

**Implementierung und Parametrierung eines physikalischen
Simulationsmodells einer Lithium-Ionen Zelle zur Analyse
elektrochemisch-mechanischer Wechselwirkungen**

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktoringenieurs (Dr.-Ing.)

der Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik
der
TECHNISCHEN UNIVERSITÄT ILMENAU

vorgelegt von
Dipl.-Ing. (FH) Daniel Sauerteig,

Gutachter: Herr Univ.-Prof. Dr. rer. nat. habil. Dr. h.c. Andreas Bund
Technische Universität Ilmenau
Herr Prof. Dr. rer. nat. Conrad Wolf
Hochschule Coburg
Herr Priv.-Doz. Dr.-Ing. habil. Dong Wang
Technische Universität Ilmenau

Tag der Einreichung: 11. Februar 2018
Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 1. November 2018

urn:nbn:de:gbv:ilm1-2018000407

Kurzfassung

Die Interalationsreaktion von Lithium (Li) in Li-Ionen Batterien ist häufig mit signifikanten Volumenänderungen der Aktivmaterialien verbunden. Zusätzlich kommt es über die Lebensdauer zu einer irreversiblen mechanischen Ausdehnung, die u.a. durch die Reaktion von Elektrolytkomponenten an der Elektrodenoberfläche hervorgerufen wird. Die Limitierung des mechanischen Bauraums in Batteriezellen und -systemen führt in Folge der Elektrodenausdehnung zu mechanische Spannungen, die nachgewiesener Weise die Zellalterung und damit die Eigenschaften des elektrochemischen Systems beeinflussen. Für eine fundamentale Beschreibung des mechanischen Einflusses sind grundlegende elektrochemische Methoden notwendig.

Zur physikalischen Beschreibung dieser Effekte stellt diese Arbeit ein umfassendes Simulationsmodell vor. Die elektrochemischen Gleichungen basieren auf dem Modell nach Newman, welches um einen mechanischen und thermischen Ansatz ergänzt wurde. Die mechanische Erweiterung ermöglicht die Berechnung der Volumenänderung der Komponenten in Abhängigkeit der Li-Konzentration und der mechanischen Randbedingungen. Die mechanisch-elektrochemische Kopplung ist dadurch abgebildet, dass die herrschenden mechanischen Drücke die Porosität und somit die ionischen Transporteigenschaften der porösen Elektroden und des Separators beeinflussen.

Die temperatur- und konzentrationsabhängige Parametrisierung des elektrochemisch-mechanischen Modells wird vollständig in dieser Arbeit durchgeführt. Die Bestimmung der Eigenschaften der verwendeten Aktivmaterialien erfolgt durch Anwendung spezieller Dreielektroden-Zellen, wodurch Anode und Kathode getrennt voneinander parametrisiert werden. Besonders dünne Elektrodenschichten minimieren dabei den Einfluss des Elektrolyten. Die physikalische Beziehung zwischen dem mechanischen Druck und der ionischen Leitfähigkeit der Komponenten konnte direkt gemessen und mittels Simulationsergebnissen bestätigt werden. Der physikalische Modellansatz verdeutlicht, dass eine mechanische Verspannung von Zellen die Entstehung von Li-Konzentrationsgradienten während der Ladung und Entladung verstärkt.

Abstract

Lithium (Li) intercalation leads to considerable reversible and irreversible volume alterations in many host materials for Li ion batteries. Irreversible effects during battery operation also contribute to electrode thickness growth. These phenomena are of high practical importance for the material implementation and further technological scale-up. It is since long time established that electrode swelling and accumulation of mechanical stress in battery systems are related to the ageing behaviour of the materials. For acquiring a more fundamental understanding of the associated relations, the influence of the mechanical conditions on the electrochemical behavior should be investigated.

In order to quantitatively describe the related effects, a comprehensive theoretical model was developed. The present work applies Newman's electrochemical model and extends it by mechanical and thermal approaches. The mechanical model accounts the expansion and compression of the components, depending on Li-concentration and mechanical constraints. The mechanical-electrochemical coupling is implemented by using pressure-dependent ionic transport within the porous electrodes and separator.

The temperature and concentration dependent parameterization of electrochemical-mechanical model was conducted within this work. Concerning the electrochemical parameters of the system, customized three electrode cells with minimal electrolyte influence were applied to discriminate the anode and cathode electrocal parameters. The coupling of mechanical stress and ionic conductivity of the porous electrodes and the separator was successfully performed. This approach is additionally validated by comparing the simulation results with experimental data. The high accuracy of the parameterized model enables the conclusion that the stress formation on the electrodes increases Li-concentration gradients during charging and discharging.

Danksagung

An erster Stelle möchte ich Herrn Professor Andreas Bund für die Übernahme der wissenschaftlichen Betreuung dieser Arbeit und den vertrauensvollen und wertschätzenden Umgang miteinander danken. Auch für die Aufnahme in die Arbeitsgruppe des Fachgebiets Elektrochemie und Galvanotechnik der TU Ilmenau bin ich außerordentlich dankbar. Die kollegiale Zusammenarbeit, insbesondere mit Dr. Svetlozar Ivanov, hatte einen großen Anteil an meiner persönlichen wissenschaftlichen Entwicklung; vielen Dank dafür.

Erst die technologische und finanzielle Unterstützung durch die Robert Bosch GmbH in Bamberg haben diese Arbeit ermöglicht. Aus diesem Grund gebührt meinen Gruppenleitern Herrn Bannert und Herrn Dr. Haluschka sowie meinen Abteilungsleitern Herrn Dr. Klonczynski und Herrn Dr. Wachter großer Dank für das entgegengesetzte Vertrauen, die Förderung sowie den fachlichen Freiraum, das gestellte Thema in dieser Form bearbeiten zu können. Die einzigartige Atmosphäre, der Teamgeist und die Agilität der Abteilung MOE4 haben einen wesentlichen Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit geleistet. Darüber hinaus möchte ich mich für die Ermöglichung der Konferenzteilnahmen sowie der diversen Dienstreisen ins In- und Ausland bedanken, bei denen ich wichtige Erfahrungen sammeln durfte.

Insbesondere das Werkstattteam W309 hat mir durch ihre Offenheit, das Interesse und die Hilfsbereitschaft sehr imponiert. Die gemeinsame, intensive Arbeit im Zelltechnikum sowie das Tüfteln an neuen Ideen haben mir stets große Freude bereitet.

Die fachliche Betreuung dieser Arbeit durch Herrn Dr. Holger Reinshagen hat mit Sicherheit den größten Anteil an der erfolgreichen Durchführung dieser Arbeit. Dein Engagement und Deine Motivation, die unterschiedlichsten Fragestellungen systematisch zu durchdringen, haben mich sehr beeindruckt. Auch für Deine moralische und nicht-fachliche Unterstützung bin ich Dir außerordentlich dankbar.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei allen Studenten bedanken, die ich im Laufe meiner Arbeit betreuen durfte und die stets für frischen Wind gesorgt haben. Die Zusammenarbeit mit euch hat mir viel Freude bereitet.

Für das entgegengesetzte Verständnis für den zeitlichen Aufwand, den die Durchführung dieser Doktorarbeit mit sich gebracht hat, gebührt meinen engen Freunden und meiner Familie großer Dank. Meinen Eltern bin ich insbesondere dafür dankbar, dass ich die Freiheit hatte meinen beruflichen Weg in dieser Form zu gehen und sie mich dabei stets unterstützt haben.

Schließlich danke ich meiner Freundin Jessica, besonders für den geleisteten Rückhalt und die Unterstützung während der vergangenen Jahre des Studiums und der Doktorarbeit.

Herzlichen Dank euch allen,
Daniel Sauerteig

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung und Motivation	1
1.1 Motivation	1
1.2 Zielsetzung dieser Arbeit	2
1.3 Gliederung der Arbeit	3
2 Modellformulierungen	5
2.1 Überblick über die verfügbaren Modelle	5
2.2 Die Varianten elektrochemisch-mechanischer Modellkopplungen	5
2.3 Das elektrochemische Modell nach Newman	7
2.3.1 Kinetik im Festkörper und an der Grenzfläche	8
2.3.2 Kinetik im Elektrolyten	9
2.4 Das mechanische Modell	11
2.4.1 Spannungen und Dehnungen in Aktivmaterialpartikeln	11
2.4.2 Dilatationsmodell für poröse Elektroden	13
2.4.3 Expansions- und Kompressionsmodell für poröse Materialien	13
2.5 Das thermische Modell	18
2.6 Impedanzbasiertes Modell zur Parametrisierung	20
3 Methoden und Materialien	22
3.1 Messmethoden	22
3.1.1 Ruhespannung	22
3.1.2 Austauschstromdichte, Reaktionsrate und Doppelschichtkapazität	23
3.1.3 Diffusion im Aktivmaterial	24
3.1.4 Effektive ionische Leitfähigkeit	27
3.1.5 Dilatometrie	29
3.1.6 Weitere physikalische Messgrößen	31
3.1.7 Validierungsmessungen	37
3.2 Materialien und Zellen	38
3.2.1 Elektrodenherstellung	38
3.2.2 Li-Ionen Zellen mit Referenzelektrode	40
3.2.3 Symmetrische Zellen	43
3.2.4 Validierungszellen	44
4 Experimentelle Ergebnisse und Diskussion	46
4.1 Parametrierungsmessungen	46
4.1.1 Physikalische Materialeigenschaften	46
4.1.2 OCV-Kurven	49
4.1.3 Diffusion im Aktivmaterial	50
4.1.4 Austauschstromdichte und Doppelschichtkapazität	59
4.1.5 Druckabhängige ionische Leitfähigkeit	64
4.1.6 Tortuosität	69
4.1.7 Elektrische Leitfähigkeit	71
4.1.8 Expansion	72

4.1.9	Kompressibilität	74
4.1.10	Reibverhalten	76
4.1.11	Zusammenfassung der Parametrisierungsmessungen	77
4.2	Charakterisierung von Alterungseffekten	78
4.2.1	Kompressibilität	81
4.2.2	Porosität	81
4.2.3	Ionische Leitfähigkeit	83
4.2.4	Zusammenfassung der Alterungsuntersuchungen	85
5	Modellapplikation	86
5.1	Modellvalidierung	86
5.1.1	Zusammenfassung der Modellparameter	86
5.1.2	Validierung der Austauschstromdichte	90
5.1.3	Validierung der Diffusionskoeffizienten	92
5.1.4	Elektrochemische, thermische und mechanische Modellvalidierung anhand der 3 Ah Pouchzelle	93
5.1.5	Zusammenfassung der Validierung	103
5.2	Auswirkungen der Kopplung zwischen Elektrochemie und Mechanik	103
5.2.1	Elektrochemisch-mechanisches Verhalten bei Zellverspannung	103
5.2.2	Diskussion des Alterungsmechanismus	107
5.2.3	Zusammenfassung der Modellapplikation	110
6	Schlussbetrachtung	114
6.1	Zusammenfassung und Fazit	114
6.2	Ausblick	116
Literaturverzeichnis		VII
Abkürzungen		XIX
Nomenklatur		XXI
Veröffentlichungen		XXV

1 Einleitung und Motivation

1.1 Motivation

Energie kann weder erzeugt, noch vernichtet werden, sie lässt sich lediglich von einer Form in eine andere umwandeln. Dieses fundamentale Prinzip der Naturwissenschaften wird als Energieerhaltungssatz bezeichnet und gilt für die Gesamtenergie eines abgeschlossenen Systems. In einer sich rasant entwickelnden Gesellschaft, in der die modernen Technologien der Kommunikation und Mobilität eine zentrale Rolle einnehmen, muss Energie zu jederzeit und nahezu an jedem Ort verfügbar sein. Die elektrische Energie ist dabei eine sehr edle Energieform, da sie mit nur geringen Verlusten in andere Energieformen wie kinetische oder thermische Energie umgewandelt werden kann. Dagegen ist die Erzeugung von elektrischer Energie mit einem hohen technologischen Aufwand verbunden und muss verlustreich, beispielsweise aus fossilen oder nuklearen Energieträgern umgewandelt werden. Zwar kann elektrische Energie kurzzeitig in Kondensatoren oder supraleitenden Spulen gespeichert werden, eine direkte Akkumulation von elektrischer Energie über einen langen Zeitraum ist jedoch aufgrund der Verluste nicht möglich. Dabei verlangt insbesondere der Ausstieg aus der Atomenergie in Deutschland und die voranschreitende Abwendung von den limitierten fossilen Energieträgern eine effiziente Speicherung von Elektrizität.

Das Prinzip der Generierung elektrischer Energie aus einem galvanischen Element bestehend aus Kupfer und Zink geht bereits auf das Jahr 1800 zurück. Diese bedeutsame Erfindung von Alessandro Volta ermöglichte erstmalig die kontinuierliche Erzeugung eines elektrischen Stroms. Zur Speicherung von elektrischer Energie sind diese als Primärzelle bezeichneten Elemente jedoch nicht geeignet, da die darin ablaufende elektrochemische Reaktion irreversibel ist. Die zur heutigen Zeit wichtigsten wieder aufladbaren Sekundärzellen, im Deutschen auch als Akkumulator bezeichnet, umfassen die Lithium-Ionen (Li-Ionen) Zelle, Bleiakkumulatoren und Nickel-Metallhydrid Zellen [1]. Letztere werden jedoch zunehmend durch die Li-Ionen Technologie verdrängt. Die Li-Ionen Zelle zeichnet sich dabei durch eine hohe Energiedichte, einen hohen Wirkungsgrad und eine geringe Selbstentladung aus. Insbesondere für Anwendungen in der Elektromobilität sowie in akkubetriebenen elektrischen Geräten und Werkzeugen ist die Li-Ionen Zelle damit alternativen Speichertechnologien überlegen. Darüber hinaus sinkt durch die Vergrößerung der Produktionskapazitäten und durch technologische Optimierungen der Preis stetig. Die evolutionäre Weiterentwicklung der Li-Ionen Technologie fokussiert sich dabei auf die Steigerung der Energiedichte, die Reduzierung der Alterung, die Verbesserung der Schnellladefähigkeit, die Erhöhung der Sicherheit, die Reduzierung der Kosten sowie die Optimierung des ökologischen Fußabdrucks von der Produktion bis zum Recycling [2, 3].

Die vorliegende Arbeit sieht sich im Bereich der technologischen Optimierung der Li-Ionen Zelle angesiedelt. Die Erhöhung der volumetrischen Energiedichte impliziert zum einen, den Anteil der tatsächlich aktiven Komponenten am Gesamtvolumen des Batteriesystems zu erhöhen. Innerhalb der Zelle kann dies beispielsweise durch eine Reduzierung der Separator- und Kollektorfoliendicke bei gleichzeitiger Erhöhung der Beschichtungsdicke erfolgen. Andererseits kann die Energiedichte durch den Einsatz alternativer Aktivmaterialien gesteigert werden, die eine höhere

Li-Speicherfähigkeit aufweisen bzw. eine größere Betriebsspannung ermöglichen. Beide Möglichkeiten verlangen dabei eine genaue Betrachtung der elektrochemischen und mechanischen Systemeigenschaften, da die zellinternen Reaktionen mit reversiblen und irreversiblen Volumenänderungen der Aktivmaterialien und der Elektroden verbunden sind. In Wechselwirkung mit dem Gehäuse der Zelle bzw. dem Batteriesystem können dabei signifikante mechanische Spannungen innerhalb der Zelle entstehen, die wiederum elektrochemische Prozesse beeinflussen. Dadurch kann es zu einer nachteiligen Beeinflussung der Zelleigenschaften kommen, wie die Reduzierung der Leistungsfähigkeit oder die Steigerung der Alterungsrate [4, 5]. Dabei wird von einem Zusammenhang der mechanischen Betriebsbedingungen und der Zellalterung klassischer Li-Ionen Zellen berichtet. Jedoch wird ausschließlich von den Auswirkungen einer Kopplung von Elektrochemie und Mechanik berichtet und über deren Ursache Hypothesen angestellt. Entsprechend liegt die Motivation der vorliegenden Arbeit darin, die effektiven Wirkmechanismen zwischen den mechanischen Bedingungen und der Alterung bzw. den elektrochemischen Prozessen einer Li-Ionen Zelle zu ergründen.

1.2 Zielsetzung dieser Arbeit

Die Maximierung der volumetrischen Energiedichte von Li-Ionen Batterien durch die Erhöhung der elektrochemisch aktiven Volumenanteile impliziert größere Volumenänderungen der verwendeten Elektroden, da die Aktivmaterialien reversiblen und irreversiblen Volumenänderungen unterworfen sind. Die Limitierung des Bauraums einer Li-Ionen Zelle bzw. des Batteriesystems führt in Wechselwirkung mit den Ausdehnungseffekten zu signifikanten mechanischen Spannungen in den Elektroden und im Separator. Diese mechanische Spannung führt zu einer entsprechenden Kompression der Komponenten, wodurch ebenfalls die elektrochemischen Prozesse beeinflusst werden. Neben experimentellen Methoden wird im Kontext dieser Arbeit insbesondere das in Abb. 1.1 skizzierte Simulationsmodell zur Beschreibung der elektrochemisch-mechanischen Wechselwirkungen verwendet.

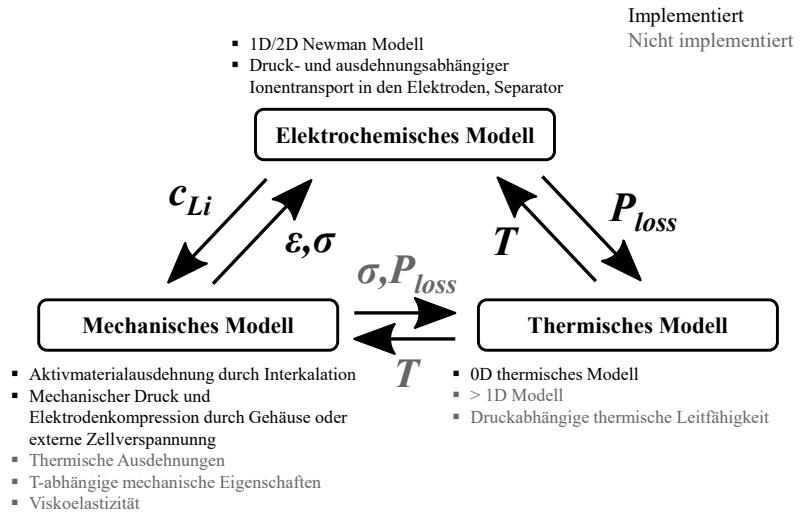


Abb. 1.1: Schematische Darstellung der Interaktion des elektrochemischen, mechanischen und thermischen Teilmodells der Li-Ionen Zelle, welches in dieser Arbeit als vollständig gekoppeltes physikalisches Simulationsmodell eingesetzt wird.

Während das Ausdehnungsverhalten der Aktivmaterialien durch die mikroskopische Veränderung der Gitterkonstanten durch die Einlagerung bzw. Auslagerung von Li oder die Bildung von Legierungen entsteht, ist die zell- oder systemmechanische Integration der Elektroden für die makroskopischen mechanischen Spannungen ursächlich. Da das hier vorgestellte Modell beide Skalen miteinander verknüpft, wird es als mesoskopischer Ansatz bezeichnet. Dabei kann für das elektrochemische Teilmodell auf die Arbeiten von Newman et al. [6, 7] zurückgegriffen werden, wobei die ionischen Transportprozesse durch die mechanische Spannung σ und die Ausdehnungen ε beeinflusst werden. Die elektrochemisch-mechanischen Wechselwirkungen sind durch einen eigenen Modellansatz zu beschreiben. Hierfür muss zunächst ein Modell entwickelt werden, welches das Ausdehnungsverhalten und die Porositätsentwicklung der Elektroden richtig wiedergibt. Die durch das Gehäuse oder eine externe Zellverspannung entstehenden mechanischen Drücke sollen anschließend die effektiven Transporteigenschaften der porösen Elektroden und des Separators verändern. Ein thermisches Teilmodell ermöglicht zusätzlich die Beschreibung der Zelltemperatur T , deren Änderung durch die Summe der elektrochemischen Verlustleistungen P_{loss} hervorgerufen wird.

Zur physikalischen Simulation von Li-Ionen Batterien ist ein umfangreicher Parametersatz notwendig, der die exakten Eigenschaften des elektrochemischen Systems wiedergibt. Dieser umfasst die Diffusion im Aktivmaterial, die Kinetik der Durchtrittsreaktion, die Transporteigenschaften im Elektrolyten und die geometrischen und strukturellen Eigenschaften der Elektroden und des Separators. Da die entsprechenden Prozesse signifikant von der Temperatur und der Li-Konzentration abhängen, müssen die Parameter entsprechende Korrelationen aufweisen. Eine Verwendung von Literaturwerten und Annahmen für das vorliegende Chemiesystem kann zu Fehlinterpretationen führen. Aus diesem Grund soll im Rahmen dieser Arbeit eine umfassende Parametrisierungsmethodik entwickelt und experimentell sowie simulativ evaluiert werden. Dies umfasst sowohl die verwendete Messmethodik der galvanostatischen intermittierenden Titration (GITT) und elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS), aber auch die Dicke der Elektrodenkonfiguration sowie den Zellaufbau zur Parametrisierung. Insbesondere sollen an dieser Stelle besonders dünne Elektroden zur Minimierung des Elektrolyteinflusses sowie eine Pouchzelle mit Li-Referenzelektrode zur Separierung von Anoden- und Kathodensignalen eingesetzt werden.

Die betrachtete Zellchemie umfasst eine Kathode bestehend aus $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NCM) und eine Graphit-basierte Anode. Die Zielvariante der Elektrodenkonfiguration zur Validierung und Applikation des Simulationsmodells soll dabei einer energiedichteoptimierten Zelle entsprechen. Hierfür wird eine flächenspezifische Kapazität von 3 mAh cm^{-2} angestrebt. Die Elektroden werden aus kommerziellen Materialien im Technikumsmaßstab hergestellt. Zur Energiedichte-optimierung werden Porositäten von 30 % von Anode und Kathode als repräsentativ angenommen. Als Separator kommt ein poröser Film aus Polyethylen (PE) mit einseitiger keramischer Beschichtung, einer Gesamtdicke von $19 \mu\text{m}$ und einer Porosität von 49 % zum Einsatz. Diese Komponenten sowie der LiPF_6 -basierte flüssige Elektrolyt entsprechen dem heutigen Stand der Technik der automobilen Anwendung von Li-Ionen Batteriezellen.

1.3 Gliederung der Arbeit

Im nachfolgenden Kapitel 2 werden die Gleichungen des physikalischen Modellansatzes formuliert. Dabei wird zunächst auf das elektrochemische Modell einer Li-Ionen Zelle mit porösen Elektroden nach Newman et al. [6, 7] eingegangen. Anschließend folgt die Einführung der mechanischen und thermischen Modelle, die für diese Arbeit verwendet werden. Das mechanische Dilatationsmodell folgt dabei einem Ansatz, der auch schon in der Literatur beschrieben ist

[8–10]. Die vorgestellte Erweiterung dieses Modells bezieht auch die Kompression mit ein, die durch die mechanischen Limitierungen entstehen. Schlussendlich können über die effektive ionische Leitfähigkeit der porösen Strukturen das mechanische und elektrochemische Modell miteinander verknüpft werden. Zudem wird das impedanzbasierte Modell erläutert, welches zur elektrochemischen Parametrisierung der Aktivmaterialien notwendig ist.

Die verwendeten Messmethoden sowie die Materialien und Zellen werden in Kapitel 3 vorgestellt. Die Methoden umfassen die Bestimmung der elektrochemischen Parameter wie die Open Circuit Voltage (OCV) in Abhängigkeit der Lithiierung der Elektroden, die Austauschstromdichte bzw. Reaktionsrate, die Doppelschichtkapazität und den Li-Diffusionskoeffizienten im Aktivmaterial. Dabei wird besonderes Augenmerk auf den Einfluss der verwendeten dicken und dünnen Elektrodenkonfiguration gelegt. Eine zentrale Rolle für diese Arbeit nimmt die Abhängigkeit der effektiven ionischen Leitfähigkeit der Elektroden und des Separators vom mechanischen Druck ein. Hierfür werden die Leitfähigkeitsmessungen in symmetrischen Pouchzellen bei Druckbelastung erläutert. Die Elektrodendilatometrie wird zum experimentellen Beleg des Dilatationsmodells angewendet. Weitere physikalische Messmethoden umfassen die Bestimmung der Eigenschaften der verwendeten Materialien, wie beispielsweise die Dichte und die effektive Oberfläche. Darüber hinaus wird auf die Herstellung der verwendeten Elektroden und den Aufbau der Messzellen eingegangen. Hervorzuheben ist an dieser Stelle die einlagige Pouchzelle mit Li-Referenzelektrode zur Durchführung der Parametrisierungsmessungen sowie die 3 Ah Pouchzelle und die prismatische Zelle, die zur Modellvalidierung und -applikation verwendet werden. Die Resultate der experimentellen Parametrisierung der Elektroden werden unter Kapitel 4 dargestellt und diskutiert. Neben der Parametrisierung im initialen Zustand der Materialien wird auch eine alterungsabhängige Studie vorgestellt, die insbesondere auf die geometrischen Änderungen sowie Variationen der mikrostrukturellen Eigenschaften abzielt.

Anschließend werden das vorgestellte Simulationsmodell und der ermittelte Parametersatz zusammengeführt und an den Testzellen in Kapitel 5 validiert. In diesem Zusammenhang werden auch die Methoden der EIS und GITT in der Pouchzelle mit Li-Referenzelektrode in der Simulation nachgebildet. Dies ermöglicht eine Validierung der Parametrierungsmethodik sowie den Nachweis der vorteilhaften Anwendung von Elektroden mit reduzierter Schichtdicke für die Parametrisierung. Durch die sehr gute Übereinstimmung der simulierten und experimentell nachgewiesenen elektrisch-, mechanisch- und thermisch-gekoppelten Zellcharakteristik ist eine valide simulative Betrachtung der elektrochemischen Prozesse möglich. Zum Abschluss dieser Arbeit werden unter Kapitel 6 die wesentlichen Erkenntnisse nochmals zusammengefasst sowie die Möglichkeit der wissenschaftlichen Weiterarbeit auf dem Gebiet der experimentellen und simulativen Bewertung elektrochemisch-mechanisch gekoppelter Effekte in Li-Ionen Zellen aufgezeigt.

2 Modellformulierungen

Die Modellierung ist ein leistungsstarkes Werkzeug für die Designoptimierung von Li-Ionen Batterien und Zellen, die Verbesserung von Betriebsstrategien und um einen Einblick in die elektrochemischen Prozesse zu gewinnen. Insgesamt kann dadurch ein verbessertes Systemverständnis erreicht werden. Ziel des physikalischen Ansatzes ist die Analyse von Wirkmechanismen zwischen den elektrochemischen Prozessen und den mechanischen Randbedingungen. Der Vorteil des Modellansatzes ist die Abbildung eines idealen Systems, an dem gezielt Parameter variiert werden können. Dies limitiert einerseits den experimentellen Aufwand, andererseits kann dadurch eine Beeinflussung von weiteren Effekten ausgeschlossen werden. Darüber hinaus kann ein validierter Modellansatz für die spätere virtuelle Designoptimierung von Zellen, Zellkomponenten oder Batteriesystemen herangezogen werden. Im Folgenden wird ein Überblick über die Modellformulierungen von Li-Ionen Batterien gegeben sowie die für diese Arbeit relevanten Modellansätze eingeführt.

2.1 Überblick über die verfügbaren Modelle

Eingeteilt nach ihrer physikalischen Interpretierbarkeit, lassen sich Simulationsmodelle generell in Black-Box, Grey-Box und White-Box Modelle unterscheiden. Während Black-Box Ansätze einen rein-mathematischen Zusammenhang zwischen den Eingangs- und Ausgangsgrößen beschreiben, lassen Grey-Box Modelle eine gewisse physikalische Interpretierbarkeit zu. Übertragen auf Batteriezellen oder -systeme findet der Grey-Box Ansatz bei der ersatzschaltbildbasierten Modellierung Anwendung. Durch eine geeignete Zusammenschaltung von elektrischen Bauelementen kann das Verhalten von Batterien im Zeit- und Frequenzbereich abgebildet werden. Einerseits können Ersatzschaltbildmodelle durch ihre Recheneffizienz in Batteriesteuengeräten zur Zustandsbestimmung eingesetzt werden. Auf der anderen Seite ist es durch ein physikalisch-interpretiertes Ersatzschaltbild möglich, dessen Parameter direkt mit realen physikalischen Effekten in Verbindung zu bringen [11, 12]. Dabei wird insbesondere die Tatsache ausgenutzt, dass die elektrochemischen Prozesse in Li-Ionen Zellen einer gewissen Zeitkonstante zugeordnet werden können (siehe Kapitel 2.6).

Der Anspruch eines White-Box Modells besteht darin, die zusammenhängenden physikalischen Prozesse durch einen in sich geschlossenen Satz von partiellen Differentialgleichungen zu beschreiben. Damit ist dieser Modellansatz derjenige mit der größten Komplexität, bietet jedoch den umfangreichsten Informationsgehalt, da alle relevanten physikalischen Zustandsgrößen beschrieben werden. Ein solches Modell benötigt für eine valide Systembeschreibung eine Vielzahl von physikalischen Parametern. Die Genauigkeit und Validität der Simulationsergebnisse hängen somit direkt mit der Qualität der verwendeten Parameter zusammen.

2.2 Die Varianten elektrochemisch-mechanischer Modellkopplungen

Unter der Anwendung der Theorien der konzentrierten Lösung sowie der porösen Elektroden wurden die ersten elektrochemisch-basierten Modelle von Li-Ionen System von Newman et al. beschrieben [6, 7]. Inspiriert von dieser Implementierung wurden zahlreiche Modelle entwickelt, die mechanische und elektrochemische Zustandsgrößen miteinander verknüpfen. Ausgehend von

der mikroskopischen Ebene werden in der Literatur chemische oder diffusionsinduzierte mechanische Spannungen beschrieben, die innerhalb von Festkörpern aufgrund einer diffundierenden Spezies entstehen [8, 13]. Ein bekanntes Beispiel ist die Versprödung von Stahl- und Titanwerkstoffen durch die Eindiffusion von elementarem Wasserstoff, wodurch wasserstoffinduzierte Rissbildung entstehen kann [14]. Eine Übertragung dieser Effekte auf die dynamischen Prozesse in Elektrodenmaterialien von Li-Ionen Batterien ermöglicht, die experimentell nachgewiesene Rissbildung innerhalb von Aktivmaterialpartikeln [15, 16] mathematisch zu beschreiben [17–22]. Die mathematische Formulierung der diffusionsinduzierten mechanischen Spannungen im Partikel kann analog der thermischen Spannungen beschrieben werden [9]. Zudem kann die Festkörperdiffusion um einen Term erweitert werden, der den Anteil des herrschenden hydrostatischen Druckes darstellt [9, 23]. Ebenso kann das Überpotential der Butler-Volmer-Gleichung druckabhängig implementiert werden [24, 25]. Dadurch ist ein vollständig gekoppeltes Modell zwischen Li-Konzentration, mechanischer Spannung, Festkörperdiffusion und Reaktionskinetik auf Partikelebene definiert. Die signifikante Potentialhysterese von Silizium beim Lithieren und Delithieren kann beispielsweise über die induzierten mechanischen Spannungen erklärt werden [24]. Entsprechend können in der Literatur zahlreiche Arbeiten gefunden werden, die sich mit spezifischen Anwendungen dieser Modelle auf Partikelebene befassen, um das dynamische Verhalten oder die Alterung von Aktivmaterialien mittels physikalischer Simulation zu untersuchen. Laresgoiti et al. [26] untersuchten beispielsweise mechanische Spannungen, die während der Graphitexpansion innerhalb der Solid Electrolyte Interface (SEI) aufgebaut werden, um diese mit experimentellen Kapazitätsverlusten zu korrelieren.

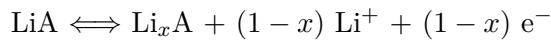
Weiterführend werden Multiskalenmodelle bestehend aus einem 1D Newman Modell und den bereits bestehenden Ansätzen zur Beschreibung partikelinterner Spannungen betrachtet [27–29]. Dabei liegt der Fokus auf der Analyse des Einflusses von mechanischen Spannungen und Konzentrationsgradienten innerhalb der Compositelektrode auf das elektrochemische Verhalten. In diesem können die einzelnen Aktivmaterialpartikel nicht mechanisch miteinander agieren. Diese Interaktion von mehreren Partikeln kann über Ansätze von agglomeratartigen Zusammenschlüssen mehrerer Aktivmaterialpartikel [30] oder mesoskopische Modelle beschrieben werden [31–33]. Dabei wird keine Homogenisierung der Elektroden angewandt sondern ein Ausschnitt aus der porösen Mikrostruktur als repräsentatives Element modelliert bzw. eine gewisse Mikrostrukturranordnung der Partikel angenommen.

Makroskopische Ansätze sind in der Lage, das Expansionsverhalten von Vollzellen zu beschreiben [10, 34, 35]. Ausgehend vom homogenisierten 1D Newman Modell und den induzierten mechanischen Spannungen im Aktivmaterial wird dabei die Ausdehnung der Partikel berechnet, in eine Expansion der porösen Compositelektroden überführt und daraus die Dilatation der gesamten Zelle berechnet. Diese Ansätze sind in der angegebenen Literatur ausschließlich für Pouchzellen validiert und anwendbar, da sich die Elektroden in diesem Fall nahezu ungehindert ausdehnen können. Um eine Übertragung dieses Ansatzes auf Applikationen mit mechanischen Limitierungen zu ermöglichen, wird in Kapitel 2.4 eine mathematische Formulierung hergeleitet und angewendet, die das Expansions- und Kompressionsverhalten der porösen Materialien unter beliebigen mechanischen Bedingungen wiedergeben kann.

Abschließend sei der Vollständigkeit wegen noch die Klasse der phänomenologischen mechanischen Modelle erwähnt [36–39]. Diese basieren auf ersatzschaltbildbasierten Abstraktionen sowie umfangreichen Parametrisierungsmessung, um das mechanische Systemverhalten korrekt wiederzugeben. Da diese Modelle keine Rückschlüsse auf die elektrochemischen Prozesse innerhalb der Zelle zulassen, stehen sie nicht im Fokus dieser Arbeit.

2.3 Das elektrochemische Modell nach Newman

Mit dem Ziel einer elektrochemisch-mechanischen Modellkopplung ist auf den folgenden Seiten der Modellansatz nach Newman et al. [6, 7] erläutert. Dieser ist unter anderem in der kommerziellen Simulationssoftware COMSOL Multiphysics vollständig implementiert aber auch als Open-Source Anwendung unter dem Namen *Dualfoil Model* verfügbar. Die Auslagerung von Li aus dem Aktivmaterial A kann dabei wie folgt angesetzt werden:



Der Lithiierungsgrad x ist dabei das Verhältnis aus aktueller Li-Konzentration im Aktivmaterial c_s und der maximalen Konzentration $c_{s,max}$ (siehe Gl. 2.1).

$$x = \frac{c_s}{c_{s,max}} \quad (2.1)$$

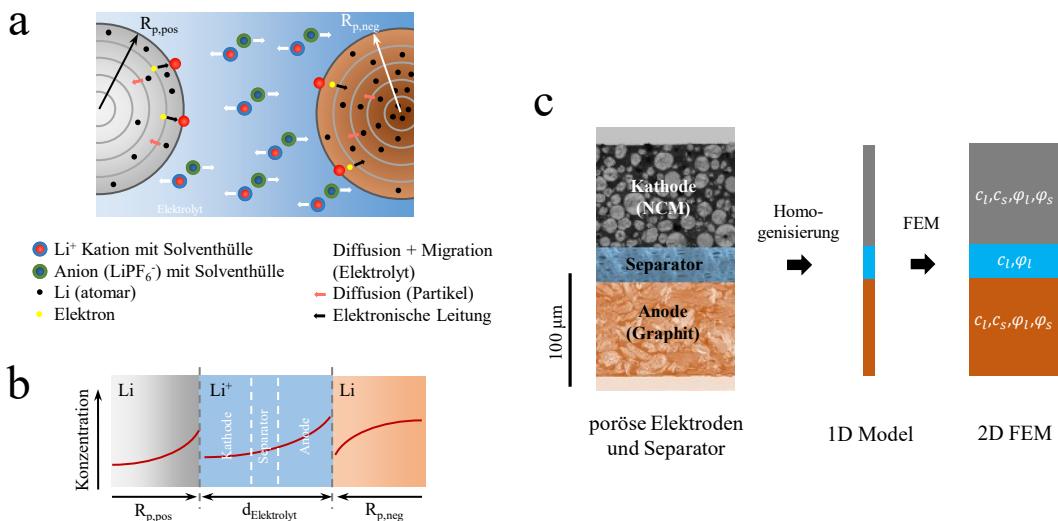


Abb. 2.1: a) Abstraktion der Li-Ionen Zelle im Ein-Partikel-Modell und b) die aus der Dynamik eines Entladevorgangs resultierenden Konzentrationsgradienten. c) Abbildung der porösen Strukturen durch den Homogenisierungsansatz des Newman Modells.

Die Abbildung 2.1 zeigt die beiden Abstraktionsebenen des Newman-Ansatzes, weshalb dieses Modell auch als pseudo-2-dimensional bezeichnet wird. Während die erste Dimension die Prozesse innerhalb ideal sphärisch angenommener Aktivmaterialpartikel abbildet, wird der Querschnitt durch eine zusammenhängende Anoden-, Separator- und Kathodenschicht als zweite Dimension beschrieben. Die Li-Diffusion innerhalb der Aktivmaterialpartikel wird in Kugelkoordinaten überführt. Dadurch wird das Modell innerhalb des Partikels auf die Radius-Dimension reduziert. Die numerische Diskretisierung der Partikelprozesse erfolgt durch das angedeutete Schalenmodell. Während eines Entladevorgangs deinterkaliert Li aus den Partikeln der negativen Elektrode, wodurch im Partikel ein Li-Konzentrationsgradient entsteht. Ist die Diffusion im Partikel der limitierende Prozess, so findet eine Li-Verarmung an der Oberfläche statt. Der Übergang des Li in die flüssige Elektrolytphase, der durch die Ladungstransferreaktion (Bulter-Volmer Gleichung) beschrieben wird, findet an der Partikeloberfläche statt. Die Transportprozesse im Elektrolyten werden in Diffusions- und Migrationsprozesse unterteilt. Während die Diffusion

durch Konzentrationsgradienten hervorgerufen wird, liegt der Migration ein Potentialgradient zugrunde, der auf die Li⁺ Ionen einwirkt. Angekommen an der positiven Elektrode interkaliert das Li dort in den Aktivmaterialpartikel. Die Diffusionsprozesse im Partikel sind ebenfalls über den sphärischen Ansatz abgebildet.

Da es sich bei den klassischen Li-Ionen Systemen um poröse Strukturen mit einer nicht zu vernachlässigenden Dicke handelt, muss das Ein-Partikel-Modell um Komponenten erweitert werden, die die Porenstruktur sowie die räumliche Ausdehnung der Elektrode beinhalten. Dafür wird ein Homogenisierungsansatz gewählt, der die Anwendung der Finiten Elemente Methode (FEM) für die Elektrode und des Separator ermöglicht. Dies hat zur Folge, dass in jedem Volumenelement der Domänen (Elektrode oder Separator) sowohl Festkörper als auch Elektrolytkomponenten zu einem definierten Anteil vorliegen. Dies wird durch Gl. 2.2 ausgedrückt. Der Volumenanteil des flüssigen Elektrolyten entspricht der Porosität ϕ , der des Aktivmaterials ϕ_a und der der inaktiven Bestandteile ϕ_p . Die inaktiven Komponenten setzen sich aus einem organischen Bindersystem und Additiven zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit zusammen.

$$\phi + \phi_a + \phi_p = 1 \quad (2.2)$$

Die folgenden partiellen Differentialgleichungen können unter Verwendung numerischer Methoden nach den abhängigen Variablen c_s , der Konzentration im Elektrolyten c_l , dem Potential im Festkörper φ_s und dem Potential im Elektrolyten φ_l gelöst werden.

2.3.1 Kinetik im Festkörper und an der Grenzfläche

Die Diffusion von Li innerhalb eines sphärischen Partikels kann in Abhängigkeit der Ortskoordinate r durch das Zweite Fick'sche Gesetz beschrieben werden (Gl. 2.3) [40]. Dabei entspricht c_s der Konzentration der diffundierenden Spezies im Festkörper mit der Diffusionskonstanten D_s . D_s wiederum kann in Abhängigkeit der Konzentration der Lithium-Ionen c_s und der Temperatur T beschrieben werden.

