufgelösten Lithium-Stöchiometrien entlang des Partikelradius (beginnend mit 0 an der Partikeloberfläche, vgl. z -Achse in Abbildung 4.1). Bei 0,05 C gibt es fast keinen Unterschied zwischen der Oberflächen- und der gemittelten Lithium-Stöchiometrie, da die Stromdichte so gering ist, dass ausreichend Zeit für die Festkörperdiffusion von Lithium zum Partikelkern bleibt. Bereits bei 1 C und noch deutlicher bei 10 C, weicht die Lithium-Stöchiometrie an der Partikeloberfläche

deutlich vom Mittelwert ab. Die Lithium-Stöchiometrie weist starke Gradienten entlang des Partikelradius auf.

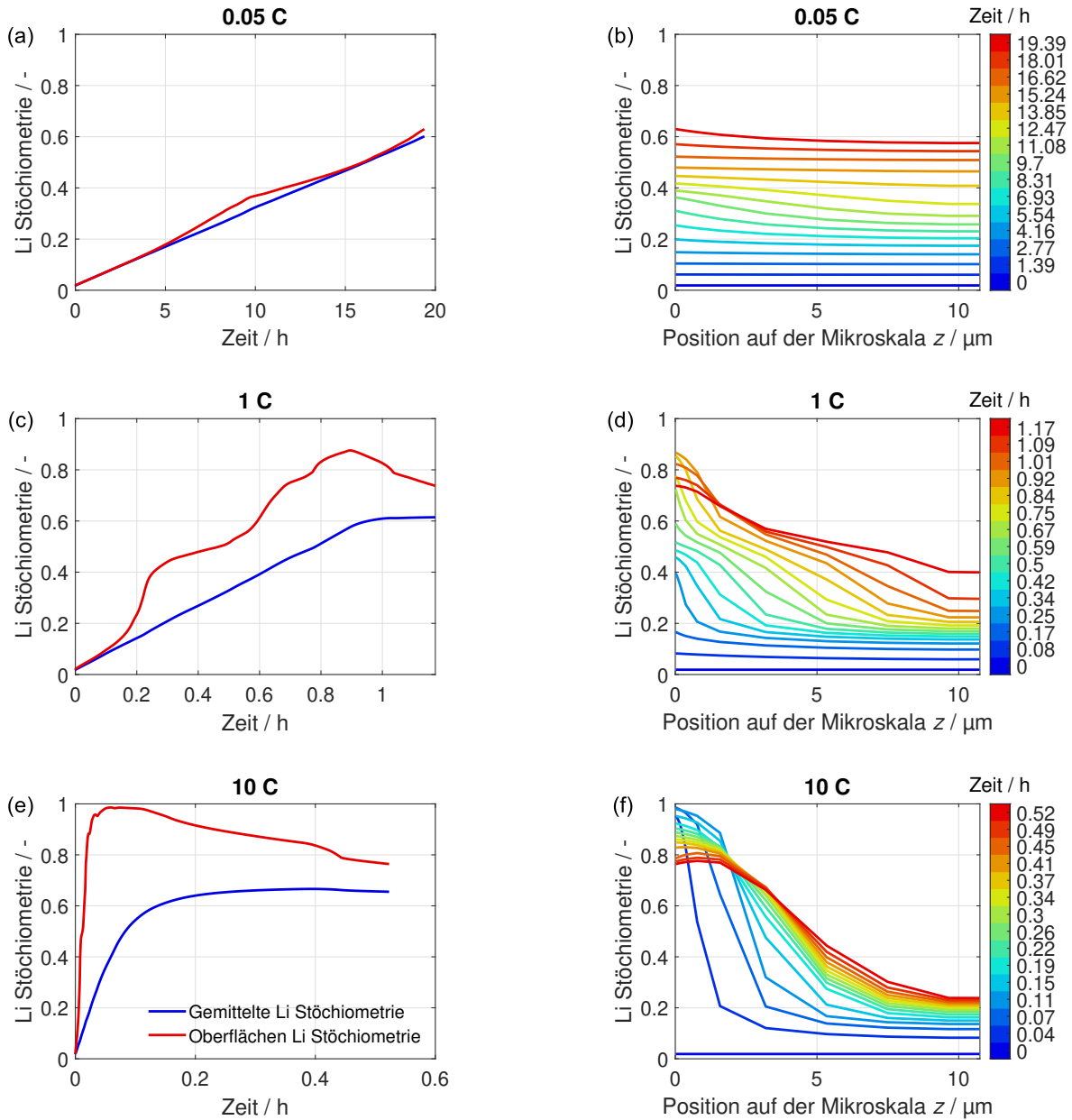


Abbildung 6.1.: Auftreten von Lithium-Konzentrationsgradienten innerhalb eines Graphit AM-Partikels während der CCCV-Ladung bei (a), (b) 0,05 C, (c), (d) 1 C und (e), (f) 10 C. Die linke Spalte (a, c, e) zeigt die über den Partikel gemittelte Lithium-Stöchiometrie und die Lithium-Stöchiometrie an der Partikeloberfläche als Funktion der Zeit. Die rechte Spalte (b, d, f) zeigt die räumlich aufgelöste Lithium-Stöchiometrie entlang der Partikelskala, beginnend mit Null an der Partikeloberfläche (vgl. z -Achse in Abbildung 4.1). Für die Simulation wurde das Basis-Modell (siehe Kapitel 5) verwendet. Der dargestellte Partikel befindet sich an der Grenzfläche zwischen Separator und NE.

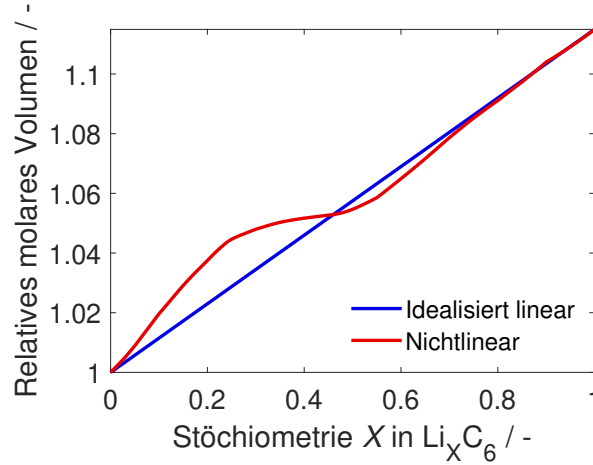


Abbildung 6.2.: Relatives molares Volumen von Graphit in Abhängigkeit der Lithium-Stöchiometrie. Die blaue Linie zeigt ein idealisiertes lineares Verhalten (vgl. ideale Lösung Abschnitt 2.3.2). Die nichtlineare rote Kurve entspricht der aus unterschiedlichen Literaturquellen gemittelten Kurve (vgl. Abschnitt 4.4.2).

Abbildung 6.2 zeigt das relative molare Volumen von Graphit (rote Linie) als Funktion der Lithium-Stöchiometrie, entnommen aus dem Basismodell (vgl. Kapitel 5). Das Verhalten ist eindeutig nichtlinear, mit einem ausgedehnten Plateau um $X = 0,4$. Hierbei sei erwähnt, dass Graphit zusätzlich zu dem nichtlinearen Verhalten eine (C-Raten-abhängige) Hysterese in der Volumenänderung aufweist [179], abhängig davon, ob es geladen oder entladen wird (siehe Abschnitt 2.6.5). Dieser Effekt wird hier nicht berücksichtigt, da die Daten in Abbildung 6.2 aus Lade- und Entladekurven gemittelt sind. Aufgrund der Nichtlinearität ist die Bildung eines Partikelmittelwertes gemäß der Gleichungen 6.2 und 6.3 nicht korrekt. Stattdessen ist es erforderlich, zunächst die lokalen molaren Volumina auf Grundlage der lokalen Lithium-Stöchiometrien zu berechnen und erst dann den volumetrischen Mittelwert gemäß

$$\hat{V}_{m,j,k} = \frac{\sum_{l=1}^{N_z} (r_{l-1}^3 - r_l^3) \cdot V_{m,j,k,l}(X_{j,k,l})}{r_p^3} \quad (6.4)$$

zu bilden. Die Änderung des molaren Volumens wird dann mit dieser über die Partikel gemittelten Volumenänderung $\hat{V}_{m,j,k}$ wie folgt berechnet

$$\Delta V_{m,j,k} = \hat{V}_{m,j,k} - V_{m,j,k}^0. \quad (6.5)$$

Das auf diese Art modifizierte Modell wird als Modell B bezeichnet (siehe Tabelle 6.1).

Um den Einfluss dieser Modellerweiterung auf die Simulationsvorhersagen zu veranschaulichen, wird in Abbildung 6.3 die interkalationsbedingte Dickenänderung der Zelle, verursacht durch Graphit, während einer CCCV-Ladung bei C-Raten von 0,05 C (Teilbilder a und b), 1 C (Teilbilder c und d) und 10 C (Teilbilder e und f) miteinander

verglichen. Dabei wird diese jeweils mit partikelgemittelter Lithium-Stöchiometrie (Punkte, Gleichung 6.2) und basierend auf lokaler Lithium-Stöchiometrie (durchgezogene Linie, Gleichung 6.5) berechnet. Die Simulationen wurden sowohl mit idealisierter linearer molarer Volumenänderung (blaue Linie in Abbildung 6.2) in der linken Spalte (blaue Farbe in Abbildung 6.3), als auch mit nichtlinearer molarer Volumenänderung (rote Linie in Abbildung 6.2) in der rechten Spalte (rote Farbe in Abbildung 6.3) durchgeführt. Bei niedrigen Strömen von 0,05 C liefern sowohl Modell A mit partikelgemittelter Lithium-Stöchiometrie, als auch Modell B mit lokaler Lithium-Stöchiometrie identische Ergebnisse, unabhängig davon, ob lineare (Teilbild a) oder nichtlineare (Teilbild b) Materialdaten angewendet werden. Dies steht im Einklang mit den in Abbildung 6.1 gezeigten Ergebnissen. Da bei 0,05 C keine Lithium-Konzentrationsgradienten vorhanden sind, ist kein Unterschied zu erwarten. Bei 1 C und 10 C treten Lithium-Konzentrationsgradienten auf, aber im Fall linearer Materialdaten (Teilbild c und e) führen beide Modelle zu nahezu identischer Dickenänderung. Nur bei nichtlinearen Materialdaten (Teilbild d und f) ergibt sich ein sichtbarer Unterschied bei der simulierten Ausdehnung zwischen den Modellen A und B. Insbesondere bei hohen C-Raten (10 C, Teilbild f) zeigt Modell B eine deutlich höhere Dickenänderung der Zelle als das Basismodell, mit einer Abweichung von bis zu 16 %. Aufgrund des starken Konzentrationsgradienten erreichen Bereiche, die näher an der Partikeloberfläche liegen, höhere Konzentrationen und weisen daher lokal eine besonders hohe Ausdehnung auf. In einer anschließenden Relaxationsphase würde dieser Unterschied in der Dickenänderung aufgrund des Ausgleichs der Konzentrationsgradienten abklingen. Daher ist es wichtig, sowohl die nichtlineare Volumenänderung zu berücksichtigen, als auch die Konzentrationsgradienten innerhalb des Partikels rechnerisch abzubilden.

Diese Beobachtung stimmt mit der Jensen'schen Ungleichung [180] überein, die besagt, dass für jede konvexe Funktion f das gewichtete arithmetische Mittel der Funktionswerte bei x_i größer oder gleich dem Funktionswert ist, der beim gewichteten arithmetischen Mittel von x_i berechnet wird:

$$f\left(\frac{\sum w_i x_i}{\sum w_i}\right) \leq \frac{\sum w_i f(x_i)}{\sum w_i} \quad (6.6)$$

Interessant ist auch, dass sich die interkalationsbedingte Ausdehnung mathematisch gesehen wie die thermische Ausdehnung verhält [181]. Daher ergeben sich im Bereich der Thermoelastizität ähnliche Überlegungen, beispielsweise wenn temperaturabhängige Eigenschaften aufgrund signifikanter Temperaturgradienten berücksichtigt werden müssen [182–184], oder im Bereich der funktional gradierten Materialien (engl.: functionally graded materials) [105, 184, 185], bei denen der thermische Ausdehnungskoeffizient eine Funktion des Radius aufgrund des Materialdesigns ist. Lutz et al. [185] zeigten, dass eine funktional gradierte Kugel eine größere Wärmeausdehnung aufweist, als eine homogene Kugel ohne radiale Gradienten.

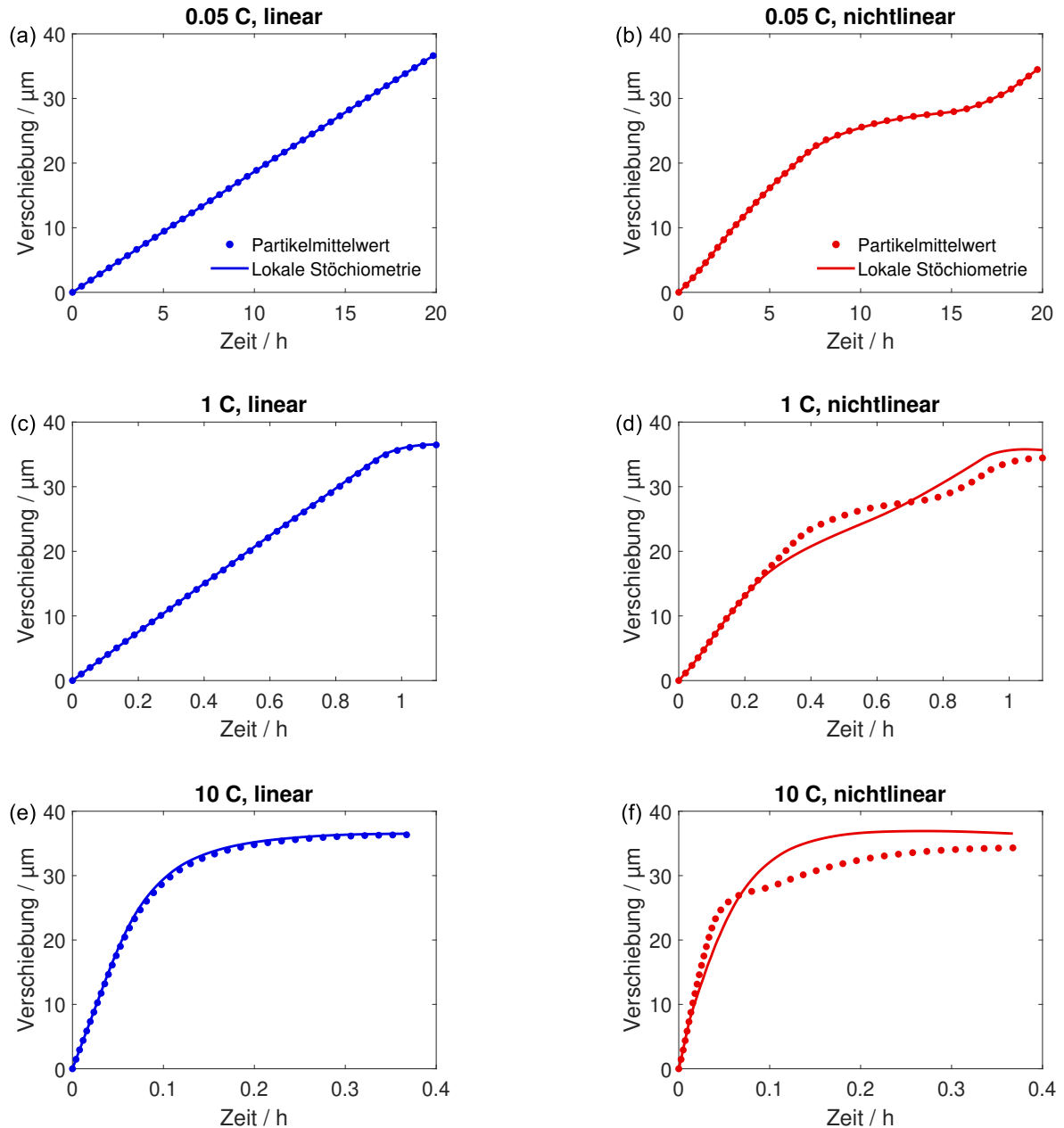


Abbildung 6.3.: Vergleich der simulierten Dickenänderung der Zelle während der CCCV-Ladung (nur Anteil verursacht durch Graphit) bei (a), (b) 0,05 C, (c), (d) 1 C und (e), (f) 10 C mit idealisiertem linearen Verhalten (links, blau) und nichtlinearem molaren Volumen (rechts, rot). Die Punkte zeigen die auf der Grundlage der partikelgemittelten Stöchiometrie berechnete Ausdehnung (Modell A, Gl. 6.2). Die durchgezogenen Linien zeigen die mittels lokaler Stöchiometrien berechnete Ausdehnung (Modell B, Gleichung 6.5).

Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse, dass die Lithium-Konzentrationsgradienten innerhalb der Partikel selbst bei moderaten C-Raten erheblich zur Dickenänderung beitragen. Um diese Effekte in Simulationen zu erfassen, muss ein korrekter Ansatz zur Volumenmittelung verwendet werden. Trotzdem sei an dieser Stelle betont, dass Modell B

nach wie vor eine vereinfachte Annäherung ist und dass dabei kein mechanisches Modell auf Partikelebene implementiert ist. Mechanische Spannungen innerhalb der Partikel [116] und die Kopplung an die Diffusion über spannungsabhängige Diffusionskoeffizienten [181] werden hier vernachlässigt, da dies die Komplexität des Problems weiter erhöhen würde.