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = D_s \left(\frac{\partial^2 c_s}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c_s}{\partial r} \right) \quad (2.3)$$

Die Li-Konzentration an der Partikeloberfläche ($r = R_p$) wird sowohl durch partikelinterne Diffusion als auch durch den Ladungstransfer durch die Oberfläche beeinflusst. Dies und die Annahme von punktsymmetrischen Partikeln ohne Massentransport im Partikelzentrum ($r = 0$) führen zu den folgenden Randbedingungen:

$$\frac{dc_s}{dr} \Big|_{r=R_p} = -\frac{i_n}{D_s} \quad \frac{dc_s}{dr} \Big|_{r=0} = 0 \quad (2.4)$$

Nachdem das Li durch Diffusionsprozesse den Randbereich des Partikels erreicht hat, kann die Grenzflächenkinetik durch die Butler-Volmer Gleichung 2.5 beschrieben werden. Diese stellt den Zusammenhang zwischen dem Grenzflächenfluss zwischen dem Aktivmaterial und dem Elektrolyten i_n sowie dem dafür notwendigen Überpotential φ her. Das Produkt aus i_n und der Faraday-Konstante F ergibt die Stromdichte an der Aktivmaterialoberfläche.

$$F i_n = i_0 \left[\exp \left(\frac{\alpha F}{R T} \varphi \right) - \exp \left(- \frac{(1-\alpha) F}{R T} \varphi \right) \right] \quad (2.5)$$

Dabei kann die Li-konzentrationsabhängige Austauschstromdichte i_0 eines Elektrodenmaterials mit Gl. 2.6 beschrieben werden. In Abhängigkeit der Li Konzentration im Festkörperpartikel c_s beschreibt dieser Zusammenhang einen halbkreisförmigen Kurvenverlauf, wobei i_0 an den Stellen

$c_s = 0$ und $c_s = c_{s,max}$ null ergibt (siehe Abb. 3.1). Die Reaktionsraten k_a und k_c skalieren dabei die maximale Austauschstromdichte.

$$i_0 = F(k_a)^{1-\alpha}(k_c)^\alpha (c_{s,max} - c_s)^{1-\alpha} (c_s)^\alpha \left(\frac{c_l}{c_{l,ref}} \right)^\alpha \quad (2.6)$$

Das Überpotential an der Grenzfläche ist mit dem Potential des Festkörperpartikels φ_s , des Elektrolyten φ_l und dem Normalpotential φ^0 nach folgendem Zusammenhang verknüpft:

$$\varphi = \varphi_s - \varphi_l - \varphi^0 \quad (2.7)$$

Durch das Ohm'sche Gesetz wird der Potentialgradient $\nabla\varphi_s$ im Festkörper mit der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit κ_s bei einer dem Festkörper durchdringenden Stromdichte i_s berechnet:

$$i_s = -\kappa_s \nabla\varphi_s \quad (2.8)$$

Die Stromdichte in der flüssigen Phase i_l , in der festen Phase i_s und die Stromdichte i_n an deren Grenzfläche sind innerhalb der Elektrodendomäne nach Gl. 2.9 verknüpft. a_s beschreibt dabei die elektrochemisch aktive Oberfläche pro Volumenelement der homogenisierten porösen Elektrode. Für eine Elektrode aus ideal sphärischen Partikeln mit dem Radius R_p , berechnet sich a_s nach Gl. 2.10.

$$\nabla i_l = -\nabla i_s = -F a_s i_n \quad (2.9)$$

$$a_s = \phi_a \frac{S_{spheric}}{V_{spheric}} = \phi_a \frac{3}{R_p} \quad (2.10)$$

2.3.2 Kinetik im Elektrolyten

Bei der Abbildung der Transportprozesse der Li-Ionen im flüssigen Elektrolyten wird von der Theorie der konzentrierten Lösung ausgegangen. Dieser wiederum liegt die Theorie der verdünnten Lösung unter zusätzlicher Berücksichtigung der ionischen Wechselwirkungen zugrunde, die durch die Stefan-Maxwell Multikomponentendiffusion beschrieben ist. Nach der Massen- und Ladungserhaltung und unter Anwendung der Stefan-Maxwell Diffusion kann die zeitabhängige Änderung der Li-Ionenkonzentration in einem Binärelektrolyten nach Gl. 2.11 beschrieben werden.

$$\phi \frac{\partial c_l}{\partial t} = \nabla (\phi D_l \nabla c_l) + a_s i_n (1 - t_+^0) \quad (2.11)$$

Da der Ionenfluss an den Grenzflächen der Stromableiterfolien Null sein muss gilt der Zusammenhang 2.12.

$$\nabla c_l|_{x=0 \text{ and } x=L} = 0 \quad (2.12)$$

Der Ausdruck $a_s i_n (1 - t_+^0)$ beschreibt die molare Quellstromdichte, die ausschließlich in den Elektrodendomänen ungleich null ist. Somit wird Gl. 2.11 innerhalb der Separatordomäne zu:

$$\phi \frac{\partial c_l}{\partial t} = \nabla (\phi D_l \nabla c_l) \quad (2.13)$$

Der Potentialgradient im Elektrolyten wird durch folgenden Zusammenhang beschrieben:

$$\nabla \varphi_l = -\frac{i_l}{\kappa_l} + \frac{2RT}{zF} \left(1 - t_+^0\right) \left(1 + \frac{\partial \ln f_\pm}{\partial \ln c_l}\right) \nabla \ln c_l \quad (2.14)$$

Der erste Term hierbei beschreibt den ohm'schen Anteil des Potentials bei einer Stromdichte i_l und einer ionischen Leitfähigkeit κ_l . Der nachfolgende Term beschreibt die Konzentrations- bzw. Polarisationsüberspannung, die sich aus Konzentrationsgradienten der aktiven Spezies innerhalb des Elektrolyten ergibt. R , F und T entsprechen der Gaskonstante, der Faradaykonstante und der Temperatur. Die Ladungszahl z entspricht für Lithium-Ionen $z = 1$. t_+^0 entspricht der Li-Kationen Transportzahl und c_l der Elektrolytkonzentration. Zur Vereinfachung des Ausdrückes 2.14 kann der thermodynamische Faktor ν_l eingeführt werden (Gl. 2.15).

$$\nu_l = \left(1 - t_+^0\right) \left(1 + \frac{\partial \ln f_\pm}{\partial \ln c_l}\right) \quad (2.15)$$

Wird der Aktivitätskoeffizient als konstant angenommen, so vereinfacht sich Gleichung 2.14 zu:

$$\nabla \varphi_l = -\frac{i_l}{\kappa_l} + \frac{2RT}{zF} \left(1 - t_+^0\right) \nabla \ln c_l. \quad (2.16)$$

Die ionische Leitfähigkeit innerhalb der porösen Mikrostruktur wird dabei durch die Limitierung der Bulkleitfähigkeit des Elektrolyten beschrieben. Demnach ist κ_l die um den Faktor der effektiven ionischen Leitfähigkeit f reduzierte Leitfähigkeit des reinen Elektrolyten $\kappa_{l,0}$ nach Gl. 2.17. Analog wird mit der Elektrolytdiffusion D_l in Gl. 2.18 verfahren. Bei f handelt es sich demnach um eine dimensionslose Skalierungsgröße für die $0 < f \leq 1$ gilt.

$$\kappa_l = f \kappa_{l,0} \quad (2.17)$$

$$D_l = f D_{l,0} \quad (2.18)$$

Die mikrostrukturelle Interpretation von f in Gl. 2.19 folgt dem Ansatz, dass der effektiv verfügbare Querschnitt für einen Ladungstransport um den Faktor der Porosität ϕ ($0 < \phi < 1$) verkleinert wird. Zudem wird die effektive Weglänge durch eine poröse Struktur um die Größe der Tortuosität τ (lat. *tortuosus* „gewunden“) verlängert. τ beschreibt damit den Grad der Gewundenheit der Porenstruktur und es gilt $\tau \geq 1$.

$$f = \frac{\phi}{\tau} \quad (2.19)$$

Die Bruggeman-Gleichung 2.20 stellt einen Zusammenhang zwischen der Porosität und Tortuosität her [41]. Im Falle einer Elektrode, die ausschließlich aus idealen sphärischen Partikeln besteht, wird der Bruggeman-Koeffizient β zu 0,5. In der Literatur lassen sich unterschiedliche Interpretationen der Bruggeman-Gleichung finden [42]. Gl. 2.20 ist jedoch die geläufigste Formulierung.

$$\tau = \phi^{-\beta} \quad (2.20)$$

Obwohl die experimentell bestimmte Transportlimitierung in porösen Batteriematerialien nachweislich nicht dem Zusammenhang der Bruggeman-Gleichung folgt [43, 44], wird diese in zahlreichen Simulationsstudien verwendet. Dabei wird häufig auf die Approximation von sphärischen Partikeln ($\beta = 0,5$) zurückgegriffen [45–47].

2.4 Das mechanische Modell

2.4.1 Spannungen und Dehnungen in Aktivmaterialpartikeln

Die Betrachtung der interkalationsinduzierten mechanischen Spannung in den Aktivmaterialpartikeln erfolgt in Anlehnung an die thermische Ausdehnung von Festkörpern [8, 9]. Dabei wird das Aktivmaterial als linear-elastisch und isotrop angenommen und Konzentrationsgradienten werden analog zu Temperaturgradienten behandelt. Dafür wird ein spannungsfreier Referenzzustand für $c_s = c_{s,0}$ definiert. Eine ausführliche Beschreibung der Partikelmechanik kann der Arbeit von Rieger et al. [10] entnommen werden.

$$\varepsilon_{xx} = \frac{1}{E} [\sigma_{xx} - \nu (\sigma_{yy} + \sigma_{zz})] + \alpha_T \tilde{T} \quad (2.21)$$

$$\varepsilon_{yy} = \frac{1}{E} [\sigma_{yy} - \nu (\sigma_{zz} + \sigma_{xx})] + \alpha_T \tilde{T} \quad (2.22)$$

$$\varepsilon_{zz} = \frac{1}{E} [\sigma_{zz} - \nu (\sigma_{xx} + \sigma_{yy})] + \alpha_T \tilde{T} \quad (2.23)$$

$$\varepsilon_{xy} = \frac{\sigma_{xy}}{2G}, \quad \varepsilon_{yz} = \frac{\sigma_{yz}}{2G}, \quad \varepsilon_{xz} = \frac{\sigma_{xz}}{2G} \quad (2.24)$$

Dabei beschreibt E den Elastizitätsmodul, G den Schermodul, ν die Poissonzahl, ε_{ij} die Komponenten des Dehnungstensors ($i, j = 1, 2, 3$), σ_{ij} die Komponenten des mechanischen Spannungstensors ($i, j = 1, 2, 3$), α_T den thermischen Expansionskoeffizienten und \tilde{T} die Temperatur des Körpers bezüglich einer spannungsfreien Referenztemperatur. Die thermischen Dehnungen in den Gleichungen 2.21 bis 2.24 können nun für den dreidimensionalen Fall in eine konzentrationsabhängige Spannung-Dehnungs-Gleichung überführt werden [13], wodurch sich die Komponenten des Dehnungstensors nach Gl. 2.25 ergeben. \tilde{c}_s stellt in diesem Zusammenhang die Li-Konzentration bezüglich des Initialzustandes mit $c_{s,0}$ dar (Gl. 2.26), Ω das partielle molare Volumen des Aktivmaterials und δ_{ij} das Kronecker-Delta ($\delta_{ij} = 0$ für $i \neq j$ und $\delta_{ij} = 1$ für $i = j$) [17].

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{E} [(1 + \nu) \sigma_{ij} - \nu \sigma_{kk} \delta_{ij}] + \frac{\Omega \tilde{c}_s}{3} \delta_{ij} \quad (2.25)$$

$$\tilde{c}_s = c_s - c_{s,0} \quad (2.26)$$

Der Zusammenhang zwischen dem Dehnungstensor und der Verschiebungsvektor u wird mit Gl. 2.27 beschrieben [13, 48]. Ohne Volumenkraft (d.h. ohne äußere Beschleunigung) gilt für den Gleichgewichtszustand zudem Gl. 2.28 [9].

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (2.27)$$

$$\sum_{i=1}^3 \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial i} = 0 \quad (2.28)$$

Für ideal sphärische Partikel können die beschriebenen Gleichungen eindimensional in Radiusrichtung r behandelt werden. Durch den Transfer in Kugelkoordinaten enthält der Spannungstensor die unabhängigen Komponenten σ_r in radialer Richtung und σ_t in tangentialer Richtung. Im Gleichgewichtszustand gilt Gl. 2.29 [9, 48].

$$\frac{\partial \sigma_r}{\partial r} + \frac{2}{r} (\sigma_r - \sigma_t) = 0 \quad (2.29)$$

Die Spanungs-Dehnungs-Gleichung 2.25 wird in Kugelkoordinaten zu

$$\varepsilon_r = \frac{1}{E} (\sigma_r - 2\nu\sigma_t) + \frac{\Omega \tilde{c}_s}{3} \quad (2.30)$$

und

$$\varepsilon_t = \frac{1}{E} [(1-\nu)\sigma_t - \nu\sigma_r] + \frac{\Omega \tilde{c}_s}{3} \quad (2.31)$$

mit der radialen Dehnung ε_r und der tangentialen Dehnung ε_t . Die Dehnung und die Verschiebung sind wie folgt verknüpft:

$$\varepsilon_r = \frac{\partial u}{\partial r}, \quad \varepsilon_t = \frac{u}{r} \quad (2.32)$$

Das Einsetzen von Gl. 2.32 in die Gl. 2.30 und 2.31 und anschließendes Ersetzen von σ_r und σ_t führt zur Differentialgleichung zweiter Ordnung der Verschiebung 2.33.

$$\frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \left(\frac{\partial u}{\partial r} \right) - 2 \frac{u}{r^2} = \frac{1+\nu}{1-\nu} \frac{\Omega}{3} \frac{\partial c_s}{\partial r} \quad (2.33)$$

Als Randbedingungen gelten der Zusammenhang 2.34 im Gleichgewichtszustand an der Partikeloberfläche und Gl. 2.35 im Partikelzentrum.

$$\sigma_r = -\frac{2\sigma_t(r)}{r} \Big|_{r=R_p} \quad (2.34)$$

$$u|_{r=0} = 0 \quad (2.35)$$

Unter Berücksichtigung der Randbedingungen 2.34 und 2.35 kann Gl. 2.33 mit der Finiten Differenzen Methode approximativ nach u gelöst werden. Die radiale und tangentiale Spannung werden unter Berücksichtigung der Randbedingungen zu [9, 19]:

$$\sigma_r(r) = \frac{2E\Omega}{9(1-\nu)} [\bar{c}_s(R_p) - \bar{c}_s(r)] \quad (2.36)$$

$$\sigma_t(r) = \frac{E\Omega}{9(1-\nu)} [2\bar{c}_s(R_p) + \bar{c}_s(r) - 3c_s(r)] \quad (2.37)$$

Durch Substitution von Gl. 2.36 und 2.37 in Gl. 2.31 und anschließende Anwendung von Zusammenhang 2.32 kann die Verschiebung $u(r)$ nach Gl. 2.38 hergeleitet werden [49].

$$u(r) = \frac{r\Omega}{9(1-\nu)} [2(1-2\nu)\bar{c}_s(R_p) + (1+\nu)\bar{c}_s(r)] \quad (2.38)$$

Dabei ist die mittlere Li-Konzentration \bar{c}_s innerhalb des Kugelvolumens mit dem Radius r nach Gl. 2.39 definiert.

$$\bar{c}_s(r) = \frac{3}{r^3} \int_0^r r^2 c_s(r) dr \quad (2.39)$$

Für den Fall, dass das molare Volumen Ω von der Li-Konzentration abhängt, wird die allgemeine Form der Ausdehnungsfunktion χ_{Li} nach Gl. 2.40 definiert.

$$\chi_{Li} = \Omega(c_s) \bar{c}_s(r) = \frac{3}{r^3} \int_0^r r^2 dr \int_0^{c_s} \Omega(c_s) dc_s \quad (2.40)$$

Unter Berücksichtigung von Gl. 2.38 wird die Radiusänderung ΔR_p eines Aktivmaterialpartikels mit dem Radius R_p nach Gl. 2.41 berechnet.

$$\Delta R_p = u(R_p) = \frac{1}{3} R_p \Omega \bar{c}_s \quad (2.41)$$

2.4.2 Dilatationsmodell für poröse Elektroden

Die interkalationsbedingte Dickenänderung einer Compositelektrode mit der initialen Dicke t_0 sei definiert als

$$\varepsilon_{Li} = \frac{\Delta t}{t_0} \quad (2.42)$$

Nach [50, 51] kann die Dickenänderung einer Elektrode für den Fall, dass innerhalb der porösen Struktur keine bzw. vernachlässigbar kleine mechanische Spannungen auftreten, wie folgt aus der Volumenänderung der Aktivmaterialpartikel beschrieben werden:

$$\varepsilon_{Li} = \phi_a \frac{\Delta V_p}{V_{p,0}} \quad (2.43)$$

Dabei steht ϕ_a für den volumetrischen Anteil des Aktivmaterials an der gesamten Elektrode. Für kleine Volumenänderungen kann die Radiusänderung nach der Taylor-Approximation mit Gl. 2.44 angenähert werden.

$$\frac{\Delta V_p}{V_{p,0}} = 3 \frac{\Delta R_p}{R_{p,0}} \quad (2.44)$$

Unter Berücksichtigung von Zusammenhang 2.41 wird Gl. 2.43 zu:

$$\varepsilon_{Li} = \phi_a \Omega \bar{c}_s \quad (2.45)$$

Im Falle von Konzentrationsgradienten in z-Richtung (Dickenrichtung), die bei dynamischen Lastfällen im Ungleichgewicht zu erwarten sind, berechnet sich die Dickenänderung der Elektrode mit Gl. 2.46.

$$\varepsilon_{Li} = \frac{\phi_a}{t_0} \int_0^{t_0} \Omega \bar{c}_s dz \quad (2.46)$$

Zur Beschreibung des nun folgenden Kompressionsmodells ist die Volumenänderung χ_{Li} des Aktivmaterialpartikels definiert als

$$\chi_{Li} = \frac{\Delta V_p}{V_{p,0}} = \Omega \bar{c}_s. \quad (2.47)$$

2.4.3 Expansions- und Kompressionsmodell für poröse Materialien

Ziel der folgenden Herleitung ist eine mathematische Beschreibung der Porosität und der realen Ausdehnung einer Compositelektrode, wobei die Ausdehnung des Aktivmaterials mechanisch beschränkt ist. Dies ist zutreffend für Zellen mit metallischen Gehäusen, bei denen das Gehäuse mit der Elektrodeneinheit interagiert. Die mechanische Beschränkung der Aktivmaterialausdehnung führt demnach zur Verringerung des Porenvolumens.

Nach Weidner et al. [52–54] kann die Entwicklung von Porosität und Volumenänderung von Compositelektroden berechnet werden. In dieser Arbeit wird ein ähnlicher Ansatz entwickelt, wobei im Falle der vorliegenden Arbeit die Gehäusesteifigkeit und eine externe Zellverspannung direkt einbezogen werden und die Elektrochemie beeinflussen. Dabei sind vor allem die folgenden Randbedingungen zu beachten:

- i. **Reversibilität:** Die freie Ausdehnung der Compositelektrode wird ausschließlich durch die reversible Änderung des Volumens des Aktivmaterials beschrieben. Volumenänderungen von elektrochemisch-inaktiven Komponenten, wie dem Binder und dem Leitruß, werden wegen des geringen Volumenanteils nicht berücksichtigt.
- ii. **Inkompressibilität:** Die hier behandelten mechanischen Spannungen bilden ausschließlich die makroskopische Compositelektrode ab, werden von außen induziert und liegen in einer Größenordnung von ca. 10 MPa. Dabei kann die Kompression des Aktivmaterialpartikels selbst vernachlässigt werden, da diese Steifigkeiten im Bereich von 10 GPa besitzen. Mechanische Spannungen innerhalb der Aktivmaterialpartikel durch Li-Konzentrationsgradienten werden nicht berücksichtigt.
- iii. **Elastizität:** Die Kompression der porösen Strukturen erfolgt vollkommen elastisch. Da poröse Strukturen ein nicht-lineares Kompressionsverhalten aufweisen, wird der Kompressionsmodul der Elektroden und des Separators als druckabhängig beschrieben. Plastische Deformationen sowie viskoelastisches und poroelastisches Verhalten sind im Rahmen dieser Arbeit nicht behandelt.

Die Definition des gekoppelten Expansions- und Kompressionsmodells für poröse Elektroden erfolgt auf Basis einer eindimensionalen Betrachtung der Effekte. Eine entsprechende Veranschaulichung ist in Abbildung 2.2 dargestellt. Die Herleitung des Modellansatzes besteht aus drei Schritten. Dabei werden jeweils die Porosität ϕ und die Ausdehnung ε der Elektrode als mechanische Zustandsgrößen verstanden. Zuerst wird ein initialer Zustand (Indizes '0') definiert und von diesem ausgehend die freie Expansion der Elektrode durch die Lithierung des Aktivmaterials betrachtet (Indizes '1'). Im Anschluss erfolgt die Einbeziehung der mechanischen Limitierung der Ausdehnung, wodurch die Elektrode komprimiert wird (Indizes '2'). Als letzter Schritt wird mittels der Elastizitätskonstanten von Elektrode und Gehäuse ein Ausdehnungskoeffizient g definiert. Unter der Annahme, dass die elektrochemisch inaktiven Festkörperkomponenten der Elektroden (Binder und Leitadditiv) einen vernachlässigbaren Volumenanteil darstellen, gilt für die Porosität ϕ und den Volumenanteil des Aktivmaterials ϕ_a Gl. 2.48.

$$\phi + \phi_a = 1 \quad (2.48)$$

Nachfolgend wird die Modellformulierung des Expansions- und Kompressionsmodells der Elektroden in drei Schritten stückweise hergeleitet und erläutert.

Erster Schritt: Freie Ausdehnung ohne Änderung des Porenvolumens

Zunächst wird die Elektrodenausdehnung und Porositätsentwicklung ohne mechanische Beschränkung betrachtet. Wird eine Volumenänderung des Aktivmaterials von χ_{Li} zugrunde gelegt, kann die entsprechende Elektrodendicke t_1 mit Gl. 2.49 und -ausdehnung ε_1 mit Gl. 2.50 berechnet werden.

$$\begin{aligned} t_1 &= t_0 (\varepsilon_1 + 1) \\ &= \phi_0 t_0 + \phi_{a,0} t_0 (\chi_{Li} + 1) \end{aligned} \quad (2.49)$$

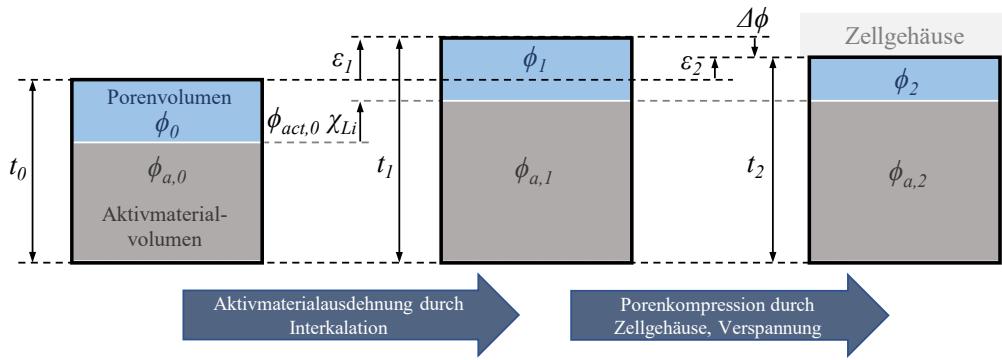


Abb. 2.2: Veranschaulichung des Modells zur Beschreibung der Ausdehnung des Aktivmaterials durch Lithiierung sowie der Reduktion des Porenvolumens durch eine mechanische Beschränkung.

$$\begin{aligned}\varepsilon_1 &= \frac{t_1 - t_0}{t_0} \\ &= \phi_0 + \phi_{a,0}(\chi_{Li} + 1) - 1 \\ &= \phi_{a,0} \chi_{Li}\end{aligned}\quad (2.50)$$

Dabei gilt, dass das Porenvolumen konstant bleibt und ausschließlich die Aktivmaterialexpansion berücksichtigt wird (siehe auch Kapitel 2.4.2). Nachdem sich das Gesamtvolumen der Elektrode vergrößert und das Porenvolumen konstant bleibt, wird die Porosität ϕ_1 nach Gl. 2.51 gegenüber dem initialen Zustand ϕ_0 verringert. Zudem kann festgestellt werden, dass ε und ϕ für den Fall der mechanisch unbeschränkten Ausdehnung unabhängig voneinander beschrieben werden können.

$$\begin{aligned}\phi_1 &= \frac{\phi_0 t_0}{(\varepsilon_1 + 1) t_0} \\ &= \frac{\phi_0}{\phi_{a,0} \chi_{Li} + 1}\end{aligned}\quad (2.51)$$

Zweiter Schritt: Kompression der ausgedehnten Elektrode

Ausgehend von einer expandierten Elektrode ohne mechanische Beschränkung, wird nun zusätzlich ein mechanischer Druck einbezogen, der die Porosität ϕ_2 gegenüber ϕ_1 zusätzlich verringert. Die Porositätsänderung (Gl. 2.52) führt zu einer Abweichung der Ausdehnung ε_2 im Vergleich zu ε_1 (Gl. 2.53), während das Aktivmaterialvolumen konstant bleibt.

$$\Delta\phi = \phi_2 - \phi_1 \quad (2.52)$$

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_1 + \Delta\phi \quad (2.53)$$

Analog zum ersten Schritt der Herleitung wird nun die Dehnung ε_2 der Elektrode basierend auf t_2 mittels Gl. 2.55 berechnet. Da nun ε_2 nicht mehr unabhängig von ϕ_2 beschrieben werden kann, wird im dritten Schritt ein Ausdehnungskoeffizient eingeführt.

$$\begin{aligned}
t_2 &= t_0 (\varepsilon_2 + 1) \\
&= t_0 (\varepsilon_1 + \phi_2 - \phi_1 + 1) \\
&= t_0 \left(\phi_{a,0} \chi_{Li} + \phi_2 - \frac{\phi_0}{\phi_{a,0} \chi_{Li} + 1} + 1 \right)
\end{aligned} \tag{2.54}$$

$$\begin{aligned}
\varepsilon_2 &= \frac{t_2 - t_0}{t_0} \\
&= \phi_{a,0} \chi_{Li} + \phi_2 - \frac{\phi_0}{\phi_{a,0} \chi_{Li} + 1}
\end{aligned} \tag{2.55}$$

Gl. 2.55 gilt dabei ebenfalls für die Kompression von porösen Strukturen ohne Aktivmaterialausdehnung ($\chi_{Li} = 0$). Dies kann durch die Aufbringung einer externen mechanischen Drucklast, wie beispielsweise einer zusätzlichen Zellverspannung, geschehen. Außerdem gilt der Zusammenhang für den porösen Separator. Die Änderung der Porosität entspricht dabei der Dehnung bzw. Stauchung, die sich durch die externe Drucklast und den elastischen Materialeigenschaften ergibt.

Dritter Schritt: Separation der Dehnung und Porosität

Da es sich bei Gl. 2.55 um die finale Formulierung handelt, wird im Folgenden auf die Indizierung verzichtet.

$$\varepsilon_2 = \varepsilon \tag{2.56}$$

$$\phi_2 = \phi \tag{2.57}$$

$$\varepsilon - \phi = \phi_{a,0} \chi_{Li} - \frac{\phi_0}{\phi_{a,0} \chi_{Li} + 1} \tag{2.58}$$

Für den Fall, dass $\phi = \phi_1$ wird Gl. 2.58 zu Gl. 2.50 umgeformt. Somit ist Gl. 2.58 ebenfalls eine konsistente Formulierung für die Entwicklung der Porosität und der Ausdehnung für den Grenzfall ohne mechanische Beschränkung. Zur Lösung von Gl. 2.58 wird in Anlehnung an [52] der Ausdehnungskoeffizient g eingeführt ($0 \leq g \leq 1$). g beschreibt dabei den Anteil der Aktivmaterialexpansion, der tatsächlich zur Ausdehnung der porösen Elektrode beiträgt (Gl. 2.59). g kann damit in Gl. 2.50 integriert werden, was zu Gl. 2.60 führt.

$$g = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_1}. \tag{2.59}$$

$$\varepsilon = g \phi_{a,0} \chi_{Li} \tag{2.60}$$

Die Gl. 2.58 lässt sich unter Berücksichtigung von Gl. 2.60 in den Zusammenhang 2.61 überführen, wodurch die Porosität durch χ_{Li} und g beschrieben werden kann.

$$\phi = \phi_{a,0} \chi_{Li} (g - 1) + \frac{\phi_0}{\phi_{a,0} \chi_{Li} + 1} \tag{2.61}$$

Zum Beweis einer in sich geschlossenen Formulierung kann Gl. 2.59 unter Verwendung der zuvor hergeleiteten Zusammenhänge umgeformt werden:

$$\begin{aligned}\frac{\varepsilon}{\varepsilon_1} &= \frac{\varepsilon_1 + \Delta\phi}{\varepsilon_1} = 1 + \frac{\phi - \phi_1}{\varepsilon_1} \\ &= 1 + \frac{\phi_{a,0} \chi_{Li}(g - 1)}{\phi_{a,0} \chi_{Li}} = g\end{aligned}\quad (2.62)$$

Die mechanische Definition von g basiert auf dem dritten Newton'schen Gesetz. Da sich die Elektrode bzw. der Elektrodenstapel und das Zellgehäuse im Gleichgewichtszustand befinden, wirkt keine Beschleunigung auf die Objekte. Die entstandenen mechanischen Spannungen aus Elektrodenkompression und Gehäusedeformation können in Gl. 2.63 gleichgesetzt werden. Die Verformung des Gehäuses aus dem ursprünglichen Zustand entspricht dabei der zuvor beschriebenen realen Elektrodenexpansion ε während die Kompression durch $\Delta\phi$ beschrieben ist. Die Elastizität des Gehäuses wird mit dem E-Modul E_c ausgedrückt. Dies wiederum ist das Verhältnis aus dem mechanischen Druck und der entsprechenden relativen Gehäuseverformung, bezogen auf die innere Gehäusedicke. Dabei liegt die Annahme zugrunde, dass die innere Gehäusedicke der Stackdicke entspricht. K beschreibt die Elastizität der Elektroden bzw. des Elektrodenstapels bei einachsiger Druckbelastung. Da Kompression und Ausdehnung in entgegengesetzte Richtung wirken, ist ein negatives Vorzeichen einzuführen. Unter Einbeziehung von Gl. 2.60 und den Porositätsdefinitionen (Gl. 2.51, 2.61 und 2.52) kann eine rein mechanische Definition von g in Gl. 2.63 hergeleitet werden.

$$\begin{aligned}\varepsilon E_c &= -\Delta\phi K \\ g \phi_{a,0} \chi_{Li} E_c &= -\phi_{a,0} \chi_{Li}(g - 1) K \\ g E_c &= -(g - 1) K \\ g &= \frac{K}{K + E_c}\end{aligned}\quad (2.63)$$

Abb. 2.3 zeigt die Beeinflussung von ε und ϕ durch unterschiedliche mechanische Randbedingungen, die durch die Gehäusesteifigkeit E_c ausgedrückt werden, in Abhängigkeit von χ_{Li} . Dabei wurde die zuvor beschriebene mathematische Herleitung angewendet. Für die Berechnung wurde eine im initialen Zustand unverspannte Elektrode angenommen.

Bei sehr geringen Gehäusesteifigkeiten tritt der Grenzfall der freien Ausdehnung ein, was $g = 1$ entspricht und zu keinem Anstieg des mechanischen Druckes führt. Außerdem liegt in diesem Fall bereits eine Verringerung von ϕ vor. Dies ist der experimentell bestätigten Annahme während der Herleitung geschuldet, dass das Gesamtvolumen der Elektrode entsprechend der Ausdehnung des Aktivmaterials vergrößert wird, während das absolute Porenvolumen für $g = 1$ konstant bleibt. Wird nun ein E_c im Bereich bis zu 0,1 GPa variiert, lässt sich die größte Beeinflussung bezüglich der Verringerung von ε und ϕ beobachten. Jedoch hat ein entsprechend steifes Gehäuse von $E_c = 0,1$ GPa bei $\chi_{Li} = 0,1$, was in etwa der Ausdehnung von Graphit während der Lithiierung entspricht, bereits einen signifikanten Druckanstieg von ca. 2,5 MPa und eine Porositätsreduktion von ca. 7 % zur Folge. Eine weitere mechanische Versteifung von über 0,1 GPa hat lediglich geringfügige Auswirkungen auf ε und ϕ und führt zudem zu sehr hohen mechanischen Drücken. Die Änderung des Transportfaktors f , der nach Gl. 2.17 die effektive ionische Leitfähigkeit innerhalb der porösen Elektrode beschreibt, kann unter Einbeziehung von ε und ϕ mit Gl. 2.64 berechnet werden.

$$\Delta f = 1 - \frac{\phi}{\tau_0(1 + \varepsilon)} \Big/ \frac{\phi_0}{\tau_0} = 1 - \frac{\phi}{\phi_0(1 + \varepsilon)}\quad (2.64)$$

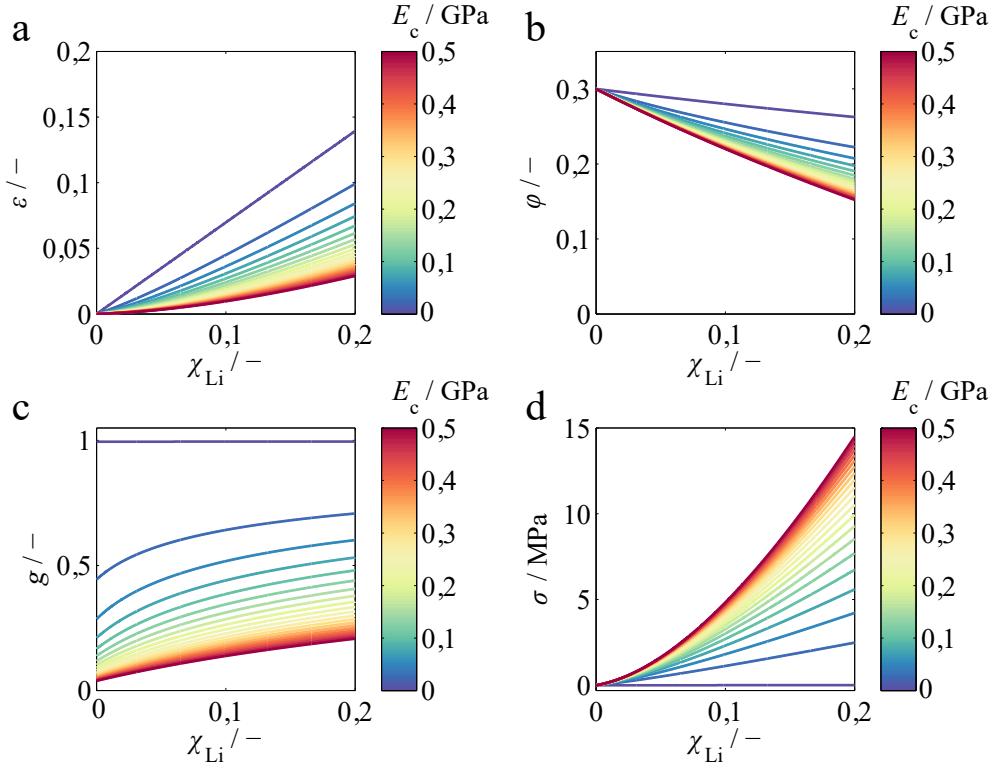


Abb. 2.3: Abhängigkeit der Dehnung ε (a) und der Porosität ϕ (b) einer Elektrode in Abhängigkeit der Aktivmaterialausdehnung χ_{Li} für verschiedene Gehäusesteifigkeiten E_c berechnet mit Gl. 2.60 und 2.61 sowie der Ausdehnungskoeffizient g (c) und die entsprechende mechanische Spannung σ (d). Für die Berechnung wurde eine initiale Porosität von $\phi_0 = 0,3$ und eine kompressionsabhängige Steifigkeit der Elektrode von $K = (996(\varepsilon_1 - \varepsilon) + 20)$ MPa [55] verwendet. Die jeweils gezeichneten Kurven sind äquidistant auf der E_c -Achse in 25 MPa Schritten zwischen 0 GPa und 0,5 GPa anzutragen.

Dabei wird die Dickenänderung der Elektrode durch eine entsprechende Erhöhung der Tortuosität berücksichtigt ($\tau = \tau_0(1+\varepsilon)$). Damit wird eine effektive Weglängenänderung des Ionenflusses innerhalb der Elektrode hervorgerufen. Die Abb. 2.4 zeigt Δf als Funktion von χ_{Li} entsprechend der Abb. 2.3. Dabei wurde in Abb. 2.4a ausschließlich die Änderung von ϕ berücksichtigt, während in Abb. 2.4b sowohl ϕ und ε nach Gl. 2.64 einbezogen wurden. Die signifikantesten Unterschiede ergeben sich dabei bei geringen Gehäusesteifigkeiten, da für diese Fälle ε am größten ist. Für sehr hohe E_c -Werte ist die Ausdehnung der Elektrode klein und kann somit für die Berechnung von f vernachlässigt werden.

Durch die Implementierung der mechanischen Definition von f in ein mechanisch-gekoppeltes elektrochemisches Simulationsmodell kann der Einfluss des entstehenden oder herrschenden mechanischen Druckes auf den Ionentransport im Elektrolyten und damit auf das elektrochemische Systemverhalten von verspannten Li-Ionen Zellen untersucht werden.

2.5 Das thermische Modell

Das thermische Modell einer Batteriezelle besteht aus einer Wärmequelle, die aus den spezifischen ohmschen Verlusten \dot{q}_{ohm} , den Verlusten aus der Reaktionswärme \dot{q}_{reac} und der Entropieänderung \dot{q}_{rev} gespeist wird. Die entstehende Wärme kann durch die Wärmekapazität der Zelle

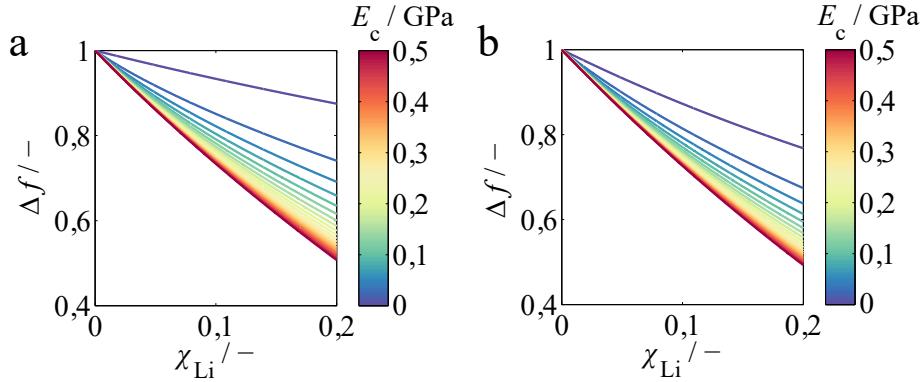


Abb. 2.4: Änderung der ionischen Leitfähigkeit einer Elektrode in Abhängigkeit der Aktivmaterialausdehnung χ_{Li} bei Vernachlässigung der Elektrodenausdehnung (a) und unter Einbeziehung der Elektrodenausdehnung (b). Für die Berechnung wurde eine initiale Porosität von $\phi_0 = 0,3$, Tortuosität von $\tau_0 = 7$ und eine kompressionsabhängige Steifigkeit der Elektrode von $K = (996(\varepsilon_1 - \varepsilon) + 20) \text{ MPa}$ [55] verwendet. Die jeweils gezeichneten Kurven sind äquidistant auf der E_c -Achse in 25 MPa Schritten zwischen 0 GPa und 0,5 GPa anzutragen.

$C_{p,\text{cell}}$ aufgenommen werden, was zu einer Änderung der Temperatur T führt, sowie durch Wärmeleitung \dot{Q}_{conv} und Wärmestrahlung \dot{Q}_{rad} an die Umgebung abgegeben werden. Die gesamte Wärmebilanz des thermischen Modells wird demnach mit Gl. 2.65 berechnet.

$$C_{p,\text{cell}} \frac{\partial T}{\partial t} + \dot{Q}_{\text{conv}} + \dot{Q}_{\text{rad}} = \int_0^V (\dot{q}_{\text{ohm}} + \dot{q}_{\text{reac}} + \dot{q}_{\text{rev}}) dV \quad (2.65)$$

Die Wärmeabgabe von der Zelle an ihre Umgebung durch Konvektion wird durch die thermische Leitfähigkeit α_{conv} beschrieben (Gl. 2.66). T_∞ beschreibt dabei die Umgebungstemperatur eines unendlich ausgedehnten Volumens, wodurch eine Änderung der Umgebungstemperatur vernachlässigt werden kann. Der von der Zelle abgestrahlte Wärmestrom wird durch das Stefan-Boltzmann-Gesetz 2.67 beschrieben. In dieser Gleichung ist ϵ der Emissionsgrad, σ_B die Stefan-Boltzmann-Konstante und A die abstrahlende Oberfläche.

$$\dot{Q}_{\text{conv}} = \alpha_{\text{conv}} (T - T_\infty) \quad (2.66)$$

$$\dot{Q}_{\text{rad}} = \epsilon \sigma_B A (T^4 - T_\infty^4) \quad (2.67)$$

Der durch elektrische Verluste entstehende Wärmestrom \dot{q}_{ohm} wird mit Gl. 2.68 ermittelt. Dieser Zusammenhang beinhaltet die Überspannungen in der festen Phase und im Elektrolyten. Die Reaktionswärme in Gl. 2.69 wird durch die Durchtrittsüberspannung (Butler-Volmer-Gleichung) hervorgerufen. Der reversible Wärmeumsatz (Gl. 2.70) kann durch die Entropieänderung durch die Lade- und Entladeprozesse erklärt werden und wird mathematisch durch die Temperaturabhängigkeit der Ruhespannung $\frac{\partial \varphi^0}{\partial T}$ ausgedrückt.

$$\dot{q}_{\text{ohm}} = i_s \nabla \varphi_s + i_l \nabla \varphi_l + \frac{2 \kappa_l R T}{z F} (1 - t_+^0) \left(1 + \frac{\partial \ln f_\pm}{\partial \ln c_l} \right) \quad (2.68)$$

$$\dot{q}_{\text{reac}} = F a_s i_n \varphi \quad (2.69)$$

$$\dot{q}_{\text{rev}} = F a_s i_n T \frac{\partial \varphi^0}{\partial T} \quad (2.70)$$

Das vorgestellte thermische Modell entspricht einem 0-dimensionalen Ansatz. Dies bedeutet, dass die Batteriezelle physikalisch auf einen Punkt konzentriert wird. Dessen Temperaturentwicklung wird durch eine thermische Quelle, eine Wärmekapazität und eine thermische Energieabgabe an die Umgebung beschrieben. Somit stellt dieses thermische Modell die einfachste Möglichkeit dar, die Erwärmung von Li-Ionen Zellen abzubilden. Temperaturgradienten, die durch die geometrische Ausdehnung und Wärmeleitung in der Elektrodeneinheit und in der Zelle entstehen, werden durch dieses Modell nicht beschrieben. Damit gilt dieses Modell in erster Näherung insbesondere für kleine Batteriezellen.

2.6 Impedanzbasiertes Modell zur Parametrisierung

Die impedanzbasierte Modellbildung findet vielfach Anwendung zur elektrischen Zell- und Systemmodellierung [12, 56] sowie zur Identifizierung physikalischer Prozesse [11], das auch im Rahmen dieser Arbeit angewendet wird. Zur Bestimmung des komplexen Zellwiderstands (Impedanz) wird das System in der Regel mit einem sinusförmigen Strom- oder Spannungssignal angeregt und die entsprechende Systemantwort aus Spannung oder Strom aufgezeichnet. Aus einer Überlagerung von resistivem, induktivem und kapazitivem Verhalten resultiert eine frequenzabhängige Phasenverschiebung zwischen Strom und Spannung. Der Betrag der Impedanz wird aus dem Verhältnis der Effektivwerte von Spannung und Strom ermittelt. Bei der Durchführung zahlreicher Impedanzmessungen innerhalb eines Frequenzbereichs, beispielsweise zwischen 100 kHz und 10 mHz, wird von elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) gesprochen. Da die physikalischen Prozesse unterschiedliche Zeitkonstanten besitzen, können diese mittels EIS unterschieden und quantifiziert werden. Als Nachteil der EIS sind an dieser Stelle die Sensibilität gegenüber Kontaktierungsunterschieden zu nennen, die insbesondere im hochfrequenten Teil bei Frequenzen größer 1 kHz das Spektrum beeinflussen können [56]. Da außerdem die zellinternen Prozesse starke Temperaturabhängigkeiten aufweisen, muss auf die Temperatur während einer Messung möglichst exakt definiert werden. Dies kann beispielsweise durch eine Temperaturkammer gewährleistet werden. Zur Reproduzierbarkeit und Einhaltung eines Gleichgewichtszustandes, muss auf eine möglichst geringe Einflussnahme auf das System durch die EIS-Messung selbst geachtet werden. Deswegen werden EIS-Messung an Li-Ionen Zellen in der Regel im galvanostatischen Modus durchgeführt. Die Stromamplitude sollte so klein wie möglich gewählt werden (beispielsweise $I \leq C/20$) und vor der Messung muss eine ausreichende Relaxationszeit eingehalten werden. Durch die Übertragung der physikalischen Teilprozesse auf einfache elektrische Bauelemente können physikalische Parameter identifiziert und quantifiziert werden. Exemplarisch wurde dies in Abb. 2.5 durchgeführt.

Die wesentlichen Prozesse in porösen Elektrodenstrukturen in Abb. 2.5a sind der ionische Transport im Elektrolyten (Z_{ion}), die elektronische Leitung (R_e), die Ladungs-Transfer Reaktion (R_{ct}) und die Diffusion im Aktivmaterialpartikel (Z_D). Die Ausbildung der Doppelschicht im Nanometerbereich mit der Kapazität C_{dl} an der Aktivmaterialpartikel-Elektrolyt Grenzfläche ist in Abb. 2.5a der Übersichtlichkeit wegen nicht dargestellt. Im Zeitbereich wird C_{dl} beim Kurzzeitverhalten im Bereich von etwa 1 ms bis 100 ms sichtbar. Die in Abb. 2.5a gezeigten Prozesse laufen in einer Li-Ionen Zelle in beiden Elektroden ab, weshalb in Abb. 2.5b eine Aufteilung in Anode und Kathode erfolgt. Der Separator kann über einen rein ohmschen Widerstand für den Ionentransport im Elektrolyten beschrieben werden. Da bei realen Zellen R_e und R_{ion} nicht unterschieden werden können, werden diese häufig zum Innenwiderstand R_i zusammengefasst. Im Falle von porösen Elektroden kann das RC-Glied bestehend aus R_{ct} und C_{dl} zusätzlich durch den Ionentransport R_{ion} im Elektrolyten beeinflusst werden, da ein einfaches Ersatzschaltbild keine Konzentrationsgradienten abbilden kann. Diese Komponente wird in der Literatur oftmals nicht beachtet und dadurch wird der gesamte Widerstandsanteil des RC-Glieds als R_{ct} bewertet [11].

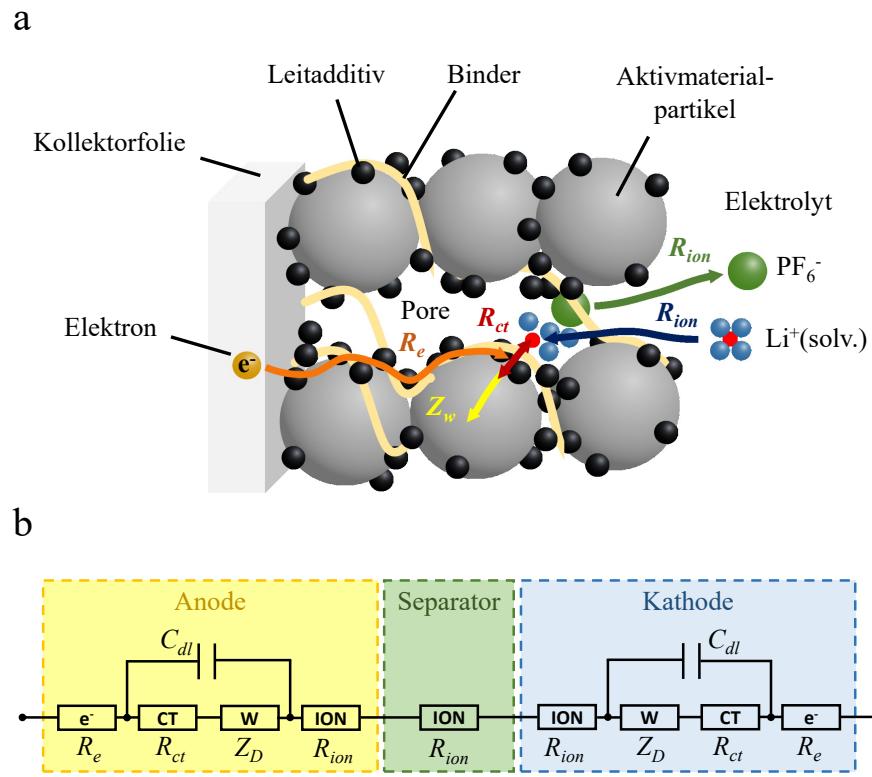


Abb. 2.5: a) Zuordnung von Widerstandskomponenten und elektrochemischen Teilprozessen in porösen Elektroden [57] und b) exemplarische Ableitung des impedanzbasierten Modellansatzes für die Parametrisierung elektrochemischer Prozesse.

Im Rahmen dieser Arbeit wird deshalb untersucht, wie der Ionentransport die experimentelle Bestimmung von R_{ct} beeinflusst.

3 Methoden und Materialien

In diesem Kapitel werden die Parametrisierungs- und Validierungsmethoden vorgestellt und explizit auf die dafür verwendeten Materialien bzw. Li-Ionen Zelltypen eingegangen. Der dafür verfolgte Ansatz umfasst eine ganzheitliche Parametrisierung des in großformatigen Vollzellen eingesetzten Materialsystems. Die identifizierten Parameter umfassen physikalische Größen der Pulver, wie die Partikelgröße und die Reindichte, elektrochemische Kenngrößen wie die Austauschstromdichte und Diffusionskonstanten der Aktivmaterialien sowie mechanische Kenngrößen. Ein möglichst umfassendes Verständnis für die notwendigen Modellparameter und dessen Bestimmungsmethoden sind maßgeblich für die Validität der Simulationsergebnisse. Aus diesem Grund wird besonderes Augenmerk auf die Methodik der ladezustands- und temperaturabhängigen Diffusions- und Austauschstromdichteparametrisierung gelegt. Um die effektive ionische Leitfähigkeit des Elektrolyten in den porösen Strukturen des Separators und der Elektroden in Abhängigkeit des mechanischen Druckes bestimmen zu können, wurden impedanzspektroskopische Untersuchungen an symmetrischen Messzellen bei variabler mechanischer Verspannung als geeignete Methode identifiziert. Zur korrekten Beschreibung des mechanischen Systemverhaltens sind darüber hinaus Expansions- und Kompressionsmessungen an den Elektroden und Separatoren notwendig.

3.1 Messmethoden

3.1.1 Ruhespannung

Die Lithiumkonzentration im Aktivmaterial der Elektroden muss in Abhängigkeit des Ladezustandes der Vollzelle bestimmt werden. Da Li-Ionen Zellen im vollständig entladenen Zustand hergestellt werden, ist die Li-Konzentration im Ausgangszustand innerhalb des Graphits extrem gering, was reinem Graphit (C_6) entspricht. Für die Kathode entspricht die initiale Li-Konzentration der maximalen Konzentration, die aus der Dichte ρ und der molaren Masse M des Aktivmaterials nach Gleichung 3.1 berechnet wird.

$$c_{s,max} = \frac{\rho}{M} \quad (3.1)$$

Bei der physikalischen Modellierung elektrochemischer Systeme ist die Li-Konzentration c_s im Aktivmaterial eine abhängige Variable. Bei der Bildung von Legierungen bzw. Interkalationsverbindungen kann der stöchiometrische Anteil x aus dem Verhältnis der aktuellen Konzentration und der maximal möglichen Konzentration (Gl. 2.1) berechnet werden, was dem Lithiierungsgrad der Aktivmaterialien entspricht. Unter Einbeziehung des Faraday'schen Gesetzes 3.2 wird die Änderung des Lithiierungsgrades Δx durch Gl. 3.3 ausgedrückt ($z = 1$).

$$n = \frac{Q}{z F} \quad (3.2)$$

$$\Delta x = \frac{\Delta c_s}{c_{s,max}} = \frac{\Delta n}{V_a c_{s,max}} = \frac{\Delta Q}{F V_a c_{s,max}} \quad (3.3)$$

Dabei bezieht sich das elektrochemisch-aktive Volumen V_a auf das gesamte Volumen der Ak-

tivmaterialpartikel innerhalb der Elektrode im Ausgangszustand. V_a wird über das äußere Gesamtvolumen der Elektrode V_e und dem aktiven Volumenanteil ϕ_a ausgedrückt (Gl. 3.4).

$$V_a = \phi_a V_e \quad (3.4)$$

3.1.2 Austauschstromdichte, Reaktionsrate und Doppelschichtkapazität

Für kleine Durchtrittsüberspannungen ($\varphi \ll \frac{RT}{\alpha F} \approx 51 \text{ mV}$, $\alpha = 0,5$ und $T = 298 \text{ K}$) kann die Butler-Volmer-Gleichung mittels Taylor-Polynom wie folgt approximiert werden [58]:

$$\begin{aligned} i_D &= F i_n \approx i_0 \left(1 + \frac{\alpha F}{RT} \varphi - 1 + \frac{(1-\alpha) F}{RT} \varphi \right) \\ &= \frac{i_0 F}{RT} \varphi \end{aligned} \quad (3.5)$$

$$r_{ct} = R_{ct} S = \frac{\varphi}{i_D} \quad (3.6)$$

$$i_0 = \frac{RT}{F R_{ct} S} \quad (3.7)$$

Außerdem kann die Austauschstromdichte in Abhängigkeit der Li-Konzentration des Aktivmaterials mit Gl. 2.6 beschrieben werden. Unter der Annahme, dass die anodische und kathodische Reaktionsrate identisch sind ($k_0 = k_a = k_c$), kann i_0 mit Gl. 3.8 berechnet werden, wobei die Definition des Lithiierungsgrades x (Gl. 2.1) verwendet wurde. Somit beschreibt i_0 in Abhängigkeit von x die in Abb. 3.1 gezeigte Halbkreisform. Durch die Anpassung der Funktion 3.8 an konzentrationsabhängige Messdaten der Austauschstromdichte kann k_0 quantifiziert werden.

$$i_0 = F k_0 c_{s,max} (1-x)^{1-\alpha} x^\alpha \left(\frac{c_l}{c_{l,ref}} \right)^\alpha \quad (3.8)$$

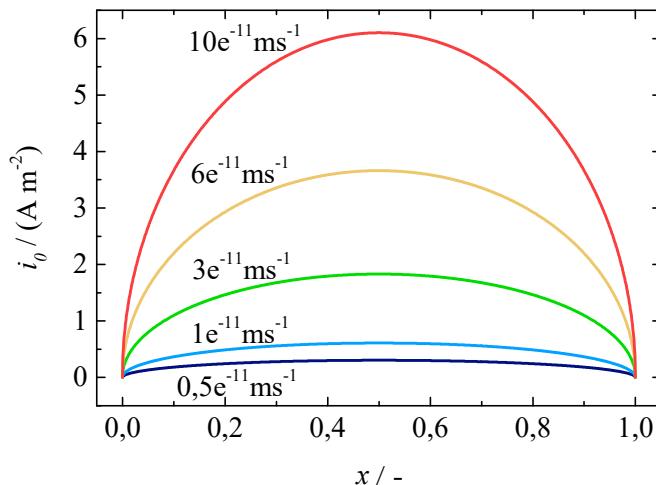


Abb. 3.1: Exemplarische Berechnung der Austauschstromdichte i_0 nach Gl. 3.8 als Funktion des Lithiierungsgrades x für verschiedene Reaktionsraten unter Verwendung von $c_{s,max} = 40\,000 \text{ mol m}^{-3}$ und $c_l = 1000 \text{ mol m}^{-3}$.

Die Bestimmung des Ladungs-Transfer-Widerstandes erfolgt in dieser Arbeit durch impedanzspektroskopische Untersuchungen. Dabei kann jede Elektrodenreaktion durch eine Zeitkonstante beschrieben werden, die sich aus R_{ct} und der Doppelschichtkapazität C_{dl} zusammensetzt. Diese entsteht an der Grenzfläche zwischen den Aktivmaterialpartikeln und dem Flüssigelektrolyten und kann beispielsweise durch das Modell nach Helmholtz [58] beschrieben werden. Da es sich bei Elektroden von Li-Ionen Zellen um poröse heterogene Strukturen handelt, wird anstelle eines idealen Kondensators ein Constant Phase Element (CPE) oder auch Q-Element verwendet. Das durch Parallelschaltung mit einem Widerstand (in diesem Fall R_{ct}) entstehende RQ-Element zeigt einen gestauchten Halbkreis im Nyquistplot im Vergleich zum reinen RC-Glied. Die Größe dieser Stauchung wird durch den Exponenten γ bestimmt, der die Abweichung der tatsächlichen Kapazität im Vergleich zum idealen Plattenkondensator beschreibt ($\gamma=1$ entspricht dem idealen Plattenkondensator, $0 \leq \gamma \leq 1$ für das CPE). Somit lässt sich die Impedanz der Durchtrittsreaktion in Abhängigkeit der Kreisfrequenz ω nach Gl. 3.9 beschreiben.

$$Z_{RQ}(\omega) = \frac{R_{ct}}{1 + (i\omega)^\gamma R_{ct} Q_{dl}} \quad (3.9)$$

Zur Berechnung der Kapazität der Doppelschicht C_{dl} aus dem CPE wird durch Brug et al. [59, 60] der folgende Zusammenhang hergeleitet:

$$C_{dl} = R_{ct}^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} Q_{dl}^{\frac{1}{\gamma}} \quad (3.10)$$

3.1.3 Diffusion im Aktivmaterial

Galvanostatisch intermittierende Titration (GITT)

Wird eine galvanische Zelle, die als Arbeitselektrode ein Interkalationsmaterial mit dem Volumen V_a , der maximalen Konzentration $c_{a,max}$ und der Diffusionslänge L enthält, mit einem konstanten Strompuls I für eine Zeit τ beaufschlagt, so kann die stöchiometrische Änderung der interkalierenden Spezies (Li) nach Gl. 3.11 berechnet werden (siehe auch Gl. 3.3).

$$\Delta x = \frac{I \tau}{F V_a c_{s,max}} \quad (3.11)$$

Nach Weppner und Huggins [61] kann mittels des Zweiten Fick'schen Gesetzes in einer Raumrichtung die zeitabhängige Konzentration c_s an der Interkalationsoberfläche mit Gl. 3.12 beschrieben werden. Dabei wurden die Randbedingungen einer homogenen initialen Festkörperkonzentration und einem Strom I an der planaren, elektrochemisch aktiven Oberfläche S verwendet.

$$\frac{dc_s}{d\sqrt{t}} = \frac{2I}{FS\sqrt{D\pi}} \quad t \ll \frac{L^2}{D_s} \quad (3.12)$$

Für die Konzentrationsänderung gilt:

$$dc_s = c_{s,max} dx \quad (3.13)$$

Durch Einsetzen von Gl. 3.13 in Gl. 3.12, Erweiterung mit dU und Umformen kann der Zusammenhang 3.14 hergeleitet werden.

$$D_s = \frac{4}{\pi} \left(\frac{I}{FS c_{s,max}} \right)^2 \left(\frac{dU}{dx} / \frac{dU}{d\sqrt{t}} \right)^2 \quad t \ll \frac{L^2}{D_s} \quad (3.14)$$

Für hinreichend kleiner Ströme wird die Änderung der Gleichgewichtsspannung während eines

Strompulses klein und dU/dx kann als konstant angenommen werden. Somit kann dE/dx durch die absoluten Differenzen angenähert werden ($dU/dx = \Delta U_{OCV}/\Delta x$). Damit und mit Gl. 3.11 kann folgender Zusammenhang beschrieben werden:

$$D_s = \frac{4}{\pi} \left(\frac{V_a}{S} \right)^2 \left(\Delta U_{OCV} / \tau \frac{dU}{d\sqrt{t}} \right)^2 \quad t \ll \frac{L^2}{D_s} \quad (3.15)$$

Dieser Ausdruck kann zu Gl. 3.16 transformiert werden, sofern die Bedingung $U \sim \sqrt{t}$ während des Pulses gilt.

$$D_s = \frac{4}{\pi \tau} \left(\frac{V_a}{S} \right)^2 \left(\frac{\Delta U_{OCV}}{\Delta U_{puls}} \right)^2 \quad \tau \ll \frac{L^2}{D_s} \quad (3.16)$$

Da Gl. 3.16 nur für die Diffusion in einer Raumrichtung gilt, wird der Aktivmaterialpartikel als würfelförmig angenommen (Abb. 3.2), wobei zwei gegenüberliegende Oberflächen elektrochemisch aktiv und entsprechend vom flüssigen Elektrolyten umschlossen sind und ausschließlich Diffusion in z-Richtung möglich ist.

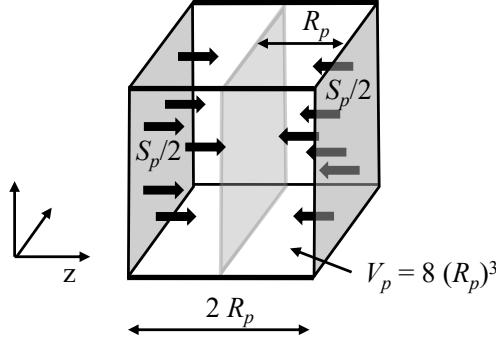


Abb. 3.2: Kubisches Partikelmodell für die Parametrierung der Aktivmaterialdiffusion in z-Richtung mit der elektrochemisch aktiven Oberfläche S_p mittels GITT.

Aus Symmetriegründen kann nun die Diffusionslänge L durch den Partikelradius R_p ersetzt werden. Außerdem gilt für die elektrochemisch aktive Oberfläche Gl. 3.17. Damit kann die finale Version der Berechnung des Diffusionskoeffizienten aus einem Strompuls mittels Gl. 3.18 dargestellt werden [62].

$$S = \frac{V_a}{V_p} S_p = \frac{V_a}{R_p} \quad (3.17)$$

$$D_s = \frac{4 R_p^2}{\pi \tau} \left(\frac{\Delta U_{OCV}}{\Delta U_{puls}} \right)^2 \quad \tau \ll \frac{R_p^2}{D_s} \quad (3.18)$$

Die ursprüngliche Herleitung der GITT-Gleichung basiert dabei auf den Annahmen einer nichtporösen, planaren Elektrode, einer eindimensionalen Diffusion nach dem Fick'schen Gesetz, einer homogenen Stromdichte, keiner Volumen- oder Strukturänderung des Materials und der Vernachlässigbarkeit aller weiterer Überpotentiale. Obwohl diese Annahmen für poröse Batterieelektroden in Kombination mit Flüssigelektrolyten nicht zutreffen, wird die GITT zur Charakterisierung solcher Materialsysteme angewendet [11, 63]. Unter der Annahme, dass die Ein-diffusion von Li in sphärische Partikel erfolgt, kann unter Verwendung von Gl. 3.19 Gl. 3.20 hergeleitet werden.

$$V_m = \frac{M}{\rho} = \frac{M V_a}{m_a} \quad (3.19)$$

$$\begin{aligned} D_{s,kugel} &= \frac{4}{\pi \tau} \left(\frac{m_a V_m}{M S} \right)^2 \left(\frac{\Delta U_{OCV}}{\Delta U_{puls}} \right)^2 \quad \tau \ll \frac{L^2}{D_s} \\ &= \frac{4}{\pi \tau} \left(\frac{V_a}{S} \right)^2 \left(\frac{\Delta U_{OCV}}{\Delta U_{puls}} \right)^2 \quad \tau \ll \frac{L^2}{D_s} \\ &= \frac{4 R_p^2}{9 \pi \tau} \left(\frac{\Delta U_{OCV}}{\Delta U_{puls}} \right)^2 \quad \tau \ll \frac{R_p^2}{D_s} \end{aligned} \quad (3.20)$$

Dabei beschreibt m_a die gesamte Masse, V_a das gesamte Volumen, V_m das molare Volumen, M die molare Masse, ρ die Dichte und S die gesamte Oberfläche des Aktivmaterials. Diese Interpretation entspricht der radialen Diffusion in ein kugelförmiges Aktivmaterial und unterscheidet sich durch einen Faktor von $\frac{1}{9}$ von Gleichung 3.18.

Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)

Durch die Bestimmung des Warburgfaktors Θ aus dem niederfrequenten Teil Messdaten der EIS lässt sich ebenfalls der Diffusionskoeffizient bestimmen [64, 65].

Unter der Annahme, dass die oxidierte Spezies Li^+ im Elektrolyten vorliegt und dessen Diffusionskonstante um mehrere Größenordnungen größer ist als in den Aktivmaterialpartikeln ($D_{ox} \gg D_{red}$) kann mit $D_{red} = D_s$ und $c_{red} = c_s$ Gl. 3.21 hergeleitet werden [64].

$$D_s = \frac{R^2 T^2}{2 F^4 \Theta^2 S^2 c_s^2} \quad (3.21)$$

Bezüglich der Grenzfläche S werden in der Literatur auch an dieser Stelle unterschiedliche Definitionen verwendet. Während Jafta et al. [65] S als geometrische Fläche der Kathode in NMC Halbzellen ansieht, schildern Yang et al. [67] die deutlichen Unterschiede bei der Bestimmung von D_s bei der Verwendung der geometrischen Oberfläche im Vergleich zur Partikeloberfläche, die nach der Methode von Brunauer, Emmet und Teller (BET) gemessen wurde. Zusätzlich kann die aktive Oberfläche unter der Annahme sphärischer Partikel berechnet werden [68]. Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung von D_s aus dem Warburg-Koeffizienten Θ wird durch Shui et al. [62] aufgezeigt (Gl. 3.22). Dabei geht die Steigung des relaxierten Gleichgewichtspotentials dU_{eq}/dx in die Berechnung ein.

$$D_s = \frac{1}{2} \left(\frac{V_m (dU_{eq}/dx)}{F \Theta S} \right)^2 \quad \omega \gg \frac{2 D_s}{R_p^2} \quad (3.22)$$

Puls-Relaxation

Eine weitere Methode zur Bestimmung von D_s nach [69] sieht vor, die Spannungsrelaxation nach einer pulsförmigen Strombelastung zu bestimmen. Das Abklingverhalten des Potentials wird dabei durch die Exponentialfunktion 3.23 beschrieben. C stellt dabei einen Anpassungsparameter dar, t die Zeit nach dem Abschalten des Strompulses und U_{eq} das relaxierte Gleichgewichtspotential.

$$U - U_{eq} = C \exp\left(-\frac{(4,493)^2 D_s t}{R_p^2}\right) \quad (3.23)$$

3.1.4 Effektive ionische Leitfähigkeit

Eine Möglichkeit zur Berechnung der Tortuosität in Abhängigkeit des relativen Porenvolumens ist die Bruggeman-Gleichung 2.20. Aus dem Quotienten der Porosität und der Tortuosität kann wiederum die effektive ionische Leitfähigkeit in porösen Medien berechnet werden (siehe Kapitel 2.3.2). Alternative Methoden zur Messung der Tortuosität sind in Kapitel 3.1.6 erläutert. Die direkte Messung der ionischen Leitfähigkeit innerhalb der Elektroden und des Separators wird in diesem Abschnitt beschrieben.

Eine Möglichkeit ist die Verwendung von freistehenden Elektrodenfilmen, bei denen die Stromkollektorfolie mechanisch oder chemisch entfernt wurde [42, 43]. Durch die Verwendung freistehender Elektroden und EIS-Messungen oder der Polarization Interruption Technique kann die effektive ionische Leitfähigkeit bestimmt werden. Nachteilig an dieser Methode ist jedoch zum einen die Herstellung des freistehenden Elektrodenfilms, zum anderen sind für die Anpassung eines Modells an das Relaxationsverhalten zusätzliche Kenntnisse über die Eigenschaften des Elektrolyten, wie die Transportzahl oder die Diffusionskonstante notwendig.

Die aufwendige Herstellung eines freistehenden Elektrodenfilms kann durch die Anwendung von Impedanzmessungen in symmetrischen Zellsystemen und des Transmission Line Models (TLM) vermieden werden [44, 57, 70, 71]. Das TLM liefert eine analytische Beschreibung der Impedanz des Elektrolyten, der sich in den zylindrischen Poren einer festen Elektrodenphase befindet. Voraussetzung für die Anwendung des TLM sind polarisierbare Elektroden, die die Interkalationsreaktion unterdrücken. Dadurch wird im Impedanzspektrum der Bereich quantifizierbar, in dem der Ionentransport in den Poren stattfindet. In der Regel werden diese Prozesse durch die Durchtrittsreaktion überlagert, sodass diese nicht oder nur andeutungsweise sichtbar sind (vgl. Abb. 3.3a). Im Experiment können blockierende Elektrolyte realisiert werden, indem ein Leitsalz verwendet wird, welches keine interkalierenden Ionen enthält. Landesfeind et al. [44] verwendeten Tetrabutylammoniumperchlorat ($TBAClO_4$) in organischen Lösemitteln. Alternativ können klassische $LiPF_6$ -haltige Elektrolyte verwendet werden, insofern die Elektroden vollständig lithiert oder vollständig delithiert vorliegen [57]. In diesem Fall ist die Austauschstromdichte gleich Null (siehe dafür Abb. 3.1), weshalb die Durchtrittsreaktion unterdrückt wird. Eine solche Konfiguration wird als blockierende Elektrode bezeichnet. Symmetrische Zellen bestehen entweder aus zwei gegenüberliegenden Anoden oder zwei gegenüberliegenden Kathoden, die elektrisch mit einem Separator voneinander getrennt sind. Diese symmetrische Anordnung in Abb. 3.3b ermöglicht die separierte Betrachtung von Anode und Kathode.

Der charakteristische Parameter R_{ion} , der die Mobilität der Li-Ionen innerhalb der porösen Strukturen beschreibt, kann somit unter Anwendung der EIS und des TLM mittels symmetrischen Zellen und eines blockierenden Systems bestimmt werden [44, 57, 71]. Dadurch ist das System ideal polarisierbar und dessen Impedanz kann mittels Gl. 3.24 allgemein ausgedrückt werden. In diesem Ansatz wird das allgemeine CPE verwendet (siehe hierzu Kapitel 3.1.2). Für den Fall eines idealen Plattenkondensators wird der Exponent γ zu eins und Q entspricht der Kapazität.

$$Z_{TLM} = \sqrt{\frac{R_{ion}}{Q(j\omega)^\gamma}} \coth\left(\sqrt{R_{ion}Q(j\omega)^\gamma}\right) \quad (3.24)$$

In Abb. 3.3a sind die Impedanzspektren des TLM in der Nyquist-Darstellung abgebildet. Das ideal polarisierbare System ohne Durchtrittsreaktion entspricht der Kurve (A). Für sehr große

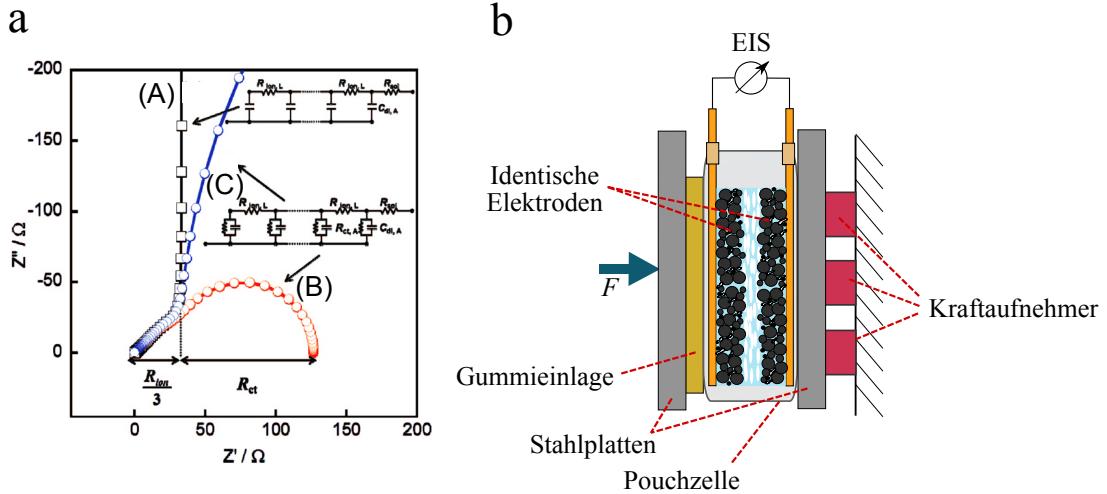


Abb. 3.3: a) Impedanzspektren unter Anwendung des reinen TLM (A) und bei zusätzlicher Beachtung einer Durchtrittsreaktion mit unterschiedlichen Ladungs-Transfer-Widerständen R_{ct} (B und C) [57] und b) Messaufbau zur Bestimmung der druckabhängigen ionischen Leitfähigkeit der Elektroden mittels symmetrischer Zellen.

Frequenzen startet die Kurve unter einem Winkel von 45° nahezu aus dem Ursprung und geht wegen der Elektrodenpolarisation in eine senkrechte Gerade über. Im hochfrequenten Bereich findet die Ionenbewegung innerhalb der Poren statt. Der Realteil der Impedanz für $\omega \rightarrow 0$ entspricht dabei einem Drittel von R_{ion} (Gl. 3.25). Bei der Verwendung eines nicht-idealen Plattenkondensator ($\gamma < 1$) besitzt der niederfrequente Ast eine endliche Steigung (C). Bei vorhandenem Ladungsdurchtritt durchschreitet die Kurve einen Halbkreisbogen (B), was die Datenauswertung erschwert. Die Bestimmung von R_{ion} ohne ein Anpassung der Impedanz 3.24 kann durch lineare Extrapolation des niederfrequenten Astes auf die reale Achse erfolgen [44, 57].

$$\text{Re}\{Z_{TLM}\}_{\omega \rightarrow 0} = \frac{R_{ion}}{3} \quad (3.25)$$

Da bei realen Messzellen zusätzliche Widerstände mitgemessen werden, die durch Kontaktwiderstände und den Separator verursacht werden, müssen diese ebenfalls betrachtet werden. Da diese Widerstände ohmsches Verhalten aufweisen welches im hochfrequenten Bereich sichtbar ist, werden sie in Gl. 3.26 zu R_{hf} zusammengefasst. Die Bestimmung von R_{hf} im Experiment erfolgt durch eine lineare Extrapolation der 45° Geraden auf die reale Achse [44].

$$\text{Re}\{Z\}_{\omega \rightarrow 0} = R_{hf} + \frac{R_{ion}}{3} \quad (3.26)$$

Die Bulk-Leitfähigkeit des Elektrolyten $\kappa_{l,0}$ wird durch die Porosität und Tortuosität der Elektroden reduziert. Die Skalierungsgroße zwischen $\kappa_{l,0}$ und κ_l wird als effektiver ionischer Transportfaktor f bezeichnet. f beschreibt somit die relative Änderung der Bulk-Elektrolytleitfähigkeit durch die poröse Struktur und kann aus R_{ion} , der zweiseitigen Beschichtungsdicke t , der Elektrodenfläche A und $\kappa_{l,0}$ berechnet werden.

$$f = \frac{\phi}{\tau} = \frac{\kappa_l}{\kappa_{l,0}} = \frac{t}{R_{ion} A \kappa_{l,0}} \quad (3.27)$$

Die Bestimmung von R_{ion} und der effektiven ionischen Leitfähigkeit von Separatoren erfolgt in ähnlicher Weise. Jedoch ist hier das TLM nicht notwendig, da der Separators wie ein ohmscher

Widerstand wirkt. Entsprechend kann die Impedanzantwort mittels eines einfachen Constant Phase Elements (CPE) gefittet werden (Gl. 3.28). Da jedoch auch hier hochfrequente elektrolytische Anteile wie beispielsweise Kontakt- oder Übergangswiderstände mitgemessen werden, müssen diese über eine Lagen- oder Dickenvariation des Separators bestimmt werden [42].

$$Z_{Sep} = R_e + R_{ion} + \frac{1}{Q(j\omega)^\beta} \quad (3.28)$$

Als Erweiterung gegenüber den aus der Literatur bekannten ionischen Leitfähigkeitsmessungen werden im Kontext dieser Arbeit druckabhängige Messungen durchgeführt. Eine symmetrische Pouchzelle wird dafür in einer Verspanneinrichtung platziert (Abb. 3.3b). Zur Homogenisierung des Drucks und zum Ausgleich eventueller Unebenheiten, verursacht durch Varianzen in der Schichtdicke der Elektrode oder weiterer Materialien, wird eine Gummieinlage verwendet. Die Spannkraft wird mechanisch über eine Spindel auf die Stahlplatten übertragen und über C9C (HBM) Kraftaufnehmer und einen Almemo 2690 (Ahlborn) Datenlogger eingestellt und aufgezeichnet. Die Impedanzmessungen wurden mittels eines Biologic VSP Potentiostaten/Galvanostaten durchgeführt. Dabei wurde eine Spannungsamplitude von 10 mV gewählt. Der durchlaufene Frequenzbereich entspricht 200 kHz bis 0,1 kHz für die Separatorzellen und 100 kHz bis 1 Hz für die Elektrodenzellen. Es wurden zehn Frequenzpunkte pro Dekade aufgezeichnet und die Messung bei jeder Frequenz fünfmal wiederholt. Zur Bestimmung des Elektrolytbenetzungsverhaltens und eines eventuellen Kriecheffekts wurden zusätzlich zeitabhängige Messungen der unverspannten sowie der verspannten Zellen durchgeführt.

3.1.5 Dilatometrie

Volumenänderungen von Aktivmaterialien

Die Phasenumwandlungen von Graphit während der Lithiumaufnahme sind mit signifikanten Veränderungen der Gitterparameter verknüpft. Dabei wird die Expansion des Graphits durch die Bildung der Graphite-Lithium Interkalation Compounds (LICs) verursacht. Innerhalb von Zweiphasengebieten wird die Ausdehnung oftmals als linear angenommen, wobei jeweils die Endpunkte eine vollständige Phase markieren [10]. In der Literatur lassen sich dazu Ausdehnungen im Bereich von 10 % bis 10,7 % für LiC₆ finden [72–74]. Diese Volumenänderungen sind reversibel, während bei initialen Ladevorgängen oder längeren Zyklisierungen zusätzliche irreversible Dickenzunahmen nachweisbar sind. Diese werden im Wesentlichen durch die Ausbildung einer Passivierungsschicht auf der Oberfläche der Graphitpartikel, die als Solid Electrolyte Interface (SEI) bezeichnet wird, hervorgerufen. Für die Dicke einer einzelnen SEI werden Werte von 10 bis 100 nm aufgeführt [75–77]. Da innerhalb einer Elektrode zahlreiche Partikellagen übereinander liegen, können dadurch irreversible Expansionen im μm-Bereich vorkommen [78]. Zudem können signifikante Anstiege von mechanischen Spannungen innerhalb der Elektroden während der initialen Zyklisierung festgestellt werden [79, 80]. Weiterhin besteht ein direkter Zusammenhang zwischen dem irreversiblen Kapazitätsverlust und der Dickenzunahme.

Analog zum Graphit erfährt auch das Aktivmaterial der Kathode während der Lithiumaufnahme oder -abgabe eine Volumenänderung, die von der Stöchiometrie sowie der Kristallstruktur abhängt. Da jedoch beispielsweise die Ausdehnung von Schichtmetalloxiden ca. eine Größenordnung kleiner ist als die von Graphit, wird bei der Analyse des Expansionsverhaltens von Vollzellen die Kathode oftmals vernachlässigt [81]. Bezüglich des im Rahmen dieser Arbeit verwendeten NCM Materials liegen sehr unterschiedliche Literaturwerte im Bereich von -3,4 % bis 2,4 % und Messmethoden vor [36, 78, 82–85].

Messtechnische Umsetzungen

Volumenänderungen von Aktivmaterialien können auf Kristallebene mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) [72, 86] und theoretischen Berechnungen nach der Dichtefunktionaltheorie (DFT) [73] und auf makroskopischer Ebene mittels Dilatometrie [87–90] nachgewiesen werden. Die Dilatometrie liefert dabei Informationen von hoher praktischer Relevanz für die Entwicklung von neuen Elektroden, Zellen und Batteriesystemen, da die makroskopischen Volumenänderungen in direkter Wechselwirkung mit dem mechanischen Gesamtsystem stehen.

In Bezug auf die Untersuchung elektrochemischer Interkalationsreaktionen wurde die Dilatometrie erstmals in den 1970ern verwendet [87, 91]. Seit der Entwicklung von Li-Ionen Batterien fokussiert sich die Dilatometrie im elektrochemischen Kontext auf die Li-Interkalationsreaktion in Aktivmaterialien in nicht-wässrigen Elektrolyten. Besenhard et al. [92] und Winter et al. [91] nutzten ein Dilatometer, um die Expansion eines Graphit-Einkristalls bei der Lithiierung zu bestimmen. Weitere Arbeiten fokussierten auf die irreversiblen Volumenänderungen und Kapazitätsverluste von Graphit während der ersten Ladung [89, 93]. Heute wird die Dilatometrie zahlreich eingesetzt, um neuartige Materialsysteme, wie beispielsweise Silizium, bezüglich ihrer Stabilität zu verbessern [94–98]. Außerdem gibt es Dilatometer, die den Einfluss der Gegenelektrode durch den Einsatz einer fixierten Glasfritte als Separator eliminieren [50, 90, 99] oder Lithiumtitanat als Gegenelektrode verwenden, was eine vernachlässigbare Volumenänderung besitzt [78, 100]. Mit laserbasierten Messsystemen können mehrdimensionale Expansionsprofile aufgenommen werden [50, 101, 102].

Bei Ausdehnungsmessungen an großformatigen Li-Ionen Zellen kann nicht zwischen der Anode und Kathode unterschieden werden. Außerdem sind die tatsächlich vorliegenden mechanischen Spannungen innerhalb der Elektrodeneinheit unbekannt und messtechnisch nur schwer zugänglich [37, 103, 104]. Für exakte Ausdehnungsmessungen, beispielsweise für die Validierung von Simulationsmodellen, sollte daher der mechanische Spannungszustand möglichst definiert sein. Kommt es durch die Ausdehnung der Elektroden zu einem Druckanstieg, beispielsweise in einer prismatischen Zelle oder durch eine zusätzliche Zellverspannung, ist mit einer zusätzlichen Deformation der Elektroden und des Separators zu rechnen. Durch die Verwendung von unverspannten Pouchzellen oder Messaufbauten, die eine homogene und konstante Verspannkraft sicherstellen, können Kompressionseinflüsse vermieden werden.

Das Elektrodendilatometer

Das im Kontext dieser Arbeit entwickelte und angewendete Elektrodendilatometer ist in Abb. 3.4 dargestellt. Alle metallischen Komponenten sind aus nichtrostendem Stahl hergestellt. Die elektrisch-isolierenden Teile bestehen aus elektrolytbeständigem Polyetheretherketon (PEEK) oder Polyethylen (PE). Die für die Dilatometrie verwendeten Elektroden müssen einseitig beschichtet sein, da die unbeschichtete Seite zur elektrischen Kontaktierung benötigt wird. Außerdem können konventionelle Separatoren verwendet werden. Die Besonderheit des in Abb. 3.4a schematisch gezeigten Aufbaus ist, dass der mechanische Druck auf die Elektroden durch das Einschrauben der Krafteinstellschraube definiert werden kann. Über den Kraftaufnehmer und einen Almemo 2590-4AS (Ahlborn) Datenlogger kann die Kraft überwacht und aufgezeichnet werden. Die *in-situ* Wegmessung erfolgt über einen MT1281 Wegmesssensor und eine ND287 Auswerteelektronik (beides Dr. Johannes Heidenhain). Die gesamte Datenaufzeichnung wird automatisiert über eine LabVIEW (National Instruments) Software gesteuert. Die Zyklisierung des Dilatometers erfolgt mittels eines VSP Potentiostaten/Galvanostaten (Bio-Logic) in einem Trockenraum (Taupunkt < −45 °C, Temperatur 23 °C). Das Einbringen der Elektroden sowie das Befüllen mit Elektrolyt wurde in einer Glovebox unter Inertgasatmosphäre (< 10 ppm H₂O) durchgeführt.

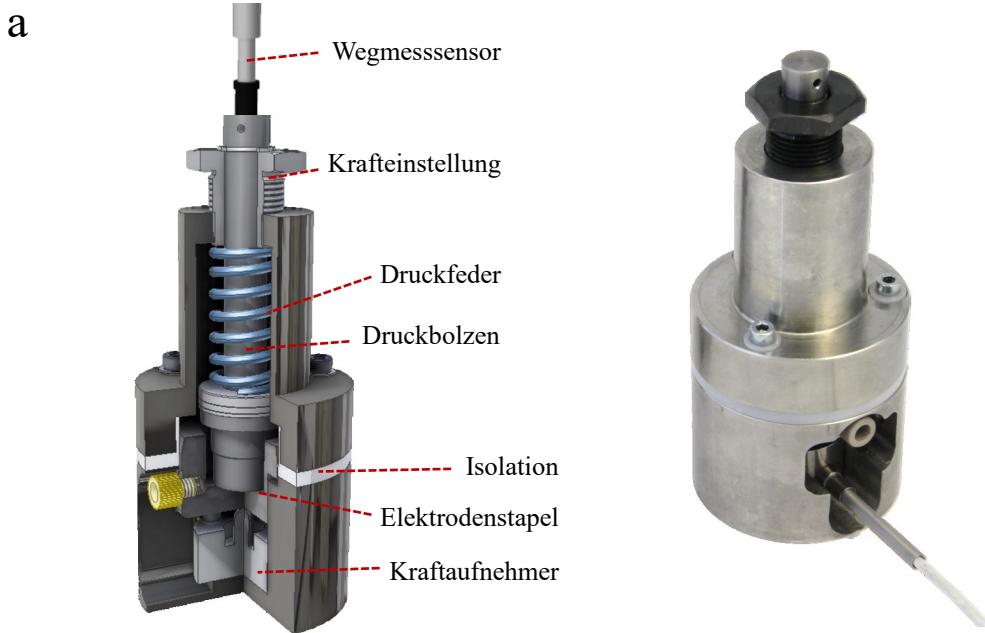


Abb. 3.4: a) CAD Konstruktionsdarstellung des entwickelten Dilatometers im Viertelschnitt und b) Fotografie des angefertigten Dilatometers.

3.1.6 Weitere physikalische Messgrößen

Porosität und Porengrößenverteilung

Das Verfahren zur Bestimmung der Porosität besteht aus der Ermittlung der Rohdichte der Beschichtung $\rho_{electrode}$. Dafür werden mit einer Präzisionsstanze Ronden aus der Elektrode ausgestanzt und deren Masse m und Dicke t bestimmt. Von den Messwerten sind jeweils die Masse und die Dicke der verwendeten Kollektorfolie subtrahiert. Die Porosität kann mit der Bulkmischniedichte ρ_m der Feststoffkomponenten der Elektrode nach Gl. 3.29 berechnet werden.

$$\phi = 1 - \frac{\rho_{electrode}}{\rho_m} = 1 - \frac{m}{A t \rho_m} \quad (3.29)$$

Die Porengrößenverteilung (PGV) der Elektroden und Separatoren kann mittels Quecksilberporosimetrie bestimmt werden. Diese Methode beruht auf dem Prinzip der Intrusion von Quecksilber (Hg) in ein poröses System unter Druck. Der Poredurchmesser d wird dabei als Funktion des angelegten Druckes p bestimmt, der notwendig ist, um das Hg gegen seine Oberflächenspannung in die Poren zu drücken (Washburn-Gl. 3.30). Dabei ist $\gamma = 480 \text{ mN m}^{-1}$ die Oberflächenspannung unter Vakuum bei 20°C und $\vartheta = 140^\circ$ der Kontaktwinkel des Quecksilbers.

$$d(p) = \frac{-4 \gamma \cos \vartheta}{p} \quad (3.30)$$

Für die Analyse der PGV wurden ein Pascal 140 und Pascal 440 (Thermo Scientific) Hg-Porosimeter verwendet. Dafür wird die Probe in ein Dilatometer eingewogen, welches mit einem kapazitiven Messsystem den Hg Füllstand bestimmt. Das Pascal 140 evakuiert zunächst das Dilatometer, füllt das Hg in das Dilatometer ein und führt eine erste Messung bis 100 kPa durch, was einem Poredurchmesser von $14,7 \mu\text{m}$ entspricht. Das äußere Volumen der Probe wird dabei aus der Differenz des Hg-Volumens bei 0 kPa und dem Füllstand einer Blindwert-Messung bestimmt. Dabei wird der Druck kontinuierlich gesteigert und über den Hg-Füllstand

das kumulative Porenvolumen aufgezeichnet. Die mathematische Ableitung der kumulativen Porenvolumenverteilung (Verteilungsfunktion) ergibt dann die differentielle PGV (Dichtefunktion). Anschließend wird mir derselben Probe eine zweite Messung bis 400 MPa unter Verwendung des Pascal 440 durchgeführt. Dabei können Poren bis zu 4 nm erfasst werden.

Da die Elektroden auf eine metallische Kollektorfolie beschichtet sind und ausschließlich die Porosität der Beschichtung bestimmt werden soll, muss das bestimmte Probenvolumen um das Volumen der Metallfolie durch die Verwendung von definierten Stanzlingen bereinigt werden.