Eine weitere zentrale Annahme ist, dass hier, wie bei den meisten DFN Modellierungsansätzen [36, 54], der Lithiumtransport innerhalb der AMs mit nichtlinearer Fickscher Diffusion mittels konzentrationsabhängiger Diffusionskoeffizienten beschrieben wird [22, 55, 56]. Die Ficksche Diffusion ist streng genommen nur für Interkalationsmaterialien gültig, die sich wie ideale Lösungen verhalten (vgl. Abschnitt 2.3.2). Allerdings weist Graphit sogenannte Phasenseparation auf, die die typischen Stufen im Halbzellpotential von Graphit verursacht. Ein solches Verhalten kann in Modellen mittels der Phasenfeld-Methode unter Verwendung der Cahn-Hilliard-Theorie besser beschrieben werden [36, 186, 187]. Diese Modelle können die extremen Konzentrationsgradienten, die aufgrund der Phasenseparation entlang des Partikelradius entstehen, besser erfassen. Infolgedessen unterscheiden sich die vorhergesagten räumlich-zeitlichen Konzentrationsprofile zwischen Fickschen Modellen und Cahn-Hilliard-Modellen [187]. Dies ist eine Einschränkung des verwendeten Modellierungsansatzes. Diese Einschränkungen werden aber teilweise relativiert, da hier (a) das Phasenseparationsverhalten von Graphit teilweise erfasst wird, indem ein konzentrationsabhängiger Diffusionskoeffizient verwendet wird, der durch experimentelle Daten aus [188] parametrisiert ist (siehe [22, 56] für weitere Details) und (b) das vorliegende Modell eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten aufweist. Da Phasenfeldmodelle allgemein zu extremeren Konzentrationsgradienten führen als das Ficksche Modell, ist es umso wichtiger, bei der Modellierung der Dickenänderung die Konzentrationsgradienten innerhalb der Partikel zu berücksichtigen, was die allgemeine Schlussfolgerung dieses Abschnitts stützt.

Abschließend ist anzumerken, dass die Verwendung lokaler Stöchiometrien zur Berechnung lokaler molarer Volumina in diesem Fall erweiterte Modellparameter erfordert. Insbesondere musste der thermodynamische Datensatz für Graphit im Vergleich zu dem zuvor mit partikelgemittelten Stöchiometrien verwendeten Datensatz erweitert werden. Der vorherige Datensatz deckte einen Stöchiometriebereich von ca. $X = 0$ bis $X = 0,8$ ab (vgl. Abbildung 4.8 c). In Abbildung 6.1 c ist zu sehen, dass dieser Bereich für die Verwendung mit der partikelgemittelten Berechnung ausreichend ist; selbst bei 10 C bleibt die gemittelte Lithium-Stöchiometrie deutlich unter $X = 0,8$. Wie jedoch in Abbildung 6.1 c zu sehen ist, steigen die lokalen Stöchiometrien an der Partikeloberfläche auf fast $X = 1$ an. Daher wurden für die vorliegende Studie die erweiterten Graphit-Daten von Quarti et al. [140] verwendet.

6.4. Lithium-Plating

Um die durch die Lithium-Plating verursachte Dickenänderung vorherzusagen, wird ein elektrochemisches Plating-Modell verwendet, das zuvor von Carelli et al. [21, 82] eingeführt wurde (zweite Modell-Generation). Lithium-Plating wird dabei durch eine reversible Ladungstransferreaktion modelliert,



die parallel zur Interkalationsreaktion auf der Oberfläche des Graphit-AM-Partikels stattfindet. Die Kinetik dieser Reaktion wird durch die Butler-Volmer-Gleichung [60]

$$r = \frac{i}{zF} = \frac{i^0}{zF} \cdot \left[\exp\left(-\frac{\beta zF}{RT} \eta_{\text{act}}\right) - \exp\left(\frac{(1-\beta) zF}{RT} \eta_{\text{act}}\right) \right] \quad (6.8)$$

mit der Austauschstromdichte

$$i^0 = i^{00} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot \prod_{i=1}^{N_R} \left(\frac{c_i}{c_i^0}\right)^{(1-\beta)\nu_i'} \prod_{i=1}^{N_P} \left(\frac{c_i}{c_i^0}\right)^{\beta\nu_i''} \quad (6.9)$$

beschrieben. Dabei ist r die Reaktionsrate, i die flächenspezifische Stromdichte, z die Anzahl der übertragenen Elektronen, F die Faraday-Konstante, i^0 die Austauschstromdichte, β der Symmetriefaktor, R die ideale Gaskonstante, T die Temperatur, η_{act} das Aktivierungsüberpotential, i^{00} der Austauschstromdichtefaktor, E_a die Aktivierungsenergie, N_R die Anzahl der Reaktanten, N_P die Anzahl der Produkte, c_i die Konzentration der Spezies i , c_i^0 die Standardkonzentration, ν_i' der stöchiometrische Koeffizient der Reaktanten und ν_i'' der stöchiometrische Koeffizient der Produkte. Das Aktivierungsüberpotential ist die Potentialdifferenz zwischen dem Potential der NE $\Delta\phi_{\text{NE}}$ und dem Gleichgewichtspotential der Reaktion $\Delta\phi^{\text{eq}}$ [82],

$$\eta_{\text{act}} = \Delta\phi_{\text{NE}} - \Delta\phi^{\text{eq}}. \quad (6.10)$$

Für die Plating-Reaktion beträgt $\Delta\phi^{\text{eq}}$ ungefähr 0 V. Es wird außerdem angenommen, dass es von der lokalen Lithium-Ionen Konzentration abhängt [82]. Somit ist Lithium-Plating thermodynamisch immer dann möglich, wenn $\Delta\phi_{\text{NE}} < \Delta\phi^{\text{eq}}$. Eine energetische Barriere für die Nukleation (engl.: nucleation barrier), wie sie beispielsweise in [189–191] beschrieben wird, wird im vorliegenden Modell nicht berücksichtigt. Eine zusätzliche Massenbilanz (vgl. Gleichung 4.52) für geplatetes Lithium, räumlich aufgelöst auf der Mesoskala, wird eingeführt. Dies ermöglicht die Berechnung des Volumenanteils von abgeschiedenem metallischem Lithium ξ_{Li} .

Hinsichtlich der Morphologie des geplateten Lithiums wird angenommen, dass es einen Film auf der Elektrodenoberfläche bildet (vgl. Abschnitt 2.5.2), sodass sich die Elektrode

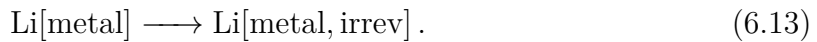
um eine Dicke ΔL_{Li} senkrecht zur Elektrodenfläche ausdehnt. Diese Annahme folgt der in der Literatur beschriebenen Beobachtung, dass sich der Großteil des geplateten Lithiums auf der Elektrodenoberfläche an der NE/Separator-Grenzfläche ablagert [20]. Dabei wird angenommen, dass die Fläche der Elektroden A^0 konstant bleibt. Diese Annahme wird durch die Beobachtung gestützt, dass unter uneingeschränkten Verschiebungsbedingungen (freie Ausdehnung) die laterale Ausdehnung im Vergleich zur Dickenänderung vernachlässigbar ist [121]. Unter diesen Annahmen kann der Volumenanteil des geplateten Lithiums direkt in eine Dehnung in Dickenrichtung umgerechnet werden, gemäß

$$\varepsilon_{\text{Li},k} = \frac{\Delta L_{\text{Li},k}}{L_k^0} = \frac{\Delta L_{\text{Li},k} \cdot A^0}{L_k^0 \cdot A^0} = \frac{\Delta V_{\text{Li},k}}{V_{\text{tot},k}^0} = \frac{V_{\text{Li},k}}{V_{\text{tot},k}^0} = \xi_{\text{Li},k}. \quad (6.11)$$

Dabei ist $\xi_{\text{Li},k}$ der Volumenanteil des geplateten Lithiums im Elektrodenvolumen k , $V_{\text{Li},k}$ das Volumen des geplateten Lithiums, $V_{\text{tot},k}^0$ das initiale Gesamtvolumen der Elektrode, $\Delta V_{\text{Li},k}$ die durch Plating verursachte Volumenänderung, $\Delta L_{\text{Li},k}$ die durch Plating verursachte Dickenänderung, L_k^0 die initiale Dicke, A^0 die konstante Anfangsfläche der Elektrode und $\varepsilon_{\text{Li},k}$ die durch Plating verursachte Dehnung, jeweils an der entsprechenden Position k auf der y -Achse. Es wird angenommen, dass zu Beginn kein geplatetes Lithium vorhanden ist, daher gilt

$$V_{\text{Li},k} = \Delta V_{\text{Li},k}. \quad (6.12)$$

Außerdem wird angenommen, dass ein Teil des geplateten Lithiums in irreversibel abgeschiedenes Lithium umgewandelt wird, das nicht mehr abgelöst werden kann. Da dies in der Literatur als „totes Lithium“ (engl.: dead lithium) bezeichnet wird, wird diese Umwandlungsreaktion hier als „irreversibles Lithium-Sterben“ (engl.: irreversible lithium dying) bezeichnet. Dies wird durch die Einführung einer zusätzlichen irreversiblen Reaktion implementiert:



Diese Reaktion wird als thermochemische Reaktion beschrieben, deren Kinetik dem Massenwirkungsgesetz folgt [60]

$$r = k_f \prod_{i=1}^{N_R} c_i^{\nu_i'}. \quad (6.14)$$

Dabei ist k_f die Geschwindigkeitskonstante der Vorwärtsreaktion. Diese wird durch eine Arrhenius-Temperaturabhängigkeit beschrieben,

$$k_f = k_f^0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (6.15)$$

wobei k_f^0 der konstante präexponentielle Faktor der Vorwärtsreaktion ist.

Analog zu Gleichung 6.11 wird der Volumenanteil des irreversibel abgeschiedenen Lithiums $\xi_{\text{Li,irrev},k}$ in eine Dehnung in Dickenrichtung umgewandelt gemäß

$$\varepsilon_{\text{Li,irrev},k} = \frac{\Delta L_{\text{Li,irrev},k}}{L_k^0} = \frac{\Delta L_{\text{Li,irrev},k} \cdot A^0}{L_k^0 \cdot A^0} = \frac{\Delta V_{\text{Li,irrev},k}}{V_{\text{tot},k}^0} = \frac{V_{\text{Li,irrev},k}}{V_{\text{tot},k}^0} = \xi_{\text{Li,irrev},k} \cdot \quad (6.16)$$

Beide durch Plating verursachten Dehnungsanteile werden dann in das mechanische Framework gemäß Gleichung 6.1 eingefügt, sodass

$$\begin{aligned} \Delta L_k &= (\varepsilon_{\text{mech},k} + \varepsilon_{\text{th},k} + \varepsilon_{\text{int},k} + \varepsilon_{\text{Li},k} + \varepsilon_{\text{Li,irrev},k}) \cdot L_k^0 \\ &= \left(\frac{\sigma_n}{E_k} + \alpha_{\text{th},k} \Delta T + \sum_{j=1}^{N_{\text{AM}}} \xi_{j,k}^0 \cdot \frac{\Delta V_{\text{m},j,k}}{V_{\text{m},j,k}^0} + \varepsilon_{\text{Li},k} + \varepsilon_{\text{Li,irrev},k} \right) \cdot L_k^0. \end{aligned} \quad (6.17)$$

Die initialen Raten-Koeffizienten für die reversible Plating-Reaktion wurden von Carelli et al. [82] übernommen, und der Austauschstromdichtefaktor wurde durch eine nichtlineare Kleinste-Quadrate-Optimierung (engl.: nonlinear least-squares optimization) so angepasst, dass die simulierte Dickenänderung mit dem Experiment bei 10 C übereinstimmt. Die Raten-Koeffizienten für das irreversible Lithium-Sterben wurden zusammen mit der reversiblen Plating-Reaktion dem gleichen Optimierungsverfahren unterzogen. Ähnlich wie bei von Lüders et al. [192] wurde außerdem ein Korrekturterm in die Reaktionsrate der irreversiblen Reaktion eingeführt, um die Reaktion zu stoppen, sobald kein reversibel abgeschiedenes Lithium mehr vorhanden ist. Dieser Schritt war nötig, um numerische Instabilitäten zu vermeiden. Implementiert wird dieser Korrekturterm, indem der Volumenanteil des reversiblen Lithiums $\xi_{\text{Li},k}$ mit der Geschwindigkeitskonstante k_f multipliziert wird. Die resultierenden Raten-Koeffizienten sind in Tabelle 6.2 zusammengefasst.

Tabelle 6.2.: Im vorliegenden Modell verwendete Plating-Reaktionen und deren Raten-Koeffizienten.

Reaktion	Raten-Koeffizient	E_a/kJmol^{-1}	β
Reversibles Lithium-Plating $\text{Li}^+[\text{elyt}] + \text{e}^-[\text{elde}] \rightleftharpoons \text{Li}[\text{metal}]$	$i^{00} = 3,435 \cdot 10^{11} \text{ A/m}^2$	65	0.492
Irreversibles „Lithium-Sterben“ $\text{Li}[\text{metal}] \rightarrow \text{Li}[\text{metal, irrev}]$	$k_f^0 = \xi_{\text{Li}} \cdot 5 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/(\text{mol s})$	0	-

Die Annahme einer homogenen Schicht aus metallischem Lithium, die sich nur in Richtung der Elektroden Dicke erstreckt, ist stark idealisiert. Oft bildet metallisches Lithium eine moosartige (engl.: mossy lithium) oder dendritische Struktur [20], die in den Porenraum hineinwachsen kann. Die Unsicherheiten, die sich aus den Modellannahmen ergeben, sind implizit in die Optimierung der Raten-Koeffizienten der Plating-Reaktionen und damit in die simulierten Lithium-Volumenanteile einbezogen. Die simulierten Lithium-Volumenanteile stellen somit effektive Werte dar, die die ermittelten (und optimierten) Dickenänderungen verursachen.

6.5. Ergebnisse

Mit den zuvor beschriebenen Erweiterungen, die in das P3D Basismodell implementiert wurden, wurden CCCV-Lade- und CCCV-Entladesimulationen bei verschiedenen C-Raten durchgeführt. Dabei wurde das gleiche Protokoll wie in den durchgeführten Experimenten verwendet (vgl. Abschnitt 5.1). Um die Auswirkungen der Modelländerungen auf die Ergebnisse zu bewerten, wurden verschiedene Modellerweiterungen untersucht, wie in Tabelle 6.1 angegeben (vgl. Abschnitt 6.2).

Abbildung 6.4 zeigt den Vergleich der experimentellen Dickenänderung mit Simulationen unter Verwendung der verschiedenen Modellvarianten. In allen Teilbildern ist die Dickenänderung als Funktion der normierten Zeit (bezogen auf die Zeit am Ende der Entladung) für C-Raten zwischen 0,05 C und 10 C dargestellt. Die Verwendung der normierten Zeit ermöglicht den Vergleich dieser großen Bandbreite an C-Raten. Zur besseren Orientierung sind die CC-Phasen als dicke Linien und die CV-Phasen als dünne Linien dargestellt. Die Teilbilder a und b zeigen die Ergebnisse der Experimente und des Basismodells (Modell A). Wie bereits erwähnt, kann Modell A in Teilbild b die experimentell gemessene Dickenänderung in Teilbild a qualitativ beschreiben. Bei höheren C-Raten sagt das Modell auch die Formänderung der Verschiebungskurven voraus, die aus der erhöhten Wärmeausdehnung resultiert. Am Ende der Ladung (normierte Zeit von ca. 0,5), wo die Temperaturspitzen während der CV-Phase auf die Umgebungstemperatur von 20 °C abgekühlt sind, sind jedoch erhöhte Dickenänderungen bei höheren C-Raten im Experiment sichtbar. Die Simulation sagt hier fälschlicherweise identische Verschiebungen voraus, was der Grund für die durchgeführten und in den folgenden Teilbildern gezeigten Modellerweiterungen ist.

Um das Verständnis der folgenden Absätze zu erleichtern, werden hier zunächst die charakteristischen Merkmale beschrieben, die bei der Entwicklung der Modellerweiterungen berücksichtigt wurden. Wie bereits erwähnt, zeigen die Experimente größere Dickenänderungen mit steigender C-Rate gegen Ende der Ladung (engl.: end-of-charge) (EOC) (hier als „EOC-Verschiebung“ bezeichnet). Bei 0,05 C beträgt die EOC-Verschiebung ca. 35 µm. Sowohl 1 C als auch 2 C liegen mit 38 µm ungefähr auf dem gleichen Niveau. Schließlich liegt die EOC-Verschiebung bei 5 C und 10 C bei ca. 40 µm. Es gibt daher eine sichtbare Lücke zwischen 0,05 C und 1 C/2 C (die im Folgenden als „1-C-Lücke“ bezeichnet wird) und eine weitere Lücke zwischen 1 C/2 C und 5 C/10 C („5-C-Lücke“). Ein weiteres Merkmal ist die plateauartige Charakteristik der Verschiebung während der CV-Ladephase bei 1 C, 2 C und 5 C. Hier bleibt die Ausdehnung nach Erreichen des Maximums über einen relativ langen Zeitraum nahezu konstant. Dies wird im Folgenden als „CV-Plateau“ bezeichnet. Die Größe, Dauer und Neigung dieser CV-Plateaus wurden bei der Modellerweiterung berücksichtigt. Ein letztes Merkmal ist die maximale Ausdehnung oder die Größe des Verschiebungs-Überschwingers (engl.: overshoot) während der 10-C-Ladung, die hier als „10-C-Überschwinger“ bezeichnet wird.

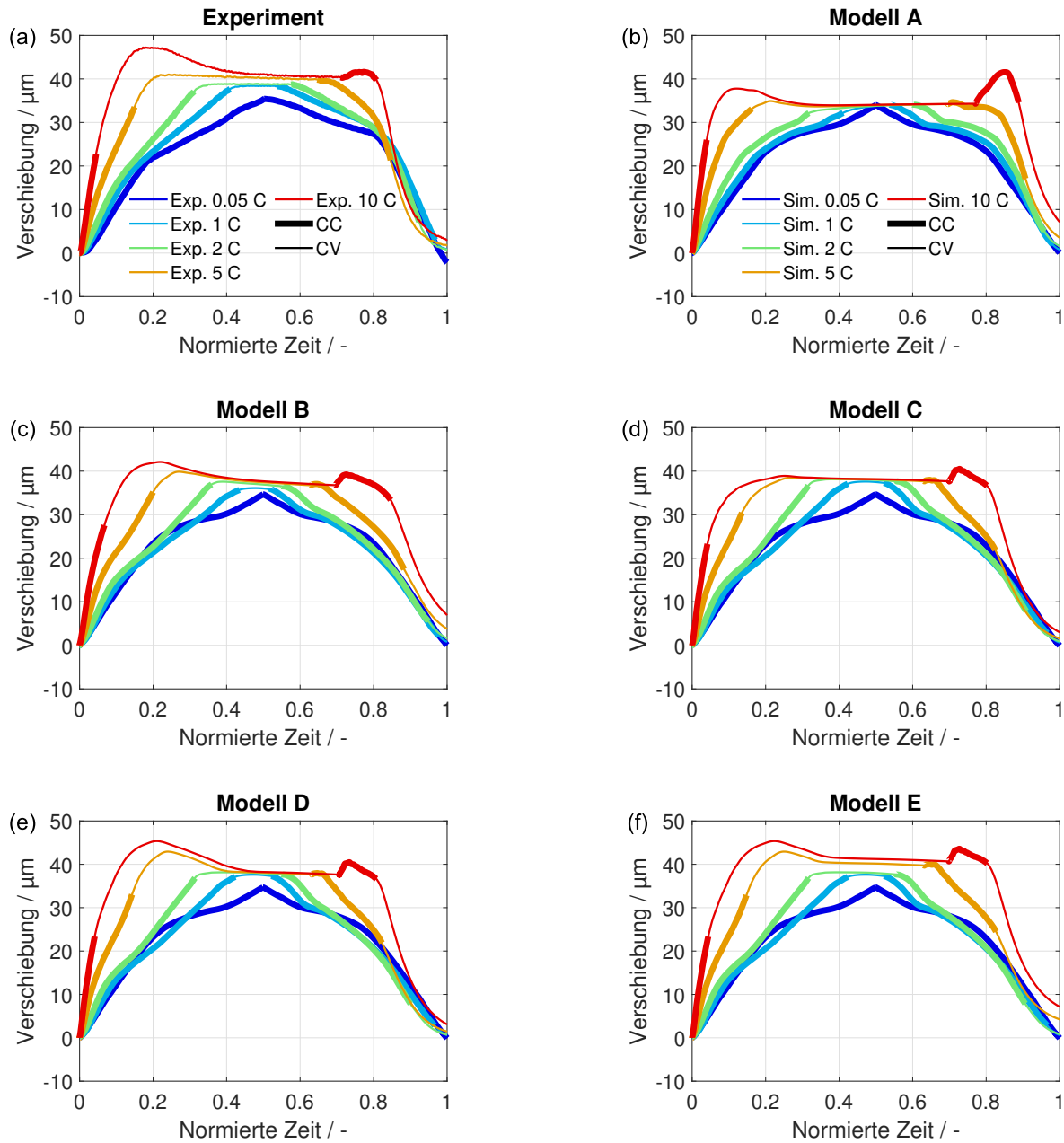


Abbildung 6.4.: Veränderung der Zelldicke während eines Lade-/Entladezyklus im Vergleich verschiedener Modellerweiterungen (vgl. Tabelle 6.1) mit (a) experimentellen Messungen der Dickenänderung: (b) Basismodell A, (c) Modell B mit lokalen Stöchiometrien, (d) Modell C mit lokalen Stöchiometrien und vergrößertem Graphitpartikelradius, (e) Modell D mit zusätzlichem reversiblen Lithium-Plating und (f) Modell E mit zusätzlichem irreversiblen Lithium-Plating. Die x -Achse zeigt die normierte Zeit, definiert als Zeit nach Beginn der Ladung geteilt durch die Zeit am Ende der Entladung; die erste Hälfte stellt die CCCV-Ladung dar, die zweite Hälfte die CCCV-Entladung. CC-Phasen sind als dicke Linien, CV-Phasen als dünne Linien dargestellt.

Durch die Implementierung lokaler Lithium-Stöchiometrien in die Berechnung der Änderung des molaren Volumens kann Modell B in Teilbild c bereits eine ratenabhängige Veränderung der EOC-Verschiebung reproduzieren. Allerdings hat das CV-Plateau bei 1 C und 2 C nicht die richtige Größenordnung (1-C-Lücke ist zu klein) und weist, besonders sichtbar bei 5 C, eine zu starke Neigung auf. Daher wurde der Partikelradius von Graphit an der NE in Modell C (Teilbild d) von 11 μm auf 15 μm erhöht. Diese Parameteränderung basiert auf der Annahme, dass größere Partikelradien nicht nur die Konzentrationsgradienten bei hohen Strömen erhöhen, sondern auch das Abklingverhalten beim Konzentrationsausgleich verlangsamen. Die Erhöhung auf diesen verhältnismäßig großen Partikelradius lässt sich durch die in Abbildung 6.5 gezeigte Aufnahme der Graphitelektrode mittels Rasterelektronenmikroskopie rechtfertigen, die große, unregelmäßig geformte Partikel mit Durchmessern von bis zu etwa 40 μm zeigen [138]. Es ist möglich, dass die größeren dieser Partikel für den beobachteten Effekt verantwortlich sind. Mit dieser Änderung reproduziert Modell C besser die Größe, Steigung und Dauer des CV-Plateaus für 1 C und 2 C. Der 10-C-Überschwinger kann jedoch mit Modell C nicht reproduziert werden. Darüber hinaus ist in den Experimenten die EOC-Verschiebung für 1 C und 2 C fast identisch, steigt jedoch für 5 C und 10 C wieder an (5-C-Lücke). Weder Modell B noch Modell C können die 5-C-Lücke erklären.

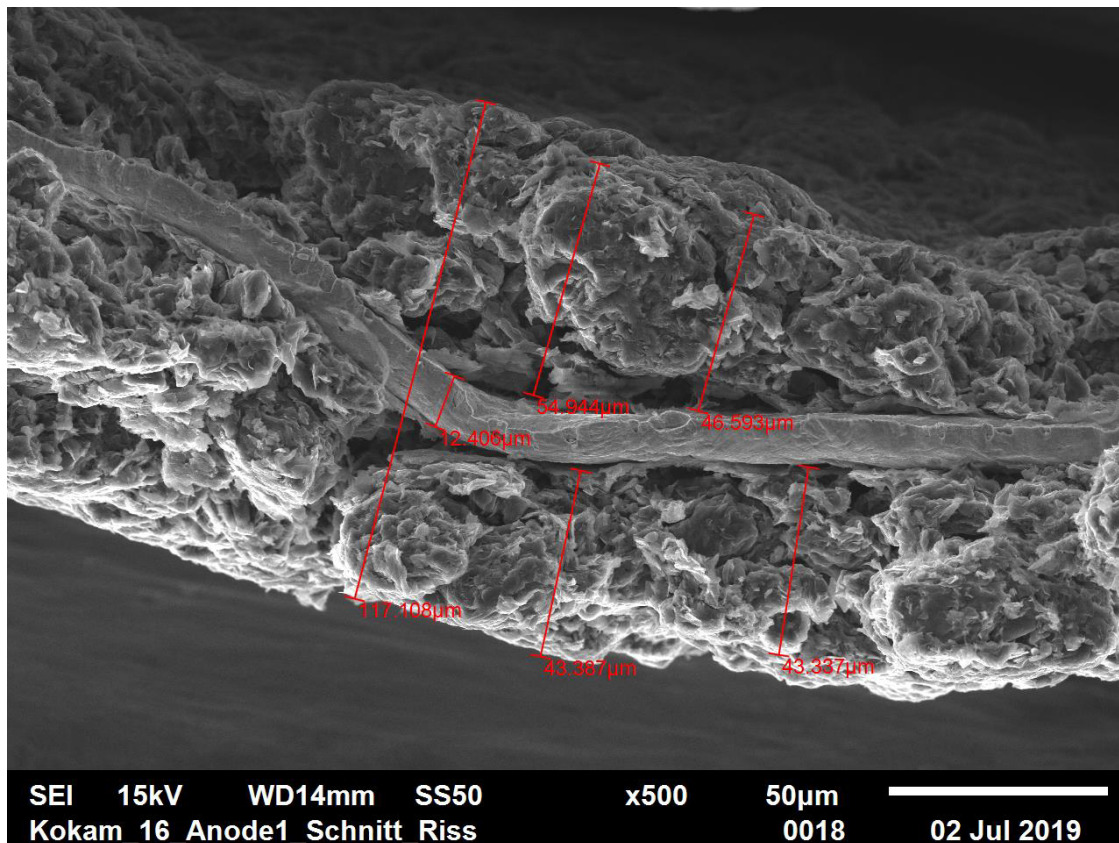


Abbildung 6.5.: Aufnahme eines NE-Querschnittes der Kokam-Zelle mittels Rasterelektronenmikroskopie (erstellt von Mayur et al. im Rahmen von [138])

Hier kommt Lithium-Plating ins Spiel. Die Versuchsergebnisse deuten an, dass bei 5 C Lithium-Plating zu einer Änderung der Dicke beiträgt. Um diese Hypothese zu überprüfen, wird im Modell D reversibles Lithium-Plating zugelassen. Die Plating-Reaktion ist dabei für alle C-Raten aktiviert. Tatsächlich tritt Plating bei den Simulationen jedoch nur bei 5 C und 10 C auf, nicht jedoch bei den niedrigeren C-Raten. Nur bei den hohen C-Raten sinkt das NE-Potential unter das Gleichgewichtspotential der Plating-Reaktion und provoziert dadurch Lithium-Plating parallel zur Interkalationsreaktion. Mit aktiviertem reversiblen Lithium-Plating ist der 10-C-Überschwinger sichtbar, aber das metallische Lithium löst sich während der CV-Ladung zu schnell auf, sodass die 5-C-Lücke immer noch nicht sichtbar ist.

Üblicherweise kann sich nicht das gesamte abgeschiedene Lithium in nachfolgenden Entladungen vollständig von der Oberfläche ablösen, sodass ein Teil davon als totes Lithium an der Oberfläche verbleibt. Im Modell E wird dies durch eine zusätzliche Nebenreaktion in die Simulation eingeführt, bei der ein Teil des Lithiums in irreversibel geplattetes Lithium umgewandelt wird. Dadurch wird die 5-C-Lücke in den Ergebnissen sichtbar. Abgesehen von einer leichten Überschätzung der Ausdehnung durch Plating bei 5 C und einer geringfügigen Unterschätzung des 10-C-Überschwingers wird für alle betrachteten C-Raten eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Modell E und dem Experiment erreicht.

Um einen quantitativen Vergleich zu ermöglichen, werden zwei Hauptmerkmale, nämlich die EOC-Verschiebung und die maximale Verschiebung, des Experiments und der verschiedenen Simulationen extrahiert. Diese Merkmale sind in Abbildung 6.5 für alle Modellvarianten und C-Raten dargestellt. Im Experiment zeigen beide Merkmale ein nichtlineares Verhalten mit einem Anstieg zwischen 0,05 C und 1 C (1-C-Lücke), gefolgt von einem nahezu konstanten Wert bei 2 C und einem zusätzlichen Anstieg bei 5 C und 10 C (5-C-Lücke). Die Abbildung zeigt, dass sich die Simulationen mit jeder weiteren Modellvariante qualitativ und quantitativ immer weiter den experimentellen Beobachtungen annähern. Nur Modell E ist in der Lage, das Verhalten vollständig zu beschreiben.

Um die Auswirkungen der Modellverbesserungen in Bezug auf die Genauigkeit zu quantifizieren, wird der MAE

$$\text{MAE}_{\Delta L} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |\Delta L_{\text{sim},i} - \Delta L_{\text{exp},i}| \quad (6.18)$$

und der NMAE (individuell normiert auf die maximale Verschiebung jeder C-Rate)

$$\text{NMAE}_{\Delta L} = \frac{\text{MAE}_{\Delta L}}{\Delta L_{\text{exp,max}}} \quad (6.19)$$

für die Verschiebung für jede C-Rate und für alle Modellvarianten berechnet. Die

Ergebnisse sind in Tabelle 6.3 aufgeführt. Mit Ausnahme von 1 C, wo die Genauigkeit geringfügig abnimmt, werden mit den vorgestellten Modellerweiterungen deutliche Verbesserungen der Modellgenauigkeiten erzielt. Obwohl nicht jede Modelliteration im Vergleich zu ihrem unmittelbaren Vorgänger eine Verbesserung über alle C-Raten hinweg aufweist, verbessert sich die Gesamtgenauigkeit der Modelle kontinuierlich von Modell A zu Modell E.

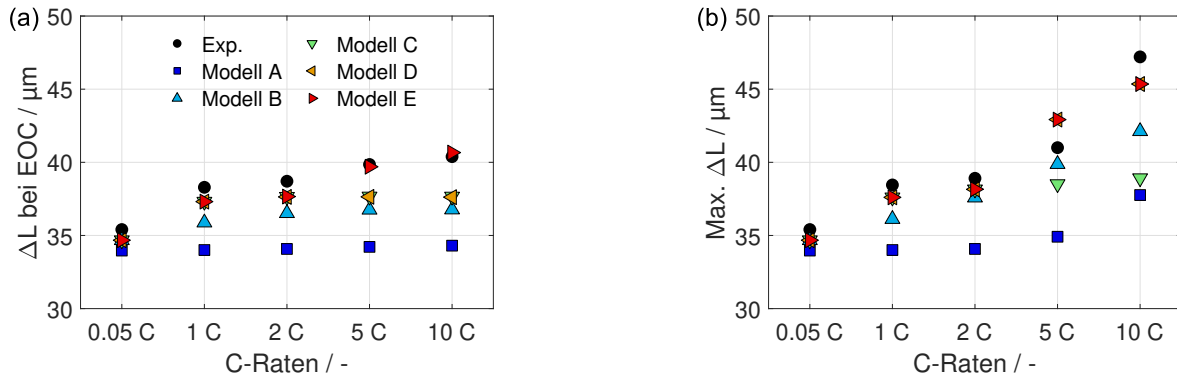


Abbildung 6.6.: Vergleich wichtiger Merkmale des Experiments und der verschiedenen Modellerweiterungen anhand der in Abbildung 6.4 dargestellten Daten. Teilbild (a) zeigt die Veränderung der Zelldicke am Ende des Ladevorgangs (EOC), (b) zeigt die maximale Ausdehnung während des gesamten Lade-Entlade-Zyklus.

Tabelle 6.3.: Vergleich der Modellgenauigkeit hinsichtlich des mittleren absoluten Fehlers und des normierten mittleren absoluten Fehlers (in Klammern angegeben) gemäß den Gleichungen 6.18 und 6.19 für die Dickenänderung für alle Modellvarianten.

C-Rate	Modell A	Modell B	Modell C	Modell D	Modell E
0,05 C	2,0 µm (5,2 %)	1,8 µm (4,7 %)	1,8 µm (4,8 %)	1,8 µm (4,8 %)	1,8 µm (4,8 %)
1 C	2,9 µm (7,5 %)	3,3 µm (8,7 %)	3,2 µm (8,2 %)	3,2 µm (8,2 %)	3,2 µm (8,2 %)
2 C	3,1 µm (7,9 %)	3,0 µm (7,7 %)	2,6 µm (6,6 %)	2,8 µm (7,1 %)	2,6 µm (6,8 %)
5 C	5,4 µm (13,1 %)	3,2 µm (7,8 %)	2,4 µm (5,9 %)	2,1 µm (5,1 %)	1,3 µm (3,1 %)
10 C	8,1 µm (17,2 %)	4,3 µm (9,1 %)	3,6 µm (7,7 %)	2,1 µm (4,5 %)	1,8 µm (3,7 %)

6.6. Detail-Analyse von Modell E

Die Simulation ermöglicht es, die gesamte makroskopische Zellverschiebung in die einzelnen Beiträge gemäß Gleichung 6.17 zu zerlegen. Für das Modell mit der höchsten Genauigkeit, Modell E, ist diese Verschiebungskomponenten-Analyse in Abbildung 6.7 für die C-Raten von 1 C bis 10 C dargestellt. 0,05 C ist nicht dargestellt, da bei dieser niedrigen C-Rate die Verschiebung vollständig durch die interkalationsbedingte Dehnung verursacht wird (vgl. Abschnitt 5.2.3). Auch bei den höheren C-Raten wird der größte Teil der Verschiebung durch die Interkalation verursacht. Bereits bei 1 C trägt jedoch die thermische Ausdehnung sichtbar zur Dickenänderung der Zelle bei, die mit höheren Strömen immer ausgeprägter wird. Ab 5 C wird sichtbar, dass reversibles Lithium-Plating und später auch irreversibles Lithium-Plating zur Verschiebung beiträgt. Die Ergebnisse zeigen das komplexe, nichtlineare und dynamische Verhalten der Zellausdehnung aufgrund der vielfältigen beteiligten Effekte.