Tortuosität

Die Tortuosität beschreibt das Verhältnis aus der realen Pfadlänge l_{path} einer diffundierenden Spezies durch ein poröses Material bezogen auf die kürzest mögliche Weglänge l_0 (Abb. 3.5). Die Tortuosität ist ein Maß für die effektive relative Diffusionslänge in porösen Materialien. Die Tortuosität kann u.a. auf Basis der Partikelgeometrie, Partikelorientierung, Porosität und Porengrößenverteilung abgeleitet werden. Grundlage hierfür ist der Zusammenhang aus Porosität und Tortuosität nach Bruggeman [41] (siehe Gl. 2.20).

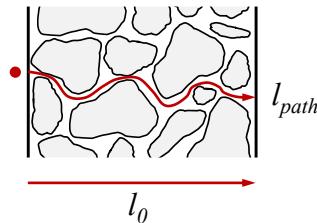


Abb. 3.5: Definition der Tortuosität aus dem Verhältnis der Pfadlänge l_{path} und der minimal möglichen Weglänge l_0 bei der Diffusion eines Teilchens durch eine poröse Membran.

Für zylindrische Poren wurde von Carniglia [105] ein mathematisches Modell beschrieben, welches eine Berechnung der Tortuosität τ aus der PGV ermöglicht. Dabei gilt für den relevanten Porositätsbereich Gl. 3.31 unter der Annahme, dass zylindrische Poren vorliegen. Das mathematische Berechnungsmodell der Tortuosität nach Carniglia [105] ist in der Software SOLID (ThermoFischer Scientific) des Hg-Porosimeters hinterlegt und kann unmittelbar zur Berechnung der Tortuosität aus den Messdaten herangezogen werden.

$$\tau = 2,23 - 1,13 \phi \quad (3.31)$$

Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung der Tortuosität bzw. des Bruggeman-Exponenten wird von Ebner et al. [106, 107] aufgezeigt. Für diese geometrische Methode sind ausschließlich eine mikroskopische Aufnahme eines Querschnittes und eine Ansicht senkrecht auf die Oberfläche einer Elektrode notwendig. Anschließend kann mit der open-source Anwendung *BruggemanEstimator* [107] die Partikelform und die Partikelorientierung innerhalb der Elektrode bestimmt werden. Aus dem Grad der Elliptizität im Vergleich zu sphärischen Partikeln kann der Bruggeman-Exponent abgeschätzt werden. Außerdem bietet dieses Tool die Möglichkeit, durch die Orientierung der Partikel die Richtungsabhängigkeit der Tortuosität zu bestimmen. Darüber hinaus lassen sich in der Literatur zahlreiche Arbeiten finden, die die effektiven Transporteigenschaften in porösen Batterieelektroden mittels Mikrostrukturmodellierung bestimmen [108–113]. Entweder werden für diese Modelle reale Mikrostrukturen durch mikroskopische oder computertomographische Methoden ermittelt oder es werden künstliche Partikelstrukturen generiert. Die Tortuosität kann dann aus Strömungs- oder Leitfähigkeitssimulationen bestimmt werden.

Reindichte und Mischdichte

Zur Bestimmung der Reindichte der Materialien wird die Gasverdrängungsmethode verwendet, die in Pyknometern zum Einsatz kommt. Dabei wird eine bestimmte Probenmasse in eine Messkammer eingebracht, die anschließend evakuiert wird und mit einem Messgas (hier Helium) bis zu einem definierten Druck befüllt wird. Das He dringt dabei in alle offenen Poren und zugänglichen Partikelzwischenräume ein. Anschließend wird das Befüllventil geschlossen über ein weiteres Ventil ein Zusatzvolumen zugeschaltet. Dies hat einen Druckabfall in der Messkammer zur Folge, aus dem das Probenvolumen bestimmt werden kann. Das verwendete Helium-Pyknometer AccuPyc 1330 (Micromeritics) ermöglicht eine automatisierte Messung und Auswertung. Für Feststoffmischungen ohne chemische Reaktion kann die Mischdichte ρ_m aus dem Volumenanteil v_i am Gesamtvolumen und der Reindichte ρ_i der i -ten Komponente nach Gleichung 3.32 berechnet werden.

$$\rho_m = \sum_i v_i \rho_i \quad (3.32)$$

Spezifische Oberfläche

Insbesondere für die Grenzflächenreaktionen (Butler-Volmer-Gleichung) ist die zur Verfügung stehende Oberfläche notwendig, um die Austauschstromdichte zu definieren. Somit ist es von besonderer Wichtigkeit, sowohl für die Parametrierung als auch für die Modellimplementierung die gleiche Datenbasis zu verwenden, um die Reaktionsdynamik korrekt abzubilden. Dabei steht nicht die gesamte Partikeloberfläche für die Li Interkalation bzw. Deinterkalation zur Verfügung. Birkenmaier [114] untersuchte die elektrochemisch-aktive Oberfläche mittels Mikroskopie an Querschnitten von Anoden, die mit Osmiumtetroxid zur Sichtbarmachung von SEI-Reaktionsprodukten behandelt wurden. Da die SEI nur an den aktiven Oberflächen vorhanden ist, konnte eine aktive Oberfläche von ca. 35 % bezogen auf die gesamte Grenzfläche ermittelt werden. Basierend auf Diffusionsmessungen an Vanadiumoxid mittels EIS wurde von Pyun et al. [68] ein Wert von ca. 43 % ermittelt. Da die exakte Bestimmung der elektrochemisch aktiven Oberfläche eine große experimentelle Herausforderung darstellt, wurde im Rahmen dieser Arbeit darauf verzichtet und die Messergebnisse aus der Bestimmung der spezifischen Materialoberfläche nach der BET-Methode verwendet. Da für diese Arbeit sowohl für die Parametrisierung als auch für die Simulation die identischen spezifischen Oberflächen verwendet wurden und diese lediglich eine Normierungsgröße darstellen, wird dieser konsequente Ansatz als ausreichend betrachtet. Die Abkürzung BET steht für die Anfangsbuchstaben der Nachnamen der Entwickler Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett und Edward Teller [115]. Mit dem Gemini V Surface Area Analyzer (Micromeritics) wurde die spezifische Oberfläche S_{BET} der verwendeten Aktivmaterialien in $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ bestimmt. Da das Simulationsmodell volumendefiniert ist, kann die Oberflächendichte S_{spec} (Einheit: $\text{m}^2 \text{m}^{-3} = \text{m}^{-1}$) mit Gl. 3.33 berechnet werden.

$$S_{spec} = S_{BET} \rho \quad (3.33)$$

In Abbildung 3.6 sind der theoretische Zusammenhang zwischen der spezifischen Oberfläche und dem Radius sphärischer Aktivmaterialpartikel sowie typische experimentelle Werte für Graphit und NCM dargestellt. Wegen der runden Partikelform liegt das NCM nahe an den Werten für sphärische Partikel, während Graphit Oberflächenwerte besitzt, die sich von sphärischen Partikeln um bis zu einer Größenordnung unterscheiden können. Dies kann durch die unregelmäßige Struktur des Graphits erklärt werden. Eine Implementierung der aktiven Oberfläche des Graphits als sphärische Partikel in ein Simulationsmodell würde zu systematischen Fehlern insbesondere bei der Ladungs-Transfer-Reaktion führen.

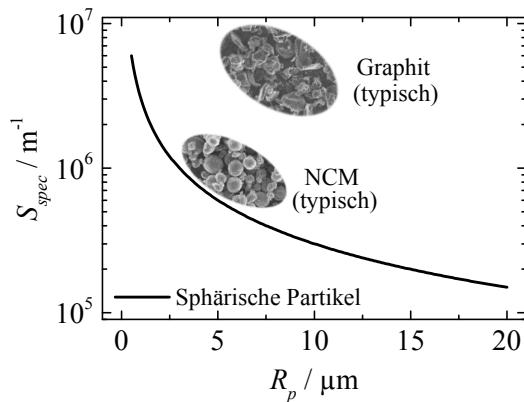


Abb. 3.6: Vergleich der spezifischen Oberfläche aus der Annahme sphärischer Partikel mit typischen Werten von NCM und flakeartigem Graphit für Li-Ionen Batterien.

Graphitpartikel können in vielen verschiedenen Ausprägungen in Li-Ionen Batterien vorkommen, die sich in ihrer Geometrie und Oberfläche deutlich unterscheiden. Außerdem wurde für die Berechnungen die gesamte Partikeloberfläche einbezogen. Da insbesondere bei Graphit die Interkalation von Li nur über die offenen Enden der Graphitlagen geschieht, wird die tatsächlich aktive Oberfläche geringer sein als die gemessene BET Oberfläche.

Partikelgröße und Partikelgrößenverteilung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Laserbeugungs-Partikelgrößenanalyse unter Verwendung des Mastersizer 3000 (Malvern) eingesetzt. Mit einem He-Ne-Laser ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$) und Linsensystemen wird ein kontinuierlicher Teilchenstrom in einem Lösemittel oder Gas mit einer ebenen Lichtwelle bestrahlt. In Abhängigkeit der Partikelgröße kommt es zu Beugungsmustern unterschiedlicher Dichte. Die Dichte der Beugungsringe sphärischer Partikel nimmt für größer werdende Partikel zu. Für hinreichend große Partikel $> 1 \mu\text{m}$ kann die Fraunhofer-Beugung zur Beschreibung der Lichtablenkung verwendet werden. Das Beugungsbild wird durch einen Photodetektor erfasst und elektronisch ausgewertet. Durch den Partikelstrom werden zahlreiche Partikel vermessen und daraus eine Größenverteilung erstellt.

Kompressibilität

Zur Bestimmung des Kompressionsverhaltens der Elektroden und des Separators wurden diese in Ronden mit einem Durchmesser von 18 mm gestanzt. Um den Fehler der Wegmessung zu reduzierten, wurden jeweils fünf Lagen der Elektroden bzw. 100 Lagen des Separators für eine Messung in die in Abb. 3.7 gezeigte Vorrichtung gestapelt. Anschließend wurde mittels einer Pipette 0,5 ml Elektrolyt eindosiert. Die Kompressionsmessung wurde unter Verwendung der zwicki-Line Z2.5 (Zwick Roell) Zug-Druck-Prüfmaschine in einer Glovebox durchgeführt. Die Messtemperatur betrug dabei $25^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$. Vor der eigentlichen Messung wurden die Proben mit einer Kraft von 50 N belastet, um eventuelle Delamination oder Stanzgrate zu glätten. Die gewählte Kraftänderungsrate beträgt 5 N s^{-1} . Diese Änderungsrate wurde definiert, um Versteifungseffekte durch die Elektrolytverdrängung zu vermeiden. Außerdem wird angenommen, dass Kriecheffekte weitestgehend in das Messergebnis mit einfließen. Vor jeder Messung wurde die Eigenverformung des Messaufbaus bestimmt und vom Messergebnis mit Probe abgezogen. Zur Berechnung der relativen Kompression ε der Elektroden wurde angenommen, dass die Deformation nur innerhalb der porösen Strukturen stattfindet und somit eine Verformung der metallischen Kollektorfolie vernachlässigt werden kann. Die mechanische Druckspannung σ wird

aus der Kraft und der Probenfläche, die identisch zur Stempelfläche ist, bestimmt. Zur Berechnung des druckabhängigen Kompressionsmoduls K wird folgender differentieller Zusammenhang verwendet:

$$K(\sigma) = \frac{\partial \sigma}{\partial \varepsilon} \quad (3.34)$$

Das Kompressionsmodul des gesamten Elektrodenstapels kann aus den einzelnen Modulen von Anode, Kathode und Separator (K_{an} , K_{cat} und K_{sep}) nach Gl. 3.35 gebildet werden.

$$K \approx \left(\frac{v_{an}}{K_{an}} + \frac{v_{cat}}{K_{cat}} + \frac{v_{sep}}{K_{sep}} \right)^{-1} \quad (3.35)$$

Diese Formulierung ergibt sich aus der mechanischen Reihenschaltung der einzelnen Lagen, wobei die Kompression der metallischen Kollektorfolien vernachlässigt wird. v_{an} , v_{cat} und v_{sep} entsprechen den relativen volumetrischen Anteilen der Komponenten am Gesamtvolume des Stapels.

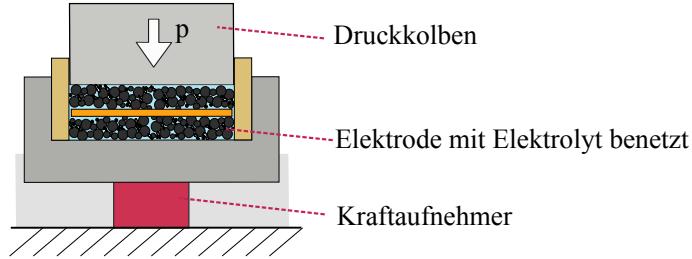


Abb. 3.7: Vorrichtung zur Durchführung der Kompressionsmessungen an Elektroden und Separatoren unter Elektrolyteinfluss.

Elektronische Leitfähigkeit

Die elektronische Leitfähigkeit der Elektrodenbeschichtung wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit über die Bestimmung des Durchgangswiderstandes senkrecht durch die Elektroden bestimmt. Dafür wurde eine Vierleiter-Messanordnung verwendet (Abb. 3.8). Da der Wert des elektronischen Widerstands einer Elektrodenronde (Durchmesser 25 mm) im Milliohm-Bereich erwartet wird, wurde zur präzisen Widerstandsmessung ein Milliohmmeter verwendet, welches einen Messstrom von 3 A zur Verfügung stellt. Dieser wurde über massive Messingringelektroden flächig in die poröse Batterieelektrode eingelegt. Der Spannungsabfall über den Prüfling wurde mittels überfederter Messing-Kontaktstifte im Zentrum der Ronde bestimmt. Im Falle von beidseitig beschichteten Elektroden kann der Spannungsabfall über die metallische Kollektorfolie im Vergleich zur Beschichtung vernachlässigt werden, da die elektrische Leitfähigkeit der Beschichtung um etwa vier Größenordnungen geringer ist.

Die elektronische Leitfähigkeit κ_s wird nach Gl. 3.36 berechnet. Dabei steht t für die Dicke der Beschichtung, A für die Fläche der Ronden und R für den Widerstand. Da der gemessene elektrische Widerstand der Compositelektroden inklusive Poren, Bindermaterialien und Leitadditiven bestimmt wird, kann κ_s als effektive elektronische Leitfähigkeit verstanden werden. Die Kraft, mit der die Elektrode bei der Messung kontaktiert wurde, entspricht der Gewichtskraft der oberen Elektrode (8 N). Alle Messungen wurden in einem Trockenraum bei einer maximalen Luftfeuchtigkeit von 1 % durchgeführt.

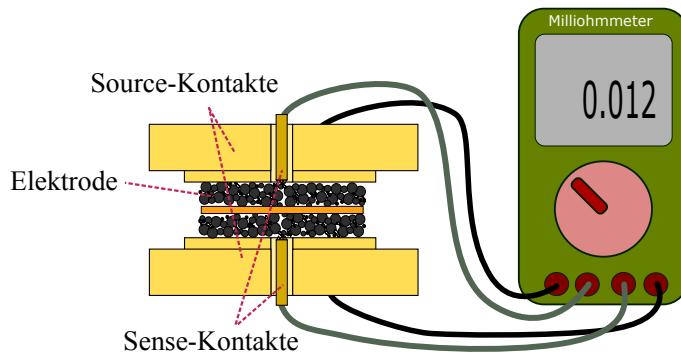


Abb. 3.8: Vorrichtung zur Bestimmung der elektronischen Leitfähigkeit der Beschichtung mittels Vierleitermessung.

$$\kappa_s = \frac{t}{RA} \quad (3.36)$$

Kathodenlithiierung

Zur Definition der Lithiierung des NCM in Abhängigkeit des SOC der Zelle ist es notwendig, die stöchiometrische Zusammensetzung von NCM in Abhängigkeit des Ladezustandes zu bestimmen. Dafür wurden einlagige Pouchzellen (Abb. 3.13) verwendet. Diese wurden bei einem Ladezustand (SOC) von 100 % (Konstantstromladung (CC) mit C/50 bis 4,2 V) und SOC 0 % (CC Entladung mit C/50 bis 2,7 V) unter einer Inertgasatmosphäre geöffnet, die Elektroden entnommen und zweimal mit Ethylmethylcarbonat gespült. Anschließend wurde die Kathodenbeschichtung mit einem Skalpell von der Aluminiumfolie abgelöst. Die chemische Zusammensetzung wurde mittels optischer Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES, iCAP 7000 Series, Thermo Fischer Scientific) bestimmt. Um den Fehler durch eventuelles Rest-Li aus dem Leitsalz zu ermitteln, wurde ebenfalls eine frische NCM Probe vermessen.

Reibungsmessungen

Stehen zwei Körper miteinander in Kontakt und werden gegensätzliche laterale Kräfte auf diese Körper ausgeübt, wirkt an der Kontaktfläche beider Körper die Reibungskraft F_R . Diese ist unabhängig von der Größe der Kontaktfläche, jedoch direkt proportional zur Normalkraft F_N . Die Proportionalität beider Kräfte wird über den Reibungskoeffizienten μ (Gl. 3.37) beschrieben. Die Haftreibung beschreibt dabei den Zustand, bei dem es gerade noch nicht zu einer Relativbewegung der Körper kommt. Entsprechend wird von Gleitreibung gesprochen, wenn sich die Körper relativ zueinander bewegen.

$$F_R = \mu F_N \quad (3.37)$$

Der Reibungskoeffizient hängt ab von der Materialpaarung, der Rauigkeit der Oberflächen und dem verwendeten Schmierstoff. Im Kontext dieser Arbeit wird zur experimentellen Bestimmung des Reibungskoeffizienten ein modifizierter Tannert-Gleitindikator verwendet (Abb. 3.9). In den fixierten Probenhaltern befinden sich zwei Prüfkörper eines Reibpartners. Die beiden Prüflinge des zweiten Reibpartners werden in der Zunge platziert, sodass sich oberhalb und unterhalb der Zunge jeweils eine Materialpaarung aus erstem und zweitem Reibpartner befindet. Bei den

Prüfkörpern des ersten Reibpartners handelt es sich um Materialproben des Zellgehäuses. Dafür wurden aus dem typischen Gehäusewerkstoff EN AW-1050 2 mm dicke Probenplättchen gesägt. Die Prüflinge des zweiten Reibpartners wurden mit PE-Folie oder Separator beklebt, da diese Folien an sich eine zu geringe Festigkeit aufweisen. Zusätzlich wurden die Paarungen Anode bzw. Kathode gegen Separator geprüft. Während der Messung liegt ein flächiger Kontakt zwischen den Reibpartnern vor. Für jede Materialpaarung wurden sowohl trockene Versuche, als auch Versuche mit Schmierstoff realisiert. Als Schmierstoff wird Silikonöl verwendet und stellt den Kontakt der Zellkomponenten in Elektrolytumgebung nach. Da der Messaufbau nicht in einer abgesaugten Umgebung oder in einer Glovebox platziert werden konnte, wurde auf die Anwendung von realem Batterielektrolyten verzichtet. Das ersatzweise verwendete Silikonöl AS 100 (Wacker) besitzt eine dynamische Viskosität von 100 mPa s (25 °C). Im Vergleich dazu weisen die flüssigen Elektrolyte von Li-Ionen Batterien eine deutlich geringere Viskosität von ca. 5 mPa s auf [116]. Damit kann angenommen werden, dass sich bei der Verwendung von Silikonöl ein deutlich stabilerer Schmierfilm aufbauen wird und die Messergebnisse einen Grenzfall für sehr gute Gleiteigenschaften darstellen, wie sie mit hoher Wahrscheinlichkeit in der realen Anwendung nicht zu erwarten sind.

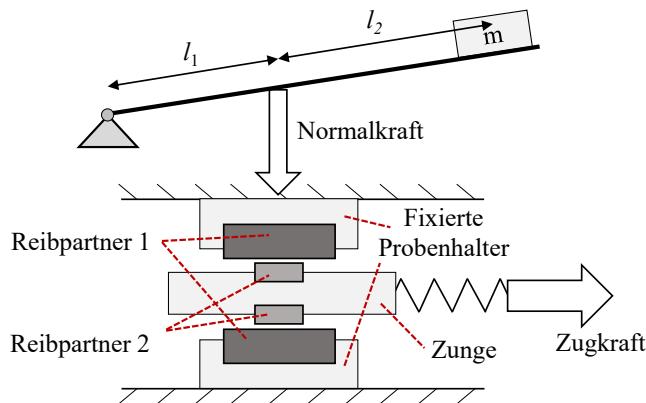


Abb. 3.9: Prinzipieller Aufbau des modifizierten Tannert-Gleitindikators zur Bestimmung der Reibungskoeffizienten der Zellkomponenten bei Flächenkontakt.

Bei der Messung nach Tannert wird über einen Hebelarm und einer Masse m die Normalkraft auf die Reibungsfläche definiert. Aufgrund der realen Hebelverhältnisse wirkt eine Normalkraft, die dem fünfachen der Gewichtskraft von m entspricht. Über eine Feder wird eine Zugkraft auf die Zunge gegeben. Dabei wird sowohl der Gleitweg der Zugvorrichtung als auch die Zugkraft gemessen, welche der Reibkraft entspricht. Für die hier gezeigten Messungen wurden eine Gleitgeschwindigkeit von $0,1 \text{ mm s}^{-1}$ und eine Normalkraft im Bereich von 25 N bis 100 N verwendet. Da die Elektrodenbeschichtung von Anode und Kathode sehr fragil ist, wurde für die Varianten mit Elektroden 25 N als Normalkraft verwendet.

3.1.7 Validierungsmessungen

Für die Validierungsmessungen und für die zyklischen Alterungsuntersuchungen an der 3 Ah Pouchzelle wurden ein XCTS und ein CTS Zelltester (BaSyTec) verwendet. Dabei werden die prismatische 10 Ah Zelle oder die 3 Ah Pouchzelle eingesetzt (Kapitel 3.2.4). Während der zyklischen Alterung wurde die Temperatur in einer überwachten Messkammer auf $25^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$ eingestellt. Da im Kontext dieser Arbeit die mechanischen Bedingungen während des Betriebs im Fokus stehen, wurden beide Zelltypen in Halterungen verspannt, wie sie in Abb. 3.10 dargestellt

sind. Diese Halterungen sind überfedert und können bei nahezu konstanter Kraft betrieben werden. Die einstellbare Kraft beträgt dabei bis zu 10 kN. Die in Gelb dargestellten Federn (Abb. 3.10a) besitzen eine Federkonstante von $207,5 \text{ N mm}^{-1}$ und eine unbelastete Länge von 51 mm. In einer Zellhalterung sind jeweils vier Federn verbaut, entsprechend wird eine Kraftänderung von etwa 166 N bei 0,2 mm Dickenänderung erwartet (Abschätzung für 10 Ah Zelle). Um für die 10 Ah prismatischen Zelle eine steifere mechanische Verspannung zu realisieren, wurden die Feder durch Stahlplatten (Abb. 3.10b) ersetzt. Durch die Ausdehnung der Elektroden während der Zyklisierung kommt es in diesem Fall zu deutlichen Kraftänderungen in der Größenordnung von 1 kN. Für eine verbesserte Vergleichbarkeit, wurde im Ergebnisteil die Kraft auf die aktive Kathodenfläche bezogen und entsprechend als Druckwert angegeben.

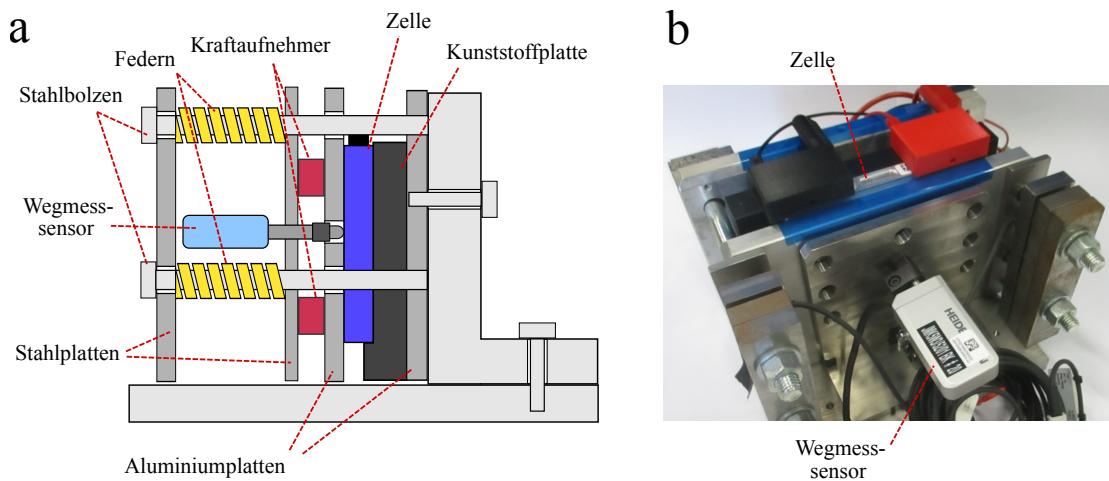


Abb. 3.10: Mit Kraftaufnehmern und Wegmesssensoren ausgestattete Zellhalterung zur Aufbringung einer konstanten Verspannkraft durch eine Überfederung wie in der schematischen Darstellung (a) oder zur festen Einspannung der Zelle (b).

Zur Durchführung von Kraft- und Wegmessungen wurden die Zellhalterungen mit C9C Kraftaufnehmern (HBM) und MT1281 Wegmesssensoren (Dr. Johannes Heidenhain) ausgestattet. Die digitale Erfassung der Messdaten erfolgte für die Kraft mit einem Almemo 2590-4AS Datenlogger (Ahlborn) und mit einer ND 2100 Gagecek Auswertelektronik (Dr. Johannes Heidenhain) für den Weg.

Die temperaturabhängigen Validierungsmessungen an den 3 Ah Pouchzellen wurden in einer T-55/1000 Li Temperaturkammer (CTS; Temperaturkonstanz 0,3 K) durchgeführt. Zur elektrischen Zyklisierung der Testzellen wurde ein SL8/5/0.04BT12C Batterietester (Scienlab) verwendet.

3.2 Materialien und Zellen

3.2.1 Elektrodenherstellung

Zunächst wird in einem mehrstufigen Misch- und Dispergierprozess das entsprechende pulverförmige Aktivmaterial mit organischen Bindern und Additiven zur Verbesserung der elektronischen Leitfähigkeit in einem flüssigen Lösemittel aufbereitet. Die Kathode besteht aus 3,5 Gew.-% Polyvinylidenfluorid (PVDF, Solvay S.A.) als Binder, 2,0 Gew.-% Leitruß und 2,0 Gew.-% Graphit (beide Timcal Ltd.) als Leitadditive und 92,5 Gew.-% NCM (BASF SE) als Aktivmaterial. Das Lösemittel der Kathodenpaste ist N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP, BASF SE). PVDF ist kathodenseitig notwendig, da es eine gute Oxidationsbeständigkeit aufweist. Im Falle der Anode

kann 1,5 Gew.-% Carboxymethylcellulose (CMC, Inabata & Co., Ltd.) und 2,3 Gew.-% Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR, Zeon) verwendet werden, was den Einsatz von entionisiertem Wasser als Lösemittel zur Pastenaufbereitung ermöglicht. Die weiteren Bestandteile sind 1,7 Gew.-% Leitruß (Timcal Ltd.) und 94,5 Gew.-% Graphit (Hitachi) als Aktivmaterial.

Nach der Herstellung der Elektrodenpaste wird diese auf die metallische Kollektorfolie beschichtet. Die Anode wurde auf 12 µm dicke Kupferfolien (Schlenk) beschichtet, die Kathode auf 15 µm dicke Aluminiumfolien (Sojiz). Die Oxidation des Aluminiums an der Kathode wird im Gegensatz zu Kupfer durch eine stabile Passivierungsschicht aus Aluminiumfluorid (AlF_3) unterdrückt. Hierfür ist die Verwendung eines LiPF_6 -haltigen Elektrolyten notwendig [117, 118]. Anodenseitig kann Aluminium nicht eingesetzt werden, da die Legierungsbildung mit Li zur Degradation der Kollektorfolie führt. Für den Beschichtungsprozess kann entweder ein Tischrakelverfahren oder eine Rolle-zu-Rolle Beschichtungsanlage verwendet werden. Die Schichtdicke und somit die Flächenbeladung und Flächenkapazität werden durch den Abstand des Rakels zur Metallfolie eingestellt. Zur Entfernung des Lösemittels folgt nach dem Aufbringen auf die Kollektorfolie eine erste Trocknung. Beim Rolle-zu-Rolle Verfahren durchläuft die Elektrode dafür einen Umluftofen, während der Tischrakel über eine Heizplatte verfügt. Das eingestellte Flächengewicht der Beschichtung wird durch eine Wägung von Ronden, die mittels einer Präzisionsstanze ausgestanzt wurden, bestimmt. Das Porenvolumen nach dem Beschichtungsprozess beträgt ca. 50 %.

Im letzten Schritt der Elektrodenherstellung wird die trockene Elektrode mittels eines Walzenkalanders auf eine definierte Porosität bzw. eine definierte Schichtdicke verdichtet. Dadurch wird der elektrische Kontakt zwischen den Partikeln und zur Kollektorfolie verbessert. Durch eine Erhöhung des Verdichtungsgrades kann die Energiedichte der Elektrode gesteigert werden. Dabei wird jedoch die Leistungsfähigkeit reduziert, da geringere Porositäten die effektive Leitfähigkeit des Elektrolyten in den porösen Strukturen herabsetzen. Typische Elektrodendicken und -porositäten für Li-Ionen Zellen nach dem Kalandrieren liegen im Bereich 50 bis 100 µm und 25 % bis 40 %.

Zur Untersuchung des Einflusses der Schichtdicke auf die Parametrisierungsergebnisse, wurden zwei verschiedene Elektrodenpaarungen hergestellt (Abb. 3.11). Die Paarung aus Anode und Kathode in Abbildung 3.11a+b wird in dieser Arbeit als 20 µm dicke Elektroden bezeichnet. In der Vollzelle besitzt diese Kombination eine Überbalancierung der Anode von 10 % bezogen auf die theoretischen Kapazitäten von Graphit (360 Ah g^{-1}) und NCM (156 Ah g^{-1}). Eine entsprechende Überbalancierung der Graphitanode in Vollzellen ist notwendig, um die Abscheidung von metallischem Li und damit eine beschleunigte Zellarterung zu vermeiden. Die Einstellung des Flächengewichts bei den dünnen Elektroden wurde so gewählt, dass die Zielschichtdicke im Bereich der maximalen Partikelgröße des Aktivmaterials liegt (Abb. 3.11b). Die zweite Paarung (Abb. 3.11c+d) wird als 80 µm dicke Elektroden bezeichnet und weist eine Überbalancierung der Anode von 13 % auf. Diese Konfiguration entspricht nahezu den Elektroden aus den Validierungszellen.

Die Elektroden zur Modellparametrisierung wurden einseitig beschichtet (Abb. 3.11). Dies ist für eine Applikation in Knopfzellen oder EL-Cells notwendig, um die Elektroden auf der unbeschichteten Seite elektrisch kontaktieren zu können. In einer Dreielektroden-Anordnung mit Referenzelektrode vermeidet die einseitige Beschichtung Potentialartefakte durch weitere Beschichtungslagen. Des Weiteren wird in den Querschliffen in Abb. 3.11 die komplexere Partikel- und Porenstruktur der Anode deutlich.

Für die Modellvalidierung wurden aus der identischen Elektrodenrezeptur doppelseitig beschichtete Elektroden hergestellt (Abb. 3.12). Diese Elektroden mit einseitigen Beschichtungsdicken von ca. 80 µm, Porositäten im Bereich von 30 % und einer reversiblen Flächenkapazität in der Vollzelle von ca. 3 mAh cm^{-2} entsprechen einer energiedichteoptimierten Elektrodenkonfiguration. Bei den dunkler erscheinenden runden Leerstellen der Kathodenschliffe handelt es sich um

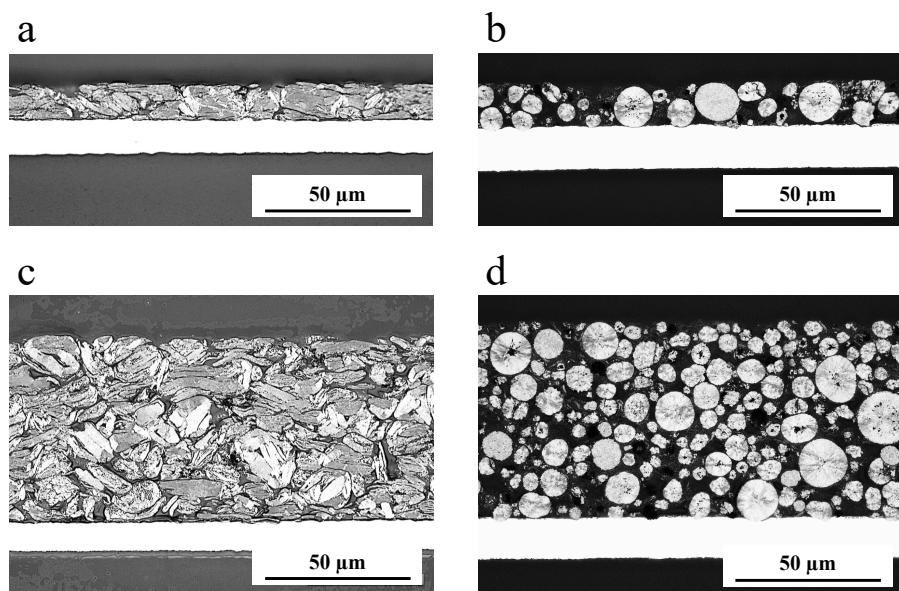


Abb. 3.11: Lichtmikroskopische Aufnahmen von Querschliffen der Elektroden zur Modellparametrierung: a) Graphit Anode mit $0,85 \text{ mAh m}^{-2}$ und 38 % Porosität, b) NCM Kathode mit $0,77 \text{ mAh cm}^{-2}$ und 35 % Porosität, c) Graphit Anode mit $3,9 \text{ mAh cm}^{-2}$ und 35 % Porosität, d) NCM Kathode mit $3,5 \text{ mAh cm}^{-2}$ und 34 % Porosität.

Partikelausbrüche, die durch die Schliffpräparation entstanden sind.

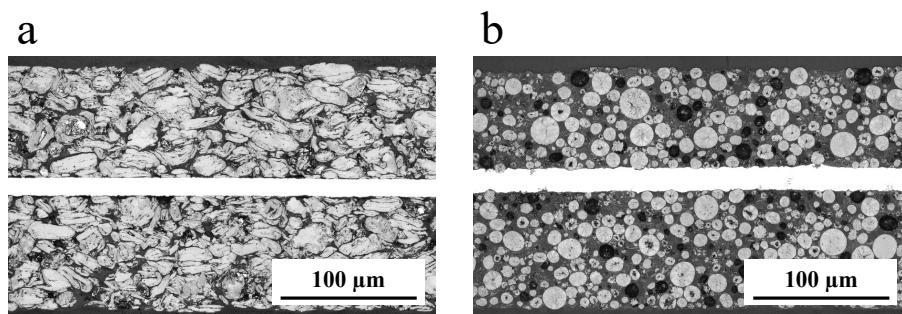


Abb. 3.12: Lichtmikroskopische Aufnahmen von Querschliffen der Elektroden zur Modellvalidierung: a) Graphit Anode mit $3,9 \text{ mAh m}^{-2}$ und 30 % Porosität, b) NCM Kathode mit $3,3 \text{ mAh cm}^{-2}$ und 34 % Porosität.

3.2.2 Li-Ionen Zellen mit Referenzelektrode

Bei einer Referenzelektrode handelt es sich um eine Elektrode mit konstantem und reproduzierbarem Gleichgewichtspotential, welches als Referenz für die Messung von relativen Potentialen anderer Elektroden verwendet wird. Als geläufigste Referenzelektrode gilt die Standard-Wasserstoffelektrode. Für eine Potentialmessung muss die Arbeitselektrode (Elektrode, deren Potential bestimmt werden soll) und die Referenzelektrode über einen Ionenleiter (Elektrolyt) miteinander in Kontakt stehen. Liegen innerhalb des Elektrolyten Ionen-Konzentrationsgradienten oder unterschiedlicher Zusammensetzung vor, wird zusätzlich ein Diffusionsüberpotential

gemessen. Die Potentialmessung wird mit einem hochohmigen Voltmeter oder einer Potentiometerschaltung durchgeführt werden.

Für die Charakterisierung von Elektrodenmaterialien für Li-Ionen Batterien hat sich das Li/Li⁺ Potential als Referenzpunkt etabliert. Metallisches Lithium wird dabei häufig sowohl als Arbeits- als auch als Referenzelektrode in Halbzellenanordnungen gegen ein zu analysierendes Aktivmaterial verbaut (Zwei-Elektroden-Anordnung). Die Lithiumelektrode stellt dabei gleichzeitig die aktive Spezies bereit und besitzt ein nahezu konstantes Bezugspotential [119]. Die Nachteile einer solchen Anordnung sind einerseits, dass bei dynamischen Messungen unter Stromfluss Diffusions- und Reaktionsüberpotentiale mitgemessen werden. Außerdem erfolgt die Abscheidung von metallischem Lithium häufig heterogen in Form von Dendriten, die zur Arbeitselektrode wachsen, dadurch einen internen Kurzschluss hervorrufen und die Zelle zerstören. Weiterhin bildet sich eine Passivierungsschicht auf der Oberfläche der Li-Elektrode. Dadurch kommt es zu veränderlichen Zellimpedanzen, eingeschränkter Kinetik und schneller Zellarterung wegen des Verbrauchs des Elektrolyten. Aus diesen Gründen hat es zahlreiche Entwicklungen gegeben, metallisches Li oder alternative Referenzsysteme als Referenzelektrode in Li-Ionen Zellen zu verwenden. Für die Applikation einer Bezugselektrode in Zwei-Elektroden-Anordnungen bieten Systeme wie Li-Titanat ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) und Li-Eisenphosphat (LiFePO_4) wegen ihrer geringen Polarisierbarkeit sowie hohen Reproduzierbarkeit Vorteile gegenüber metallischem Li [120].

Barsoukov et al. [121] verwendeten eine metallische Li-Folie, die zwischen zwei Lagen Separator zwischen die Arbeits- und Gegenelektrode positioniert wurden. Dabei ist darauf zu achten, dass eine Abschirmung der aktiven Elektrodenflächen durch die Referenzelektrode möglichst gering gehalten wird. In der vorgestellten Studie zur Untersuchung der Interkalationskinetik in Kohlenstoffanoden wurde eine Abschirmung kleiner 5 % als hinreichend klein angegeben [121]. Weitere Arbeiten verwenden metallisches Li auf Nickeldrähten [122], Kupferdrähten [119, 123, 124], Kupfergittern [125] und Kupferfolien [126]. In der Regel wird dabei die Referenzelektrode zwischen zwei Separatoren innerhalb des aktiven Bereichs der Arbeitselektroden platziert, um einen reproduzierbaren Abstand zwischen der Referenzelektrode und den Arbeitselektroden zu gewährleisten. Weitere Entwicklungen zielen darauf ab, Abschirmungseffekte durch das Einbringen einer Referenzelektrode in eine Drei-Elektroden-Anordnung durch die Miniaturisierung der Referenzelektrode zu reduzieren. Dafür wird eine Mikro-Referenzelektrode, die aus einem Polyurethan ummantelten Kupferdraht (25 µm Durchmesser) an einem Ende mit einer 1 µm Zinnschicht versehen über eine in-situ Methode lithiiert [127, 128]. Alternativ wird in der Literatur von lithierten Golddrähten als Referenzelektrode berichtet [129]. Sowohl das Zinn als auch das Gold bildet dabei mit Li eine Legierung mit einem stabilen Potential für eine Messzeit von ca. sieben Tagen bei Raumtemperatur [127] für Zinn bzw. über 20 Tagen für Gold [129]. Weiterhin werden in der Literatur Referenzelektroden in Rundzellen eingesetzt [130–132]. Dieses applikationsnahe Messsystem ermöglicht die Charakterisierung von Anode und Kathode unter realen Betriebsbedingungen. Die Optimierung durch Simulationen oder Experimente, vor allem mit Fokus auf Messartefakten bei der Anwendung von EIS, zeigt, dass die Position der Referenzelektrode in der Zelle eine wesentliche Rolle spielt [133–136].

Basierend auf der Literaturrecherche wurden folgende Eigenschaften der Referenzelektrode für die Bestimmung der physikalischen Simulationsparameter einer Li-Ionen Zelle im Rahmen dieser Arbeit festgelegt:

- i. Stabiles Referenzpotential für eine Messzeit von min. vier Wochen in einer Drei-Elektroden-Zelle.
- ii. Einbringung in den aktiven Bereich von Anode und Kathode, um Messartefakte insbesondere bei der EIS-Messung zu verhindern. Darüber hinaus ist der Abstand zwischen Referenzelektrode und Anode und Kathode durch die Separatordicke reproduzierbar definiert.

niert.

- iii. Abschirmung einer möglichst geringen Fläche der aktiven Elektroden, um den Einfluss der Referenzelektrode auf das Vollzellsystem zu minimieren.
- iv. Isolation des inaktiven Bereichs der Referenzelektrode, um die Bildung von Mischpotentialen zu verhindern.

Dementsprechend wurde für diese Arbeit eine Referenzelektrode eingesetzt, die aus einem 120 µm dicken Polyimid-ummantelten Kupferdraht besteht, an dessen Spitze metallische Li-Folie gepresst wurde. Diese Art von Referenzelektrode wurde sowohl in einer Pouchzelle (Abb. 3.13) als auch in einer modifizierten EL-Cell (Abb. 3.14) eingesetzt. Das Polyimid wurde an den Enden des Drahtes thermisch entfernt, gereinigt und an einem Ende in einem Bereich von etwa 3 mm die Li-Folie aufgepresst (Abb. 3.13a).

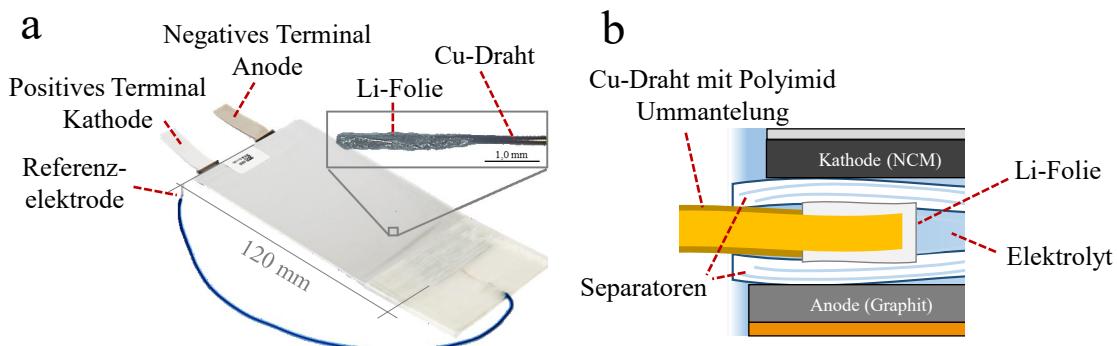


Abb. 3.13: Pouchzelle mit Li-Referenzelektrode (a) und schematische Darstellung eines Schnitts im Bereich der Referenzelektrode (b).