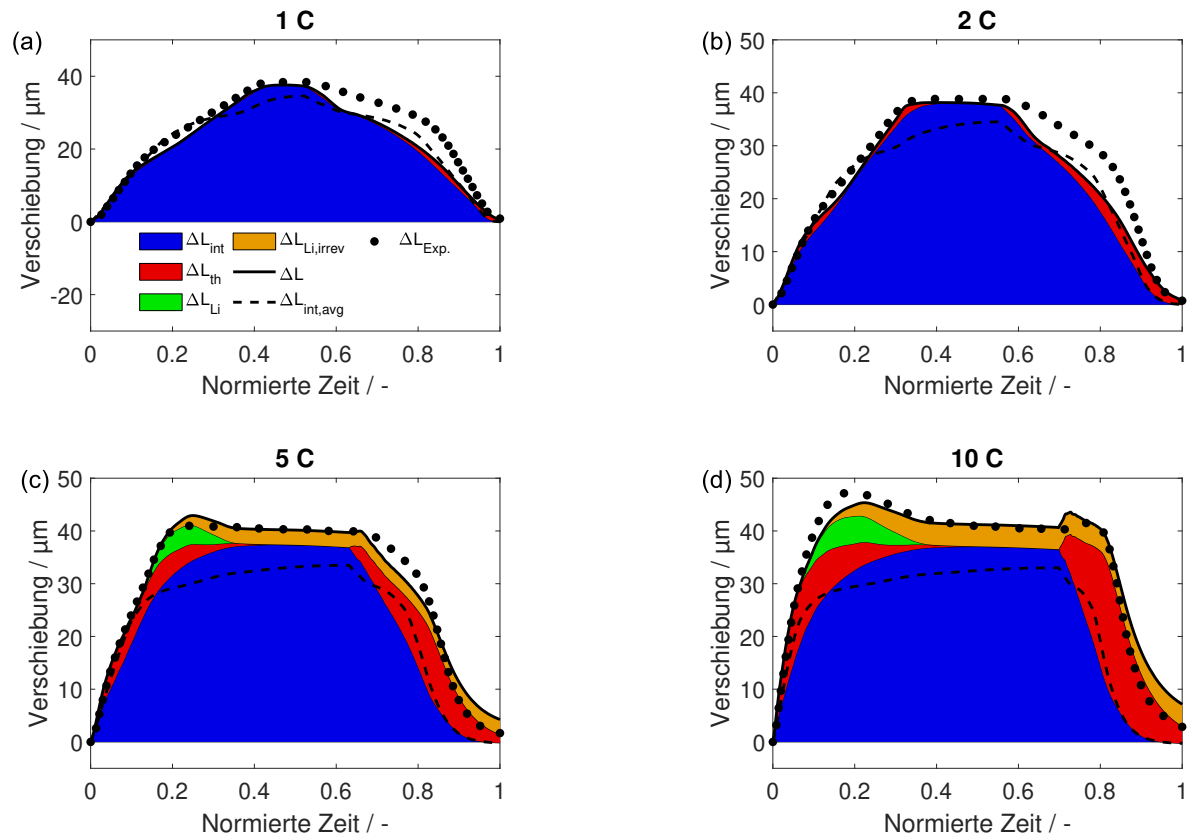


Abbildung 6.7.: Änderung der Zelldicke während eines Lade-Entlade-Zyklus, basierend auf den in Abbildung 6.4 dargestellten Daten, aufgeteilt in die unterschiedlichen Ausdehnungsanteile bei (a) 1 C, (b) 2 C, (c) 5 C und (d) 10 C für das komplexeste Modell E. Die gestrichelte schwarze Linie zeigt die interkalationsbedingte Dicke des Basismodells A. Experimentell gemessene Daten sind mit schwarzen Punkten dargestellt.

Für alle C-Raten zeigt die gestrichelte schwarze Linie die interkalationsbedingte Di-

kenänderung basierend auf der partikelgemittelten Lithium-Stöchiometrie (Gleichung 6.2). Sie weicht sowohl betragsmäßig als auch im dynamischen Verhalten deutlich vom Verhalten des vollständigen Modells ab. Dies zeigt erneut, dass es wichtig ist, den Einfluss von Lithium-Konzentrationsgradienten innerhalb der Partikel auf die Zellverschiebung zu berücksichtigen. Darüber hinaus hat dies auch Anwendungsrelevanz, da es Methoden zur *operando* Früherkennung von Lithium-Plating gibt, die auf Dickenmessungen oder mechanischen Spannungsmessungen basieren [10, 93, 102, 193]. Überschwinger, die durch intrapartikuläre Konzentrationsgradienten verursacht werden, könnten zur falsch-positiven Detektion von Lithium-Plating führen, wenn dieser Effekt nicht berücksichtigt wird.

Durch den P3D-Ansatz ist es auch möglich, die räumliche Verteilung der Dehnung und den Volumenanteil metallischen Lithiums auf der Elektrodenpaarskala zu betrachten. Abbildung 6.8 a zeigt die Dehnung für die CCCV-Ladung bei 10 C entlang der Elektrodenpaarskala. Die Ergebnisse zeigen, dass die Zellausdehnung durch die NE dominiert wird (vgl. Abschnitt 5.2.4), wo die Dehnung zunächst homogen verteilt ist und später während der Ladung nichtlinear mit einem Maximum in der Nähe des Separators verläuft. Teilbild b zeigt den Volumenanteil des geplatteten Lithiums (Summe von reversiblen und irreversiblen Lithium-Plating). Auch hier ist die räumliche Verteilung auf der Elektrodenpaarskala sichtbar, wobei der höchste Lithium-Volumenanteil in der Nähe des Separators auftritt. Dies steht im Einklang mit der Literatur [20, 89, 92].

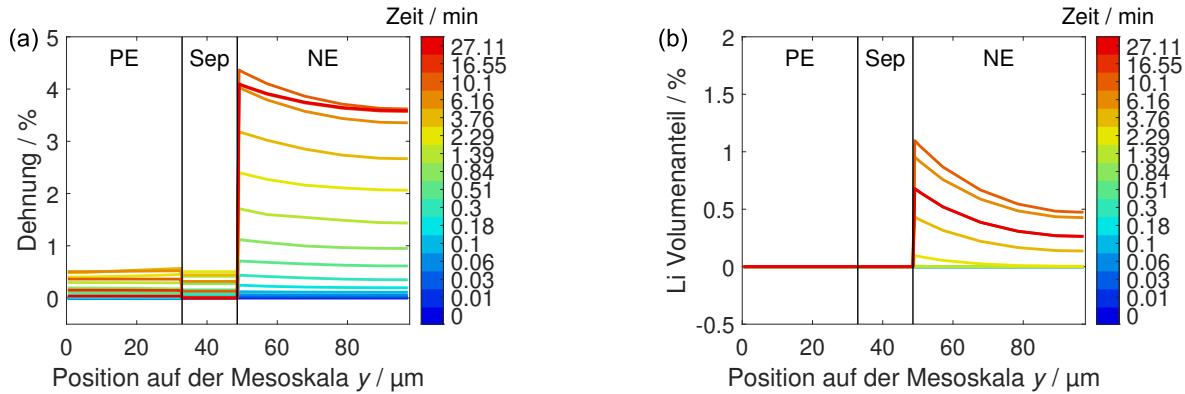


Abbildung 6.8.: Simulierte räumliche Verteilung (a) der Dehnung und (b) des Volumenanteils an metallischem Lithium, jeweils entlang der Elektrodenpaarskala während der CCCV-Ladung mit einer Rate von 10 C, unter Verwendung des komplexesten Modells E. Die Zeitschritte sind in Minuten und in logarithmischen Abständen angezeigt, um das schnelle Fortschreiten zu Beginn der Ladung besser aufzulösen. Sep, Separator.

Schließlich werden in Abbildung 6.9 die Ergebnisse von Experiment und Simulation für die niedrigste und höchste C-Rate als Funktion des Ladungsdurchsatzes für Modell A (Teilbild a) und Modell E (Teilbild b) verglichen. Modell A sagt für beide C-Raten die gleiche Verschiebung am Ende der Ladung voraus. Dies führt zu einem Fehler von fast

10 μm für die C-Rate von 10 C. Im Gegensatz dazu berechnet Modell E die Verschiebung am Ende der Ladung für beide dargestellten C-Raten korrekt. Darüber hinaus stimmt es durchweg besser mit dem Verschiebungsverlauf während der gesamten Lade- und Entladephasen überein. Die Ergebnisse bestätigen das verbesserte Verhalten von Modell E gegenüber dem Basismodell A.

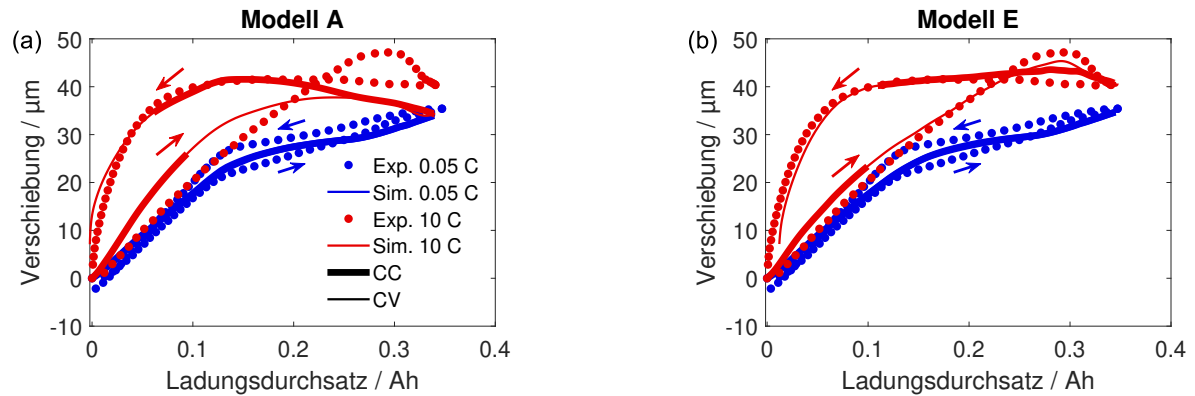


Abbildung 6.9.: Direkter Vergleich der experimentellen und simulierten Verschiebung für 0,05 C und 10 C, dargestellt als Funktion des Ladungsdurchsatzes für (a) Modell A (Basismodell) und (b) Modell E. Nach rechts gerichtete Pfeile zeigen die Ladephasen und nach links gerichtete Pfeile die Entladungsphasen an. Die Ergebnisse zeigen, dass sich die Genauigkeit des Modells erheblich verbessert, wenn der Einfluss von Konzentrationsgradienten innerhalb der Partikel sowie von reversiblen und irreversiblen Lithium-Plating berücksichtigt wird.

6.7. Diskussion

Die in diesem Kapitel vorgestellten Modellerweiterungen verbessern durch die Berücksichtigung von intrapartikulären Lithium-Konzentrationsgradienten und Lithium-Plating die Genauigkeit des Modells. Damit konnte die in Kapitel 5 beschriebene Diskrepanz zwischen Experiment und Simulation, insbesondere am Ende der Ladephase, aufgelöst werden. Wie in Abschnitt 6.4 bereits diskutiert wurde, wurden dabei für das Plating-Modell idealisierte Annahmen bezüglich der Morphologie getroffen. Durch die Optimierung der Plating-Reaktionsgeschwindigkeits-Koeffizienten auf die gemessenen Verschiebungen bei 10 C sind die simulierten Volumenanteile von metallischem Lithium als effektive Werte zu betrachten und enthalten die Unsicherheiten, die sich aus den Modellannahmen ergeben. Für weiterführende Arbeiten wäre es daher interessant, den Anteil an geplattetem Lithium, insbesondere des irreversiblen Anteils, experimentell zu verifizieren, zum Beispiel durch Analyse des irreversiblen Kapazitätsverlustes oder durch eine Post-Mortem-Untersuchung der Pouch-Zelle mittels Zellöffnung.

Die Untersuchung der Auswirkung von Lithium-Konzentrationsgradienten in Abbildung 6.3 hat gezeigt, dass Konzentrationsgradienten, die bei höheren C-Raten entstehen, für höhere Verschiebungen am Ende der Ladung sorgen können, wenn gleichzeitig nichtlineares Ausdehnungsverhalten des AM vorliegt. Dieser Effekt ist dynamisch und würde in einer Relaxation durch den Ausgleich der Konzentrationsgradienten abklingen. Da in den durchgeführten Experimenten keine Pause zwischen Ladung und Entladung vorhanden war (vgl. Abschnitt 5.1), konnte dies nicht beobachtet werden. Nachfolgende Experimente sollten daher eine Relaxation zwischen Ladung und Entladung vorsehen, um diesen Effekt zu validieren. Besonders interessant wäre es, diese Relaxation bei unterschiedlichen Ladezuständen durchzuführen, da es in Abbildung 6.3 d und f während der Ladung Bereiche gibt, in denen die Berücksichtigung von lokalen Stöchiometrien zur Vorhersage von geringeren Verschiebungen führt, als bei der Berechnung mit partikelgemittelten Stöchiometrien. Damit sollten auch Relaxationen hin zu höheren Verschiebungen beobachtet werden können. Bauer et al. [100] konnten dies in Experimenten bereits beobachten.

7. Zusammenfassung und Ausblick

LIBs sind komplexe, multiphysikalische Systeme. Um sie sicher und möglichst langlebig betreiben zu können, ist ein gutes Verständnis der internen Prozesse nötig. Ein besonders interessanter Effekt ist dabei die sogenannte Atmung der Zelle. Damit ist die zyklische Expansion und Kontraktion der Zelldicke von Pouch-Zellen gemeint, die das Resultat komplexer thermo-elektro-mechanischer Wechselwirkungen in den Elektroden der LIB ist. In dieser Arbeit wurde diese Dickenänderung mit Hilfe experimenteller und simulativer Methoden eingehend analysiert.

Experimentell wurde hierfür die kommerzielle Pouch-Zelle Kokam SLPB283452H untersucht. Dabei handelt es sich um eine kleinformatige Hochleistungs-Zelle mit Graphit NE und LCO / NCA Mischelektrode als PE mit einer nominellen Kapazität von 350 mAh. Zur Vermessung der Dickenänderung der Pouch-Zelle während der Zyklierung wurde im Rahmen dieser Arbeit ein ECD-Experiment aufgebaut. Die Ausdehnung wurde *in-operando* bei Vollzyklen mit unterschiedlichen C-Raten (0,05 C, 1 C, 2 C, 5 C, 10 C) und einer konstanten Umgebungstemperatur von 20 °C gemessen.

Mit Hilfe eines P3D-Modells, das eine Erweiterung zum klassischen DFN-Modell ist, wurde die Ausdehnung der Zelle modelliert und simuliert. Auf drei charakteristischen, jeweils eindimensionalen Skalen, werden typische Vorgänge in LIBs homogenisiert beschrieben. Bei den drei Skalen handelt es sich dabei um:

- Die Makroskala (Zellebene), auf der die Temperaturverteilung und Wärmetransportvorgänge beschrieben werden.
- Die Mesoskala (Elektrodenpaarebene), auf der der Massen- und Ladungstransport modelliert wird.
- Die Mikroskala (Partikelebene), auf der der diffusive Massentransport in den AM-Partikeln beschrieben wird.

Für die Kokam-Zelle existierte aus Vorarbeiten ein Modell [56], das das elektrochemische und thermische Verhalten beschreiben konnte. Eine Analyse der Zellatmung war damit aber nicht möglich, weshalb dieses Modell für die vorliegende Arbeit adaptiert wurde. Hierfür wurde ein mechanisches Teilmodell entwickelt, das die mechanische, thermische und interkalationsbedingte Dehnung berücksichtigt. Die elastische mechanische Dehnung wird dabei durch das hookesche Gesetz beschrieben. Prinzipiell können hier sowohl

eingespannte Randbedingungen als auch die freie Ausdehnung vorgegeben werden. In der vorliegenden Arbeit wurde jedoch ausschließlich die freie Ausdehnung untersucht. Die thermische Dehnung wird linear mit Hilfe eines effektiven thermischen Ausdehnungskoeffizienten modelliert. Für die Implementierung der interkalationsbedingten Dehnung wurde der phänomenologische Ansatz nach Rieger et al. [121] gewählt und für die Beschreibung von Mischelektroden angepasst. Im Kontext des gesamten P3D-Modells ist das mechanische Teilmodell auf der Mesoskala eingeordnet. Diese Modellerweiterung ermöglichte erstmalig die Quantifizierung der Dickenänderung der Kokam-Zelle und deren Aufteilung in mechanische, thermische und interkalationsbedingte Ursachen.

Die Implementierung des Modells erfolgte im in-house Code DENIS. Die chemischen Reaktionsgeschwindigkeiten und die Thermodynamik der beteiligten Phasen und Spezies werden durch den quelloffenen Code Cantera bereitgestellt. Um auch nichtideale bzw. reale stöchiometrieabhängige molare Volumina der AMs berücksichtigen zu können, wurde die Cantera Klasse *BinarySolutionTabulatedThermo* angepasst. Diese Anpassungen wurden in Cantera Version 2.6 übernommen und der Community verfügbar gemacht. Außerdem wurde die Verarbeitung der Eingabedateien in DENIS für das neue, für Cantera benötigte, Datenformat *.yaml* angepasst. Als Löser für die resultierenden differential-algebraischen Gleichungssysteme kommt der zeitadaptive Gleichungslöser LIMEX zum Einsatz. Zur Durchführung der Simulationen und der grafischen Aufbereitung der Ergebnisse wurde Matlab verwendet.

Durch die Einführung des mechanischen Teilmodells wurden für das P3D-Modell im Vergleich zu den Vorarbeiten zusätzliche Parameter erforderlich. Die interkalationsbedingte Ausdehnung basiert auf stöchiometrieabhängigen molaren Volumina aus der Literatur. Für die thermische Ausdehnung wurde ein effektiver thermischer Ausdehnungskoeffizient durch Schnellzyklisierung (engl.: rapid cycling) experimentell bestimmt. Außerdem wurde auch der Wärmeübergangskoeffizient während der Abkühlphase in diesem Experiment ermittelt. Weitere Parameter wurden aus der Literatur und Vorarbeiten entnommen. Teilweise waren hierbei geringfügige Anpassungen der Parameter nötig, um kalendarische Alterungseffekte seit der Veröffentlichung der Vorarbeiten berücksichtigen zu können.

Mit dem vollständig parametrisierten Modell wurden Simulationen für dieselben Bedingungen wie im Experiment durchgeführt. Daraus ergaben sich folgende zentrale Erkenntnisse:

- Für die korrekte Beschreibung der Dickenänderung der Zelle ist es sehr wichtig, die nichtlinearen, stöchiometrieabhängigen molaren Volumina der AMs zu berücksichtigen.
- Die interkalationsbedingte Ausdehnung wird nahezu vollständig durch Graphit an der NE bestimmt. Das liegt daran, dass sich durch das inverse Verhalten von LCO die Ausdehnung von LCO und NCA in der Mischelektrode gegenseitig kompensieren.

Dadurch zeigt die PE während des gesamten Lade- und Entladevorgangs nahezu keine interkalationsbedingte Verschiebung.

- Bei höheren C-Raten trägt die thermische Ausdehnung, bedingt durch die Ausprägung höherer Temperaturen, signifikant zur Ausdehnung der Zelle bei.
- Bei hohen C-Raten zeigt die Ausdehnung einen signifikanten räumlichen Gradienten in Richtung der Elektrodendicke. Dies kann zu einer räumlich inhomogenen Alterung der Elektrode mit lokal verstärkter Alterung im Bereich des Separators führen.

Das mechanische Modell konnte die Verschiebungsverläufe für unterschiedliche C-Raten qualitativ korrekt wiedergeben. Allerdings ergab sich eine ratenabhängige Diskrepanz am Ende der Ladung. Während das Modell für alle C-Raten identische Verschiebungen am Ende der Ladephase prognostizierte, wurden experimentell mit steigender C-Rate höhere Verschiebungen beobachtet.

Daher wurde eine weiterführende Studie durchgeführt, in der die Auswirkung von intrapartikulären Konzentrationsgradienten in den AM-Partikeln und zusätzliche Ausdehnung durch Lithium-Plating untersucht wurden. Dazu wurde ein bestehendes Plating-Modell [82] integriert, das die Bestimmung des Volumenanteils an metallisch abgeschiedenem Lithium unter Berücksichtigung korrekter thermodynamischer und kinetischer Bedingungen ermöglicht. Das Modell wurde in dieser Arbeit weiterentwickelt, indem der Volumenanteil von metallischem Lithium unter Annahme einer homogenen Lithium-Schichtdicke und vernachlässigbarer Ausdehnung in lateraler Richtung in eine mechanische Dehnung überführt wurde. Zusätzlich wurde erstmalig die Bildung von sogenanntem totem Lithium modelliert, sodass sowohl reversibel als auch irreversibel abgeschiedenes Lithium im mechanischen Modell berücksichtigt werden konnte. Außerdem wurde für die Bestimmung der interkalationsbedingten Ausdehnung eine veränderte Mittelwertbestimmung eingeführt, die mögliche Konzentrationsgradienten in den AM-Partikeln explizit berücksichtigt. Durch die schrittweise Erweiterung unterschiedlicher Modellvarianten konnte die Übereinstimmung der Modellvorhersagen mit dem Experiment sukzessive verbessert werden. Aus dieser Studie ließen sich zusätzlich die folgenden Erkenntnisse ableiten:

- Die bei mittleren C-Raten (1 C / 2 C) beobachteten erhöhten Zelldicken am Ende der Ladephase sind nicht auf Lithium-Plating zurückzuführen, sondern auf intrapartikuläre Lithium-Konzentrationsgradienten in den Graphitpartikeln. Aufgrund der nichtlinearen Abhängigkeit des molaren Volumens von der Lithium-Stöchiometrie führen diese Gradienten transient zu einer vergrößerten Zelldicke. Dieser Effekt muss bei Anwendungen berücksichtigt werden, in denen die Dickenänderung als Indikator für Lithium-Plating herangezogen wird, da andernfalls falsch-positive Indikationen von Lithium-Plating resultieren können.

- Bei hohen C-Raten (5 C / 10 C) trägt Lithium-Plating sowohl reversibel als auch irreversibel zur Ausdehnung bei.

Insgesamt zeigen die Ergebnisse dieser Arbeit, dass die Ausdehnung von LIBs das Ergebnis eines komplexen Zusammenspiels transienter thermischer, elektrochemischer und mechanischer Wechselwirkungen innerhalb der Elektroden von LIBs ist. Physikalisch-chemische Modelle wie das in dieser Arbeit vorgestellte P3D-Modell sind in der Lage, diese Phänomene zu erklären und vorherzusagen.

Aufgrund der phänomenologischen Beschreibung des mechanischen Modells und weiterer vereinfachender Annahmen gibt es einige Punkte, die in zukünftigen Arbeiten weiterentwickelt werden können. Die Approximation der Ausdehnung in Dickenrichtung auf Basis der Volumenänderung des AM und dessen initialen Volumenanteils erlaubt gute Vorhersagen des makroskopischen Ausdehnungsverhaltens. Ein dediziertes mechanisches Modell auf Partikelebene und die korrekte Modellierung der Ausdehnung auf Basis des Spannungszustandes der individuellen oder homogenisierten Partikel würde allerdings tiefere physikalische Erkenntnisse ermöglichen.

Simulationen mittels Diskrete-Elemente-Methode (DEM) sind ein wichtiger Schritt in diese Richtung. Durch DEM kann das viskoelastische mechanische Verhalten der Elektrode unter Berücksichtigung der partikulären Bestandteile simuliert werden [194]. Teel et al. haben diesen Ansatz bereits erfolgreich zur Analyse des Ausdehnungsverhaltens einer Graphit-NE eingesetzt [195, 196]. Ein mechanisches Modell auf Basis der Partikel würde präzisere Aussagen über die Veränderung der Elektroden-Dimensionen, aber auch der Porosität der Elektrode und des Spannungszustands der Partikel erlauben. Außerdem könnten auch andere Randbedingungen, wie zum Beispiel eine Beschränkung der Ausdehnung im Gehäuse einer prismatischen Zelle, untersucht werden.

Darüber hinaus wäre eine detaillierte Analyse intrapartikulärer Konzentrationsgradienten unter Verwendung einer Beschreibung des Lithiumtransports im AM auf Basis der Cahn-Hilliard-Theorie von Interesse, da sich hierdurch alternative Ausprägungsformen von Konzentrationsgradienten ergeben können. Dies hätte auch Einfluss auf die simulierten Verschiebungen.

Ein weiteres vielversprechendes Anwendungsfeld des vorgestellten Modells ist die Untersuchung von Silizium-Graphit-Mischelektroden. Die mit der Lithiierung von Silizium verbundene Volumenausdehnung von bis zu etwa 300 % stellt eine erhebliche Herausforderung für die reale Umsetzung dieser Zellen aber auch für deren Modellierung dar und bietet zugleich ein hohes Potenzial für weiterführende Erkenntnisse.

A. Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge

Veröffentlichungen

- J. A. Braun, D. Schmider und W. G. Bessler, „A physics-informed dual-electrode equivalent circuit model for lithium iron phosphate battery cells,“ *Electrochimica Acta*, S. 148 884, 2026. DOI: 10.1016/j.electacta.2026.148884
- D. Schmider und W. G. Bessler, „Influence of Intra-Particle Concentration Gradients and Lithium Plating on the Thickness Change of a Lithium-Ion Pouch Cell,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 172, S. 090 522, 2025. DOI: 10.1149/1945-7111/ae009e
- D. Schmider und W. G. Bessler, „Thermo-Electro-Mechanical Modeling and Experimental Validation of Thickness Change of a Lithium-Ion Pouch Cell with Blend Positive Electrode,“ *Batteries*, Jg. 9, S. 354, 2023. DOI: 10.3390/batteries9070354
- J. A. Braun, R. Behmann, D. Schmider und W. G. Bessler, „State of charge and state of health diagnosis of batteries with voltage-controlled models,“ *Journal of Power Sources*, Jg. 544, S. 231 828, 2022. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2022.231828

Konferenzbeiträge

- D. Schmider und W. G. Bessler, „Experimental and digital twins of a commercial LFP/graphite traction battery for studying battery aging under bidirectional operation,“ Poster, Vehicle-2-Grid, 02.–03.04.2025, Aachen, 2025
- D. Schmider und W. G. Bessler, „Influence of intra-particle concentration gradients and lithium plating on the thickness change of a lithium-ion pouch cell,“ Poster, ModVal, 13.–14.03.2024, Baden (Schweiz), 2024

- D. Schmider und W. G. Bessler, „Modeling and experimental validation of thickness change of a lithium-ion pouch cell with blend cathode,“ Poster, Kraftwerk Batterie, 27.–28.04.2023, Aachen, 2023
- D. Schmider und W. G. Bessler, „Modeling and validation of thermally and intercalation-induced thickness change of a lithium-ion pouch cell during cycling,“ Vortrag, ModVal, 14.–16.03.2022, Hohenkammer, 2022

B. Literaturverzeichnis

- [1] M. Winter, B. Barnett und K. Xu, „Before Li Ion Batteries,“ *Chemical Reviews*, Jg. 118, S. 11 433–11 456, 2018. DOI: 10.1021/acs.chemrev.8b00422.
- [2] M. Armand und J.-M. Tarascon, „Building better batteries,“ *Nature*, Jg. 451, S. 652–657, 2008. DOI: 10.1038/451652a.
- [3] D. Stampatori, P. P. Raimondi und M. Noussan, „Li-Ion Batteries: A Review of a Key Technology for Transport Decarbonization,“ *Energies*, Jg. 13, S. 2638, 2020. DOI: 10.3390/en13102638.
- [4] G. Lucà Trombetta, S. G. Leonardi, D. Aloisio, L. Andaloro und F. Sergi, „Lithium-Ion Batteries on Board: A Review on Their Integration for Enabling the Energy Transition in Shipping Industry,“ *Energies*, Jg. 17, S. 1019, 2024. DOI: 10.3390/en17051019.
- [5] E. Fedele, D. Iannuzzi und A. Del Pizzo, „Onboard energy storage in rail transport: Review of real applications and techno-economic assessments,“ *IET Electrical Systems in Transportation*, Jg. 11, S. 279–309, 2021. DOI: 10.1049/els2.12026.
- [6] A. Aamodt, K. Cory und K. Coney, „Electrifying Transit: A Guidebook for Implementing Battery Electric Buses,“ 2021. DOI: 10.2172/1779056.
- [7] T. Tietz, T.-A. Fay, T. Schlenther und D. Göhlich, „Electric Long-Haul Trucks and High-Power Charging: Modelling and Analysis of the Required Infrastructure in Germany,“ *World Electric Vehicle Journal*, Jg. 16, S. 96, 2025. DOI: 10.3390/wevj16020096.
- [8] Kraftfahrt-Bundesamt (KBA). „Anzahl der Elektroautos in Deutschland von 2006 bis 2026,“ Statista. (2026), Adresse: <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/265995/umfrage/anzahl-der-elektroautos-in-deutschland/> (besucht am 15. 04. 2026).
- [9] Kraftfahrt-Bundesamt (KBA). „Anteil der Elektroautos am Bestand der Personenkraftwagen in Deutschland in den Jahren 2014 bis 2026,“ Statista. (2026), Adresse: <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/784986/umfrage/marktanteil-von-elektrofahrzeugen-in-deutschland/> (besucht am 15. 04. 2026).

- [10] W. Huang, Y. Ye, H. Chen, R. A. Vilá, A. Xiang, H. Wang, F. Liu, Z. Yu, J. Xu, Z. Zhang, R. Xu, Y. Wu, L.-Y. Chou, H. Wang, J. Xu, D. T. Boyle, Y. Li und Y. Cui, „Onboard early detection and mitigation of lithium plating in fast-charging batteries,“ *Nature Communications*, Jg. 13, S. 7091, 2022. DOI: 10.1038/s41467-022-33486-4.
- [11] 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 und B. Wu, „Lithium-ion battery fast charging: A review,“ *eTransportation*, Jg. 1, S. 100011, 2019. DOI: 10.1016/j.etrans.2019.100011.
- [12] C. R. Birkl, M. R. Roberts, E. McTurk, P. G. Bruce und D. A. Howey, „Degradation diagnostics for lithium ion cells,“ *Journal of Power Sources*, Jg. 341, S. 373–386, 2017. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.12.011.
- [13] R. Xu und K. Zhao, „Mechanical interactions regulated kinetics and morphology of composite electrodes in Li-ion batteries,“ *Extreme Mechanics Letters*, Jg. 8, S. 13–21, 2016. DOI: 10.1016/j.eml.2015.10.004.
- [14] Y. Zhao, P. Stein, Y. Bai, M. Al-Siraj, Y. Yang und B.-X. Xu, „A review on modeling of electro-chemo-mechanics in lithium-ion batteries,“ *Journal of Power Sources*, Jg. 413, S. 259–283, 2019. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.12.011.
- [15] I. Escher, M. Hahn, G. A. Ferrero und P. Adelhelm, „A Practical Guide for Using Electrochemical Dilatometry as Operando Tool in Battery and Supercapacitor Research,“ *Energy Technology*, Jg. 10, S. 2101120, 2022. DOI: 10.1002/ente.202101120.
- [16] H. Popp, M. Koller, M. Jahn und A. Bergmann, „Mechanical methods for state determination of Lithium-Ion secondary batteries: A review,“ *Journal of Energy Storage*, Jg. 32, S. 101859, 2020. DOI: 10.1016/j.est.2020.101859.
- [17] H. Mendoza, S. A. Roberts, V. E. Brunini und A. M. Grillet, „Mechanical and Electrochemical Response of a LiCoO₂ Cathode using Reconstructed Microstructures,“ *Electrochimica Acta*, Jg. 190, S. 1–15, 2016. DOI: 10.1016/j.electacta.2015.12.224.
- [18] J. Vetter, P. Novák, M. Wagner, C. Veit, K.-C. Möller, J. Besenhard, M. Winter, M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler und A. Hammouche, „Ageing mechanisms in lithium-ion batteries,“ *Journal of Power Sources*, Jg. 147, S. 269–281, 2005. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.01.006.
- [19] C. Högrefe, T. Waldmann, M. Hölzle und M. Wohlfahrt-Mehrens, „Direct observation of internal short circuits by lithium dendrites in cross-sectional lithium-ion in situ full cells,“ *Journal of Power Sources*, Jg. 556, S. 232391, 2023. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2022.232391.