Im Falle der Pouchzelle wurden die Elektroden ausgestanzt, die Ableitertabs an die Ableiterfähnchen der Elektroden mittels Ultraschallschweissen angebunden und mit zwei Lagen des 19 µm dicken PE-Separators zu einem Stapel verarbeitet. Anschließend wurde der Stapel in die Pouchfolie eingebracht und diese an zwei Seiten verschlossen. Durch die offenen Seiten wurde die Referenzelektrode zwischen die beiden Separatoren positioniert. Dabei wurde die Li-Spitze der Referenzelektrode mit einer Überlappung von ca. 5 mm zur Außenkante der Kathode ausgerichtet und gegenüberliegend zur Tabseite nach außen geführt. Die Präparation der Li-Referenzelektrode sowie der Einbau in die Zelle fanden dabei unter Inertgasatmosphäre in einer Glovebox statt. Über die offene Seite der Pouchzelle wurde der Elektrolyt eingefüllt und nach einer Benetzungsduer von ca. 1 h wurde die Zelle vakuumversiegelt. Um den Kupferdraht der Referenzelektrode außerhalb der Zelle mechanisch zu stabilisieren und guten elektrischen Kontakt sicherzustellen, wurde ein Kupferkabel angelötet und zusätzlich mit einem Klebeband fixiert.

Bei dieser Anordnung liegen wegen der Gesamtdicke der Referenzelektrode (ca. 400 µm) im Vergleich zu den Separatoren (19 µm) Delaminationen von Separator und Elektroden sowie eine Aufdickung des Staps im Bereich der Referenzelektrode vor (Abb. 3.13b). Der Vorteil dieses Zellaufbaus ist die gute Langzeitstabilität von mehreren Wochen, ein applikationsnahes Design sowie der einfache und flexible Zellaufbau. Um die Einflussnahme der Referenzelektrode auf das Zellsystem bzw. auf die Parametrisierungsergebnisse der Pouchzelle zu überprüfen, wurde eine weitere Zellkonfiguration bestehend aus einer modifizierten EL-Cell (ECC-Ref) angewendet (Abb. 3.14a). Dabei wurde die Referenzelektrode zwischen zwei Glasfaserseparatoren (Whatman, 650 µm dick, Porosität 90 %) positioniert. Bei diesem Aufbau wird die Delamination von

Elektroden und Separator verhindert. Die Referenzelektrode wird leicht in die Glasfaserseparatoren eingedrückt, wodurch die Aufdickung der Zelle im Bereich der Referenzelektrode minimiert wird (Abb. 3.14b).

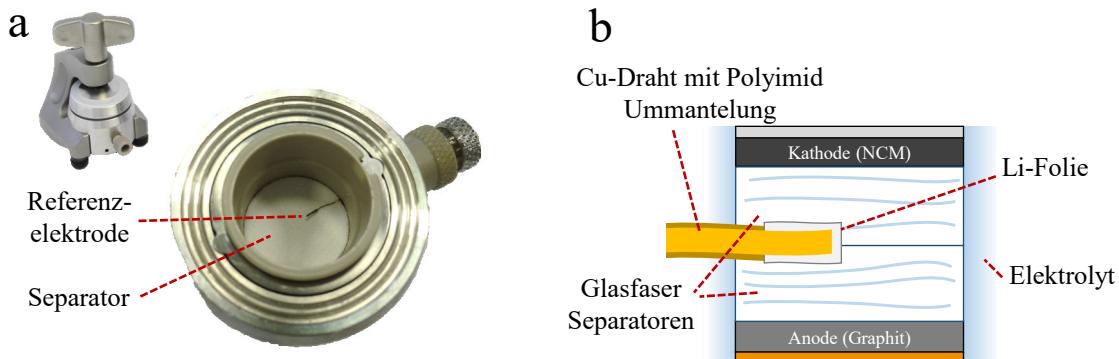


Abb. 3.14: EL-Cell mit Li-Referenzelektrode (a) und schematische Darstellung eines Schnitts im Bereich der Referenzelektrode (b).

Vor dem Einbringen der Referenzelektrode und dem Befüllen mit Elektrolyt wurden alle Zellen bei einer Temperatur von 80 °C und 50 mbar absolutem Druck für 12 h in einer Gloveboxschleuse getrocknet. In Tabelle 3.1 sind die hergestellten Zellvarianten und deren entsprechende Parameter zusammengefasst.

Tab. 3.1: Zusammenfassung der Zellparameter für die Modellparametrierung.

Parameter	Pouchzelle	EL-Cell
Aktive Fläche	37,5 cm ²	2,54 cm ²
Verwendeter Separator	19 µm PE	650 µm Glasfaser
Verwendete Elektroden	3,0 mAh cm ⁻² bzw. 0,68 mAh cm ⁻²	0,68 mAh cm ⁻²
Elektrolytmenge	1,0 ml bzw. 0,6 ml	0,4 ml

3.2.3 Symmetrische Zellen

Für die Bestimmung der effektiven ionischen Leitfähigkeit der porösen Elektroden und des Separators werden symmetrische, einlagige Pouchzellen mit einer aktiven Fläche von 17,9 cm² verwendet. Symmetrisch bedeutet in diesem Zusammenhang, dass in einer Zelle jeweils Graphit-Anode gegen Graphit-Anode bzw. NCM-Kathode gegen NCM-Kathode verbaut wird. Hierfür werden die doppelseitig beschichteten Elektroden der Validierungszellen verwendet. Die zweite Beschichtungsseite verbleibt in diesem Fall inaktiv. Die effektive ionische Leitfähigkeit des Separators (PE, 19 µm dick, 49 % Porosität) wird zwischen zwei Kupferfolien mit einer Dicke von 12 µm gemessen. Zur Bestimmung der Kontaktwiderstände wurden Zellen mit einer, drei und fünf Lagen Separator hergestellt.

Zusätzlich zu den unzyklisierten Elektroden und Separatoren werden gealterte Materialien aus 3 Ah Pouchzellen bei definierten Alterungszuständen unter Inertgasatmosphäre entnommen und daraus wiederum symmetrische Zellen hergestellt. Durch mehrfaches Spülen der gealterten Elektroden und Separatoren mit Ethylmethylcarbonat wurden die Leitsalzreste entfernt. Da für diese Elektroden die Bedingung der blockierenden Elektroden nicht angenommen werden konnte,

wurde für alle Zellen ein blockierender Elektrolyt bestehend aus einer Mischung von Ethylen-carbonat (EC) und Ethylmethylcarbonat (EMC) in einem Verhältnis von 3:7 (Gew.-%) und $0,5 \text{ mol l}^{-1}$ Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (TBA-PF₆, Alfa Aesar) Leitsalz verwendet. Dieser Elektrolyt besitzt eine Leitfähigkeit von $0,509 \text{ S m}^{-1}$ bei einer Temperatur von 25°C . Vor dem Einfüllen des Elektrolyten in einer Glovebox unter Inertgasatmosphäre wurden die Pouchzellen für 12 h bei 70°C und Unterdruck getrocknet. Die eindosierte Elektrolytmenge beträgt 0,6 ml für die Zellen mit porösen Elektroden und 0,4 ml für die Separatorzellen.

3.2.4 Validierungszellen

Als Elektroden wurden die unter Kapitel 3.2.1 beschriebenen, doppelseitig beschichteten Elektroden verwendet. Der verwendete Separator besitzt ein PE Grundmaterial und eine einseitige keramische Beschichtung zur Verbesserung der Oxidationsstabilität ($19 \mu\text{m}$ dick, Porosität 49 %). Als Elektrolyt wird LiPF₆ mit einer Konzentration von 1 mol l^{-1} in EC-EMC mit einem Mischungsverhältnis von 3:7 (Gew.-%) und 2 % Vinylencarbonat (VC) als Additiv verwendet.

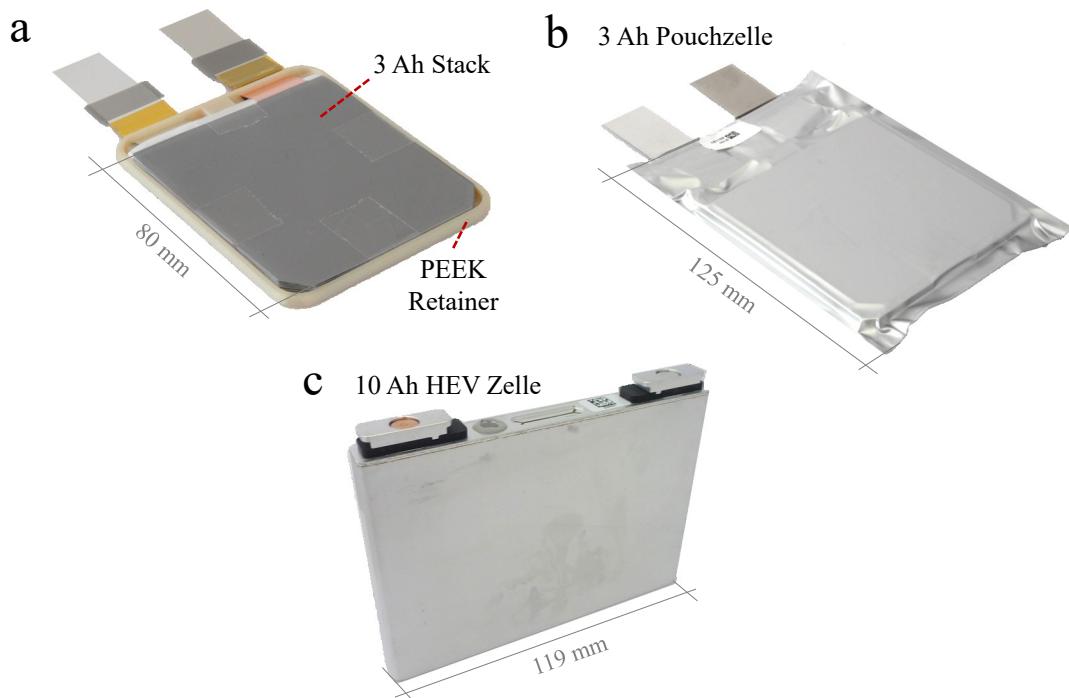


Abb. 3.15: Zellvarianten für die Modellvalidierung: a) mechanischer Aufbau der 3,0 Ah Pouchzelle als Stack, b) fertiggestellte 3,0 Ah Pouchzelle und c) prismatische Zelle vom Typ HEV.

Zur Validierung des Systemverhaltens bei konstanten mechanischen Drücken und für die temperaturabhängige Validierung wird eine Pouchzelle mit einer Nennkapazität von 3,0 Ah eingesetzt. Diese Pouchzelle besteht aus zehn Kathodenlagen und 11 Anodenlagen, jeweils durch eine Lage Separator voneinander getrennt. Zur mechanischen Stabilisierung des Elektrodenstapels ist ein Retainer aus elektrolytbeständigem Polyetheretherketon (PEEK) eingefügt (Abb. 3.15a). Außerdem sind die per Ultraschallschweißen angebundenen Ableitertabs zu sehen. Insbesondere für die druckabhängige Validierung ist es wichtig zu gewährleisten, dass der aufgebrachte mechanische Druck homogen auf die Elektroden verteilt wird. Dafür wurde eine modifizierte Zellvariante entwickelt, bei der der Stack durch zwei isolierte, 2 mm dicke Aluminiumplatten abgeschlossen wurde. Die Klebestreifen, die in Abb. 3.15a zu sehen sind, wurden in dieser Variante außen auf den Aluminiumplatten angebracht. Dadurch wird vermieden, dass im Bereich der Klebestreifen

höhere Drücke herrschen. Nach Fertigstellung des Stackaufbaus wurde dieser mittels Heißsiegeln in eine passend vorbereitet Pouchfolie gefügt. Zur Trocknung der Zelle und zum Einfüllen des Elektrolyten bleibt eine Seite der Pouchfolie geöffnet. Das Einfüllen des Elektrolyten fand unter Inertgasatmosphäre statt. Über die noch offene Seite der Pouchzelle wurde der Elektrolyt eindosiert und nach einer Benetzungsduer von ca. 2 h wurde die Zelle unter Vakuum versiegelt (Abb. 3.15b). Dabei ist die sich abzeichnende Stackkontur gut zu erkennen.

Als weitere Zellvariante zur Modellvalidierung wird eine prismatische Zelle mit einer Nennkapazität von 10,6 Ah und einem Aluminiumgehäuse verwendet. Im Gegensatz zur Pouchzelle besitzt diese prismatische Zelle eine gewickelte Elektrodeneinheit mit 13 Kathodenwicklungen. Dies entspricht damit 26 Kathodenlagen. Die äußeren Abmaße dieser Zelle entsprechen den standardisierten Dimensionen einer Zelle für Hybrid Electric Vehicles (HEV) in DIN SPEC 91252 [137]. Durch die Verwendung dieses Zelltyps kann das mechanische Simulationsmodell insbesondere bei veränderlichen mechanischen Drücken während eines Zyklus, also bei nicht-überfederter Einspannung, validiert werden. In der Tabelle 3.2 sind die wesentlichen Eigenschaften der zur Modellvalidierung verwendeten Zelltypen gegenübergestellt.

Tab. 3.2: Zusammenfassung der Zellparameter für die Modellvalidierung.

Parameter	Pouchzelle	Prismatische Zelle
Elektrodeneinheit	gestapelt	gewickelt
Nennkapazität	3,0 Ah	10,6 Ah
Kathodenlagen	10	26
Flächenladung	$3,0 \text{ mAh cm}^{-2}$	$3,0 \text{ mAh cm}^{-2}$
Aktive Fläche	1006 cm^2	3530 cm^2
Spannungsfenster	2,7 V - 4,2 V	2,7 V - 4,2 V
Max. Laderate	C/2	C/2
Max. Entladerate	3C	3C

4 Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

Zunächst werden die Resultate der Pulver- und Elektrodencharakterisierung beschrieben. Als Messumgebung für die Parametrisierung der Diffusionskoeffizienten und der Austauschstromdichten wurden die unter Kapitel 3.2.2 vorgestellten Zellen mit Li-Referenzelektrode verwendet. Diese speziellen Messzellen vereinen die Vorteile aus einer guten Stabilität sowohl hinsichtlich des Referenzelektrodenpotentials als auch hinsichtlich der Alterung der Vollzelle. Insbesondere ermöglicht sie die Unterscheidung zwischen den Potentialen der Anode und Kathode. Als weitere Einflussgröße auf die Resultate der physikalischen Parameter wird die verwendete Schichtdicke der Elektroden angesehen, da die verwendeten Messmethoden (GITT und EIS) zu Polarisationseffekten im Elektrolyten führen können. Diese Effekte sollten sich demnach bei der Verwendung von dünnen Elektroden (siehe Kapitel 3.2.1 bzw. Abb. 3.11) minimieren lassen. Aus diesem Grund werden für die Diffusionskoeffizienten und die Austauschstromdichte jeweils Messungen an 80 µm und 20 µm dicken Elektroden gegenübergestellt.

Weiterhin werden die Ergebnisse der druckabhängigen effektiven ionischen Leitfähigkeiten vorgestellt. Für die Modellapplikation stellt diese Größe eine Kopplungsvariable zwischen dem mechanischen und elektrochemischen Modell dar und ist entsprechend von großer Relevanz. Darüber hinaus werden die Resultate aus unterschiedlichen Varianten der Tortuositätsmessung gegenübergestellt und die weiteren Parametrisierungsergebnisse der elektrischen Leitfähigkeit der Elektroden, der Elektrodenausdehnung, des Kompressionsverhaltens und der Reibung präsentiert und diskutiert. Zur Einbeziehung der morphologischen Änderungen der untersuchten Elektroden sowie des Separators über die Lebensdauer werden Zellen zyklisch gealtert. Entsprechend werden die mechanischen Eigenschaften sowie die Porosität und effektive ionische Leitfähigkeit in Abhängigkeit des Alterungszustandes analysiert. Die in diesem Kapitel vorgestellten experimentellen Resultate werden im Kapitel 5 im Simulationsmodell verwendet.

4.1 Parametrierungsmessungen

4.1.1 Physikalische Materialeigenschaften

Basierend auf der gravimetrischen Zusammensetzung der Elektrodenbeschichtungen und den mittels He-Pyknometrie bestimmten Reindichten lassen sich die volumetrischen Anteile des Aktivmaterials in der Trockenmasse der Elektroden berechnen. Da das Simulationsmodell geometrisch definiert wird, sind die relativen Aktivmaterialanteile von 0,9 und 0,8 für die Anode bzw. die Kathode direkte Eingangsgrößen der Modellierung. Darüber hinaus kann nach Gl. 3.1 die in Tabelle 4.1 angegebene maximale Li-Konzentration im Aktivmaterial berechnet werden. Hierzu wurden die molaren Massen von C₆ (72,066 g mol⁻¹) und von LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ (96,46 g mol⁻¹) verwendet. Damit wird bei diesen Berechnungen angenommen, dass das gesamte Pulverbolumen der Aktivmaterialien auch elektrochemisch aktiv ist. Darüber hinaus wird beim NCM davon ausgegangen, dass es in der stöchiometrisch angegebenen Form vorliegt. Die angegebenen maximalen Li-Konzentrationen entsprechen demnach Werten, wie sie im Neuzustand der Elektrode unter idealen Voraussetzungen zu erwarten sind. Durch Volumenänderungen der Aktivmaterialien hervorgerufene Abweichungen werden ebenfalls vernachlässigt, obwohl insbesondere für Graphit eine Abweichung von ca. 9,1 % im vollständig lithiierten Zustand bei einer

Volumenzunahme von 10 % berechnet werden kann. Im Falle von elektrochemisch-mechanischen Kopplungen auf Partikelebene muss dieser Effekt mit einbezogen werden. Im Falle dieser Arbeit beziehen sich die angegebenen Lithiierungen und Konzentrationen jedoch jeweils auf den Initialzustand der Aktivmaterialien.

Tab. 4.1: Berechnung des aktiven Volumenanteils von Anode und Kathode und der maximalen Li-Konzentration des Aktivmaterials.

Elektrode	Massenanteil Aktivmaterial	Mischdichte Beschichtung	Reindichte Aktivmaterial	Volumenanteil Aktivmaterial	Maximale Li-Konzentration
Anode	0,945	$2,183 \text{ g cm}^{-3}$	$2,261 \text{ g cm}^{-3}$	0,913	31374 mol m^{-3}
Kathode	0,925	$4,194 \text{ g cm}^{-3}$	$4,573 \text{ g cm}^{-3}$	0,839	47408 mol m^{-3}

Wie bereits mit den vorgestellten Schliffanalysen der Elektroden (Abb. 3.11) gezeigt wurde, unterscheidet sich die Partikelmorphologie des NCM und des Graphits deutlich. Da das NCM als kugelförmige Partikel vorliegt, ergibt sich in der Größenverteilung ein relativ scharfer Peak mit einem Median des Partikeldurchmessers D_{50} von $11 \mu\text{m}$ (Abb. 4.1a). Dagegen weist der Graphit eine flakeartige Geometrie mit deutlich größeren Partikeln auf ($D_{50} = 22 \mu\text{m}$). Aufgrund der ungleichmäßigeren Struktur erscheint die Partikelgrößenverteilung des Graphits deutlich aufgeweiteter bis in einen Größenbereich von $80 \mu\text{m}$. Die Verbreiterung der Graphit-Kurve kommt demnach dadurch zu Stande, dass je nach Partikelorientierung in Bezug auf den einfallenden Laserstrahl bei der Messung selbst unterschiedliche Seitenlängen als Partikeldurchmesser identifiziert werden. Demzufolge kann im Falle von Graphit auch nur bedingt von einem Durchmesser gesprochen werden. Hinsichtlich der physikalischen Modellierung nach Newman werden die Partikel in jedem Fall als sphärisch angenommen. Die mittlere Partikelgröße bei der Laserbeugungsmessung wird über die statistische Verteilung ermittelt. Der daraus bestimmte R_{50} Partikelradius wird im Simulationsmodell verwendet, da dieser Wert als repräsentativ für die mittlere Weglänge der Li-Diffusion im Aktivmaterial angesehen wird.

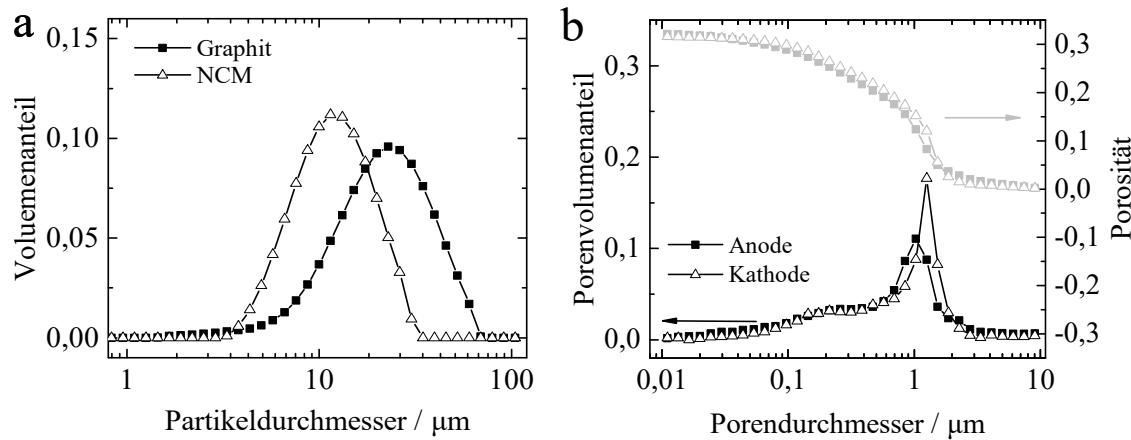


Abb. 4.1: (a) Partikelgrößenverteilung von Graphit und NCM gemessen mittels Laserbeugung und (b) mittels Quecksilberporosimetrie (Hg-Porosimetrie) gemessene Porengrößenverteilung der Anode und der Kathode, die für die Validierung des Simulationsmodells in der 3 Ah Pouchzelle sowie der 10 Ah prismatischen Zelle eingesetzt wurden.

Nach Mayer und Stowe [138] kann der Radius der Partikel innerhalb der Elektrode auch anhand der Hg-Intrusion berechnet werden. Dazu wird ein geometrisches Modell mit wiederum sphä-

rischen Partikeln verwendet, in deren Zwischenräume das Hg beim Aufbringen eines äußeren Druckes eindringt. Zur Berechnung wurden die Messergebnisse der Hg-Porosimetrie verwendet (Abb. 4.1b). Darüber hinaus kann, ebenfalls unter der Annahme sphärischer Partikel, aus den Resultaten der BET Oberflächenbestimmung sowie der zuvor beschriebenen Reindichte der Materialien der mittlere Partikelradius nach Gl. 4.1 ermittelt werden. Die resultierenden Partikelradien für Graphit und NCM, die aus den drei unterschiedlichen Methoden hervorgehen, sind in Tabelle 4.5 gegenübergestellt. Dabei ist ein deutlicher Unterschied zwischen den unmittelbar gemessenen und aus geometrischen Modellen berechneten Radien auffällig. Während für das Graphit der Partikelradius aus der Hg-Porosimetrie und der BET um einen Faktor zehn größer ist als der Wert der Laserbeugung, entspricht die Differenz beim NCM einem Faktor zwei. Damit ist die Annahme von sphärischen Partikeln für das NCM wesentlich zutreffender als für das Graphit. Im Umkehrschluss lässt die Varianz beim Graphit einen großzügigen Interpretationsspielraum bezüglich der Parametrisierung von Materialeigenschaften sowie der Implementierung von Simulationsmodellen. Im Falle der GITT-Messung geht der Partikelradius quadratisch ein (vgl. Gl. 3.18), was eine Abweichung von zwei Größenordnungen des Diffusionskoeffizienten für Graphit ermöglicht. Auf Basis des hier angestellten Vergleichs wird für den Fall, dass das Aktivmaterial in Pulverform vorliegt, empfohlen, den Partikelradius der Laserbeugung sowie die spezifische Oberfläche nach der BET-Messung sowohl zur Parametrisierung als auch im Simulationsmodell zu verwenden. Dennoch wird in der Literatur, insbesondere wenn bei der Analyse kommerzieller Zellen das Aktivmaterial nicht als Pulver verfügbar ist, die Hg-Porosimetrie zur Bestimmung des Partikelradius angewendet [11]. Der Radius repräsentiert im Modell die Diffusionslänge des Li im Aktivmaterialpartikel. Die spezifische Oberfläche definiert die Grenzfläche zwischen den Aktivmaterialpartikeln und dem flüssigen Elektrolyten, die für die Durchtrittsreaktion zur Verfügung steht. Deshalb muss besonders darauf geachtet werden, konsistente Werte für den Radius und die Oberfläche sowohl in der Parametrisierung (Diffusion und Austauschstromdichte) und im Modell zu verwenden.

$$R_{p,BET} = \frac{3}{\rho S_{BET}} \quad (4.1)$$

Tab. 4.2: Spezifische Oberfläche nach der BET-Methode und Vergleich der aus Laserbeugungsmessungen, der Hg-Porosimetrie und der BET-Messung ermittelten Partikelradien des Graphits und des NCM.

Parameter: Methode:	Oberfläche BET	Partikelradius Laserbeugung	Partikelradius Hg	Partikelradius BET
Graphit	1,2 m ² g ⁻¹	11,0 µm	1,6 µm	1,1 µm
NCM	0,3 m ² g ⁻¹	5,5 µm	2,2 µm	2,2 µm

Beim Vergleich der Porengrößenverteilung von Anoden und Kathode in Abb. 4.1b sind nur geringfügige Unterschiede sichtbar. Wieder erscheint der Peak der Kathode definierter, was auf eine homogene Porengröße bedingt durch die runde Partikelform zurückzuführen ist. Die heterogene Partikelmorphologie des Graphits führt zu einem breiteren Peak. Auch wenn die Gesamtporosität der beiden Elektroden vergleichbar ist, ist der mittlere Poredurchmesser der Anode etwas geringer als der der Kathode. Dies kann durch die lamellare Struktur des Graphits und Poren innerhalb dieser Sekundärpartikel erklärt werden. Im verwendeten Simulationsmodell hat die vorliegende Porenstruktur Auswirkungen auf den ionischen Transport im Elektrolyten. Beim Ansatz der Homogenisierung der Elektroden ist es jedoch nicht üblich, die Porengrößenverteilung

lung einzubeziehen, sondern die effektive ionische Leitfähigkeit mittels Porosität, Tortuosität oder direkten Messungen zu beschreiben. Deswegen ist für die homogenisierte Modellierung die Porengrößenverteilung weniger relevant. Die Gesamtporosität der Elektroden beschreibt jedoch den Volumenanteil, der dem Elektrolyten zur Verfügung steht und ist direkt für die Modellierung notwendig. Die kumulierte Porosität aus der Hg-Porosimetrie beträgt 32,2 % für die Anode und 30,6 % für die Kathode. Alternativ kann die Porosität auch gravimetrisch, durch die Wägung von Ronden und die daraus bestimmbare Rohdichte ermittelt werden (siehe Gl. 3.29). Diese Methode liefert eine Porosität von 30,5 % für die Anode und 30,7 % für die Kathode unter Verwendung der gleichen Proben, die anschließend für die Hg-Porosimetrie verwendet wurden. Der erhöhte Wert der Anodenporosität bei der Hg-Porosimetrie kann insbesondere dadurch zustande gekommen sein, dass bei der Präparation der Proben durch das Zuschneiden kleinster Elektrodenstücke teilweise die Beschichtung von der metallischen Kollektorfolie abgelöst wurde. Die dadurch entstandenen Kavitäten werden bei der Messung ebenfalls als Pore erfasst. Wegen der deutlich besseren Haftung der Kathodenbeschichtung auf der Aluminiumfolie tritt dieser Fehler bei der Kathode nicht auf. Generell konnten jedoch beide Verfahren zur korrekten Porositätsbestimmung eingesetzt werden.

4.1.2 OCV-Kurven

Die Bestimmung der OCV-Kurven des verwendeten Graphits und NCMs in Abhängigkeit des Lithiierungsgrades erfolgte mittels Halbzellenmessungen und metallischem Lithium als Gegenelektrode. Dafür wurde bei einer Stromrate von C/20 die jeweilige Elektrode lithiiert und delithiiert (Abb. 4.2). Die Halbzelle mit Graphit-Arbeitselektrode wurde zwischen 0,8 V und 0,02 V zyklisiert, die Halbzelle mit NCM-Arbeitselektrode zwischen 3,4 V und 4,3 V. Dem Ladevorgang einer NCM/Graphit Vollzelle entspricht dabei der Lithiierung des Graphits und der Delithiierung des NCMs. Für den Entladevorgang der Vollzelle gilt Umgekehrtes. Durch die Auftragung als eingeladene Kapazität pro Masse des Aktivmaterials kann über die Berechnung des mittleren Potentials bei der jeweiligen spezifisch eingeladenen Kapazität der OCV-Wert bestimmt werden. Für das verwendete Graphit konnte der literaturübliche Wert der spezifischen Kapazität von ca. 360 mAh g⁻¹ bestätigt werden (Abb. 4.2a). Darüber hinaus ist die Bildung der unterschiedlichen Li-Graphit-Phasen in Form von Potentialplateaus eindeutig sichtbar. Das NCM hingegen weist keine Potentialplateaus auf. Die ermittelte spezifische Kapazität von 157 mAh g⁻¹ (Abb. 4.2b) wird auch in der Literatur bestätigt [139].

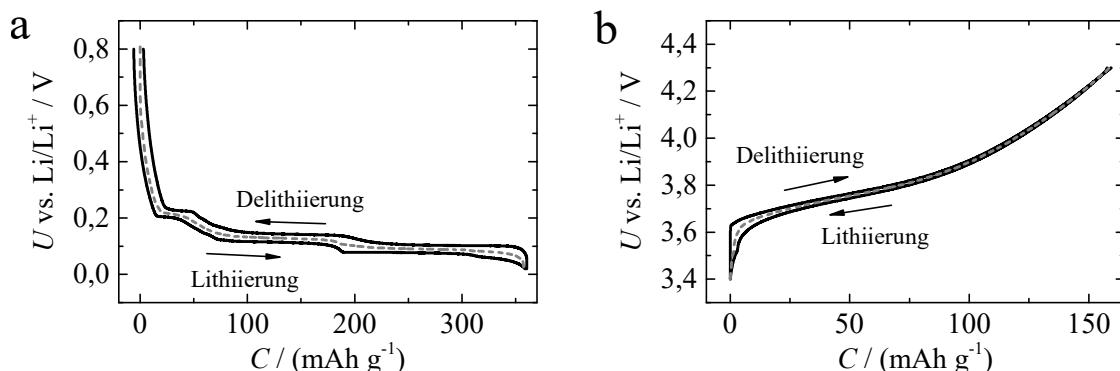


Abb. 4.2: Bestimmung der quasi-statischen Potentialkurven mittels C/20 Zykлизierung in Halbzellen gegen metallisches Lithium für (a) Graphit und (b) NCM. Aus der jeweiligen Lithiierungs- und Delithiierungskurve wurde durch die Berechnung der mittleren Potentialkurve die OCV-Kurve bestimmt.

Anschließend können die spezifisch eingeladenen Kapazitäten durch Anwendung des Faraday-schen Gesetzes und der Dichte der Aktivmaterialien in Li-Konzentrationen und entsprechend nach Gl. 3.3 in Lithiierungsgrade überführt werden (Abb. 4.3). Im Falle von Graphit (Abb. 4.3a) entspricht die vollständig lithiierte Phase LiC_6 und damit $x = 1$. An dieser Stelle fällt das Graphitpotential auf 0 V gegen Lithium ab. Dies bedeutet, dass bei einer Überschreitung die Abscheidung von metallischem Lithium auf der Oberfläche des Graphits stattfinden wird. Bei geringen Li-Konzentrationen im Graphit steigt dessen Potential steil an.

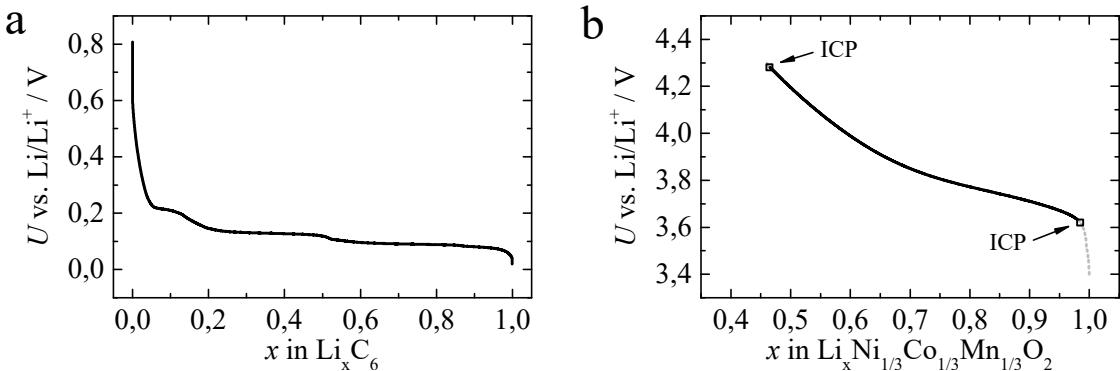


Abb. 4.3: Ruhepotentialkurven von (a) Graphit und (b) NCM in Abhängigkeit der Lithiierung. Zur Bestimmung des Lithiierungsfensters von NCM wurden zusätzliche ICP Messungen durchgeführt.

Das NCM (Abb. 4.2b und 4.3b) zeigt ein Ruhepotential im vollständig lithiierten Ausgangszustand von ca. 3,4 V gegen Li. Unmittelbar nach dem Einsetzen der Delithiierung steigt das Potential sprunghaft auf einen Wert größer 3,6 V. Bei der anschließenden Lithiierung fällt das Potential ebenfalls sehr steil auf einen Wert von 3,4 V ab. Dieser steile Abfall könnte durch die blockierende Durchtrittsreaktion verursacht werden, da bei vollständiger Lithiierung die theoretische Austauschstromdichte gleich Null wird (siehe Abb. 3.1) und somit die Überspannung groß wird. Dies wird durch die Beobachtung bestätigt, dass bei der Relaxation nach einer Delithiierung bis 3,4 V gegen Li mit sehr geringen Stromstärken das NCM Potential wieder auf Werte über 3,6 V gegen Li ansteigt. Damit kann der steil abfallende Ast bei hoher Lithiierung des NCM nicht als Ruhespannung betrachtet werden. Zur exakten Definition der Konzentrationsabhängigkeit der OCV-Kurve von NCM wurde jeweils eine Zelle bis 4,3 V gegen Li delithiiert und bis 3,4 V gegen Li lithiiert (C/20). Während das Potential bei 4,3 V nahezu konstant bleibt, besitzt die bis 3,4 V entladene Zelle nach einer einstündigen Relaxation ein Potential von 3,62 V. Durch eine ICP-OES Analyse der beiden Elektroden konnte der jeweilige Lithiierungszustand in Abb. 4.3b bestimmt werden. Der angedeutete steile Abfall bei $x = 1$ stellt keinen Teil der für die anschließende Modellierung verwendeten OCV-Kurve dar. Dies wird auch durch einen Vergleich der theoretischen Potentialkurve von NCM mit den gemessenen OCV-Kurven bestätigt [140]. Die Bereiche unterschiedlicher Steigung werden dabei durch die unterschiedlichen Oxidationsstufen des Nickels definiert. Während im Bereich $2/3 \leq x \leq 1$ die OCV durch das Redoxpaar $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ definiert wird, liegt im Bereich $1/3 \leq x \leq 2/3$ die $\text{Ni}^{4+}/\text{Ni}^{3+}$ Reaktion vor [140].

4.1.3 Diffusion im Aktivmaterial

Die Bestimmungen der Diffusionskoeffizienten und der Austauschstromdichte wurden unter Verwendung der Zellen mit Li-Referenzelektrode durchgeführt (Kapitel 3.2.2). Zur Ermittlung des Einflusses eventueller Elektrolytpolarisationseffekte durch die verwendeten porösen Elektroden wurden die 20 µm und 80 µm dicken Elektroden verglichen (siehe Kapitel 3.2.1). Darüber hinaus wurde exemplarisch der Einfluss des in den Pouchzellen verwendeten 19 µm PE Separators mit

einem 650 µm Glasfaser Separator gegenübergestellt. Hierfür diente ein modifizierter EL-Cell Aufbau als Testzelle.

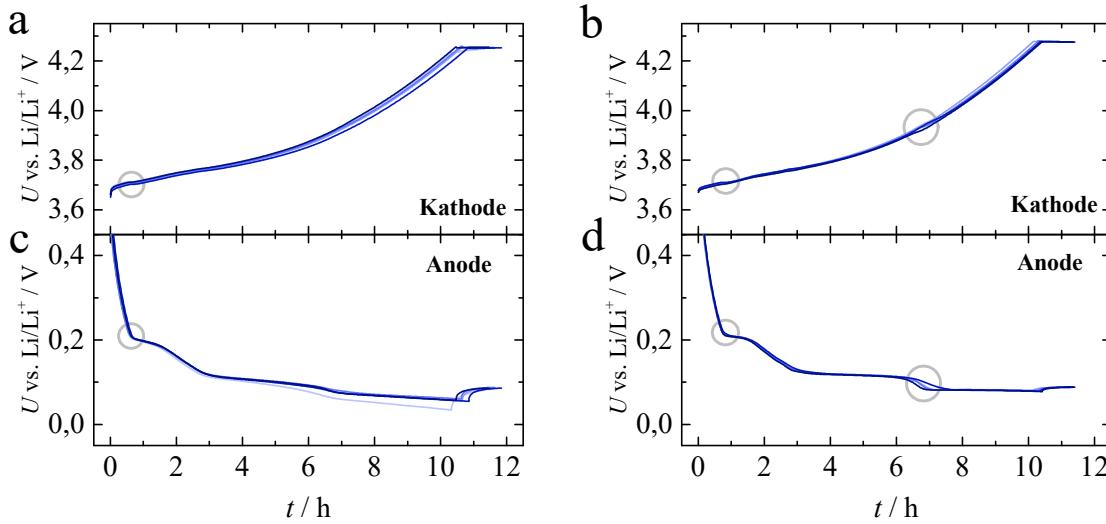


Abb. 4.4: Potentialverläufe der Kathode und der Anode bei einer C/10 Ladung bei 25 °C für die dicken Elektroden (a+c) und die 20 µm dicken Elektroden (b+d) gemessen für jeweils fünf Pouchzellen mit Referenzelektrode.

In Abb. 4.4 sind zunächst die Potentialverläufe von Anode und Kathode während der dritten Ladung mit einer Stromrate von C/10 unter Verwendung der Pouchzelle mit Li-Referenzelektrode dargestellt. Die Abb. 4.4a+c stellt die Verläufe der Zellen mit 80 µm dicken Elektroden dar, während Abb. 4.4b+d die 20 µm dünnen Elektroden beinhaltet. Sowohl die Elektrodenpotentiale als auch die Zellkapazitäten besitzen geringe Streuungen. Die Kapazitätsabweichungen sind kleiner 3 %. Lediglich eine Zelle erscheint durch ein leicht abweichendes Anodenpotential in Abb. 4.4c auffällig. Die dicke Anode weist im Gegensatz zur dünnen innerhalb der Zwei-Phasen-Plateaus eine signifikante Steigung auf. Diese kann durch einen Lithiierungsgradienten in Dickenrichtung der Elektroden hervorgerufen werden. Daraus kann abgeleitet werden, dass die dicke Anode bei einer Stromrate von C/10 nicht homogen lithiiert wird. Bei der dünnen Anode liegen nahezu konstante Potentiale in den Zwei-Phasen-Gebieten vor. Aufgrund der dünnen Schicht und der kurzen Transportpfade im Elektrolyten findet hier eine homogene Lithiierung statt. Das Laden der dargestellten Zellen erfolgte bis zum Erreichen eines Vollzellpotentials von 4,2 V. Da zur Vermeidung von metallischen Li-Abscheidungen auf dem Graphit (Li-Plating) eine Überdimensionierung der Anode von ca. 15% vorliegt, wird diese nicht vollständig lithiiert. Nach dem Erreichen der maximalen Ladespannung bei ca. 10,5 h sind insbesondere bei den Anoden die Unterschiede des relaxierten Potentials deutlich. Diese deuten auf eine erhöhte Elektrolytpolarisierung innerhalb der Anode während des Ladens im Falle der dicken Elektroden hin.

Die ersten Kreise bei ca. 1 h in Abb. 4.4 markieren das Erreichen der LiC₁₈-Phase des Graphits. Dabei findet eine deutliche Abflachung des Anodenpotentials statt, jedoch ist auch bei genauerer Betrachtung des Kathodenpotentials eine leichte Abweichung zur Halbzellenmessung (Abb. 4.2) zu sehen. Ähnliches gilt beim vollständigen Erreichen der LiC₁₂-Phase nach ca. 7 h bei den dünnen Elektroden. Demzufolge kann eine gegenseitige Beeinflussung des Kathoden- und Anodenpotentials bei Verwendung dieses Zellaufbaus nicht vollständig ausgeschlossen werden. Eine Beeinflussung der Potentiale scheint insbesondere an den Phasenübergängen des Graphits aufzutreten.

Zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten wurden die Zellen bis zu einer Vollzellspannung von 4,2 V mit C/10 geladen. Anschließend erfolgte eine Entladung in 5 % Kapazitätsschritten,

wobei bei jedem Ladezustand eine GITT-Messung durchgeführt und ein Impedanzspektrum aufgezeichnet wurde (Abb. 4.5). Die GITT-Messung besteht aus jeweils einem Lade- und Entladepuls (bezogen auf die Vollzelle), wobei mittels der Li-Referenzelektrode das Kathoden- (Abb. 4.5a+b) und Anodenpotential (Abb. 4.5c+d) separat voneinander aufgezeichnet und ausgewertet wurden. Bei jedem SOC wurde ein GITT-Puls in Entlade- und Laderichtung ausgewertet. Die verwendeten Parameter der GITT sind in Tabelle 4.3 aufgelistet. Dabei steht GITT1 für die im Kontext dieser Arbeit verwendeten Standardparameter. GITT2 und GITT3 wurden zur Bewertung des Einflusses unterschiedlicher GITT-Parameter verwendet. In Abb. 4.7a+b sind die Resultate der GITT-Parametervariation für die 80 µm dicken Graphit- und NCM-Elektroden dargestellt. Die deutlichste Abweichung wird bei der Verschiebung des lokalen Maximums von D des Graphits von $x = 0,5$ (GITT1) zu $x = 0,58$ (GITT2 und GITT3) ersichtlich. Dieses lokale Maximum kann in Verbindung mit der Potentialstufe des Graphits bei ca. $x = 0,5$ gebracht werden. Wird während des GITT-Pulses diese Stufe erreicht, so ist die Änderung des Ruhepotentials groß im Vergleich zum relativ konstanten Ruhepotential für $x > 0,5$ (siehe auch Abb. 4.3). Ähnliches Verhalten wird auch in der Studie von Markevich et al. [141] für eine Graphit-Kompositelektrode präsentiert. Dadurch ist unter Anwendung der GITT-Formel der Diffusionskoeffizient für Graphit in diesem Bereich erhöht. Die Verschiebung dieses Maximums bei GITT2 und GITT3 kann dadurch verursacht werden, dass diese Potentialstufe durch die verlängerte Pulsdauer oder den erhöhten Pulstrom bei der Delithiierung früher erreicht wird. Der Medianwert der Standardabweichung von D aus den Messergebnissen aller fünf verwendeten Zellen und über alle SOC-Punkte beträgt $8 \times 10^{-16} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ für Graphit und $3 \times 10^{-16} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ für NCM. Generell konnte somit durch die Variation der Versuchspараметer die Reproduzierbarkeit und die Unabhängigkeit von den Versuchsparametern dieser Methode bestätigt werden.