-
- [20] T. Waldmann, B.-I. Hogg und M. Wohlfahrt-Mehrens, „Li plating as unwanted side reaction in commercial Li-ion cells – A review,“ *Journal of Power Sources*, Jg. 384, S. 107–124, 2018. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.02.063.
- [21] S. Carelli und W. G. Bessler, „Coupling Lithium Plating with SEI Formation in a Pseudo-3D Model: A Comprehensive Approach to Describe Aging in Lithium-Ion Cells,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 169, S. 050539, 2022. DOI: 10.1149/1945-7111/ac716a.
- [22] D. Schmider und W. G. Bessler, „Thermo-Electro-Mechanical Modeling and Experimental Validation of Thickness Change of a Lithium-Ion Pouch Cell with Blend Positive Electrode,“ *Batteries*, Jg. 9, S. 354, 2023. DOI: 10.3390/batteries9070354.
- [23] D. Schmider und W. G. Bessler, „Influence of Intra-Particle Concentration Gradients and Lithium Plating on the Thickness Change of a Lithium-Ion Pouch Cell,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 172, S. 090522, 2025. DOI: 10.1149/1945-7111/ae009e.
- [24] R. Korthauer, Hrsg., *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013, ISBN: 978-3-642-30653-2. DOI: 10.1007/978-3-642-30653-2.
- [25] P. Kurzweil, *Angewandte Elektrochemie: Grundlagen, Messtechnik, Elektroanalytik, Energiewandlung, technische Verfahren*. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2020, ISBN: 978-3-658-32421-6. DOI: 10.1007/978-3-658-32421-6.
- [26] P. Braun, „Elektrische Charakterisierung und Modellierung von Festkörperbatterien,“ Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2019. DOI: 10.5445/KSP/1000093878.
- [27] S. B. Chikkannanavar, D. M. Bernardi und L. Liu, „A review of blended cathode materials for use in Li-ion batteries,“ *Journal of Power Sources*, Jg. 248, S. 91–100, 2014. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.09.052.
- [28] C. Heubner, T. Liebmann, M. Schneider und A. Michaelis, „Recent insights into the electrochemical behavior of blended lithium insertion cathodes: A review,“ *Electrochimica Acta*, Jg. 269, S. 745–760, 2018. DOI: 10.1016/j.electacta.2018.02.165.
- [29] S. Chae, S.-H. Choi, N. Kim, J. Sung und J. Cho, „Integration of Graphite and Silicon Anodes for the Commercialization of High-Energy Lithium-Ion Batteries,“ *Angewandte Chemie International Edition*, Jg. 59, S. 110–135, 2020. DOI: 10.1002/anie.201902085.
- [30] G. F. I. Toki, M. K. Hossain, W. U. Rehman, R. Z. A. Manj, L. Wang und J. Yang, „Recent progress and challenges in silicon-based anode materials for lithium-ion batteries,“ *Industrial Chemistry & Materials*, Jg. 2, S. 226–269, 2024. DOI: 10.1039/D3IM00115F.

- [31] J. E. Harlow, X. Ma, J. Li, E. Logan, Y. Liu, N. Zhang, L. Ma, S. L. Glazier, M. M. E. Cormier, M. Genovese, S. Buteau, A. Cameron, J. E. Stark und J. R. Dahn, „A Wide Range of Testing Results on an Excellent Lithium-Ion Cell Chemistry to be used as Benchmarks for New Battery Technologies,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 166, A3031–A3044, 2019. DOI: 10.1149/2.0981913jes.
- [32] F. Hall, J. Touzri, S. Wußler, H. Buqa und W. G. Bessler, „Experimental investigation of the thermal and cycling behavior of a lithium titanate-based lithium-ion pouch cell,“ *Journal of Energy Storage*, Jg. 17, S. 109–117, 2018. DOI: 10.1016/j.est.2018.02.012.
- [33] „Elektroauto-Batterie: Haltbarkeit, Garantie, Reparatur.“ (2022), Adresse: <https://www.adac.de/rund-ums-fahrzeug/elektromobilitaet/laden/elektroauto-batterie/> (besucht am 17.08.2024).
- [34] A. A. Franco, „Multiscale modelling and numerical simulation of rechargeable lithium ion batteries: concepts, methods and challenges,“ *RSC Advances*, Jg. 3, S. 13027, 2013. DOI: 10.1039/c3ra23502e.
- [35] D. Miranda, C. Costa und S. Lanceros-Mendez, „Lithium ion rechargeable batteries: State of the art and future needs of microscopic theoretical models and simulations,“ *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Jg. 739, S. 97–110, 2015. DOI: 10.1016/j.jelechem.2014.12.010.
- [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 und G. Richardson, „A continuum of physics-based lithium-ion battery models reviewed,“ *Progress in Energy*, Jg. 4, S. 042003, 2022. DOI: 10.1088/2516-1083/ac7d31.
- [37] D. A. Howey, S. A. Roberts, V. Viswanathan, A. Mistry, M. Beuse, E. Khoo, S. C. DeCaluwe und V. Sulzer, „Free Radicals: Making a Case for Battery Modeling,“ *The Electrochemical Society Interface*, Jg. 29, S. 30–34, 2020. DOI: 10.1149/2.F03204IF.
- [38] S. Tamilselvi, S. Gunasundari, N. Karuppiah, A. Razak Rk, S. Madhusudan, V. M. Nagarajan, T. Sathish, M. Z. M. Shamim, C. A. Saleel und A. Afzal, „A Review on Battery Modelling Techniques,“ *Sustainability*, Jg. 13, S. 10042, 2021. DOI: 10.3390/su131810042.
- [39] R. Mehta und A. Gupta, „Mathematical modelling of electrochemical, thermal and degradation processes in lithium-ion cells—A comprehensive review,“ *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Jg. 192, S. 114264, 2024. DOI: 10.1016/j.rser.2023.114264.

-
- [40] U. Krewer, F. Röder, E. Harinath, R. D. Braatz, B. Bedürftig und R. Findeisen, „Review—Dynamic Models of Li-Ion Batteries for Diagnosis and Operation: A Review and Perspective,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 165, A3656–A3673, 2018. DOI: 10.1149/2.1061814jes.
- [41] A. Fotouhi, D. J. Auger, K. Propp, S. Longo und M. Wild, „A review on electric vehicle battery modelling: From Lithium-ion toward Lithium–Sulphur,“ *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Jg. 56, S. 1008–1021, 2016. DOI: 10.1016/j.rser.2015.12.009.
- [42] J. A. Braun, R. Behmann, D. Schmider und W. G. Bessler, „State of charge and state of health diagnosis of batteries with voltage-controlled models,“ *Journal of Power Sources*, Jg. 544, S. 231 828, 2022. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2022.231828.
- [43] F. Naseri, S. Gil, C. Barbu, E. Cetkin, G. Yarimca, A. Jensen, P. Larsen und C. Gomes, „Digital twin of electric vehicle battery systems: Comprehensive review of the use cases, requirements, and platforms,“ *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Jg. 179, S. 113 280, 2023. DOI: 10.1016/j.rser.2023.113280.
- [44] S. S. Madani, Y. Shabeer, M. Fowler, S. Panchal, H. Chaoui, S. Mekhilef, S. X. Dou und K. See, „Artificial Intelligence and Digital Twin Technologies for Intelligent Lithium-Ion Battery Management Systems: A Comprehensive Review of State Estimation, Lifecycle Optimization, and Cloud-Edge Integration,“ *Batteries*, Jg. 11, S. 298, 2025. DOI: 10.3390/batteries11080298.
- [45] A. A. Franco, M. L. Doublet und W. G. Bessler, Hrsg., *Physical Multiscale Modeling and Numerical Simulation of Electrochemical Devices for Energy Conversion and Storage: From Theory to Engineering to Practice*, Green Energy and Technology, London: Springer London, 2016, ISBN: 978-1-4471-5677-2. DOI: 10.1007/978-1-4471-5677-2.
- [46] J. Brucker, W. G. Bessler und R. Gasper, „A Grey-box Model with Neural Ordinary Differential Equations for the Slow Voltage Dynamics of Lithium-ion Batteries: Model Development and Training,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 170, S. 120 537, 2023. DOI: 10.1149/1945-7111/ad14cd.
- [47] J. Brucker, R. Gasper und W. G. Bessler, „A grey-box model with neural ordinary differential equations for the slow voltage dynamics of lithium-ion batteries: Application to single-cell experiments,“ *Journal of Power Sources*, Jg. 614, S. 234 918, 2024. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2024.234918.
- [48] L. V. Kalmykov und V. L. Kalmykov, „A white-box model of S-shaped and double S-shaped single-species population growth,“ *PeerJ*, Jg. 3, e948, 2015. DOI: 10.7717/peerj.948.
- [49] G. L. Plett, *Battery Management Systems Volume I: Battery Modeling*. Artech House, 2015, ISBN: 978-1-63081-023-8.

- [50] G. L. Plett, *Battery Management Systems Volume II: Equivalent-Circuit Methods*. Artech House, 2016, ISBN: 978-1-63081-027-6.
- [51] P. O. Mmekaka, M. Dubarry und W. G. Bessler, „Physics-Informed Aging-Sensitive Equivalent Circuit Model for Predicting the Knee in Lithium-Ion Batteries,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 172, S. 080 538, 2025. DOI: 10.1149/1945-7111/adf9cb.
- [52] S. Singh, Y. E. Ebongue, S. Rezaei und K. P. Birke, „Hybrid Modeling of Lithium-Ion Battery: Physics-Informed Neural Network for Battery State Estimation,“ *Batteries*, Jg. 9, S. 301, 2023. DOI: 10.3390/batteries9060301.
- [53] F. Wang, Z. Zhai, Z. Zhao, Y. Di und X. Chen, „Physics-informed neural network for lithium-ion battery degradation stable modeling and prognosis,“ *Nature Communications*, Jg. 15, S. 4332, 2024. DOI: 10.1038/s41467-024-48779-z.
- [54] M. Doyle, T. F. Fuller und J. Newman, „Modeling of Galvanostatic Charge and Discharge of the Lithium/Polymer/Insertion Cell,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 140, S. 1526–1533, 1993. DOI: 10.1149/1.2221597.
- [55] C. Kupper und W. G. Bessler, „Multi-Scale Thermo-Electrochemical Modeling of Performance and Aging of a LiFePO₄ /Graphite Lithium-Ion Cell,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 164, A304–A320, 2017. DOI: 10.1149/2.0761702jes.
- [56] S. Carelli, M. Quarti, M. C. Yagci und W. G. Bessler, „Modeling and Experimental Validation of a High-Power Lithium-Ion Pouch Cell with LCO/NCA Blend Cathode,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 166, A2990–A3003, 2019. DOI: 10.1149/2.0301913jes.
- [57] G. Wittstock, *Lehrbuch der Elektrochemie: Grundlagen, Methoden, Materialien, Anwendungen*, unter Mitarb. von B. Speiser und J. Witt. Weinheim: Wiley, 2023, 1 S., ISBN: 978-3-527-32784-3.
- [58] A. Van Der Ven, J. Bhattacharya und A. A. Belak, „Understanding Li Diffusion in Li-Intercalation Compounds,“ *Accounts of Chemical Research*, Jg. 46, S. 1216–1225, 2013. DOI: 10.1021/ar200329r.
- [59] P. W. Atkins und J. Paula, *Atkins’ physical chemistry*, 8th ed. New York: W.H. Freeman, 2006, 1053 S., ISBN: 0-7167-8759-8.
- [60] M. Mayur, S. C. DeCaluwe, B. L. Kee und W. G. Bessler, „Modeling and simulation of the thermodynamics of lithium-ion battery intercalation materials in the open-source software Cantera,“ *Electrochimica Acta*, Jg. 323, S. 134 797, 2019. DOI: 10.1016/j.electacta.2019.134797.
- [61] S. W. Baek, M. Saber, A. Van Der Ven und L. Pilon, „Thermodynamic Analysis and Interpretative Guide to Entropic Potential Measurements of Lithium-Ion Battery Electrodes,“ *The Journal of Physical Chemistry C*, Jg. 126, S. 6096–6110, 2022. DOI: 10.1021/acs.jpcc.1c10414.

-
- [62] J. M. Smith, H. C. van Ness, M. M. Abbott und M. T. Swihart, *Introduction to chemical engineering thermodynamics*, 8th ed. New York, NY: McGraw-Hill Education, 2018, 750 S., ISBN: 978-1-259-69652-7.
- [63] M. Lagnoni, G. Armiento, C. Nicolella und A. Bertei, „Intercalation in Li-ion batteries: thermodynamics and its relation to non-ideal solid-state diffusion,“ *Progress in Energy*, Jg. 6, S. 023 002, 2024. DOI: 10.1088/2516-1083/ad22d0.
- [64] R. Koerver, W. Zhang, L. De Biasi, S. Schweidler, A. O. Kondrakov, S. Kolling, T. Brezesinski, P. Hartmann, W. G. Zeier und J. Janek, „Chemo-mechanical expansion of lithium electrode materials – on the route to mechanically optimized all-solid-state batteries,“ *Energy & Environmental Science*, Jg. 11, S. 2142–2158, 2018. DOI: 10.1039/C8EE00907D.
- [65] H. Pegel, O. Von Kessel, P. Heugel, T. Deich, J. Tübke, K. P. Birke und D. U. Sauer, „Volume and thickness change of NMC811 | SiO_x-graphite large-format lithium-ion cells: from pouch cell to active material level,“ *Journal of Power Sources*, Jg. 537, S. 231 443, 2022. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2022.231443.
- [66] A. Mukhopadhyay und B. W. Sheldon, „Deformation and stress in electrode materials for Li-ion batteries,“ *Progress in Materials Science*, Jg. 63, S. 58–116, 2014. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2014.02.001.
- [67] A. J. Louli, J. Li, S. Trussler, C. R. Fell und J. R. Dahn, „Volume, Pressure and Thickness Evolution of Li-Ion Pouch Cells with Silicon-Composite Negative Electrodes,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 164, A2689–A2696, 2017. DOI: 10.1149/2.1691712jes.
- [68] W.-J. Zhang, „Structure and performance of LiFePO₄ cathode materials: A review,“ *Journal of Power Sources*, Jg. 196, S. 2962–2970, 2011. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.11.113.
- [69] S. Schweidler, L. De Biasi, A. Schiele, P. Hartmann, T. Brezesinski und J. Janek, „Volume Changes of Graphite Anodes Revisited: A Combined *Operando* X-ray Diffraction and *In Situ* Pressure Analysis Study,“ *The Journal of Physical Chemistry C*, Jg. 122, S. 8829–8835, 2018. DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b01873.
- [70] A. V. Llewellyn, A. Matruglio, D. J. L. Brett, R. Jervis und P. R. Shearing, „Using In-Situ Laboratory and Synchrotron-Based X-ray Diffraction for Lithium-Ion Batteries Characterization: A Review on Recent Developments,“ *Condensed Matter*, Jg. 5, S. 75, 2020. DOI: 10.3390/condmat5040075.
- [71] F. B. Spingler, S. Kücher, R. Phillips, E. Moyassari und A. Jossen, „Electrochemically Stable In Situ Dilatometry of NMC, NCA and Graphite Electrodes for Lithium-Ion Cells Compared to XRD Measurements,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 168, S. 040 515, 2021. DOI: 10.1149/1945-7111/abf262.

- [72] J. D. Morley, C. George, K. Hadler und P. R. Brito-Parada, „Crystallography of Active Particles Defining Battery Electrochemistry,“ *Advanced Energy Materials*, Jg. 14, S. 2302893, 2024. DOI: 10.1002/aenm.202302893.
- [73] M. Winter, G. H. Wrodnigg, J. O. Besenhard, W. Biberacher und P. Novák, „Dilatometric Investigations of Graphite Electrodes in Nonaqueous Lithium Battery Electrolytes,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 147, S. 2427, 2000. DOI: 10.1149/1.1393548.
- [74] H. Michael, R. Jervis, D. J. L. Brett und P. R. Shearing, „Developments in Dilatometry for Characterisation of Electrochemical Devices,“ *Batteries & Supercaps*, Jg. 4, S. 1378–1396, 2021. DOI: 10.1002/batt.202100027.
- [75] T. Krause, D. Nusko, L. Pitta Bauermann, M. Vetter, M. Schäfer und C. Holly, „Methods for Quantifying Expansion in Lithium-Ion Battery Cells Resulting from Cycling: A Review,“ *Energies*, Jg. 17, S. 1566, 2024. DOI: 10.3390/en17071566.
- [76] R. Fu, M. Xiao und S.-Y. Choe, „Modeling, validation and analysis of mechanical stress generation and dimension changes of a pouch type high power Li-ion battery,“ *Journal of Power Sources*, Jg. 224, S. 211–224, 2013. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.09.096.
- [77] Q. Liu, C. Du, B. Shen, P. Zuo, X. Cheng, Y. Ma, G. Yin und Y. Gao, „Understanding undesirable anode lithium plating issues in lithium-ion batteries,“ *RSC Advances*, Jg. 6, S. 88683–88700, 2016. DOI: 10.1039/C6RA19482F.
- [78] C. Hogrefe, S. Hein, T. Waldmann, T. Danner, K. Richter, A. Latz und M. Wohlfahrt-Mehrens, „Mechanistic Details of the Spontaneous Intercalation of Li Metal into Graphite Electrodes,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 167, S. 140546, 2020. DOI: 10.1149/1945-7111/abc8c3.
- [79] Y. Chen, K.-H. Chen, A. J. Sanchez, E. Kazyak, V. Goel, Y. Gorlin, J. Christensen, K. Thornton und N. P. Dasgupta, „Operando video microscopy of Li plating and re-intercalation on graphite anodes during fast charging,“ *Journal of Materials Chemistry A*, Jg. 9, S. 23522–23536, 2021. DOI: 10.1039/D1TA06023F.
- [80] X. Lin, K. Khosravinia, X. Hu, J. Li und W. Lu, „Lithium Plating Mechanism, Detection, and Mitigation in Lithium-Ion Batteries,“ *Progress in Energy and Combustion Science*, Jg. 87, S. 100953, 2021. DOI: 10.1016/j.pecs.2021.100953.
- [81] Z. Li, J. Huang, B. Yann Liaw, V. Metzler und J. Zhang, „A review of lithium deposition in lithium-ion and lithium metal secondary batteries,“ *Journal of Power Sources*, Jg. 254, S. 168–182, 2014. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.12.099.
- [82] S. Carelli und W. G. Bessler, „Prediction of Reversible Lithium Plating with a Pseudo-3D Lithium-Ion Battery Model,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 167, S. 100515, 2020. DOI: 10.1149/1945-7111/ab95c8.