Tab. 4.3: Variierte Parameter der GITT-Messung zur Bestimmung des Einflusses der Messparameter auf den resultierenden Diffusionskoeffizienten.

Methode	Pulsdauer	Pulstrom	Relaxationszeit	SOC Änderung
GITT1	100 s	C/10	1 h	0,3 %
GITT2	600 s	C/10	2 h	1,7 %
GITT3	600 s	C/5	2 h	3,3 %

Für die Bestimmung der Li-Diffusionskoeffizienten mit EIS ist der Warburg-Faktor notwendig, der aus dem Randles-Plot (Abb. 4.6) als Steigung des Realteils oder Imaginärteils in Abhängigkeit der Wurzel der Frequenz ermittelt wird. Die Berechnung des Li-Diffusionskoeffizienten erfolgt durch Anwendung von Gl. 3.21. Die Impedanzspektren wurden dabei bei den identischen SOC-Stufen wie die GITT-Messungen aufgezeichnet. Die Abb. 4.7c+d zeigt die ladezustandsabhängigen Li-Diffusionskoeffizienten, die mittels EIS-Messung und Auswertung in zwei unterschiedlichen Frequenzbereichen bestimmt wurden. Die dafür verwendeten EIS-Daten sind im nachfolgenden Kapitel 4.1.4 exemplarisch für eine Zelle dargestellt. Der Vergleich der Messdaten EIS1 und EIS2 in Abb. 4.7c+d zeigt keine signifikanten Unterschiede bezüglich des ausgewerteten Frequenzbereichs. Der Medianwert der Standardabweichung des Li-Diffusionskoeffizienten für alle fünf verwendeten Zellen beträgt $5 \times 10^{-17} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ für Graphit und $4 \times 10^{-18} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ für NCM. Der Vergleich der beiden Methoden offenbart bereits an dieser Stelle, dass die EIS-Messung für NCM einen um bis zu zwei Größenordnungen geringeren Diffusionskoeffizienten liefert als die GITT. Für Graphit gibt es insbesondere bei geringen Lithiierungen eine gute Übereinstimmung zwischen der GITT und EIS. Der Diffusionskoeffizient nach der EIS-Messung weist jedoch eine wesentlich signifikantere Konzentrationsabhängigkeit auf. Diese Steigung wird bei der Berech-

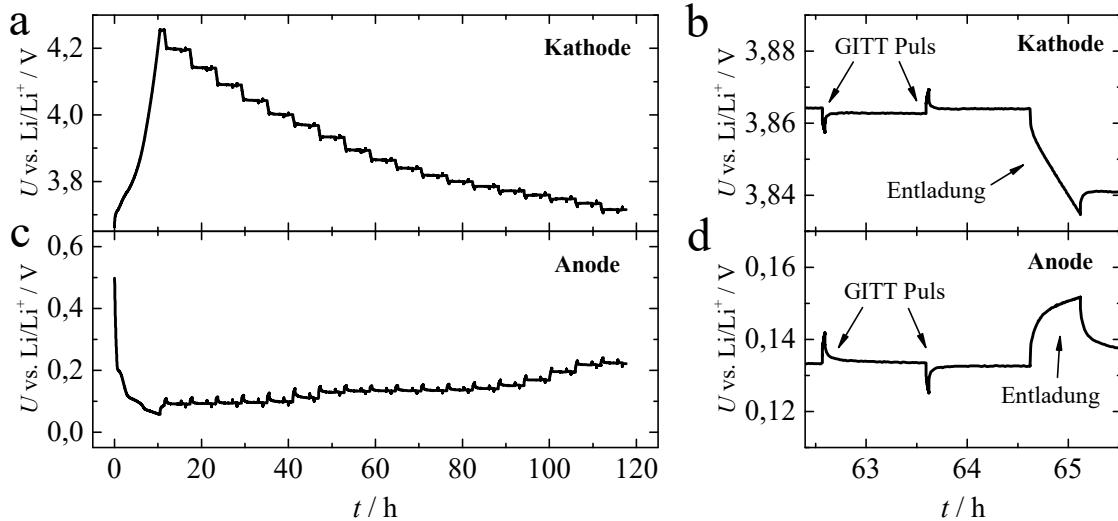


Abb. 4.5: Potentialverlauf der Kathode (a+b) und der Anode (c+d) während der GITT-Messung gemesen in Pouchzellen geben eine Li-Referenzelektrode unter Verwendung der GITT1-Parameter (Tabelle 4.3) und für die dicken Elektroden. Dabei wird die Zelle zunächst vollständig geladen und anschließend in 5 % SOC-Schritten eine GITT-Messung durchgeführt.

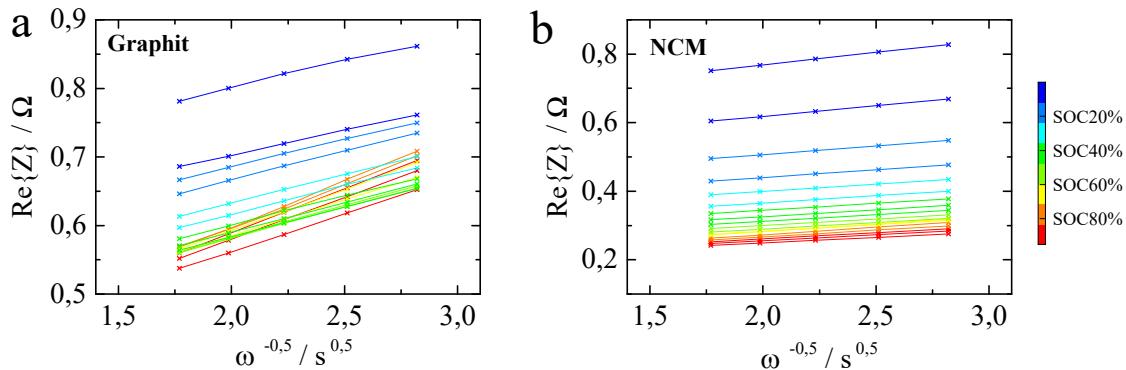


Abb. 4.6: Randles-Darstellung der Impedanz der 80 µm dicken Anode (a) und Kathode (b) gemessen gegen die Li-Referenzelektrode bei 25 °C zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten mittels EIS in Pouchzellen. Der angegebene SOC bezieht sich jeweils auf die Vollzelle.

nung von D dadurch hervorgerufen, dass die Li-Konzentration quadratisch in den Nenner von Gl. 3.21 eingeht. Innerhalb des Graphits sind jedoch ausschließlich die stabilen Li-Graphit Phasen (LiC_6 , LiC_{12} , LiC_{18} , etc.) möglich, die Lithiierungszustände dazwischen werden durch die gleichzeitige Existenz von mehreren Phasen erreicht. Entsprechend wurde in der Berechnung nur die mittlere Li-Konzentration verwendet, wodurch jedoch nicht die Konzentrationen der einzelnen Phasen berücksichtigt werden können.

Analog der vorgestellten GITT-Prozedur und der Auswertung der Impedanzdaten wurden jeweils für die 80 µm und 20 µm Elektrodenkonfiguration die Diffusionskoeffizienten von Graphit und NCM in Abhängigkeit der Temperatur und des Ladezustandes bestimmt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abb. 4.8 und in Abb. 4.9 dargestellt. Ein Punkt repräsentiert jeweils den Mittelwert der Ergebnisse von fünf verwendeten Zellen. Aus dem bereits erläuterten Grund ergibt sich für das Graphit bei der GITT-Messung ein lithiierungsabhängiger Verlauf mit einem lokalen Maximum bei mittlerer Lithiierung, während in den Bereichen eines nahezu konstanten Graphit-Potentials der Diffusionskoeffizient absinkt. Eine Temperaturabhängigkeit von D ist

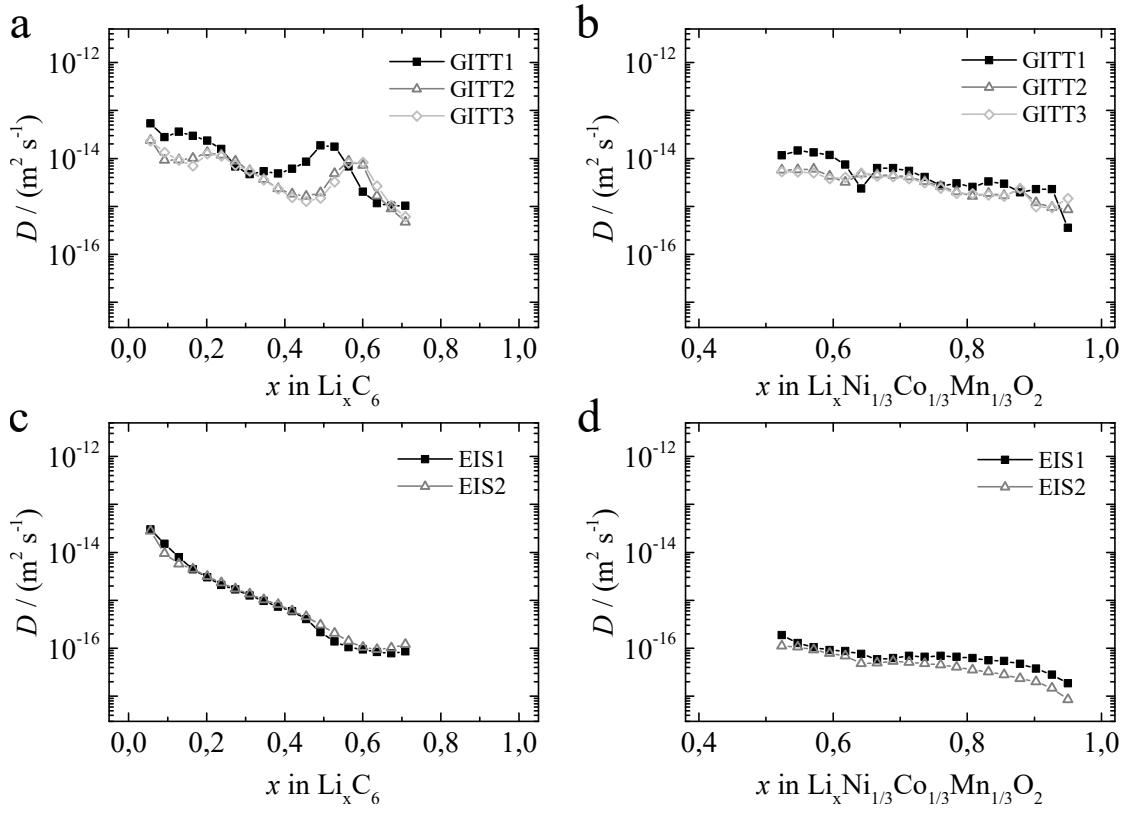


Abb. 4.7: Variation der Messparameter zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten mittels GITT und EIS an 80 µm dicken Elektroden in Pouchzellen mit Li-Referenzelektrode bei 25 °C. Die entsprechenden Messparameter der GITT (a+b) sind in Tabelle 4.3 aufgeführt. Für die impedanzbasierte Bestimmung von D (c+d) wurde die Auswirkung des betrachteten Frequenzbereichs von 50 bis 20 mHz (EIS1) und von 12,5 bis 5 mHz (EIS2) untersucht.

aus den Ergebnissen der GITT-Messung unter Einbeziehung der Median-Standardabweichung ($1 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$ für Graphit und $5 \times 10^{-15} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$ für NCM, jeweils bei 25 °C) nicht eindeutig ableitbar. Basierend auf den deutlich signifikanteren Ergebnissen der EIS-Messungen lassen sich die Aktivierungsenergien in Tabelle 4.4 ableiten. Dafür wurden die Medianwerte in Abhängigkeit der Lithiierung in der Arrhenius-Darstellung (Abb. 4.10) linear gefittet. Bezuglich der Aktivierungsenergie des Graphits sind beträchtliche Unterschiede festzustellen, während die Abweichung beim NCM gering ausfällt. Generell sind die Diffusionskoeffizienten für die 80 µm Elektroden kleiner als für die 20 µm Elektroden. Außerdem sind die Residuen der Arrhenius-Fits (Abb. 4.10) der 20 µm dicken Elektrodenkonfiguration im Vergleich zu den 80 µm dicken Elektroden ($R^2 < 0,95$) deutlich besser ($R^2 > 0,99$) und die Steigung der Kurven der dickeren Elektroden scheint für erhöhte Temperaturen größer zu werden. Daraus kann geschlossen werden, dass bei den dicken Elektroden die Diffusion noch durch mindestens einen weiteren temperaturabhängigen Prozess überlagert wird, wobei dieser bei den dünneren Elektroden das Messergebnis nicht wesentlich beeinflusst. Dabei handelt es sich mit hoher Wahrscheinlichkeit um die ionischen Transportprozesse im Elektrolyten und die, durch die begrenzte ionische Leitfähigkeit hervorgerufene, Elektrolytpolarisation.

Der Vergleich mit Literaturwerten von Li-Diffusionskoeffizienten zeigt insbesondere für Graphit unter Verwendung der EIS Methode eine sehr gute Übereinstimmung. Takami et al. [144] ermittelten Werte zwischen $1 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$ und $1 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$ mit einer ladestandsabhängigen Abflachung bei $x = 0,5$. Ein ähnlicher qualitativer Verlauf, jedoch mit Werten für D , die in der-

Tab. 4.4: Aktivierungsenergie der Li-Diffusion in Graphit und NCM bestimmt mittels EIS unter der Verwendung von 20 µm und 80 µm dicken Elektroden und ein entsprechender Vergleich mit Literaturwerten.

Elektrode	20 µm	80 µm	Literaturwerte / (kJ mol ⁻¹)
Graphit	53,8 kJ mol ⁻¹	15,1 kJ mol ⁻¹	40,8 [11], 35 [142], 20 [46]
NCM	23,0 kJ mol ⁻¹	18,0 kJ mol ⁻¹	30 [143]

selben Größenordnung von $1 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$ bis $3 \times 10^{-16} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$ liegen, wird in der Literatur ebenfalls berichtet [11, 145]. In guter Übereinstimmung sind auch die EIS Ergebnisse im niedrigen Lithiierungsbereich von Yu et al. [146], die einen Wert von $1 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$ aufführen. Eine signifikante Variation des Li-Diffusionskoeffizienten über einen Bereich von $10^{-11} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$ bis $10^{-17} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$ in Abhängigkeit der Lithiierung unter Verwendung der GITT wird von Markovich et al. [141] beschrieben. Eine mögliche Ursache für die teilweise großen Abweichungen sind die unterschiedlichen Definitionen der Oberfläche bzw. Partikelgröße, die zur Berechnung von D verwendet wird. Durch die Verwendung von Oberflächen, die mittels BET-Methode bestimmt wurden oder im Gegensatz dazu Partikelradien unter der Annahme sphärischer Partikel, können Unterschiede von mehr als einer Größenordnung entstehen (s.a. Kapitel 4.1.4). In Simulationsstudien in der Literatur wird je nach Art der Fragestellung auf ausschließlich temperaturabhängige Beschreibungen [147] oder konstante Formulierungen [148] des Diffusionskoeffizienten in Graphit zurückgegriffen. Dabei findet sich häufig ein angenommener gemittelter Wert von ca. $4 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$ [10, 35, 47, 149].

Die experimentell bestimmten Diffusionskoeffizienten von Li in NCM variieren ebenfalls über einen sehr großen Bereich von $10^{-11} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$ bis $10^{-15} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$. Die Tendenz von geringeren Li-Diffusionskoeffizienten bei höheren Lithiierungsgraden ist jedoch mehrheitlich in der Literatur bestätigt [62, 150, 151]. Im Vergleich zum Graphit konnte für das NCM eine schwächere Konzentrationsabhängigkeit in dieser Arbeit festgestellt werden. Lediglich bei hohen Lithiierungen scheint der Li-Diffusionskoeffizient deutlich abzunehmen, was auch bereits in der Literatur berichtet wurde [139]. Generell gilt dabei für das NCM, dass die Beweglichkeit des Li innerhalb des Schichtoxids stark von den kristallographischen Eigenschaften abhängt. So behindern Fehlbesetzungen der metallischen Atome (Cation Mixing) die Li-Diffusion. Um diesem Verhalten entgegen zu wirken, können Fehlbesetzungen der einzelnen Metalle im Gitter (insbesondere des Ni) durch leichte Überlithiierung, zusätzliches Aluminium- oder Eisen-Doping oder durch angepasste Synthesebedingungen vermieden werden [152–154]. In Anbetracht der geringeren Konzentrationsabhängigkeit der Li-Diffusion im NCM erscheint die Annahme von konstanten Werten gerechtfertigt [35, 155].

In Abb. 4.11a werden die Ergebnisse der Diffusionskoeffizienten von Graphit bei einer Temperatur von 25 °C, die mittels GITT-Messung bestimmt wurden, verglichen. Dafür sind jeweils die Werte für die 80 µm und 20 µm Elektrodenkonfiguration in der Pouchzelle mit dem 19 µm dicken Separator und der modifizierten EL-Cell (20 µm Elektrodenkonfiguration, 650 µm Separator) abgebildet. Gleiches gilt für das NCM in Abb. 4.11b. Die Abweichungen bei diesen drei Konfigurationen liegen dabei im Wesentlichen im Bereich einer Größenordnung. Die 80 µm dicken Elektroden zeigen geringere Diffusionskoeffizienten. Daraus wird geschlossen, dass durch die Polarisation des Elektrolyten bei dicken Elektroden während der Pulssphase zusätzlich ein Überpotential entsteht. Ein weiterer Hinweis darauf kann aus der geringeren Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten unter Verwendung der 80 µm dicken Elektroden abgeleitet werden, da hier die gesamte Kinetik stark vom Elektrolyten beeinflusst wird. Darüber hinaus wird der

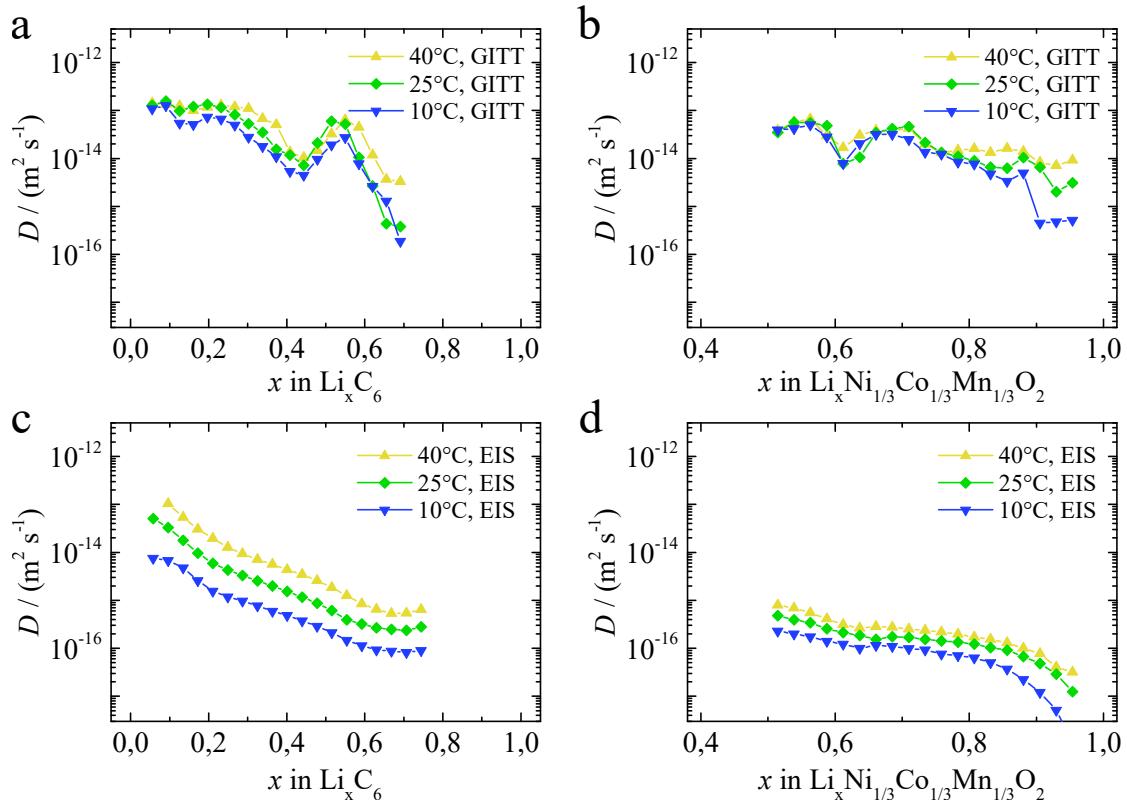


Abb. 4.8: Temperatur- und konzentrationsabhängige Diffusionskoeffizienten von Li in Graphit und in NCM bestimmt mit GITT (a+b) und EIS (c+d) unter Verwendung der 20 µm dicken Elektrodenkonfiguration in Pouchzellen mit Li-Referenzelektrode

Diffusionskoeffizient des NCM weniger durch die Dicke der Kathode beeinflusst, was wiederum auf die bessere ionische Leitfähigkeit des Elektrolyten innerhalb der Kathodenmikrostruktur zurückgeführt wird.

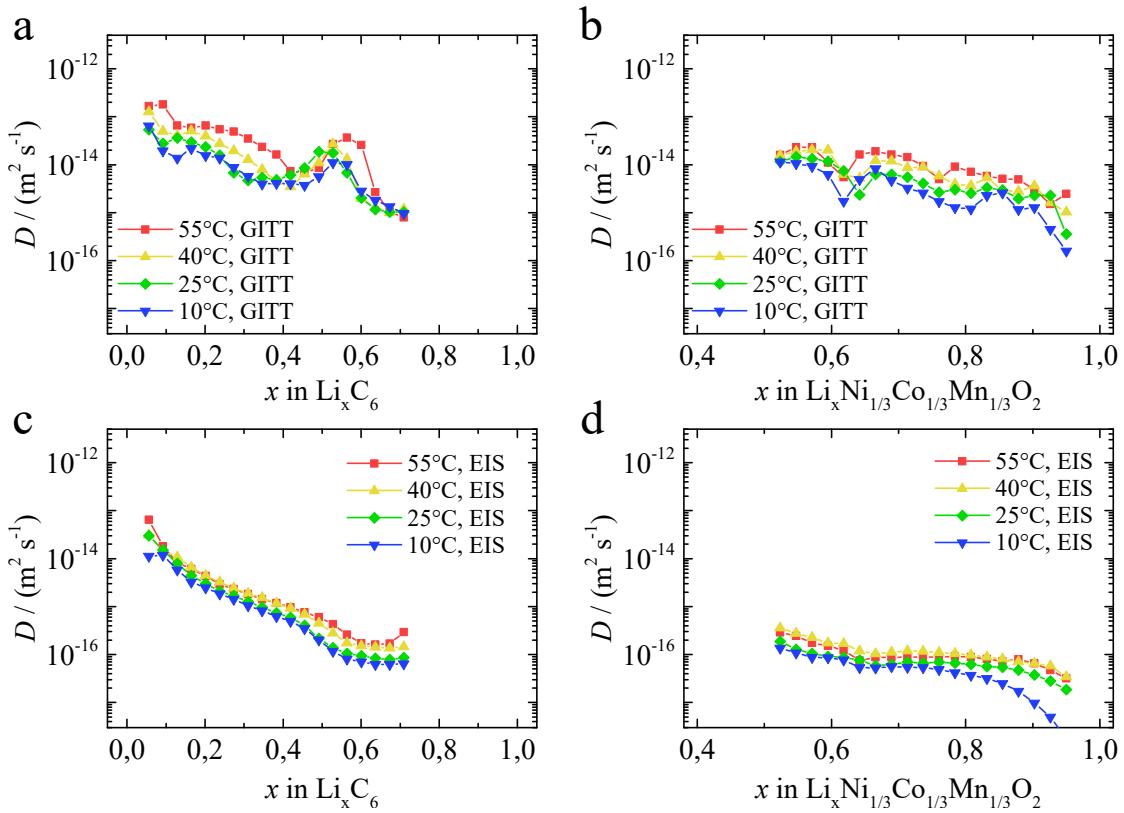


Abb. 4.9: Temperatur- und konzentrationsabhängige Diffusionskoeffizienten von Li in Graphit und in NCM bestimmt mit GITT (a+b) und EIS (c+d) unter Verwendung der 80 µm dicken Elektrodenkonfiguration in Pouchzellen mit Li-Referenzelektrode

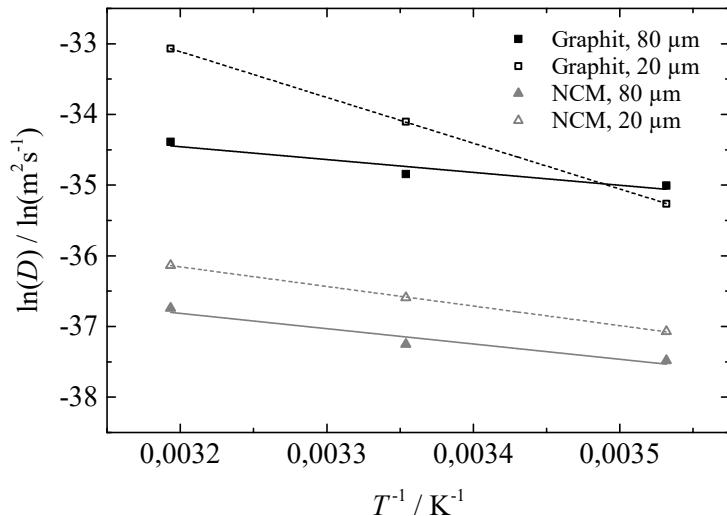


Abb. 4.10: Arrhenius-Darstellung der Temperaturabhängigkeit der Li-Diffusion in Graphit und NCM bestimmt mit EIS unter Verwendung der 20 µm und 80 µm Elektrodenkonfiguration. Dargestellt ist jeweils der Medianwert der lithiierungsabhängigen Werte von D .

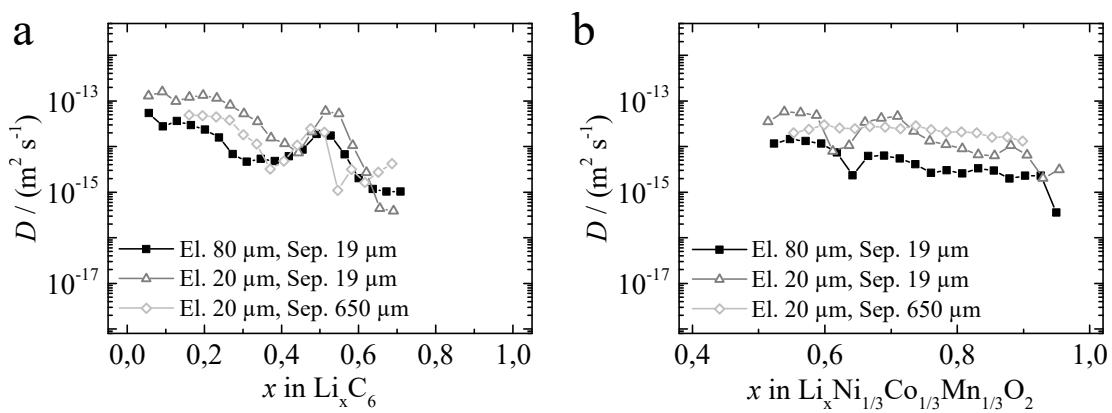


Abb. 4.11: Vergleich der Diffusionskoeffizienten bestimmt mit GITT von Li in Graphit (a) und in NCM (b) bei 25 °C. Bei den Messungen mit 19 µm Separator handelt es sich um Pouchzellen, der 650 µm Glasfaserseparator wurde in modifizierten Knopfzellen appliziert. Bei beiden Varianten handelt es sich um Vollzellen mit Li-Referenzelektrode.

4.1.4 Austauschstromdichte und Doppelschichtkapazität

Die Austauschstromdichte der Aktivmaterialien wird bei den gleichen Ladezuständen wie auch die Diffusion mittels EIS bestimmt. Der charakteristische Frequenzbereich, in dem die Durchtrittsreaktion stattfindet, ist bei Anode und Kathode unterschiedlich (Abb. 4.12 und 4.13). Dieser Frequenzbereich tritt durch die Halbkreisform in der Nyquistdarstellung in Abb. 4.12 in Erscheinung. In der dargestellten Nyquistdarstellung sind Real- und Imaginärteil der Impedanzspektren der 80 µm dicken Elektroden (Abb. 4.12a) und der 20 µm dicken Elektroden (Abb. 4.12b) gegenübergestellt. Zur besseren direkten Vergleichbarkeit der Elektrodenkonfigurationen wurden die Impedanzen auf die reversible Zellkapazität ($C/10$ Entladung) normiert. Der Bodeplot stellt exemplarisch den Betrag und den Phasenwinkel der Kathoden- (Abb. 4.13a) und Anodenimpedanz (Abb. 4.13b) der 20 µm dicken Elektroden in Abhängigkeit der Frequenz dar.

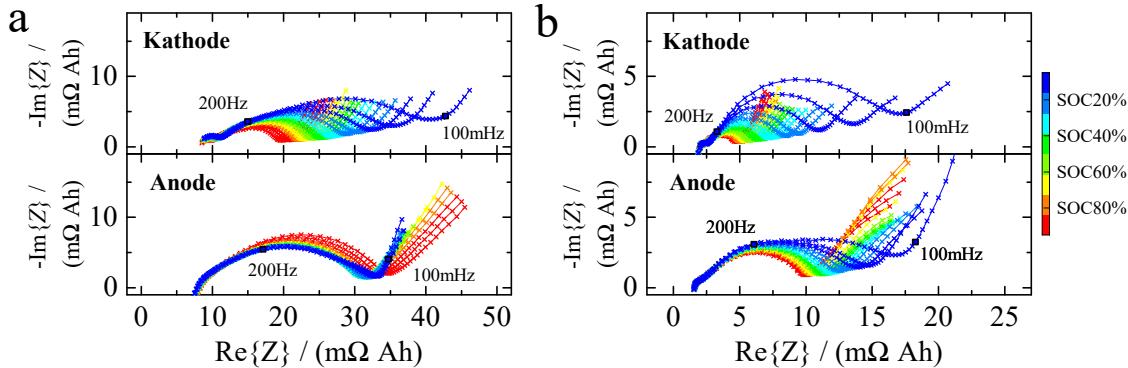


Abb. 4.12: Nyquistdarstellung der ladezustandsabhängigen Impedanzspektren bei 25 °C der Anode und Kathode jeweils gemessen in der Pouchzelle vs. Li/Li⁺ für die 80 µm dicken Elektroden (a) und die 20 µm dicken Elektroden (b). Die Impedanz wurde zur besseren Vergleichbarkeit auf die reversible Kapazität der jeweiligen Zellen normiert und der angegebene SOC bezieht sich jeweils auf die Vollzelle.

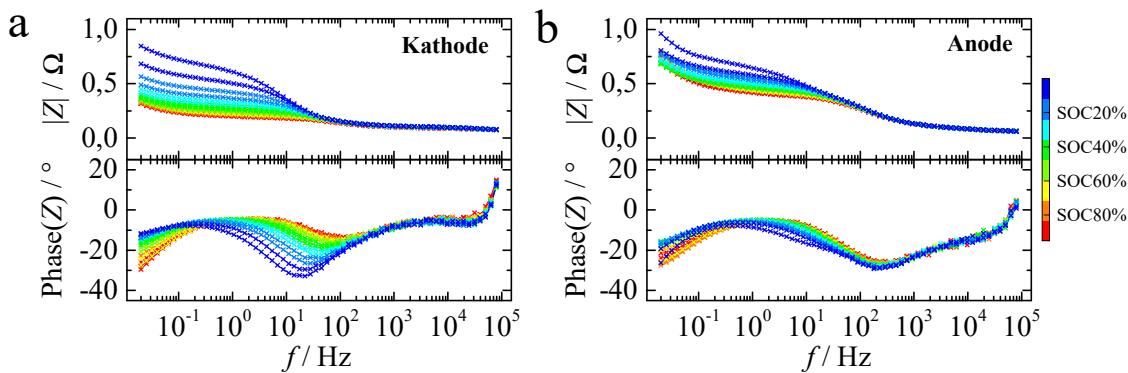


Abb. 4.13: Bodedarstellung der ladezustandsabhängigen Impedanzspektren bei 25 °C der Kathode (a) und der Anode (b) für die 20 µm dicken Elektroden gemessen in der Pouchzelle vs. Li/Li⁺. Der angegebene SOC bezieht sich jeweils auf die Vollzelle.

Die Impedanzen von Anode und Kathode wurden zeitgleich aufgenommen, d.h. die Wechselstromanregung (galvanostatischer Messmodus) fand zwischen Anode und Kathode statt und die Messung des Spannungsabfalls wird während einer Messung jeweils simultan zwischen Anode und Li-Referenzelektrode, Kathode und Li-Referenzelektrode und Anode und Kathode durchgeführt. Hierfür sind, wie auch schon bei Messungen im Zeitbereich, drei Elektrometer pro Messkanal

notwendig. Die Impedanz der Vollzelle, zwischen Anode und Kathode, ergibt sich somit aus der additiven Überlagerung der Anoden- und Kathodenimpedanz.

Der Vergleich der Messdaten der 80 µm dicken Elektroden und der 20 µm dicken Elektroden in Abb. 4.12a+b zeigt, dass die Größe der Halbkreise der Kathode für die 20 µm dicken Elektroden eine signifikantere SOC Abhängigkeit und eine deutlichere Halbkreisform aufweisen. Ähnliches kann auch für die Anode gesagt werden, wobei zusätzlich eine Umkehr der Abfolge der Spektren stattfindet. Bei der 80 µm dicken Anode nimmt der Durchtrittswiderstand mit abnehmenden Zell-SOC leicht ab. Beim Vergleich der Impedanzwerte ist auffällig, dass sowohl für die Anode als auch für die Kathode um einen Faktor drei bis vier kleinere Werte bei Verwendung der dünneren Elektrode erzielt werden. Somit ist in diesem Fall der Durchtrittswiderstand entsprechend geringer und die Austauschstromdichte größer. Der Scheitelpunkt des Charge-Transfer Halbkreises im Nyquistplot entspricht dem lokalen Minimum des Phasenwinkels in der Bodedarstellung im mittleren Frequenzbereich. Aus der dort vorliegenden Frequenz kann die Zeitkonstante der Durchtrittsreaktion abgelesen werden. Die Zeitkonstante kann aus dem Produkt des Durchtritts- bzw. Charge-Transfer-Widerstandes und der Doppelschichtkapazität berechnet werden. Für die Kathode kann demnach eine signifikante Ladezustandsabhängigkeit der Zeitkonstante festgestellt werden. In Abb. 4.13a findet eine deutliche Verschiebung des lokalen Minimums des Phasenwinkels von ca. 200 Hz auf 20 Hz von hohen zu niedrigen Ladezuständen statt. Die charakteristische Frequenz der Durchtrittsreaktion der Graphit-Anode zeigt hingegen kaum ladezustandsabhängiges Verhalten und liegt bei einer Frequenz von ca. 300 Hz.

Zusätzlich zur Parallelschaltung eines CPE und eines Widerstandes (s.a. Kapitel 3.1.2) wurde zur Auswertung der EIS-Messungen ein serieller Widerstand verwendet, der den Spannungsabfall über dem Elektrolyten bzw. über den elektronischen Pfad abbildet. Der Diffusionsast im Frequenzbereich < 0,1 Hz wurde an dieser Stelle nicht in das Fitting einbezogen. Die Auswertung der EIS-Messungen wurde unter Verwendung der open-source zfit.m-Funktion in MATLAB automatisiert. Für die Berechnung der Austauschstromdichte mit Gl. 3.7 ist zudem ein Wert der aktiven Oberfläche notwendig. Insbesondere auch im Vergleich mit Literaturwerten werden dafür unterschiedliche Interpretationen gefunden, die in Abb. 4.14 gegenüber gestellt sind. Der größte mögliche Wert der aktiven Oberfläche wird durch die BET-Messung bereitgestellt, da hier die gesamte Oberfläche einer realen Probe bestimmt wird. Bei Approximationen als Kugeln sind dagegen, je nach realer Partikelgeometrie, große Abweichungen im Vergleich zur BET Messung möglich. Die kleinstmögliche Oberfläche ist die zweidimensionale Fläche der Elektrode, für poröse Elektroden eine große Abweichung zur Partikelloberfläche zeigt. In Tabelle 4.5 sind die unterschiedlichen Werte der Oberflächen für die Pouchzelle, die zur Parametrisierung verwendet wurde und die 80 µm dicke Elektrodenkonfiguration aufgelistet. Insbesondere für die Graphit-Anode wird dabei deutlich, dass diese nicht durch sphärische Partikel repräsentiert werden kann, da die BET-Oberfläche nahezu um einen Faktor 15 größer ist. Dies kann wiederum durch die plattenartige und lamellare Struktur der Graphitsekundärpartikel erklärt werden. Die Abweichung beim NCM zwischen der BET-Oberfläche und der Berechnung über sphärische Partikel liegt dagegen nur bei einem Faktor von ca. zwei, damit ist die Annahme von runden Partikeln hier deutlich treffender.

Tab. 4.5: Resultierende Oberflächen auf Basis der verschiedenen Definitionen für die 80 µm Elektrodenkonfiguration der Pouchzelle zur Parametrierung der Austauschstromdichte.

Elektrode	BET Partikelloberfläche	Sphärische Partikel	2D Elektrodenfläche
Anode (Graphit)	0,734 m ²	0,0492 m ²	0,00375 m ²
Kathode (NCM)	0,201 m ²	0,0994 m ²	0,00375 m ²

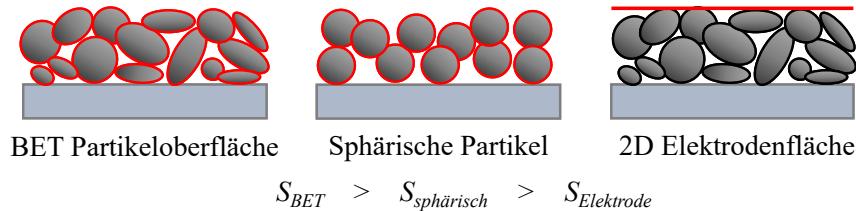


Abb. 4.14: Unterschiedliche Oberflächendefinitionen basierend auf der tatsächlichen Partikeloberfläche, die mittels BET gemessen wurde, der Annahme sphärischer Partikel mit einem mittleren Partikelradius und der zweidimensionalen Elektrodenoberfläche.

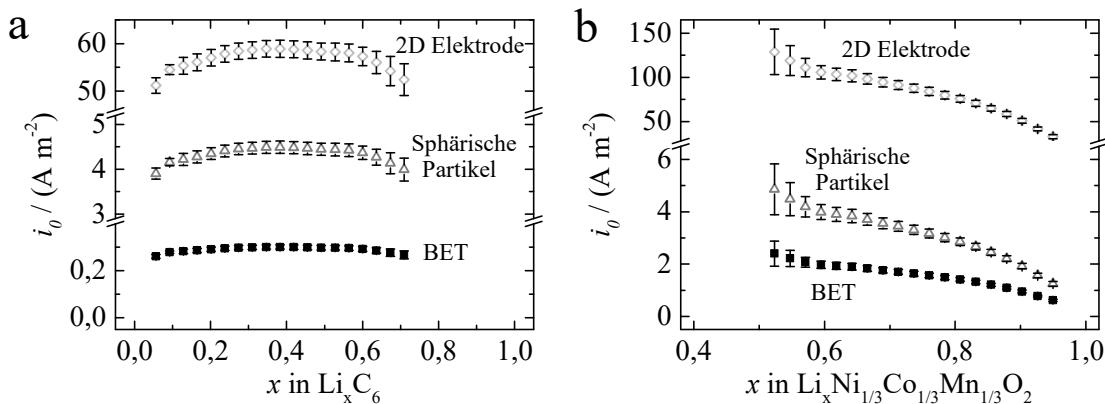


Abb. 4.15: Einfluss der Oberflächendefinition auf die Austauschstromdichte gemessen an der 80 µm Elektrodenkonfiguration in Pouchzellen mit Li-Referenzelektrode bei 25 °C. i_0 wurde an fünf Zellen mittels EIS-Messung und RC-Glied-Fitting für Graphit (a) und NCM (b) ermittelt. Dargestellt sind jeweils die Mittelwerte und Standardabweichungen für i_0 . Die verwendeten Oberflächen entsprechen den Werten aus Tabelle 4.5.

Die konzentrationsabhängige Austauschstromdichte von Graphit und NCM unter Verwendung der Oberflächen aus Tabelle 4.5 sind in Abb. 4.15 exemplarisch für die 80 µm Elektrodenkonfiguration bei einer Temperatur von 25 °C dargestellt. Da die aktive Oberfläche bei der Berechnung von i_0 als Normierungsgröße eingeht, ist die resultierende Austauschstromdichte für die 2D Oberfläche am größten und für die BET-Oberfläche am geringsten. Da die Austauschstromdichte eine physikalische Eigenschaft des Aktivmaterials bzw. der Partikel und ihrer Mikrostruktur darstellt, sollte die BET-Oberfläche insbesondere zur Modellparametrisierung verwendet werden. Sind BET-Messungen an den Pulvermaterialien nicht möglich, so kann ggf. auch auf die Annahme sphärischer Partikel zurückgegriffen werden. Dabei wird jedoch, insbesondere im Falle von flakeartigem Graphit, ein großer Fehler in Kauf genommen. Wenn jedoch die Oberfläche als Normierungsgröße sowohl bei der Parametrisierung als auch bei der Modellimplementierung konsistent verwendet wird, kommt dieser Fehler nicht zum Tragen. Alle weiteren Auswertungen der folgenden Ergebnisse wurden unter Verwendung der BET-Oberflächen berechnet.

In den nun folgenden Abbildungen sind die temperatur- und konzentrationsabhängigen Austauschstromdichten für Graphit und NCM dargestellt. Dabei zeigt Abb. 4.16 die Resultate der 20 µm Elektrodenkonfiguration und Abb. 4.17 die der 80 µm Elektrodenkonfiguration. Es sind jeweils die Mittelwerte aus fünf Zellen und die entsprechende Standardabweichung von i_0 dargestellt. Zusätzlich beinhalten die Grafiken bereits die gefitteten halbkreisförmigen Funktionen von i_0 nach Gl. 3.8. Die daraus resultierenden, temperaturabhängigen Reaktionsraten k_0 sind jeweils für Graphit und NCM als Arrheniusdarstellung aufbereitet. Aus der Temperaturabhängigkeit

kann wiederum die Aktivierungsenergie der Durchtrittsreaktion bestimmt werden. Eine Übersicht und ein Vergleich der erzielten Aktivierungsenergien mit Literaturwerten ist in Tabelle 4.6 gegeben.

Tab. 4.6: Aktivierungsenergie der Durchtrittsreaktion von Graphit und NCM bestimmt mittels EIS unter der Verwendung von 20 µm und 80 µm dicken Elektroden und ein entsprechender Vergleich mit Literaturwerten.