-
- [83] C. Yan und Q. Zhang, „Towards the Intercalation and Lithium Plating Mechanism for High Safety and Fast-Charging Lithium-ion Batteries: A Review,“ *Energy Lab*, Jg. 1, 2022. DOI: 10.54227/elab.20220011.
- [84] Y. Zhao, F. B. Spingler, Y. Patel, G. J. Offer und A. Jossen, „Localized Swelling Inhomogeneity Detection in Lithium Ion Cells Using Multi-Dimensional Laser Scanning,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 166, A27–A34, 2019. DOI: 10.1149/2.0011902jes.
- [85] F. B. Spingler, W. Wittmann, J. Sturm, B. Rieger und A. Jossen, „Optimum fast charging of lithium-ion pouch cells based on local volume expansion criteria,“ *Journal of Power Sources*, Jg. 393, S. 152–160, 2018. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.04.095.
- [86] F. B. Spingler, S. Friedrich, S. Kücher, S. Schmid, D. López-Cruz und A. Jossen, „The Effects of Non-Uniform Mechanical Compression of Lithium-Ion Cells on Local Current Densities and Lithium Plating,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 168, S. 110515, 2021. DOI: 10.1149/1945-7111/ac33e1.
- [87] D. Hu, L. Chen, J. Tian, Y. Su, N. Li, G. Chen, Y. Hu, Y. Dou, S. Chen und F. Wu, „Research Progress of Lithium Plating on Graphite Anode in Lithium-Ion Batteries,“ *Chinese Journal of Chemistry*, Jg. 39, S. 165–173, 2021. DOI: 10.1002/cjoc.202000512.
- [88] P. Arora, M. Doyle und R. E. White, „Mathematical Modeling of the Lithium Deposition Overcharge Reaction in Lithium-Ion Batteries Using Carbon-Based Negative Electrodes,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 146, S. 3543–3553, 1999. DOI: 10.1149/1.1392512.
- [89] S. Hein und A. Latz, „Influence of local lithium metal deposition in 3D microstructures on local and global behavior of Lithium-ion batteries,“ *Electrochimica Acta*, Jg. 201, S. 354–365, 2016. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.01.220.
- [90] N. Ghanbari, T. Waldmann, M. Kasper, P. Axmann und M. Wohlfahrt-Mehrens, „Detection of Li Deposition by Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy in Post-Mortem Analysis,“ *ECS Electrochemistry Letters*, Jg. 4, A100–A102, 2015. DOI: 10.1149/2.0041509eel.
- [91] N. Ghanbari, T. Waldmann, M. Kasper, P. Axmann und M. Wohlfahrt-Mehrens, „Inhomogeneous Degradation of Graphite Anodes in Li-Ion Cells: A Postmortem Study Using Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy (GD-OES),“ *The Journal of Physical Chemistry C*, Jg. 120, S. 22225–22234, 2016. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b07117.

- [92] D. P. Finegan, A. Quinn, D. S. Wragg, A. M. Colclasure, X. Lu, C. Tan, T. M. M. Heenan, R. Jervis, D. J. L. Brett, S. Das, T. Gao, D. A. Cogswell, M. Z. Bazant, M. Di Michiel, S. Checchia, P. R. Shearing und K. Smith, „Spatial dynamics of lithiation and lithium plating during high-rate operation of graphite electrodes,“ *Energy & Environmental Science*, Jg. 13, S. 2570–2584, 2020. DOI: 10.1039/D0EE01191F.
- [93] Z. Li, R. Fang, H. Ge, Z. Liu, F. B. Spingler, A. Jossen, J. Zhang und B. Liaw, „Multiphysics Footprint of Li Plating for Li-Ion Battery and Challenges for High-Accuracy Detection,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 169, S. 080 530, 2022. DOI: 10.1149/1945-7111/ac8ad2.
- [94] U. Janakiraman, T. R. Garrick und M. E. Fortier, „Review—Lithium Plating Detection Methods in Li-Ion Batteries,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 167, S. 160 552, 2020. DOI: 10.1149/1945-7111/abd3b8.
- [95] I. D. Campbell, M. Marzook, M. Marinescu und G. J. Offer, „How Observable Is Lithium Plating? Differential Voltage Analysis to Identify and Quantify Lithium Plating Following Fast Charging of Cold Lithium-Ion Batteries,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 166, A725–A739, 2019. DOI: 10.1149/2.0821904jes.
- [96] S. Wang, D. Ren, C. Xu, X. Han, X. Liu, L. Lu und M. Ouyang, „Lithium plating induced volume expansion overshoot of lithium-ion batteries: Experimental analysis and modeling,“ *Journal of Power Sources*, Jg. 593, S. 233 946, 2024. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2023.233946.
- [97] B. Bitzer und A. Gruhle, „A new method for detecting lithium plating by measuring the cell thickness,“ *Journal of Power Sources*, Jg. 262, S. 297–302, 2014. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.03.142.
- [98] W. M. Haynes, Hrsg., *CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data*, 97th edition, Boca Raton London New York: CRC Press, 2017, ISBN: 978-1-4987-5429-3.
- [99] B. Rieger, S. Schuster, S. Erhard, P. Osswald, A. Rheinfeld, C. Willmann und A. Jossen, „Multi-directional laser scanning as innovative method to detect local cell damage during fast charging of lithium-ion cells,“ *Journal of Energy Storage*, Jg. 8, S. 1–5, 2016. DOI: 10.1016/j.est.2016.09.002.
- [100] M. Bauer, M. Wachtler, H. Stöwe, J. V. Persson und M. A. Danzer, „Understanding the dilation and dilation relaxation behavior of graphite-based lithium-ion cells,“ *Journal of Power Sources*, Jg. 317, S. 93–102, 2016. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.03.078.
- [101] J. Sturm, F. B. Spingler, B. Rieger, A. Rheinfeld und A. Jossen, „Non-Destructive Detection of Local Aging in Lithium-Ion Pouch Cells by Multi-Directional Laser Scanning,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 164, A1342–A1351, 2017. DOI: 10.1149/2.0161707jes.

-
- [102] L. Jahn, F. Katzer und M. A. Danzer, „Combined dilatometry and voltage analysis for a reliable detection of lithium deposition on graphitic anodes,“ *Journal of Power Sources*, Jg. 520, S. 230 870, 2022. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2021.230870.
- [103] B. Bender und D. Göhlich, Hrsg., *Dubbel Taschenbuch für den Maschinenbau 1: Grundlagen und Tabellen*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2020, ISBN: 978-3-662-59711-8. DOI: 10.1007/978-3-662-59711-8.
- [104] F. X. Eder, *Arbeitsmethoden der Thermodynamik: Band II Thermische und kalorische Stoffeigenschaften*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1983, ISBN: 978-3-642-93226-7. DOI: 10.1007/978-3-642-93226-7.
- [105] R. B. Hetnarski, *Encyclopedia of thermal stresses*, R. B. Hetnarski, Hrsg. Dordrecht: Springer, 2014, ISBN: 978-94-007-2739-7. DOI: 10.1007/978-94-007-2739-7.
- [106] J. Eichler und A. Modler, *Physik für das Ingenieurstudium: Prägnant mit vielen Lernkontrollfragen und Beispielaufgaben*. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2023, ISBN: 978-3-658-38834-8. DOI: 10.1007/978-3-658-38834-8.
- [107] S. Prussin, „Generation and Distribution of Dislocations by Solute Diffusion,“ *Journal of Applied Physics*, Jg. 32, S. 1876–1881, 1961. DOI: 10.1063/1.1728256.
- [108] R. E. García, Y.-M. Chiang, W. Craig Carter, P. Limthongkul und C. M. Bishop, „Microstructural Modeling and Design of Rechargeable Lithium-Ion Batteries,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 152, A255, 2005. DOI: 10.1149/1.1836132.
- [109] J. Christensen und J. Newman, „Stress generation and fracture in lithium insertion materials,“ *Journal of Solid State Electrochemistry*, Jg. 10, S. 293–319, 2006. DOI: 10.1007/s10008-006-0095-1.
- [110] X. Zhang, W. Shyy und A. Marie Sastry, „Numerical Simulation of Intercalation-Induced Stress in Li-Ion Battery Electrode Particles,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 154, A910, 2007. DOI: 10.1149/1.2759840.
- [111] S. Renganathan, G. Sikha, S. Santhanagopalan und R. E. White, „Theoretical Analysis of Stresses in a Lithium Ion Cell,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 157, A155, 2010. DOI: 10.1149/1.3261809.
- [112] Y.-T. Cheng und M. W. Verbrugge, „Evolution of stress within a spherical insertion electrode particle under potentiostatic and galvanostatic operation,“ *Journal of Power Sources*, Jg. 190, S. 453–460, 2009. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.01.021.
- [113] E. Bohn, T. Eckl, M. Kamlah und R. McMeeking, „A Model for Lithium Diffusion and Stress Generation in an Intercalation Storage Particle with Phase Change,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 160, A1638–A1652, 2013. DOI: 10.1149/2.011310jes.

- [114] J. LI, N. Lotfi, R. G. Landers und J. Park, „A Single Particle Model for Lithium-Ion Batteries with Electrolyte and Stress-Enhanced Diffusion Physics,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 164, S. 874–883, 2017. DOI: 10.1149/2.1541704jes.
- [115] R. Schoof, G. Castelli und W. Dörfler, „Simulation of the deformation for cycling chemo-mechanically coupled battery active particles with mechanical constraints,“ *Computers & Mathematics with Applications*, Jg. 149, S. 135–149, 2023. DOI: 10.1016/j.camwa.2023.08.027.
- [116] D. Clerici, „Diffusion-induced stress amplification in phase-transition materials for electrodes of lithium-ion batteries,“ *International Journal of Mechanical Sciences*, Jg. 281, S. 109541, 2024. DOI: 10.1016/j.ijmecsci.2024.109541.
- [117] R. Xu und K. Zhao, „Electrochemomechanics of Electrodes in Li-Ion Batteries: A Review,“ *Journal of Electrochemical Energy Conversion and Storage*, Jg. 13, S. 030803, 2016. DOI: 10.1115/1.4035310.
- [118] P. M. Gomadam und J. W. Weidner, „Modeling Volume Changes in Porous Electrodes,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 153, A179, 2006. DOI: 10.1149/1.2136087.
- [119] S. A. Roberts, V. E. Brunini, K. N. Long und A. M. Grillet, „A Framework for Three-Dimensional Mesoscale Modeling of Anisotropic Swelling and Mechanical Deformation in Lithium-Ion Electrodes,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 161, F3052–F3059, 2014. DOI: 10.1149/2.0081411jes.
- [120] T. R. Garrick, K. Kanneganti, X. Huang und J. W. Weidner, „Modeling Volume Change due to Intercalation into Porous Electrodes,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 161, E3297–E3301, 2014. DOI: 10.1149/2.030408jes.
- [121] B. Rieger, S. Schlueter, S. V. Erhard und A. Jossen, „Strain Propagation in Lithium-Ion Batteries from the Crystal Structure to the Electrode Level,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 163, A1595–A1606, 2016. DOI: 10.1149/2.0431608jes.
- [122] B. Rieger, S. V. Erhard, K. Rumpf und A. Jossen, „A New Method to Model the Thickness Change of a Commercial Pouch Cell during Discharge,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 163, A1566–A1575, 2016. DOI: 10.1149/2.0441608jes.
- [123] D. Sauerteig, N. Hanselmann, A. Arzberger, H. Reinshagen, S. Ivanov und A. Bund, „Electrochemical-mechanical coupled modeling and parameterization of swelling and ionic transport in lithium-ion batteries,“ *Journal of Power Sources*, Jg. 378, S. 235–247, 2018. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.12.044.

-
- [124] W. Ai, L. Kraft, J. Sturm, A. Jossen und B. Wu, „Electrochemical Thermal-Mechanical Modelling of Stress Inhomogeneity in Lithium-Ion Pouch Cells,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 167, S. 013 512, 2020. DOI: 10.1149/2.0122001JES.
- [125] D. J. Pereira, M. A. Fernandez, K. C. Streng, X. X. Hou, X. Gao, J. W. Weidner und T. R. Garrick, „Accounting for Non-Ideal, Lithiation-Based Active Material Volume Change in Mechano-Electrochemical Pouch Cell Simulation,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 167, S. 080 515, 2020. DOI: 10.1149/1945-7111/ab8a9c.
- [126] X. Zhang, M. Klinsmann, S. Chumakov, X. Li, S. U. Kim, M. Metzger, M. M. Besli, R. Klein, C. Linder und J. Christensen, „A Modified Electrochemical Model to Account for Mechanical Effects Due to Lithium Intercalation and External Pressure,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 168, S. 020 533, 2021. DOI: 10.1149/1945-7111/abe16d.
- [127] D. Clerici, F. Mocera und A. Somà, „Experimental Characterization of Lithium-Ion Cell Strain Using Laser Sensors,“ *Energies*, Jg. 14, S. 6281, 2021. DOI: 10.3390/en14196281.
- [128] P. Mohtat, S. Lee, J. B. Siegel und A. G. Stefanopoulou, „Reversible and Irreversible Expansion of Lithium-Ion Batteries Under a Wide Range of Stress Factors,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 168, S. 100 520, 2021. DOI: 10.1149/1945-7111/ac2d3e.
- [129] D. Sauerteig, „Implementierung und Parametrierung eines physikalischen Simulationsmodells einer Lithium-Ionen Zelle zur Analyse elektrochemisch-mechanischer Wechselwirkungen,“ Dissertation, Technische Universität Ilmenau, 2018.
- [130] R. Aalund, B. Endreddy und M. Pecht, „How Gas Generates in Pouch Cells and Affects Consumer Products,“ *Frontiers in Chemical Engineering*, Jg. 4, S. 828 375, 2022. DOI: 10.3389/fceng.2022.828375.
- [131] E. Moyassari, S. Kücher, N. M. Jobst, C.-C. Chang, S.-C. Hou, F. B. Spingler, M. Wohlfahrt-Mehrens und A. Jossen, „Influence of Initial Porosity on the Expansion Behavior of Electrodes in Lithium-Ion Batteries,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 170, S. 050 528, 2023. DOI: 10.1149/1945-7111/acd2fe.
- [132] D. Sauerteig, S. Ivanov, H. Reinshagen und A. Bund, „Reversible and irreversible dilation of lithium-ion battery electrodes investigated by in-situ dilatometry,“ *Journal of Power Sources*, Jg. 342, S. 939–946, 2017. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.12.121.
- [133] B. Rieger, S. Schlueter, S. Erhard, J. Schmalz, G. Reinhart und A. Jossen, „Multi-scale investigation of thickness changes in a commercial pouch type lithium-ion battery,“ *Journal of Energy Storage*, Jg. 6, S. 213–221, 2016. DOI: 10.1016/j.est.2016.01.006.

- [134] R. Yazami und Y. Reynier, „Thermodynamics and crystal structure anomalies in lithium-intercalated graphite,“ *Journal of Power Sources*, Jg. 153, S. 312–318, 2006. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.05.087.
- [135] F. Grimsman, F. Brauchle, T. Gerbert, A. Gruhle, M. Knipper und J. Parisi, „Hysteresis and current dependence of the thickness change of lithium-ion cells with graphite anode,“ *Journal of Energy Storage*, Jg. 12, S. 132–137, 2017. DOI: 10.1016/j.est.2017.04.006.
- [136] J. R. Dahn, „Phase diagram of Li_xC_6 ,“ *Physical Review B*, Jg. 44, S. 9170–9177, 1991. DOI: 10.1103/PhysRevB.44.9170.
- [137] M. P. Mercer, C. Peng, C. Soares, H. E. Hoster und D. Kramer, „Voltage hysteresis during lithiation/delithiation of graphite associated with meta-stable carbon stackings,“ *Journal of Materials Chemistry A*, Jg. 9, S. 492–504, 2021. DOI: 10.1039/D0TA10403E.
- [138] M. Mayur, M. C. Yagci, S. Carelli, P. Margulies, D. Velten und W. G. Bessler, „Identification of stoichiometric and microstructural parameters of a lithium-ion cell with blend electrode,“ *Physical Chemistry Chemical Physics*, Jg. 21, S. 23672–23684, 2019. DOI: 10.1039/C9CP04262H.
- [139] M. Quarti und W. G. Bessler, „Model-Based Overpotential Deconvolution, Partial Impedance Spectroscopy, and Sensitivity Analysis of a Lithium-Ion Cell with Blend Cathode,“ *Energy Technology*, Jg. 9, S. 2001122, 2021. DOI: 10.1002/ente.202001122.
- [140] M. Quarti, A. Bayer und W. G. Bessler, „Trade-off between energy density and fast-charge capability of lithium-ion batteries: A model-based design study of cells with thick electrodes,“ *Electrochemical Science Advances*, Jg. 3, e2100161, 2023. DOI: 10.1002/elsa.202100161.
- [141] P. Mohtat, S. Lee, J. B. Siegel und A. G. Stefanopoulou, „Towards better estimability of electrode-specific state of health: Decoding the cell expansion,“ *Journal of Power Sources*, Jg. 427, S. 101–111, 2019. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2019.03.104.
- [142] Z. J. Schiffer, J. Cannarella und C. B. Arnold, „Strain Derivatives for Practical Charge Rate Characterization of Lithium Ion Electrodes,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 163, A427–A433, 2016. DOI: 10.1149/2.0091603jes.
- [143] X. Zhang, J. He, J. Zhou, H. Chen, W. Song und D. Fang, „Thickness evolution of commercial Li-ion pouch cells with silicon-based composite anodes and NCA cathodes,“ *Science China Technological Sciences*, Jg. 64, S. 83–90, 2021. DOI: 10.1007/s11431-020-1709-y.

-
- [144] V. Müller, R.-G. Scurtu, K. Richter, T. Waldmann, M. Memm, M. A. Danzer und M. Wohlfahrt-Mehrens, „Effects of Mechanical Compression on the Aging and the Expansion Behavior of Si/C-Composite|NMC811 in Different Lithium-Ion Battery Cell Formats,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 166, A3796–A3805, 2019. DOI: 10.1149/2.1121915jes.
- [145] K.-Y. Oh, J. B. Siegel, L. Secondo, S. U. Kim, N. A. Samad, J. Qin, D. Anderson, K. Garikipati, A. Knobloch, B. I. Epureanu, C. W. Monroe und A. Stefanopoulou, „Rate dependence of swelling in lithium-ion cells,“ *Journal of Power Sources*, Jg. 267, S. 197–202, 2014. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.05.039.
- [146] I. A. Hunt, Y. Zhao, Y. Patel und J. Offer, „Surface Cooling Causes Accelerated Degradation Compared to Tab Cooling for Lithium-Ion Pouch Cells,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 163, A1846–A1852, 2016. DOI: 10.1149/2.0361609jes.
- [147] Y. Zhao, Y. Patel, T. Zhang und G. J. Offer, „Modeling the Effects of Thermal Gradients Induced by Tab and Surface Cooling on Lithium Ion Cell Performance,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 165, A3169–A3178, 2018. DOI: 10.1149/2.0901813jes.
- [148] C. Kupper, B. Weißhar, S. Reißmann und W. G. Bessler, „End-of-Life Prediction of a Lithium-Ion Battery Cell Based on Mechanistic Aging Models of the Graphite Electrode,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 165, A3468–A3480, 2018. DOI: 10.1149/2.0941814jes.
- [149] C. Kupper, „Lebensdauer und Sicherheit von Lithium-Ionen-Batterien für die dezentrale Speicherung regenerativer Energien: modellbasierte Untersuchung einer Lithiumeisenphosphatzelle,“ Dissertation, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, 2020.
- [150] S. Carelli, „Mechanistic modelling of electrochemical ageing reactions at the graphite anode of lithium-ion batteries,“ Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2021. DOI: 10.5445/IR/1000130824.
- [151] M. Quarti, „Modellierung, simulative Charakterisierung und Parameterstudie von Lithium-Ionen-Batterien mit einer Mischelektrode,“ Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2024. DOI: 10.5445/IR/1000172881.
- [152] J. P. Neidhardt, D. N. Fronczek, T. Jahnke, T. Danner, B. Horstmann und W. G. Bessler, „A Flexible Framework for Modeling Multiple Solid, Liquid and Gaseous Phases in Batteries and Fuel Cells,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 159, A1528–A1542, 2012. DOI: 10.1149/2.023209jes.
- [153] D. G. Goodwin, H. K. Moffat, I. Schoegl, R. L. Speth und B. W. Weber, *Cantera: An Object-oriented Software Toolkit for Chemical Kinetics, Thermodynamics, and Transport Processes*, Version 2.6.0, 2022. DOI: 10.5281/zenodo.6387882.

- [154] K.-H. Xue und G. L. Plett, „A convective transport theory for high rate discharge in lithium ion cells,“ *Electrochimica Acta*, Jg. 87, S. 575–590, 2013. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.09.109.
- [155] M. Schammer, B. Horstmann und A. Latz, „Theory of Transport in Highly Concentrated Electrolytes,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 168, S. 026511, 2021. DOI: 10.1149/1945-7111/abdddf.
- [156] B. Rieger, S. V. Erhard, S. Kosch, M. Venator, A. Rheinfeld und A. Jossen, „Multi-Dimensional Modeling of the Influence of Cell Design on Temperature, Displacement and Stress Inhomogeneity in Large-Format Lithium-Ion Cells,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 163, A3099–A3110, 2016. DOI: 10.1149/2.1051614jes.
- [157] W. G. Bessler, S. Gewies und M. Vogler, „A new framework for physically based modeling of solid oxide fuel cells,“ *Electrochimica Acta*, Jg. 53, S. 1782–1800, 2007. DOI: 10.1016/j.electacta.2007.08.030.
- [158] W. G. Bessler, „Rapid Impedance Modeling via Potential Step and Current Relaxation Simulations,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 154, B1186, 2007. DOI: 10.1149/1.2772092.
- [159] P. Deuffhard, E. Hairer und J. Zugck, „One-step and extrapolation methods for differential-algebraic systems,“ *Numerische Mathematik*, Jg. 51, S. 501–516, 1987. DOI: 10.1007/BF01400352.
- [160] R. Ehrig, U. Nowak, L. Oeverdieck und P. Deuffhard, „Advanced Extrapolation Methods for Large Scale Differential Algebraic Problems,“ in *High Performance Scientific and Engineering Computing*, H.-J. Bungartz, F. Durst und C. Zenger, Hrsg., bearb. von M. Griebel, D. E. Keyes, R. M. Nieminen, D. Roose und T. Schlick, Bd. 8, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1999, S. 233–241, ISBN: 978-3-642-60155-2. DOI: 10.1007/978-3-642-60155-2_20.
- [161] „Open-source chemical kinetics, thermodynamics, and transport — Cantera.“ (2025), Adresse: <https://www.cantera.org/> (besucht am 16.12.2025).
- [162] H. He, C. Huang, C.-W. Luo, J.-J. Liu und Z.-S. Chao, „Dynamic study of Li intercalation into graphite by in situ high energy synchrotron XRD,“ *Electrochimica Acta*, Jg. 92, S. 148–152, 2013. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.12.135.
- [163] D. Billaud, F. Henry, M. Lelaurain und P. Willmann, „Revisited structures of dense and dilute stage II lithium-graphite intercalation compounds,“ *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Jg. 57, S. 775–781, 1996. DOI: 10.1016/0022-3697(95)00348-7.
- [164] J. R. Dahn, R. Fong und M. J. Spoon, „Suppression of staging in lithium-intercalated carbon by disorder in the host,“ *Physical Review B*, Jg. 42, S. 6424–6432, 1990. DOI: 10.1103/PhysRevB.42.6424.

-
- [165] A. Senyshyn, O. Dolotko, M. J. Mühlbauer, K. Nikolowski, H. Fuess und H. Ehrenberg, „Lithium Intercalation into Graphitic Carbons Revisited: Experimental Evidence for Twisted Bilayer Behavior,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 160, A3198–A3205, 2013. DOI: 10.1149/2.031305jes.
- [166] T. Ohzuku, Y. Iwakoshi und K. Sawai, „Formation of Lithium-Graphite Intercalation Compounds in Nonaqueous Electrolytes and Their Application as a Negative Electrode for a Lithium Ion (Shuttlecock) Cell,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 140, S. 2490–2498, 1993. DOI: 10.1149/1.2220849.
- [167] N. Takami, A. Satoh, M. Hara und T. Ohsaki, „Structural and Kinetic Characterization of Lithium Intercalation into Carbon Anodes for Secondary Lithium Batteries,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 142, S. 371–379, 1995. DOI: 10.1149/1.2044017.
- [168] Y. Qi, H. Guo, L. G. Hector und A. Timmons, „Threefold Increase in the Young’s Modulus of Graphite Negative Electrode during Lithium Intercalation,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 157, A558, 2010. DOI: 10.1149/1.3327913.
- [169] C. Didier, W. K. Pang, Z. Guo, S. Schmid und V. K. Peterson, „Phase Evolution and Intermittent Disorder in Electrochemically Lithiated Graphite Determined Using in Operando Neutron Diffraction,“ *Chemistry of Materials*, Jg. 32, S. 2518–2531, 2020. DOI: 10.1021/acs.chemmater.9b05145.
- [170] G. G. Amatucci, J. M. Tarascon und L. C. Klein, „CoO₂, The End Member of the Li_xCoO₂ Solid Solution,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 143, S. 1114–1123, 1996. DOI: 10.1149/1.1836594.
- [171] J. N. Reimers und J. R. Dahn, „Electrochemical and In Situ X-Ray Diffraction Studies of Lithium Intercalation in Li_xCoO₂,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 139, S. 2091–2097, 1992. DOI: 10.1149/1.2221184.
- [172] A. Van der Ven, M. K. Aydinol, G. Ceder, G. Kresse und J. Hafner, „First-principles investigation of phase stability in Li_xCoO₂,“ *Physical Review B*, Jg. 58, S. 2975–2987, 1998. DOI: 10.1103/PhysRevB.58.2975.
- [173] S. Laubach, S. Laubach, P. C. Schmidt, D. Ensling, S. Schmid, W. Jaegermann, A. Thißen, K. Nikolowski und H. Ehrenberg, „Changes in the crystal and electronic structure of LiCoO₂ and LiNiO₂ upon Li intercalation and de-intercalation,“ *Physical Chemistry Chemical Physics*, Jg. 11, S. 3278, 2009. DOI: 10.1039/b901200a.
- [174] Y.-L. Heng, Z.-Y. Gu, J.-Z. Guo, X.-T. Yang, X.-X. Zhao und X.-L. Wu, „Research progress on the surface/interface modification of high-voltage lithium oxide cathode materials,“ *Energy Materials*, Jg. 2, 2022. DOI: 10.20517/energymater.2022.18.

- [175] M. Winter, J. O. Besenhard, M. E. Spahr und P. Novák, „Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries,“ *Advanced Materials*, Jg. 10, S. 725–763, 1998. DOI: 10.1002/(SICI)1521-4095(199807)10:10<725::AID-ADMA725>3.0.CO;2-Z.
- [176] H. Herwig und A. Moschallski, *Wärmeübertragung: Physikalische Grundlagen und ausführliche Anleitung zum Lösen von Aufgaben*. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2019, ISBN: 978-3-658-26401-7. DOI: 10.1007/978-3-658-26401-7.
- [177] I. Laresgoiti, S. Käbitz, M. Ecker und D. U. Sauer, „Modeling mechanical degradation in lithium ion batteries during cycling: Solid electrolyte interphase fracture,“ *Journal of Power Sources*, Jg. 300, S. 112–122, 2015. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.09.033.
- [178] T. Waldmann, M. Kasper und M. Wohlfahrt-Mehrens, „Optimization of Charging Strategy by Prevention of Lithium Deposition on Anodes in high-energy Lithium-ion Batteries – Electrochemical Experiments,“ *Electrochimica Acta*, Jg. 178, S. 525–532, 2015. DOI: 10.1016/j.electacta.2015.08.056.
- [179] D. Clerici, F. Mocera und A. Somà, „Electrochemical–mechanical multi-scale model and validation with thickness change measurements in prismatic lithium-ion batteries,“ *Journal of Power Sources*, Jg. 542, S. 231 735, 2022. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2022.231735.
- [180] J. L. W. V. Jensen, „Sur les fonctions convexes et les inégalités entre les valeurs moyennes,“ *Acta Mathematica*, Jg. 30, S. 175–193, 1906. DOI: 10.1007/BF02418571.
- [181] R. De Pascalis, „Diffusion-induced stress in a functionally graded incompressible elastic sphere,“ *International Journal of Non-Linear Mechanics*, Jg. 138, S. 103 850, 2022. DOI: 10.1016/j.ijnonlinmec.2021.103850.
- [182] J. Nowinski, „Thermoelastic problem for an isotropic sphere with temperature dependent properties,“ *Zeitschrift für angewandte Mathematik und Physik*, Jg. 10, S. 565–575, 1959. DOI: 10.1007/BF01601612.
- [183] R. Putanowicz, J. Jaśkowiec, P. Pluciński und A. Stankiewicz, „Finite element implementation of nonlinear thermo-elasticity as typical coupling of diffusion and momentum balance,“ *Mechanics and Control*, Jg. 32, S. 152, 2013. DOI: 10.7494/mech.2013.32.4.152.
- [184] A. Moosaie und H. Panahi-Kalus, „Thermal stresses in an incompressible FGM spherical shell with temperature-dependent material properties,“ *Thin-Walled Structures*, Jg. 120, S. 215–224, 2017. DOI: 10.1016/j.tws.2017.09.005.
- [185] M. P. Lutz und R. W. Zimmerman, „Thermal stresses and effective thermal expansion coefficient of a functionally gradient sphere,“ *Journal of Thermal Stresses*, Jg. 19, S. 39–54, 1996. DOI: 10.1080/01495739608946159.

-
- [186] G. K. Singh, G. Ceder und M. Z. Bazant, „Intercalation dynamics in rechargeable battery materials: General theory and phase-transformation waves in LiFePO_4 ,“ *Electrochimica Acta*, Jg. 53, S. 7599–7613, 2008. DOI: 10.1016/j.electacta.2008.03.083.
- [187] K. E. Thomas-Alyea, C. Jung, R. B. Smith und M. Z. Bazant, „In Situ Observation and Mathematical Modeling of Lithium Distribution within Graphite,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 164, E3063–E3072, 2017. DOI: 10.1149/2.0061711jes.
- [188] M. D. Levi und D. Aurbach, „Diffusion Coefficients of Lithium Ions during Intercalation into Graphite Derived from the Simultaneous Measurements and Modeling of Electrochemical Impedance and Potentiostatic Intermittent Titration Characteristics of Thin Graphite Electrodes,“ *The Journal of Physical Chemistry B*, Jg. 101, S. 4641–4647, 1997. DOI: 10.1021/jp9701911.
- [189] B. Horstmann, T. Danner und W. G. Bessler, „Precipitation in aqueous lithium–oxygen batteries: a model-based analysis,“ *Energy & Environmental Science*, Jg. 6, S. 1299, 2013. DOI: 10.1039/c3ee24299d.
- [190] B. Horstmann, B. Gallant, R. Mitchell, W. G. Bessler, Y. Shao-Horn und M. Z. Bazant, „Rate-Dependent Morphology of Li_2O_2 Growth in $\text{Li}-\text{O}_2$ Batteries,“ *The Journal of Physical Chemistry Letters*, Jg. 4, S. 4217–4222, 2013. DOI: 10.1021/jz401973c.
- [191] X. Lu, M. Lagnoni, A. Bertei, S. Das, R. E. Owen, Q. Li, K. O'Regan, A. Wade, D. P. Finegan, E. Kendrick, M. Z. Bazant, D. J. L. Brett und P. R. Shearing, „Multiscale dynamics of charging and plating in graphite electrodes coupling operando microscopy and phase-field modelling,“ *Nature Communications*, Jg. 14, 2023. DOI: 10.1038/s41467-023-40574-6.
- [192] C. von Lüders, J. Keil, M. Webersberger und A. Jossen, „Modeling of lithium plating and lithium stripping in lithium-ion batteries,“ *Journal of Power Sources*, Jg. 414, S. 41–47, 2019. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.12.084.
- [193] P. P. Paul, E. J. McShane, A. M. Colclasure, N. Balsara, D. E. Brown, C. Cao, B.-R. Chen, P. R. Chinnam, Y. Cui, E. J. Dufek, D. P. Finegan, S. Gillard, W. Huang, Z. M. Konz, R. Kostecki, F. Liu, S. Lubner, R. Prasher, M. B. Preefer, J. Qian, M.-T. F. Rodrigues, M. Schnabel, S.-B. Son, V. Srinivasan, H.-G. Steinrück, T. R. Tanim, M. F. Toney, W. Tong, F. Usseglio-Viretta, J. Wan, M. Yusuf, B. D. McCloskey und J. Nelson Weker, „A Review of Existing and Emerging Methods for Lithium Detection and Characterization in Li-Ion and Li-Metal Batteries,“ *Advanced Energy Materials*, Jg. 11, S. 2100372, 2021. DOI: 10.1002/aenm.202100372.

- [194] A. Wahn, Y. Gan und M. Kamlah, „Viscoelastic behavior in discrete element method realized by interparticle Maxwell–Zener model,“ *Journal of Micromechanics and Molecular Physics*, Jg. 07, S. 197–212, 2022. DOI: 10.1142/S2424913022410053.
- [195] H. Teel, T. R. Garrick, S. Srinivasan, F. Wang, Y. Zeng und S. Shimpalee, „Addressing Strain and Porosity Changes of Battery Electrodes Due to Reversible Expansion through DEM Simulations,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 171, S. 083 507, 2024. DOI: 10.1149/1945-7111/ad70d8.
- [196] H. Teel, T. R. Garrick, B. J. Koch, M. A. Fernandez, S. Srinivasan, F. Wang, Y. Zeng und S. Shimpalee, „Utilization of DEM Simulations to Quantify Cell Level Thickness and Volume Changes in Large Format Pouch Cells,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 171, S. 093 503, 2024. DOI: 10.1149/1945-7111/ad749e.