Elektrode	20 µm	80 µm	Literaturwerte / (kJ mol ⁻¹)
Graphit	60,1 kJ mol ⁻¹	52,1 kJ mol ⁻¹	53,4 [11], 45 - 60 [156], 68 [157]
NCM	50,6 kJ mol ⁻¹	36,4 kJ mol ⁻¹	36 [158], 69 [159]

Der Vergleich der Austauschstromdichte von Graphit und NCM für die 20 µm dicke Elektrodenkonfiguration (Abb. 4.16a+b) und die 80 µm dicke Elektrodenkonfiguration (Abb. 4.17a+b) zeigt die Abweichungen, die bereits beim direkten Vergleich der Impedanzspektren auffällig ist. Die Werte der 20 µm Elektroden liegen für das Graphit dreifach, für das NCM vierfach höher als die Werte der 80 µm dicken Elektroden. Dabei wurden sowohl identische Aktivmaterialien als auch der identische Elektrolyt verwendet. Auch die Aktivierungsenergie ist jeweils für die dünneren Elektroden größer als für die dicken Elektroden. Ähnliches wurde bereits bei den Diffusionsmessungen festgestellt, jedoch ist hier der Unterschied deutlich geringer. Eine mögliche Ursache hierfür ist, dass bei den höheren Frequenzen der Charge-Transfer-Reaktion im Vergleich zur Diffusion noch keine lokale Verarmung von Li-Ionen im Elektrolyten auftritt bzw. Konzentrationsgradienten sehr klein sind. Dadurch ist der Einfluss der Temperatur auf die Eigenschaften des Elektrolyten in diesem Frequenzbereich deutlich weniger ausgeprägt, aber dennoch signifikant vorhanden. Dies zeigen auch die deutlich geringeren Austauschstromdichten der 80 µm Elektroden.

Die gemessenen Austauschstromdichten des Graphits liegen innerhalb der Bandbreite der Literatur [11, 160]. Funabiki et al. [160] verwendete ebenfalls EIS und die spezifische Oberfläche des verwendeten Graphits zur Bestimmung eines spezifischen Durchtrittswiderstandes von 0,8 Ω m², was einer Austauschstromdichte von 0,06 A m⁻² entspricht. Dabei wurde jedoch keine signifikante Abhängigkeit vom Lithiierungsgrad festgestellt. Ein Wert von 0,2 A m⁻² wurde von Piao et al. [145] ermittelt, wobei ebenfalls eine Konzentrationsabhängigkeit nachgewiesen wurde. Ein vergleichbarer Wert wurde bei 25 °C für die 80 µm dicke Anode gemessen. Es können jedoch auch größere Werte von 0,7 A m⁻² in der Literatur gefunden werden, die eine sehr gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen dieser Arbeit bei 25 °C und für die 20 µm Anode aufweisen [11]. Zur Berechnung der Austauschstromdichte wurden von Ecker et al. [11] im Unterschied zu dieser Arbeit sphärische Partikel angenommen.

Im Fall von NCM ist es schwieriger in der Literatur belastbare Vergleichswerte zu finden. Häufig werden gemessene Charge-Transfer-Widerstände zur Charakterisierung von Materialien oder Zellen nicht auf die aktive Oberfläche der Elektroden bezogen, wodurch auch im Nachhinein keine Austauschstromdichte bestimmt werden kann [158, 159, 161]. Ecker et al. [11] berichten von einem Wert von ca. 2 A m⁻² für das Schichtoxid Li(Ni_{0,4}Co_{0,6})O₂. Dies ist vergleichbar zum Ergebnis dieser Arbeit für die 80 µm dicke Kathode bei 25 °C.

Bezüglich der ermittelten Reaktionsraten, die die Konzentrationsabhängigkeit der Austauschstromdichte charakterisieren, können ausschließlich Vergleiche zu Werten angestellt werden, denen Simulationsstudien zugrunde liegen. Dies liegt darin begründet, dass diese Größe bislang eher theoretischer Natur ist und mangels passender konzentrationsabhängiger Messwerte fast ausschließlich für die Simulation von Li-Ionen Zellen angewendet wird. In dieser Arbeit wurde

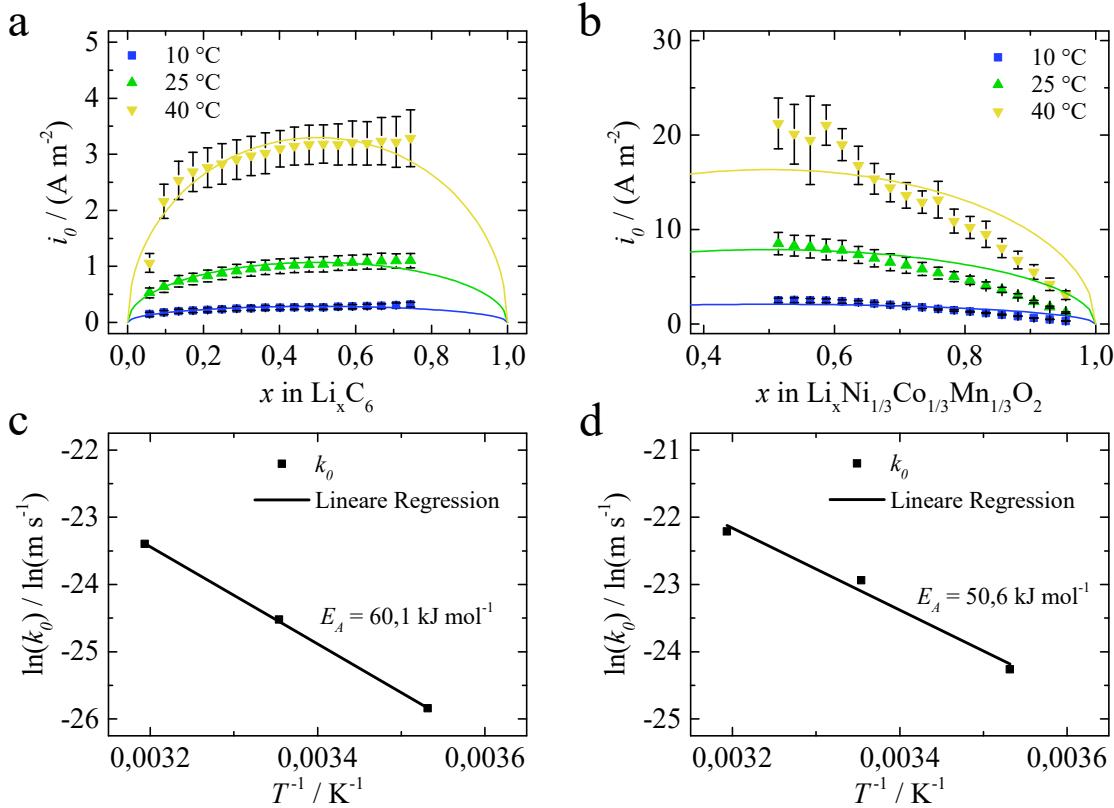


Abb. 4.16: Bestimmung der Austauschstromdichte, Reaktionsrate und Aktivierungsenergie für die $20 \mu\text{m}$ Elektrodenkonfiguration in Pouchzellen mit Li-Referenzelektrode. i_0 wurde an fünf Zellen mittels EIS-Messung und RQ-Glied-Fitting für Anode (a) und Kathode (b) ermittelt. Dargestellt sind jeweils die Mittelwerte und Standardabweichungen für i_0 . Aus den temperaturabhängigen Messung wurde k_0 mit Gl. 3.8 gefüttet (Halbkreise), entsprechend in die Arrheniusdarstellung für Anode (c) und Kathode (d) gebracht und die Aktivierungsenergie mittels linearer Regression berechnet.

unter Verwendung der $20 \mu\text{m}$ dicken Elektrodenkonfiguration ein Wert von $2,24 \times 10^{-11} \text{ m s}^{-1}$ für Graphit und $10,9 \times 10^{-11} \text{ m s}^{-1}$ für NCM jeweils bei einer Temperatur von 25°C gemessen. Rieger et al. [10] nimmt einen Wert von $1 \times 10^{-11} \text{ m s}^{-1}$ für Graphit und LiCoO_2 an, während weitere Arbeiten auf Werte von $5 \times 10^{-11} \text{ m s}^{-1}$ für Graphit und $2,3 \times 10^{-11} \text{ m s}^{-1}$ für LiCoO_2 zurückgreifen [162]. Diese Vergleiche machen deutlich, dass bei Simulationsstudien häufig auf angenommene Literaturwerte zurückgegriffen wird. Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass unter Verwendung einer Reaktionsrate die Austauschstromdichte gut beschrieben werden kann. Somit kann auf diese Ergebnisse im Simulationsteil zurückgegriffen werden.

Zur weiteren Bestätigung der EIS Messungen unter Verwendung der Pouchzelle mit Li-Referenzelektrode und des $19 \mu\text{m}$ dicken PE-Separators wurden die Messungen bei 25°C und 10°C unter Verwendung eines $650 \mu\text{m}$ dicken Glasfaser-Separators durchgeführt. Hintergrund ist, dass bedingt durch die dünnen Separatoren Artefakte bei der EIS auftreten könnten, die eine gegenseitige Beeinflussung der Elektroden nach sich ziehen würden und durch dickere Separatoren verhindert werden können. Außerdem entstehen durch die vergleichsweise dicke Referenzelektrode bei Verwendung des $19 \mu\text{m}$ dicken Separators Delaminationen im Bereich der Referenzelektrode, die das Messergebnis durch heterogene Lithiierungen beeinflussen können. Die Gegenüberstellung der Messergebnisse, jeweils für Graphit und NCM, ist in Abb. 4.18 gezeigt. Dabei konnten auch durch die Anwendung der $650 \mu\text{m}$ dicken Glasfaser-Separatoren die Messergebnisse bestä-

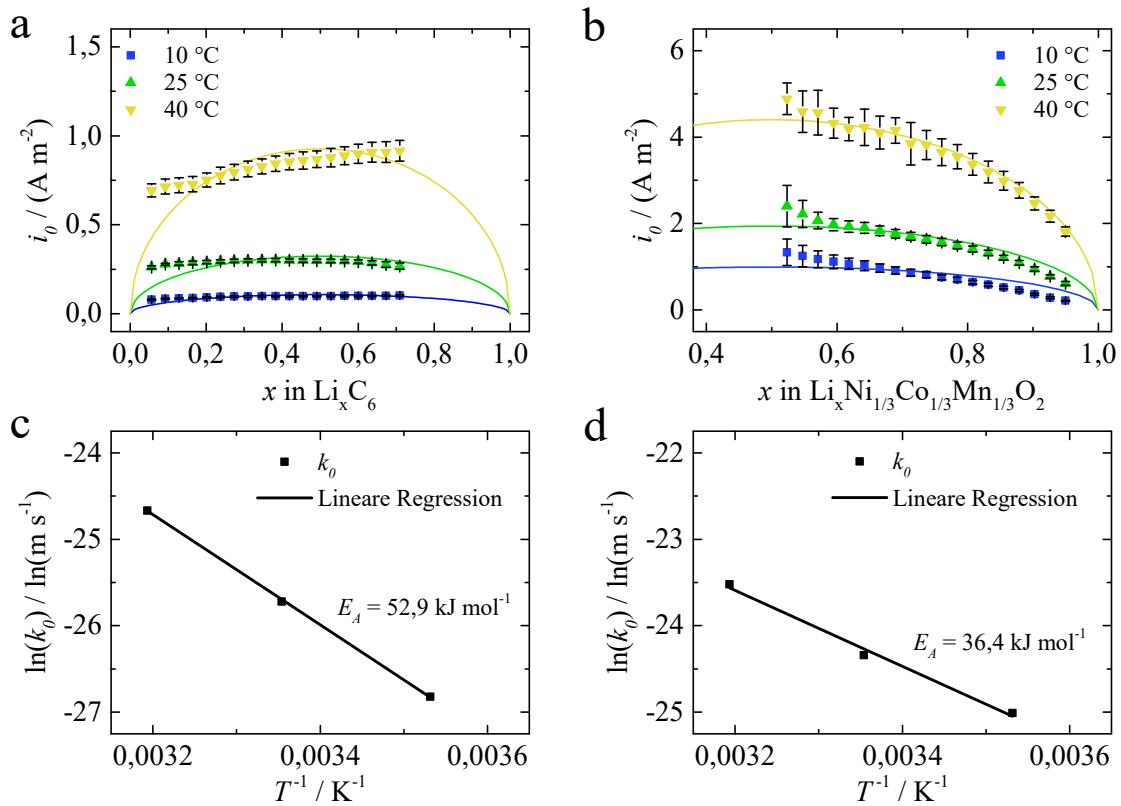


Abb. 4.17: Bestimmung der Austauschstromdichte, Reaktionsrate und Aktivierungsenergie für die $80\text{ }\mu\text{m}$ Elektrodenkonfiguration in Pouchzellen mit Li-Referenzelektrode. i_0 wurde an fünf Zellen mittels EIS-Messung und RQ-Glied-Fitting für Anode (a) und Kathode (b) ermittelt. Dargestellt sind jeweils die Mittelwerte und Standardabweichungen für i_0 . Aus den temperaturabhängigen Messung wurde k_0 mit Gl. 3.8 gefüttet (Halbkreise), entsprechend in die Arrheniusdarstellung für Anode (c) und Kathode (d) gebracht und die Aktivierungsenergie mittels linearer Regression berechnet.

tigt werden, weshalb ein Einfluss des Separators auf die Messergebnisse ausgeschlossen werden kann.

In Abb. 4.19 sind zusätzlich die ausgewerteten Doppelschichtkapazitäten von Graphit und NCM dargestellt. Diese sind ebenfalls jeweils auf die BET-Oberflächen der Materialien bezogen. Bezuglich der Temperaturabhängigkeit lässt sich nur für die $40\text{ }^\circ\text{C}$ Messung des Graphits eine signifikante Änderung feststellen. Die deutliche Abhängigkeit der Doppelschichtkapazität des NCMs bestätigt die Beobachtung aus den Impedanzspektren der Kathode, deren lokales Minimum im Phasenwinkel für hohe Lithiierungen des NCMs zu geringeren Frequenzen und damit zu größeren Zeitkonstanten wandert. Die Vergrößerung der Zeitkonstante kann damit teilweise durch die Zunahme der Doppelschichtkapazität erklärt werden. In der Literatur über experimentelle Analytik von Materialien für Li-Ionen Zellen finden sich kaum Daten bezüglich Doppelschichtkapazitäten, da diese für die Applikation eine untergeordnete Rolle spielen. In Simulationsstudien sind jedoch vergleichbare Werte beschrieben [163].

4.1.5 Druckabhängige ionische Leitfähigkeit

Für die folgenden Ergebnisse wurden jeweils drei symmetrische Zellen mit Graphit-Anoden und NCM-Kathoden verwendet. Die Elektroden besitzen dabei die identische Konfiguration, wie sie

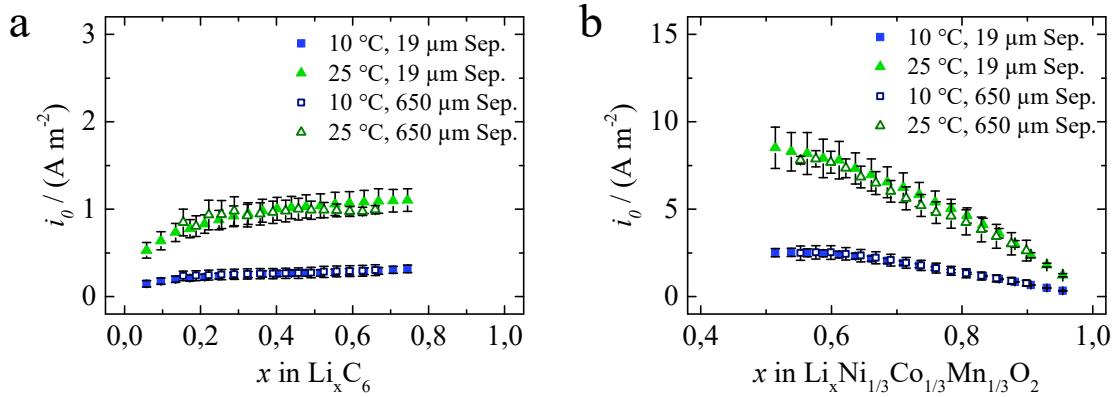


Abb. 4.18: Vergleich der Austauschstromdichte von Graphit (a) und NCM (b) bestimmt für die 20 µm Elektrodenkonfiguration in Pouchzellen mit Li-Referenzelektrode unter Verwendung von 19 µm dicken PE-Separatoren und in modifizierten EL-Cells unter Verwendung von 650 µm dicken Glasfaser-Separatoren.

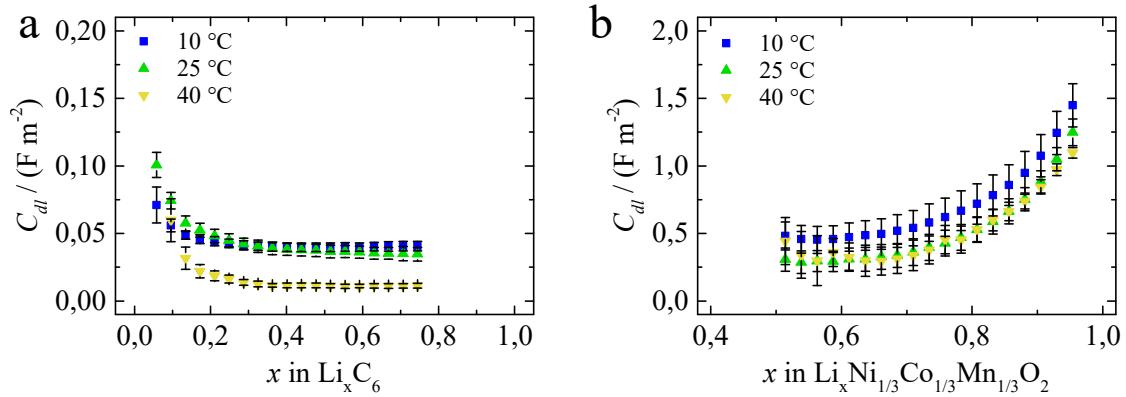


Abb. 4.19: Temperatur- und konzentrationsabhängige Doppelschichtkapazität von Graphit (a) und NCM (b) bestimmt für die 20 µm Elektrodenkonfiguration in Pouchzellen mit Li-Referenzelektrode.

auch in den Zellen zur Modellvalidierung vorliegen. Damit können die hier gezeigten Ergebnisse unmittelbar im Simulationsmodell eingesetzt werden. Zur Bewertung der effektiven ionischen Leitfähigkeit des Separators werden Zellen mit Kupferfolien als blockierende Elektroden verwendet, zwischen denen eine, drei oder fünf Lagen des Separators platziert sind. Diese Variation ist notwendig, um den ohmschen Widerstandsanteil der Elektroden vom Elektrolytwiderstand separieren zu können. Dafür wurden ebenfalls drei Messzellen hergestellt.

Zunächst muss festgestellt werden, ob die Impedanzmessungen einer gewissen zeitlichen Änderung unterliegen. Dies könnte durch das Benetzungsverhalten des Elektrolyten, als auch eventuelles Kriechverhalten der Materialien oder eine Veränderung der mechanischen Eigenschaften durch die Einwirkung des Elektrolyten verursacht werden [4, 164–168]. Aus den Daten ist abzulesen, dass die Messungen unmittelbar nach dem Befüllen mit Elektrolyten beginnen sollten (Abb. 4.20a). Zum einen ist keine signifikante Verbesserung des ionischen Widerstandes ersichtlich, zum anderen zeigt die Kathode einen deutlichen Widerstandsanstieg während der ersten 15 Stunden. Dieser Widerstandsanstieg könnte mit der Reaktion des LiPF_6 mit Wasserrückständen in der Elektrode zusammenhängen, wodurch Flusssäure gebildet wird, was die ionische Leitfähigkeit negativ beeinflusst sowie das NCM angreifen könnte [169–171]. Der Widerstandsanstieg konnte bei den nachfolgenden druckabhängigen Messungen durch die Verwendung eines

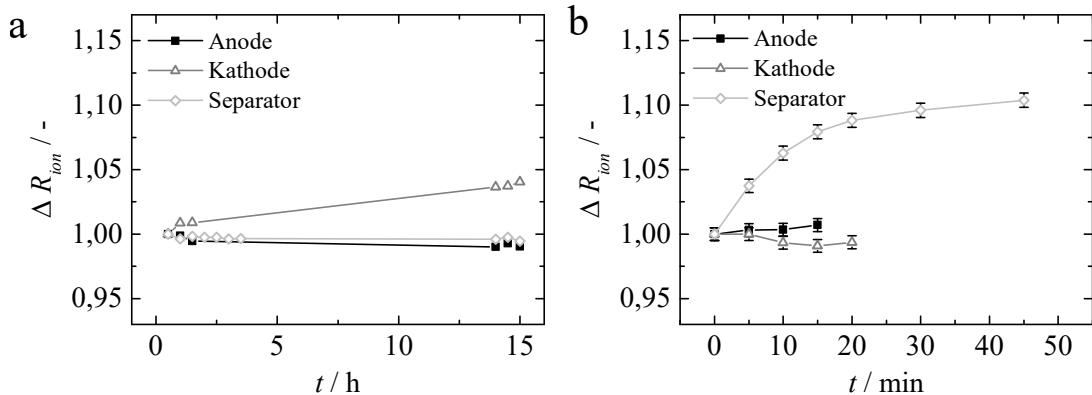


Abb. 4.20: Zeitabhängige relative Änderung des ionischen Widerstands der Anode, Kathode und des Separators nach dem Elektrolytbefüllen bei (a) geringer mechanischer Verspannung und (b) bei einem Verspannungsdruck von 2,2 MPa. Die Messungen wurden in symmetrischen Zellen mit 1 M LiPF₆ in EC-EMC (3:7) durchgeführt.

Elektrolyten mit TBA-PF₆ als Leitsalz nicht mehr beobachtet werden. Die zeitabhängigen Messungen bei einem Druck von 2,2 MPa zeigen, dass der Separator wie vermutet ein signifikantes Kriechverhalten aufweist (Abb. 4.20b). Insbesondere innerhalb der ersten 15 Minuten nach dem Aufbringen der Kraft findet ein Widerstandsanstieg von ca. 8 % statt. Auch nach weiterer Wartezeit steigt der Wert weiter an, jedoch mit deutlich geringerer Steigung. Da die Durchführung der druckabhängigen Messungen sonst eine zu große Zeitspanne in Anspruch nehmen würde, wurde im Falle des Separators eine Wartezeit von 15 Minuten zwischen dem Einstellen der Kraft und der EIS-Messung festgelegt. Die Messungen der Elektroden zeigen bei erhöhten Drücken keine signifikante Zeitabhängigkeit, weswegen die EIS-Messung unmittelbar nach dem Einstellen der Kraft gestartet wurde.

Abb. 4.21 zeigt die Messergebnisse der druckabhängigen ionischen Leitfähigkeit des unzyklisierten 19 µm dicken PE-Separators. Die Impedanz der Zellen mit Kupferelektroden, unterschiedlichen Anzahlen von Separatorlagen und dem TBA-PF₆ Elektrolyten sind in Abb. 4.21a dargestellt. Dabei wurde noch kein mechanischer Druck auf die Zelle appliziert. Wie erwartet zeigen die Zellen nahezu ideal kapazitives Verhalten und eine signifikante Erhöhung des Realteils mit steigender Ladenzahl. Der Schnittpunkt der gemessenen Kurve mit der reellen Achse beschreibt den hochfrequenten Gesamtwiderstand R_{tot} der Zelle, bestehend aus elektronischen und ionischen Anteilen. Aus diesen Messungen kann durch eine lineare Regression in Abb. 4.21b die Abhängigkeit des R_{tot} von der Separatordicke t_s und daraus wiederum der elektronische Anteil bestimmt werden:

$$R_{tot} = 6,54 \text{ m}\Omega \mu\text{m}^{-1} t_s + 85,8 \text{ m}\Omega \quad (4.2)$$

Der elektronische Anteil entspricht dem Widerstandswert bei einer Separatordicke von Null und beträgt somit 85,8 mΩ. Dieser Wert muss demzufolge von allen weiteren druckabhängigen Messungen abgezogen werden, um den ionischen Anteil des Widerstands zu bestimmen. Die Druckabhängigkeit der Separatorimpedanz ist exemplarisch in Abb. 4.21c für eine Zelle mit einer Separatorlage gezeigt. Bei Erhöhung des mechanischen Druckes steigt der Realteil der Impedanz. Da eine Änderung der elektronischen Leitfähigkeit ausgeschlossen werden kann, ist diese Widerstandserhöhung direkt mit einer Verschlechterung der effektiven ionischen Leitfähigkeit des Separators verknüpft. Die Abhängigkeit des ionischen Widerstandes R_{ion} und der effektiven Leitfähigkeit f vom applizierten Druck ist in Abb. 4.21d dargestellt. Dabei wurde f nach Gl. 3.27 berechnet. Die dargestellten Fehlerbalken entsprechen der Standardabweichung.

Beim geringsten mechanischen Druck von 0,36 MPa wurde ein Wert für f von $0,167 \pm 0,011$ ermittelt. Dies entspricht einer Tortuosität von $3,0 \pm 0,2$. Der Vergleich mit ähnlichen Messwerten aus der Literatur zeigt eine gute Übereinstimmung. So konnte Thorat et al. [42] einen Wert von 3,15 für einen kommerziellen Celgard 2400 Separator mit einer geringeren Porosität von 32 % nachweisen. Für den identischen Separator lassen sich jedoch auch kleinere und größere Werte für die Tortuosität im Bereich von 2,3 bis 5,8 finden [108, 172]. Diese Abweichungen können vermutlich auf unterschiedliche Messmethoden oder experimentelle Aufbauten zurückgeführt werden, die eine systematische Abweichung zur hier gezeigten Methodik verursachen. Landesfeind et al. [44] studierten die Tortuosität zahlreicher Separatoren ebenfalls mittels Wechselstrommessungen (AC-Messung) sehr umfassend. Vergleichbare Separatoren bezüglich Material, Dicke und Porosität besitzen demnach eine Tortuosität im Bereich 3 bis 4. Die abnehmende ionische Leitfähigkeit mit steigendem Druck kann durch die Kompression der Poren und einen eventuellen Anstieg der Tortuosität erklärt werden, wie er beispielsweise nach Bruggeman beschrieben ist [41, 173]. Der Faktor f nimmt dabei nahezu linear mit steigendem Druck ab und weist einen Wert von $0,102 \pm 0,007$ bei 5,1 MPa auf. Dies entspricht einer Reduktion von 38,7 % bezüglich des Anfangswertes. Die in Abb. 4.21d gezeigte gefittete Funktion kann direkt als Faktor der effektiven ionischen Leitfähigkeit und Elektrolytdiffusion in das elektrochemisch-mechanische Modell implementiert werden.

Der Vergleich der druckabhängigen ionischen Leitfähigkeit der unzyklisierten Elektroden ist in Abb. 4.22 dargestellt. Dabei zeigt Abb. 4.22a+c die Impedanz der symmetrischen Zellen bei blockierenden Bedingungen unter Verwendung der Anode bzw. der Kathode. Zur besseren Veranschaulichung wurden die Spektren so auf der reellen Achse verschoben, dass der hochfrequente Anteil den Koordinatenursprung passiert. Analog zum bereits vorgestellten TLM (Kapitel 3.1.4) zeigen die Spektren im hochfrequenten Teil einen Anstieg der Impedanz unter einem Winkel von 45° in der Nyquistdarstellung. Dieser Teil stellt den Ionentransport innerhalb der porösen Struktur dar. Ab einer gewissen Frequenz geht das Spektrum dann in einen sehr steilen Anstieg über, der das kapazitive Verhalten der porösen Elektroden repräsentiert. Durch die Extrapolation des niederfrequenten Astes auf die reelle Achse kann der ionische Widerstand nach dem TLM ermittelt werden, wie es in Abb. 4.22a exemplarisch dargestellt ist [44]. Alternativ kann auch das TLM Modell an die AC Messdaten gefittet werden und so R_{ion} bestimmt werden. Bei einer Erhöhung des mechanischen Drucks verschiebt sich der kapazitive Ast zu größeren Impedanzen, was gleichbedeutend mit einer Zunahme des ionischen Widerstandes ist. Generell zeigt sich, dass der ionische Widerstand der Anode ca. 2,5-fach größer ist als der der Kathode. Auch die Drucksensitivität der Anode ist deutlich größer, wie aus den Impedanzspektren und den druckabhängigen ionischen Widerständen in Abb. 4.22b+d ersichtlich wird. Für die Anode wurde eine Abnahme der effektiven ionischen Leitfähigkeit von 31,3 % bei 5,1 MPa festgestellt, während die Kathode eine Reduktion von 12,7 % im identischen Druckbereich aufweist. Die abgeleiteten effektiven Transportfaktoren f von initial $0,036 \pm 0,002$ für die Anode und $0,105 \pm 0,004$ für die Kathode bedeuten, dass innerhalb der porösen Strukturen lediglich 3,6 % bzw. 10,5 % der ionischen Bulkleitfähigkeit des reinen Elektrolyten zur Verfügung stehen.

Darüber hinaus kann aus diesen Ergebnissen die Tortuosität berechnet werden, sofern die Porosität der Elektrode bekannt ist. Da die initiale Porosität von Anode und Kathode bereits bestimmt wurde und basierend auf den noch folgenden Kompressionsmessungen die Druckabhängigkeit der Porosität ebenfalls bestimmt wurde, kann daraus die Tortuosität der Elektroden berechnet werden (Abb. 4.23). Demnach weist die Anode eine initiale Tortuosität von ca. 9,0 auf, die auf einen Wert von 10,2 bei 5,1 MPa ansteigt (Abb. 4.23a). Daraus kann geschlussfolgert werden, dass die Abnahme der ionischen Leitfähigkeit der Anode nicht ausschließlich durch die Reduktion der Porosität erklärt werden kann, sondern auch ein Anstieg der Tortuosität vorliegt. Im Gegensatz dazu besitzt die Kathode eine nahezu konstante Tortuosität von 3,0 (Abb. 4.23b),

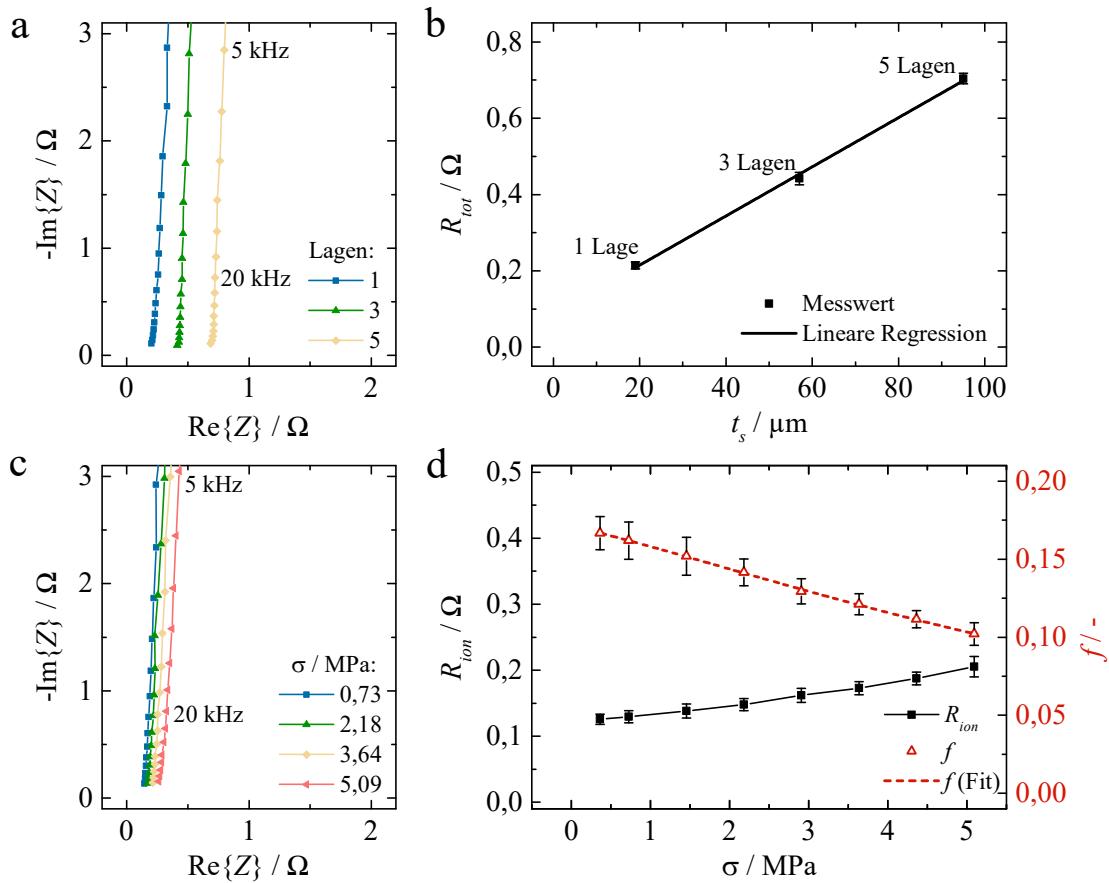


Abb. 4.21: Bestimmung der Druckabhängigkeit der ionischen Leitfähigkeit des unzyklisierten Separators mittels EIS-Messung zwischen Kupferelektroden in Pouchzellen. (a) zeigt die Impedanz bei Variation der Separatorlagen zur Identifizierung des elektronischen Widerstandsanteils in (b) durch lineare Regression. (c) zeigt die druckabhängige Impedanz von einer Separatorlage jeweils nach 15 minütiger Wartezeit, aus der der ionische Widerstand und die effektive ionische Leitfähigkeit f unter (d) bestimmt wurden. Die Messungen wurden unter Verwendung des TBA-PF₆ Elektrolyten bei einer Temperatur von 25 °C durchgeführt.

weshalb zwischen Porositätsabnahme und Tortuosität kein signifikanter Zusammenhang besteht.

Wegen des Neuheitsgrades dieses messtechnischen Vorgehens können in der Literatur lediglich für den initialen Zustand vergleichbare Werte gefunden werden. Für Graphit-Anoden unterschiedlicher Porosität wurden von Landesfeind et al. [44] Tortuositätswerte zwischen 4 und 7 bestimmt, jedoch ohne signifikante Korrelation. Diese großen Abweichungen können durch die großen mikrostrukturellen Unterschiede des verwendeten Graphits erklärt werden. So sollten abgerundete Graphitpartikel eine Tortuosität im Bereich 3 bis 5 besitzen, während flakeartiger Graphit Werte größer 5 besitzt. Die etwas größeren Werte der vorliegenden Arbeit werden auf die relativ große Partikelgröße des Graphits und seiner ausgeprägten lamellaren Struktur der Sekundärpartikel zurückgeführt (siehe dazu auch die FIB Schnitte in Abb. 4.33). Für NCM-Elektroden mit einer Porosität von 34 % wurden Tortuositäten im Bereich 3 bis 4 nachgewiesen, die mit den Werten in dieser Arbeit sehr gut übereinstimmen [44].

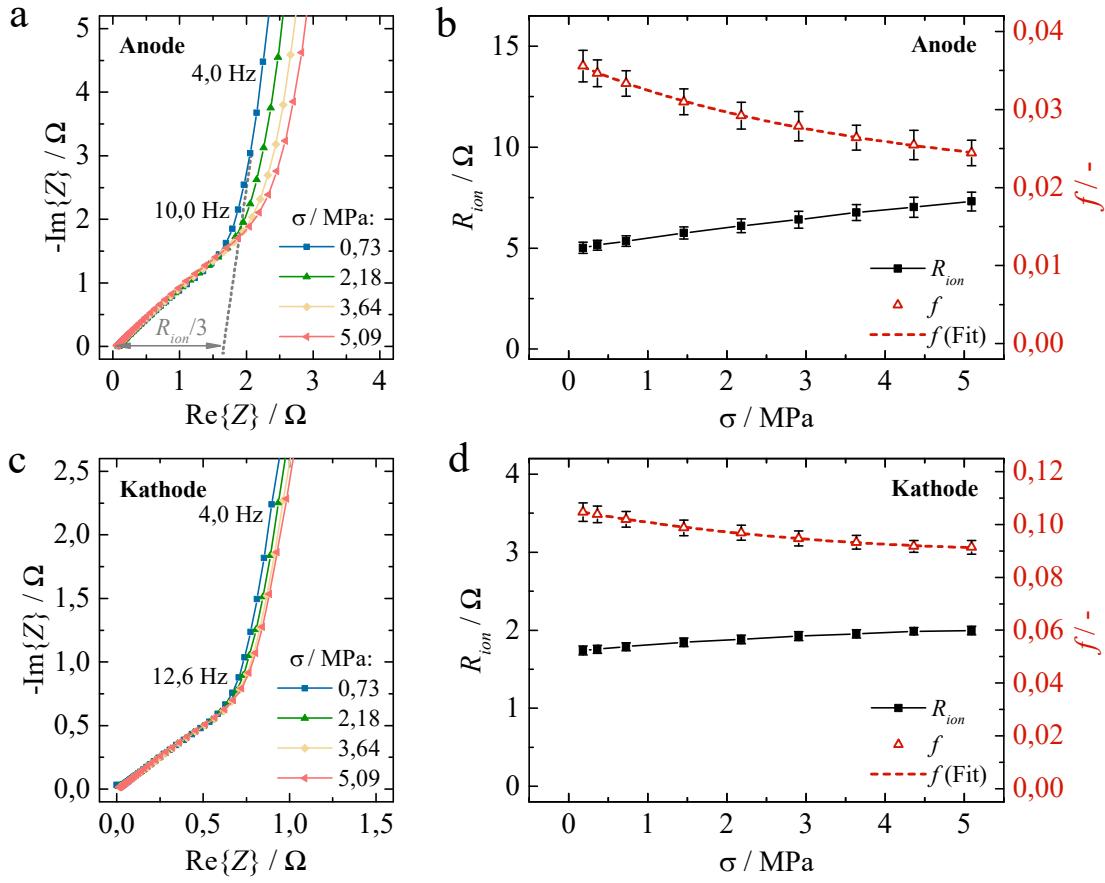


Abb. 4.22: Bestimmung der Druckabhängigkeit der ionischen Leitfähigkeit der unzyklisierten Elektroden mittels EIS-Messung in symmetrischen Pouchzellen. (a) zeigt die druckabhängige Impedanz der Anode, aus der die ionischen Widerstände und die effektive ionische Leitfähigkeit f unter (b) bestimmt wurden. Analog wurde für die Kathode unter (c) und (d) vorgegangen. Die Messungen wurden unter Verwendung des TBA-PF₆ Elektrolyten bei einer Temperatur von 25 °C durchgeführt.

4.1.6 Tortuosität

Als Ergänzung zu den effektiven ionischen Leitfähigkeitsmessungen wird die Bruggeman-Beziehung und die Tortuosität näher betrachtet. Die Abb. 4.24a vergleicht die Tortuositätswerte unterschiedlicher Messmethoden in Abhängigkeit der Porosität. Die dargestellten Ergebnisse mittels EIS entsprechen der unter Kapitel 3.1.4 vorgestellten Methodik, wobei in diesem Fall die Elektroden unterschiedliche initiale Porositäten aufweisen. Diese wurden über den Kalandrierdruck eingestellt und unter Verwendung von Gl. 3.29 bestimmt. Darüber hinaus konnte die Tortuosität aus den bereits vorgestellten Ergebnissen der Hg-Porosimetrie (Kapitel 4.1.1) nach Carniglia [105] bestimmt werden. Die dafür verwendete Anode und Kathode wiesen beide jeweils eine gravimetrische Porosität von 32 % bzw. 31 % auf. Da die ermittelte Porengrößenverteilung nicht signifikant unterschiedlich ist, sind die Unterschiede der Tortuosität zwischen Anode und Kathode ebenfalls marginal. So wurde für die Anode ein Wert von 1,8 und für die Kathode ein Wert von 1,9 ermittelt. Außerdem wurde der Bruggeman-Exponent unter Verwendung des *BruggemanEstimator* [107] bestimmt, wodurch der funktionale Zusammenhang zwischen Porosität und Tortuosität definiert ist. Da der *BruggemanEstimator* die Partikelgeometrie und -orientierung innerhalb der Elektrode auswertet und für ideal runde Partikel $\alpha = 0,5$ gilt, wurde dieser Wert

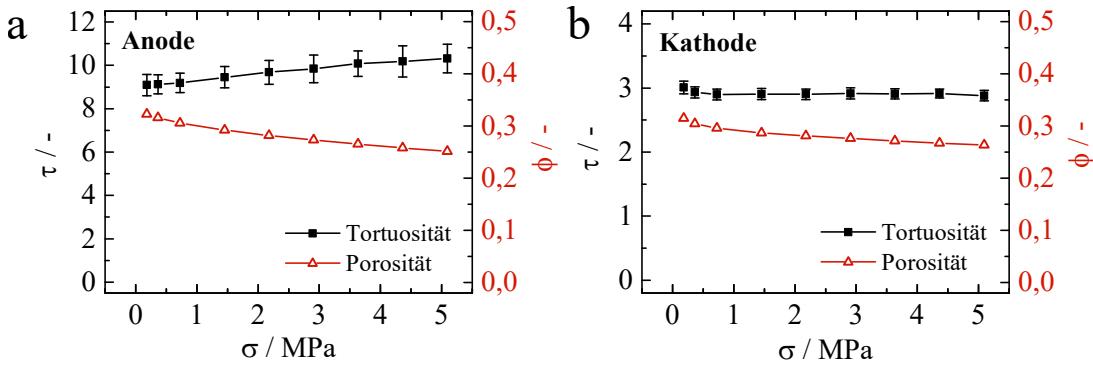


Abb. 4.23: Bestimmung der Tortuosität τ der Anode (a) und Kathode (b) aus der Druckabhängigkeit der ionischen Leitfähigkeit. Hierfür wurde die druckabhängige Porosität ϕ aus den noch folgenden Kompressionsmessungen abgeleitet.

bei der Auswertung der Kathode bestätigt (gestrichelte Kurve in Abb. 4.24a). Im Falle der Anode wurde ein Wert von $\alpha = 0,6$ bestimmt (durchgezogene Kurve in Abb. 4.24a). Generell lässt sich somit für die Elektroden feststellen, dass ein deutlicher Unterschied zwischen Messwerten aus geometrischen Berechnungen und direkten Leitfähigkeitsmessungen besteht. Dabei liegt die Tortuosität der EIS-Messung nicht nur deutlich oberhalb der Vergleichswerte, sondern beschreibt innerhalb der erzielten Messgenauigkeit nicht den nach Bruggeman [41] eingeführten exponentiellen Zusammenhang. Diese großen Abweichung im Vergleich zur Bruggeman-Approximation können insbesondere durch die geometrische Anisotropie der Partikel und somit auch der Porenstruktur erklärt werden [108, 174]. Vergleichbare Resultate mittels Impedanzmessung lassen sich auch in der Literatur finden [44].

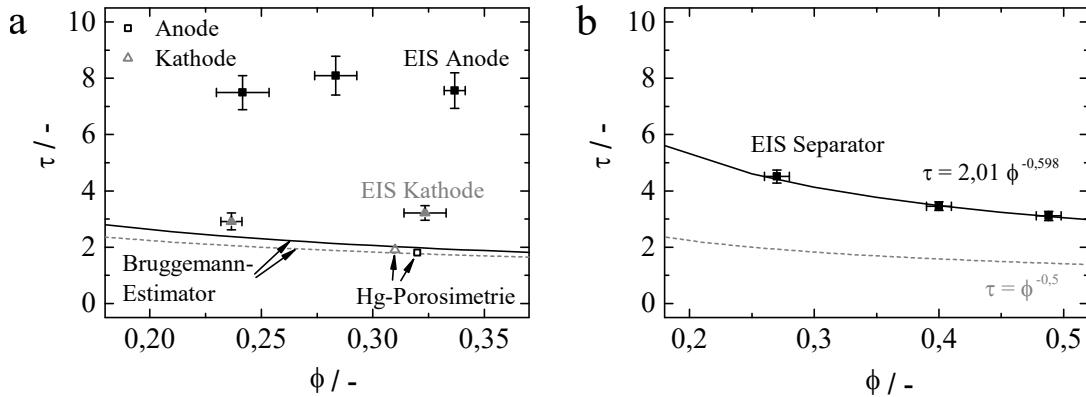


Abb. 4.24: a) Vergleich der Tortuosität τ , die mittels EIS-Messung, der Hg-Porosimetrie und dem *BruggemannEstimator* [107] für die hier verwendete Anode und Kathode in Abhängigkeit der Porosität ϕ bestimmt wurden. b) Tortuosität des Separators in Abhängigkeit der Porosität, die durch eine Trockenverpressung des Separators reduziert wurde. Die jeweils gestrichelt dargestellte Kurve entspricht der Bruggeman-Gleichung 2.20 mit einem Exponenten $\alpha = 0,5$.

Für den Separator wurden ebenfalls impedanzbasierte Messungen bei Variation der Porosität durchgeführt (Abb. 4.24b). Die jeweilige Komprimierung des Separators wurde durch eine Bäckerpresse erzielt. Dafür wurde der Separator bei 60 °C für eine Dauer von fünf Minuten bei variablem Druck gepresst. Die erreichte Porosität konnte wiederum nach Gl. 3.29 bestimmt werden. Somit konnte für den identischen Separatortyp die Beziehung zwischen Tortuosität und Porosität hergestellt werden. Die in Abb. 4.24b dargestellten Messergebnisse und die entspre-

chend gefittete Kurve zeigen, dass im Vergleich zur Bruggeman-Beziehung (mit $\alpha = 0,5$) ein Faktor 2 vorliegt. Unter Verwendung dieser gefitteten Kurve, den druckabhängigen Leitfähigkeitsmessungen (siehe Abb. 4.21) und den im Folgenden noch vorgestellten Kompressionsmessungen, kann die Plausibilität dieser Messungen in Abb. 4.25 überprüft werden. Dabei liegt die Funktion der trocken vorgepressten Separatoren etwas oberhalb der Messungen, bei denen die Messzellen während der EIS verpresst sind. Jedoch liegen die Resultate größtenteils innerhalb der Standardabweichung, beide Vorgehensweisen liefern demzufolge schlüssige Ergebnisse. Als mögliche Fehlerquelle wird die Kombination aus den druckabhängigen Leitfähigkeitsmessungen und den Kompressionsmessungen angesehen, da hier unterschiedliche Druckprofile vorgeben wurden. Während bei der Kompressionsmessung eine kontinuierliche Druckrampe verwendet wird, wurde bei den Leitfähigkeitsmessungen der Druck stufenweise und mit 15-minütiger Wartezeit erhöht.

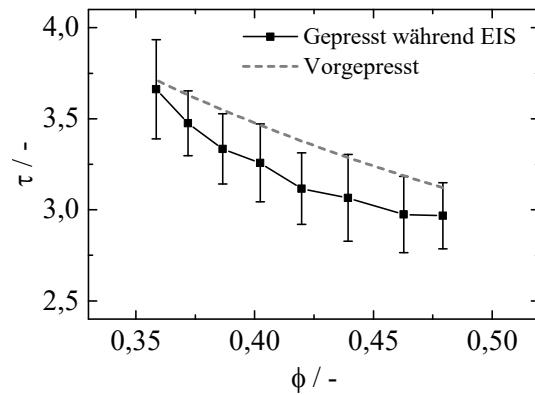


Abb. 4.25: Vergleich der Tortuosität τ des Separators in Abhängigkeit der Porosität ϕ bestimmt mittels EIS und trocken vorgepressten Separatoren und Separatoren die in der Messzelle verpresst wurden.

Ein Vergleich der experimentellen Messergebnisse der Tortuosität mit den geometrisch berechneten Werten zeigt, dass die Tortuosität der verwendeten Elektroden und des Separators durch den theoretischen Ansatz unterschätzt wird. Sowohl die Ableitung der Tortuosität aus der Porengrößenverteilung als auch aus der Partikelgeometrie waren somit nicht geeignet, um die Eigenschaften der effektiven ionischen Leitfähigkeiten der Materialien korrekt wiederzugeben. Auch die in der Literatur häufig für Simulationsstudien (z.B. [45–47, 175]) verwendete Approximation mittels Bruggeman-Funktion 2.20 und $\alpha = 0,5$ ist nicht in der Lage, die Tortuositätswerte der EIS-Leitfähigkeitsmessung abzubilden.

4.1.7 Elektrische Leitfähigkeit

Die Ergebnisse der Vierleiter-Messung (Kapitel 3.1.6) zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit von Anode und Kathode sind in Abb. 4.26 dargestellt. Bei den verwendeten Proben handelt es sich um unzyklisierte doppelseitig beschichtete Elektroden, wie sie auch für die Validierungszellen eingesetzt wurden. Die dargestellten Fehlerbalken entsprechen der Standardabweichung aus jeweils mindestens drei Proben. Während im Falle der Anode die Fehlerbalken relativ groß sind und sich keine signifikante Abhängigkeit von der Porosität ablesen lässt, kann die elektronische Leitfähigkeit der Kathode durch eine Reduzierung der Porosität eindeutig verbessert werden.

In der Literatur variiert die elektronische Leitfähigkeit von Li-Ionen Batterieelektroden über mehrere Größenordnungen [176]. Eine Ursache hierfür ist, dass genau zwischen der elektronischen Leitfähigkeit des Bulkmaterials und der Kompositelektrode Unterschieden werden muss.

Während das Bulkmaterial bei gleichbleibender Stöchiometrie und Struktur (Korngrenzen etc.) eine materialspezifische elektrische Leitfähigkeit besitzen sollte, hängt die der Compositelektrode zusätzlich von den eingebrachten Leitadditiven und dem hergestellten elektronischen Pfad ab. Deutlich wird dieser Effekt, wenn die schlechte Bulkleitfähigkeit von NCM ($1 \times 10^{-3} \text{ S m}^{-1}$ [177]) mit den Werten der Compositelektrode dieser Arbeit (ca. 50 S m^{-1} bei 30 % Porosität) oder der Literatur verglichen wird (ca. 100 S m^{-1} [178]). Diese deutliche Verbesserung von ca. fünf Größenordnungen kann dadurch erklärt werden, dass der elektronische Pfad innerhalb der Kathode nahezu ausschließlich durch die Einbringungen der Leit additive hergestellt wird. Durch die zunehmende Verringerung des Kontaktwiderstandes zwischen den Partikeln sowie zwischen den Partikeln und der Kollektorfolie mit steigendem Kalandriergrad bzw. abnehmender Porosität kann demnach auch die Erhöhung der elektronischen Leitfähigkeit der Compositelektrode erklärt werden.

Da Graphit als Bulkmaterial eine sehr gute elektrische Leitfähigkeit von $1,67 \times 10^4 \text{ S m}^{-1}$ besitzt [179], verschlechtert sich der Wert als Compositelektrode um ca. eine Größenordnung mit Blick auf die Daten dieser Arbeit. Hintergrund dieser Verschlechterung sind die im Partikelverbund zusätzlichen Kontaktwiderstände sowie die Poren der Elektrode. Messwerte an vergleichbaren Elektroden in der Literatur bestätigen diesen Effekt, wobei hier für Graphit-Anoden noch deutlich schlechtere elektronische Leitfähigkeiten bestimmt wurden [11].

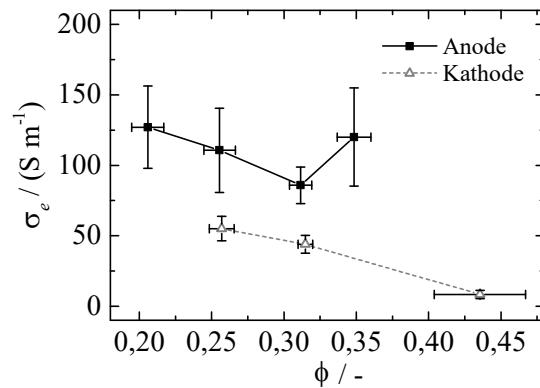


Abb. 4.26: Elektrische Leitfähigkeit σ_e der unzyklisierten Anode und Kathode in Abhängigkeit der eingesetzten Porosität ϕ gemessen im trockenen Zustand mittels Vierleiter-Messmethode bei einer Umgebungstemperatur von ca. 23°C . Um den Einfluss der Luftfeuchtigkeit zu minimieren, wurden die Messungen im Trockenraum durchgeführt.

Generell entsprechen die mit dieser Methoden bestimmten Werte der effektiven elektronischen Leitfähigkeit der Compositelektrode. Damit sind diese Zahlenwerte unmittelbar in der Simulation anwendbar. Außerdem zeigen die großen Unterschiede der Literaturwerte sowie der Bulk- und Compositeleitfähigkeit die Wichtigkeit einer individuellen Parametrisierung dieses Wertes an der spezifischen Elektrodenkonfiguration, die für die Modellierung verwendet wird.

4.1.8 Expansion

Zur experimentellen Bestätigung des unter Kapitel 2.4.3 hergeleiteten Expansionsmodells für Compositelektroden, in denen sich das Volumen der Partikel des Aktivmaterials durch die Interkalation oder Deinterkalation von Li ändert, wurde das unter Kapitel 3.1.5 vorgestellte Dilatometer verwendet. In der Abb. 4.27a ist die Expansionskurve einer exemplarischen Elektrodenkonfiguration während der ersten beiden Zyklen dargestellt. Dabei ist die irreversible Dickenzunahme nach dem ersten Vollzyklus deutlich zu erkennen. Dies kann mehrere Ursachen

haben. Hauptsächlich kann hier die Bildung der SEI auf der Oberfläche des Graphits aufgeführt werden [93]. Dabei kann die irreversible Dickenzunahme im Mikrometerbereich durch die Bildung der SEI an jeder zugänglichen Oberfläche innerhalb der Sekundärpartikel erklärt werden. Typischerweise wird in der Literatur von einer 10 bis 100 µm dicken SEI als Einzelschicht berichtet [76, 79]. Darüber hinaus besteht die Möglichkeit des Eindringens von Lösemittelmolekülen des Elektrolyten zwischen die Graphitlagen (*graphite exfoliation*), was insbesondere bei der Verwendung von propylenkarbonathaltigen (PC) Elektrolyten zu beobachten ist [89, 91], und der Entstehung von Rissen innerhalb der Graphitpartikel oder der oberflächlichen Zerrüttung aufgrund des Aufbaus von mechanischen Spannung durch die Li Interkalation [23, 80]. Außerdem verbleibt durch die Potentiallimitierung beim Entladen der Vollzelle ein kleiner Anteil des Li im Graphit, wodurch ebenfalls eine kleine Volumenänderung im Vergleich zum vollständig delithiierten Graphit vorliegt. Auf Seite der Kathode kann es ebenfalls zur Rissbildung und zum Aufbau einer passivierenden Schicht kommen, deren Beitrag zur irreversiblen Ausdehnung der Vollzelle kann jedoch als vernachlässigbar angesehen werden.

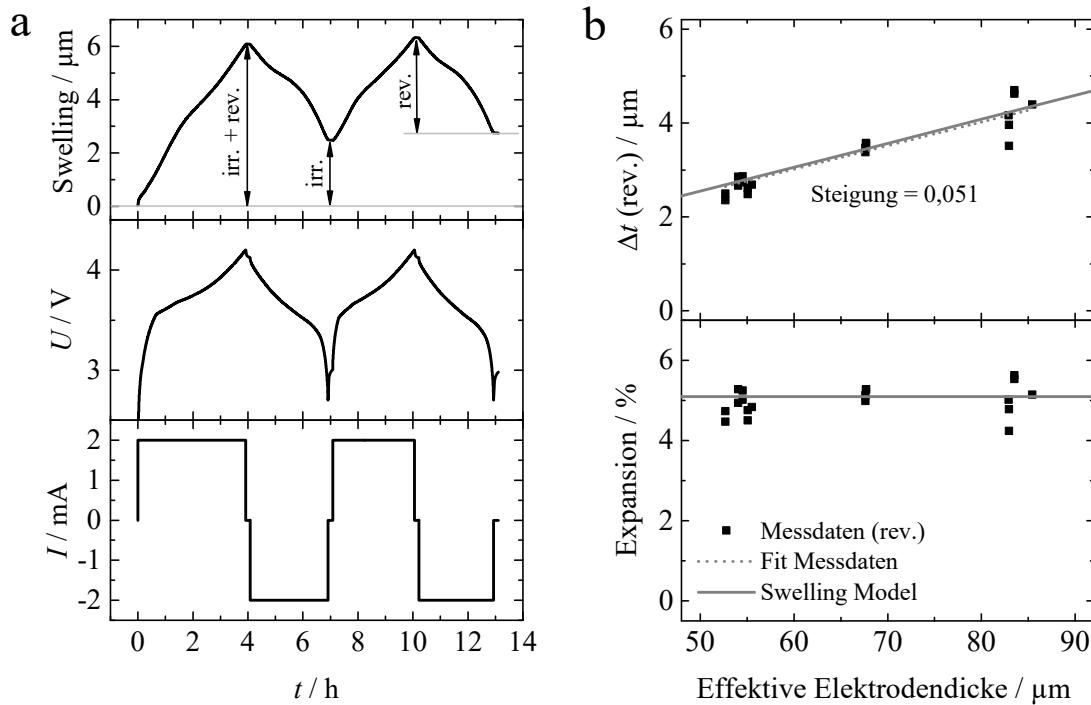


Abb. 4.27: a) Dilatation, Zellspannung und -strom gemessen an einer exemplarischen Elektrodenkombination ($3,4 \text{ mAh cm}^{-2}$ theoretische Kathodenkapazität; Balancing Anode/Kathode 1,14; 23 % bzw. 28 % Anoden- und Kathodenporosität) während der ersten beiden Zyklen mit C/3 und b) aus Versuchskombinationen mit unterschiedlicher effektiver Elektrodendicke abgeleitetes lineares Swellingmodell für Kompositelektroden [51].

Das reversible Swelling in Abhängigkeit der effektiven Elektrodendicke (Abb. 4.27b) beschreibt im Rahmen der Messgenauigkeit einen linearen Zusammenhang mit einer Steigung von 0,051, wie sie auch aus theoretischen Berechnungen ableitbar ist. Dafür wird, wie bei der Modellformulierung unter Kapitel 2.4.3 angenommen, dass ausschließlich das Aktivvolumen zur Änderung des Gesamtelektrodenvolumens beiträgt. Die effektive Elektrodendicke ergibt sich aus der Summe der aktiven Dicken der Anode und der Kathode. Unter Berücksichtigung des aktiven Anteils von Anode und Kathode, die durch das Balancing reduzierte maximale Lithiierung des Graphits und einer relativen Ausdehnung des Graphits von 10 % bei vollständiger Lithiierung sowie des

NCM von 0,8 % bei einem Zell-SOC von 100 % lässt sich der Faktor von 0,051 auch in der Theorie bestätigen [51]. Dafür wird die Ausdehnung des Graphits und des NCM beim SOC 100% auf die aktive Schichtdicke der Elektroden bezogen.

Damit wurde gezeigt, dass die Skalierung der Ausdehnung der Compositelektroden basierend auf den Volumenänderungen der Aktivmaterialien der Vollzelle möglich ist. Darüber hinaus bestätigt sich die Annahme, dass das Porenvolumen bei der Expansion des Aktivmaterials näherungsweise konstant bleibt und sich somit die relative Porosität reduziert. Dies konnte dadurch gezeigt werden, dass die Variation der Porosität keinen signifikanten Einfluss auf die absolute reversible Ausdehnung hat.

4.1.9 Kompressibilität

Abb. 4.28 zeigt die Kompressionsmessungen für die Anode, die Kathode und den Separator. Während der Durchführung der Messung (Methode siehe Kapitel 3.1.6) waren die Proben jeweils mit Elektrolyt getränkt. Im Falle der Elektroden wurden zudem unzyklisierte Proben mit Proben verglichen, die aus Zellen nach der Formationsprozedur entnommen wurden. Die jeweilige Kompressionskurve beginnt bei einer relativen Kompression ε von null. Unter einer kontinuierlichen Druckerhöhung bis etwa 3 MPa wird die Probe komprimiert und anschließend wieder entlastet. Dabei beschreibt die Kurve für alle Proben einen geringeren Rückweg bzw. ein Hystereseverhalten, was durch ein Setzverhalten der porösen Materialien erklärt werden kann. Das nichtlineare Druck-Kompressionsverhalten der gezeigten Materialien ist typisch für Polymere bzw. poröse Werkstoffe, bei denen mit abnehmender Porosität (bzw. zunehmender Dichte) die mechanische Steifigkeit zunimmt [180, 181]. Im Gegensatz zur Kathode nimmt die Steifigkeit der Anode nach dem Formieren signifikant zu und entsprechend die Elastizität ab. Dieser Effekt ist wichtig für die reale Anwendung, da hier die Elektroden nach dem Formierprozess in einem anderen mechanischen Zustand vorliegen als eine unzyklisierte Elektrode.

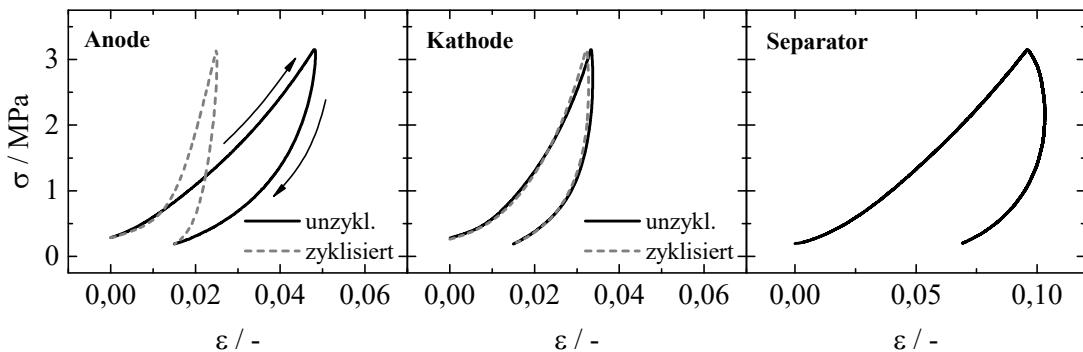


Abb. 4.28: Kompressionsmessungen der Anode, der Kathode und des Separators jeweils dargestellt als mechanische Spannung σ in Abhängigkeit der relativen Kompression ε . Für Anode und Kathode sind unzyklisierte und zyklisierte Proben (nach 2 Formationszyklen) miteinander verglichen. Während des Kompressionsversuches waren die Proben mit 1 M LiPF₆ in EC-EMC (3:7) benetzt.

Während das mechanische Verhalten des Separators unter Zugbeanspruchung in der Literatur ausgiebig untersucht wurde [165, 168, 182, 183], existieren nur wenige Daten bezüglich der Druckbelastbarkeit. Die Arbeiten fokussieren dabei auf die Einflüsse der Belastungsgeschwindigkeit, des Elektrolytsystems oder dem Grundmaterial des Separators [167, 182, 184] und legen einen signifikanten Unterschied zwischen dem Zug- und Druckverhalten nahe. Außerdem wird aufgezeigt, dass sowohl viskoelastische als auch poroelastische Effekte zur Bewertung mechanischer Eigenschaften mit einzubezogen werden müssen [166, 184]. Bei hohen Kompressionsraten

von $>1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, was einer vollständigen Ladung einer Graphit-basierten Zelle in weniger als 100 s entspricht, spielt die Verdrängung des Elektrolyten aus den Poren (Poroelastizität) eine zunehmend dominante Rolle. Da die verwendeten Kompressionsraten (und auch C-Raten) dieser Arbeit deutlich geringer sind, werden poroelastische Effekte vernachlässigt.

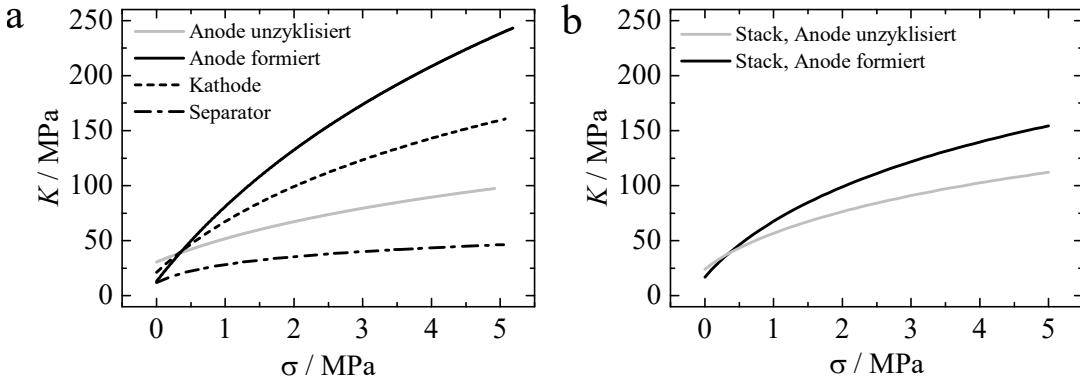


Abb. 4.29: Kompressionsmodul K der Elektroden und des Separators (a) und des homogenisierten Elektrodenstapels (b) in Abhängigkeit der mechanischen Druckspannung σ . Der Kompressionsmodul des Stacks wurde jeweils unter Verwendung der unzyklisierten und der zyklisierten Anode nach der Formation bestimmt.

Die aus den Kompressionsmessungen abgeleiteten Steifigkeiten des Elektrodenstapels in Abhängigkeit der mechanischen Spannung sind in Abb. 4.29 gezeigt. Zur Berechnung wurde Gl. 3.35 verwendet, wobei ein homogenisiertes Kompressionsmodul K des Elektrodenstapels gebildet wird. Das Elastizitätsmodul von Aktivmaterialien für Li-Ionen Zelle liegt in der Größenordnung von 10 GPa [9, 185]. Um daraus ein um den Faktor der Porosität reduziertes Kompressionsmodul der Kompositelektrode berechnen zu können, müsste ein idealer Partikel-Partikel Kontakt vorliegen. Beim Vergleich der 10 GPa mit den Werten aus Abb. 4.29 wird jedoch deutlich, dass die mechanische Steifigkeit der Kompositelektrode viel mehr durch den Binder definiert erscheint. Da die hier dargestellten Werte um ca. zwei Größenordnungen kleiner sind als die Steifigkeit des Aktivmaterialpartikels, kann dessen Deformation gegenüber des gesamten Komposit vernachlässigt werden. Wierzbicki et coll. [55, 186] bestimmten ebenfalls die homogenisierten mechanischen Eigenschaften einer Pouchzelle und einem zylindrischen Elektrodenwickel. Bei einem Druck von 1 MPa lässt sich aus diesen Ergebnissen ein Kompressionsmodul von 45 MPa berechnen, was vergleichbar zu den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit ist. Die geringfügigen Abweichungen in den Ergebnissen können auf die Verwendung verschiedener Separatoren oder unterschiedliche Elektrodenmorphologien zurückgeführt werden. Zhang et al. [180] verwendeten eine ähnliche Interpretation der Elastizität der Elektroden und des Separators unter Druckbelastung. Dafür wurde ein exponentieller Zusammenhang des Kompressionsmoduls und der Deformation verwendet, der für Deformationen $\varepsilon > 0,3$ eine konstanten Wert von $K = 330 \text{ MPa}$ der Elektroden vorsieht.

Bei der verwendeten Definition des Kompressionsmoduls handelt es sich um den effektiven Wert des Elastizitätsmoduls handelt, bei dem die Querkontraktion vernachlässigt wurde. Basierend auf experimentellen Daten [186–188] erscheint diese Annahme zulässig und ist ein zusätzlicher Hinweise darauf, dass insbesondere bei kleinen Deformationen ($\varepsilon < 0,1$) die Kompression vollständig durch die Porositätsabnahme kompensiert wird.

4.1.10 Reibverhalten

Zur quantitativen Bewertung des Reibverhaltens der Komponenten einer Li-Ionen Batteriezelle wurde der unter Kapitel 3.1.6 vorgestellte Tannert-Gleitindikator verwendet. In Abb. 4.30 sind die aus Gl. 3.37 resultierenden Reibungskoeffizienten μ der vier unterschiedlichen Materialpaarungen in Abhängigkeit des Gleitstrecke s und für jeweils die trockene bzw. benetzte Kontaktfläche dargestellt. Die Abb. 4.30a+b zeigt dabei das Reibverhalten der Anode und der Kathode, jeweils gegen die PE-Seite des Separators. Die reproduzierbare Durchführung von Reibungsversuchen der Kathode gegen die mit Keramik beschichtete Seite des Separators war aufgrund der unzureichenden Haftung der Keramik auf dem PE-Film nicht möglich. Diese Materialpaarung kommt jedoch nach dem aktuellen Stand der Technik immer häufiger in Li-Ionen Zellen vor, da durch die Keramikbeschichtung die Stabilität gegenüber den hohen Spannungslagen der Kathode verbessert wird. Die Abb. 4.30c+d vergleichen das Reibverhalten des Separators (PE-Seite) und eine unporösen PE-Folie gegen das Aluminiummaterial des Zellgehäuses einer prismatischen Zellen. Eine solche PE-Folie wird häufig als Schutz- und Isolationsmaterial außen an der Elektrodeneinheit angebracht, um den direkten Kontakt zum Zellgehäuse zu vermeiden.

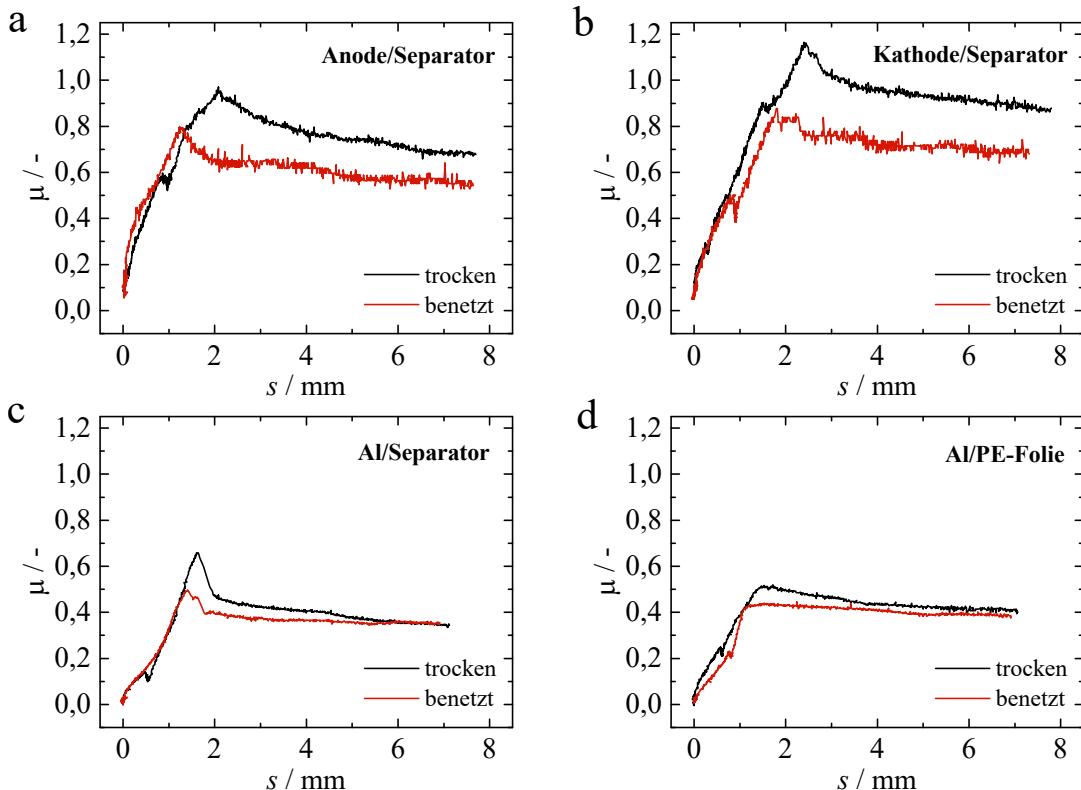


Abb. 4.30: Reibungskoeffizienten μ der Materialpaarungen Anode gegen Separator (a), Kathode gegen Separator (b), Aluminium gegen Separator (c) und Aluminium gegen PE-Folie (d) in Abhängigkeit des Zugweges s , jeweils mit trockener und benetzter Kontaktfläche.

Der Einsatz des Schmiermittels Silikonöl reduziert die Reibkoeffizienten wie erwartet (Abb. 4.30). Der Verlauf der Kurven folgt ebenfalls einem zu erwartenden Muster. Zunächst steigen die Zugkraft und damit auch μ steil an. In diesem Bereich findet noch keine Relativbewegung der Reibpartner statt, der Messweg kommt durch die zunehmende Spannung der Feder zustande. Erst nach dem Erreichen des Maximums von μ setzt eine Relativbewegung der Reibpartner ein. Damit kann beim Maximalwert der Kurve von der Hafreibung μ_H gesprochen werden.

Tab. 4.7: Mittlere Haft- und Gleitreibungskoeffizienten μ_H und μ_G für die vier unterschiedlichen Materialpaarungen unter trockenen und benetzten Versuchsbedingungen sowie die entsprechende Standardabweichung der Werte.

Paarung	Anode/Separator		Kathode/Separator		Al/Separator		Al/PE-Folie	
	trocken	benetzt	trocken	benetzt	trocken	benetzt	trocken	benetzt
Hafreibung μ_H	1,04 $\pm 0,08$	0,80 $\pm 0,05$	1,16 $\pm 0,17$	0,88 n.v.	0,66 $\pm 0,03$	0,49 $\pm 0,03$	0,53 $\pm 0,02$	0,42 $\pm 0,03$
Gleitreibung μ_G	0,67 $\pm 0,06$	0,54 $\pm 0,04$	0,84 $\pm 0,17$	0,69 $\pm 0,07$	0,34 $\pm 0,01$	0,33 $\pm 0,03$	0,41 $\pm 0,02$	0,40 $\pm 0,02$

Ab diesem Punkt geht die Hafreibung in Gleitreibung über und der Gleitweg beschreibt die Relativbewegung der Reibpartner. Hier nähert sich μ einem konstanten Wert an, der als Gleitreibungskoeffizient μ_G definiert ist. Eine Übersicht der Haft- und Gleitreibungskoeffizienten aller Paarung ist in Tabelle 4.7 aufgelistet.

Ein Vergleich mit Literaturwerten gestaltet sich an dieser Stelle schwierig, da entsprechende experimentelle Reibungsuntersuchungen an Materialien aus Li-Ionen Zellen nicht vorzufinden sind. Die quantitative Beschreibung der Kontaktbedingungen zwischen den einzelnen Komponenten einer Li-Ionen Zelle spielt vor allem zur mechanischen Auslegung der Zelle eine wichtige Rolle. Hierzu sind der mechanisch Schocktest (beispielsweise UN38.3) oder die Crash bzw. Crush-Erprobung von Zellen oder Batteriesystemen zu nennen. Aufgrund der mangelnden experimentellen Daten in Kombination mit der komplexen Umsetzung in Simulationsmodellen werden relative Verschiebungen der Elektroden- und des Separators bei der Modellierung des mechanischen Abuse-Verhaltens nicht betrachtet [187, 189]. Ali et al. [190] verwendeten einen Reibungskoeffizienten von 0,1 für sämtliche Kontaktflächen innerhalb eines Elektrodenstapels, um das mechanische Verhalten bei einem lateral Kompressionsversuch nachzubilden. Da dieser Wert offensichtlich durch manuelles Anpassen des Modells an Messdaten einer Graphit-Lithiumeisenphosphat Zelle zustande kommt, ist dessen Signifikanz nur schwer zu beurteilen.

4.1.11 Zusammenfassung der Parametrisierungsmessungen

Die in diesem Kapitel vorgestellten Resultate der Parametrisierungsmessungen charakterisieren sowohl das Aktivmaterial selbst, als auch die daraus hergestellten Elektroden. Zunächst müssen die physikalischen Eigenschaften des Pulvers bekannt sein, da diese auch für die weiteren Parameter wie die Austauschstromdichte notwendig sind. Diese physikalischen Parameter umfassen im Wesentlichen die Partikelradien, die Dichte und die spezifische Oberfläche. Zudem wurde die Porengrößenverteilung der Elektroden bestimmt. Die elektrochemische Charakterisierung umfasst die Bestimmung der temperatur- und konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten (Kapitel 4.1.3) und Austauschstromdichten (Kapitel 4.1.4). Die Gegenüberstellung einer 20 µm und einer 80 µm dicken Elektrodenkonfiguration offenbart, dass mit hoher Beschichtungsdicke die Austauschstromdichte ermittelte reduziert wird. Als Begründung wird die zunehmende Elektrolytpolarisation bei dicken Elektroden angeführt. Dies wird unter Kapitel 5.1 nochmals simulativ betrachtet. Darüber hinaus ist eine konsistente Definition der aktiven Oberflächen in Parametrisierung und Simulation unerlässlich. Zur Darstellung der elektrochemisch-mechanischen Kopplung im Simulationsmodell wurde EIS in symmetrischen Zellen verwendet, wodurch die druckabhängige effektive ionische Leitfähigkeit in Anode, Kathode und Separator bestimmt werden konnte (Kapitel 4.1.5). Der Vergleich dieser Werte mit alternativen Möglichkeiten der

Bestimmung der Tortuosität mittels Porengrößenverteilung oder der Partikelanisotropie zeigt, dass diese Methoden die ionischen Leitfähigkeiten nicht korrekt wiedergeben können (Kapitel 4.1.6). Die weitere physikalische Charakterisierung der Materialien umfasst die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit (Kapitel 4.1.7), das Expansionsverhalten (Kapitel 4.1.8), Kompressionsmessungen (Kapitel 4.1.9) und Reibungsmessungen (Kapitel 4.1.10). Durch diese umfassende elektrochemische und mechanische Parametrisierung der Elektroden und des Separators sind die Voraussetzungen für eine sehr gute Validität des Simulationsmodells dieser Arbeit gegeben.

4.2 Charakterisierung von Alterungseffekten

Zum besseren Verständnis der Verknüpfung von Zellalterung und dem mechanischen Zustand der Elektroden und des Separators wurden die verwendeten Materialien in Abhängigkeit des Alterungszustandes analysiert. Hierfür wurden zunächst insgesamt sechzehn 3 Ah Pouchzellen hergestellt und formiert. Anschließend durchliefen diese Zellen eine Zyklisierung mit einer Konstantstromladung von C/2, gefolgt von einem Konstantspannungsschritt bis der Strom C/20 unterschreitet und einer 1C Entladung. Während der gesamten Zyklisierung waren die Zellen in den Verspannvorrichtungen fixiert. Die initial eingestellten Drücke betragen 0,5 MPa, 1,0 MPa und 2,0 MPa. Zwei weitere Zellen wurden ohne Überfederung mit einem initialen Druck von 1,0 MPa verspannt. Die entsprechende relative Entladekapazität bei einer C/2 Entladung, die jeden 50. Vollzyklus durchgeführt wurde, in Abhängigkeit der Zyklenzahl ist in Abb. 4.31a dargestellt. Bezuglich der Variation der Verspannkraft sind nach insgesamt ca. 600 Vollzyklen deutliche unterschiedliche Kapazitätsverluste vorhanden. Während die 0,5 MPa und 1,0 MPa Varianten (jeweils überfedert) keine signifikanten Unterschiede aufweisen (ca. 92 % Restkapazität nach 600 Zyklen), zeigen die 2,0 MPa Zellen (71 % Restkapazität) und die 1,0 MPa Zellen ohne Feder (84 % Restkapazität) deutliche Verluste.

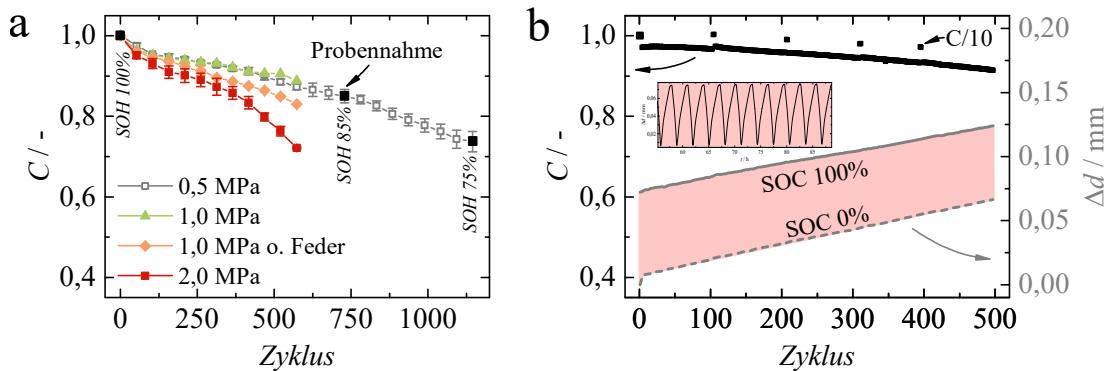


Abb. 4.31: Zyklische Alterung der 3 Ah Pouchzellen unter verschiedenen mechanischen Verspannungen bei einer Temperatur von 23 °C. a) Vergleich der relativen Kapazitätsabnahme bei zyklischer Alterung (C/2 Laden, CV bis C/20, 1C Entladen) unter überfederter Verspannung mit 0,5 MPa, 1,0 MPa und 2,0 MPa sowie einer Verspannung ohne Federn mit einer Initialkraft von 1,0 MPa. b) *In-situ* Messung der Dickenänderung einer 3 Ah Pouchzelle bei überfederter Verspannung mit einem Druck von 0,5 MPa.

Cannarella und Arnold [191] zeigen tendenziell die gleichen Resultate unter Verwendung von Pouchzellen. Darüber hinaus wird dargelegt, dass bei keiner Verspannung die Alterung schlechter ist als bei leichter Verspannung. Auch bei Barai et al. [192] zeigen die unverspannten Zellen eine erhöhte Alterungsrate, gegenüber Zellen bei 0,5 MPa und 1,5 MPa Verspannung. Jedoch zeigen in diesem Fall die Zellen, die bei einem Druck von 1,5 MPa zyklisch gealtert werden, noch keinen erhöhten Kapazitätsverlust. Die Ursachen für die reduzierte Alterung bei geringem

Druck ist u.a. die Verbesserung des Kontakts zwischen der Beschichtung und der Kollektorfolie. Insbesondere gilt dies, wenn es an dieser Stelle, wie in Abb. 4.33b zu sehen, zu Ablösungen kommt. Außerdem sind die Vermeidung von Delaminationen des Separators und der Elektroden sowie die Verdrängungen von Reaktionsgasen aus dem aktiven Elektrodenbereich, die durch die Elektrolytdekomposition entstehen, zu nennen. Die Klärung der Ursache für das, auch in der vorliegenden Arbeit nachgewiesene, beschleunigte Alterungsverhalten mit zunehmender mechanischer Verspannung wird dabei Gegenstand des Simulationsteils sein.

Die Auswirkung der Dickenzunahme der Elektroden auf das Kompressionsverhalten, die Porengrößenverteilungen und die ionische Leitfähigkeit wurde untersucht. Dafür wurden Zellen, die unter 0,5 MPa zyklisch gealtert wurden, zu den entsprechenden Zeitpunkten der Zyklisierung entnommen (siehe Abb. 4.31a), mit C/20 bis 2,7 V entladen und deren Elektroden für die weiter Analyse vorbereitet. In Abb. 4.32 sind die nach der Entnahme der Elektroden gemessenen Dickenänderungen der Beschichtungen in Abhängigkeit des SOC gezeigt. Dabei bezieht sich der Alterungszustand (SOH) von 100 % auf die Zelle nach dem Formierprozess. Während sich die Schichtdicke der Kathode nur unwesentlich erhöht, nimmt die Dicke der Anode bereits hier um ca. 9 % zu. Ursache für die irreversible Dickenzunahme sind im Wesentlichen Zersetzungprodukte des Elektrolyten an der Partikeloberfläche (s.a. Kapitel 4.1.8).

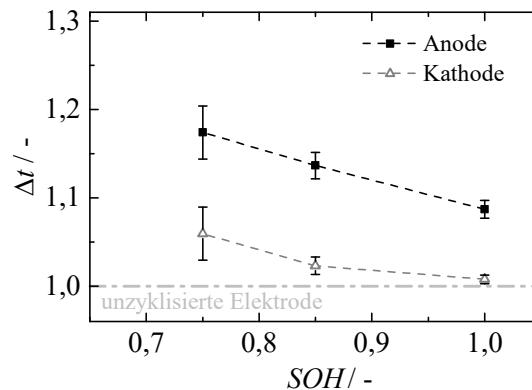


Abb. 4.32: *Ex-situ* Dickenänderung der zyklisch gealterten Anoden und Kathoden in Abhängigkeit des erreichten SOH gemessen unter Elektrolyteinwirkung vor der Durchführung der Kompressionsmessungen. Dabei entspricht der SOH der relativen entnehmbaren Restkapazität bei C/2 bezogen auf die Zellkapazität nach der Formation.

Ecker et al. [193] belegen bei einer Zelle, die bei -10°C bis zu einem SOH von ca. 80 % zyklisch gealtert wurde, eine Dickenzunahme der Anode von ca. 7 % bei keiner signifikanten Änderung der Porosität von Anode und Kathode. Von einer Dickenänderung der Kathode wird nicht berichtet. Waldmann et al. [194] berichten ebenfalls von einer ca. 10 %-igen Dickenzunahme der Graphit-Anode bei einem SOH von 80 % der Vollzelle nach einer kalendarischen Alterung der Zellen zwischen 25°C und 70°C . Deutlich größere Expansionen von bis zu 23 %, die ebenfalls bei kalendarischer Alterung bei erhöhten Temperaturen auftreten, werden von Stiaszny et al. [195] nachgewiesen. Da in dieser Arbeit kommerzielle Zellen verwendet werden, beziehen sich die Dickenänderungen auf den Neuzustand der Zelle. Damit liegen diese Werte ebenfalls in dem Bereich, der auch im Kontext dieser Arbeit nachgewiesen wurde. Alle Fälle von Dickenzunahmen der Anoden durch kalendarische oder zyklische Alterung aus der Literatur haben gemein, dass sie dem Wachstum der SEI bzw. allgemein Reaktionsprodukten des Elektrolyten an der Graphitoberfläche zugeschrieben werden. Dickenänderungen von Kathoden nach zyklischer Alterung von bis zu 9 % werden auch in der Literatur genannt, sind jedoch wegen mangelnder Angaben bezüglich Verdichtungsgrad bzw. Porosität nur bedingt vergleichbar. Jedoch liegen sie

in einer vergleichbaren Größenordnung [196]. Generell muss bei Vergleichen der Dickenänderung während der zyklischen Alterung zwischen dem linearen Bereich der Kapazitätsabnahme und dem steil abfallenden Teil unterschieden werden. Während im linearen Bereich in der Regel die Elektrolytdegradation der dominierende Alterungsmechanismus ist, kommt es im Bereich der sehr schnellen Kapazitätsabnahme häufig zu metallischen Li-Abscheidungen (Li-Plating) auf der Anodenoberfläche. Dies kann beispielsweise durch den Verbrauch des Elektrolyten und der dadurch entstehenden Austrocknung der Zelle hervorgerufen werden. Tritt Li-Plating in der Zelle auf, nimmt auch die Dicke stark zu, da sowohl das metallische Li als auch die darauf gebildete Passivierungsschicht zur Dickenzunahme beitragen [102]. Außerdem werden auch gasförmige Reaktionsprodukte bei der Elektrolytzersetzung gebildet, die insbesondere beim Betrieb von unverspannten Pouchzellen zu scheinbaren Dickenzunahmen der Elektroden führen. Im linearen Bereich der Alterung wird demnach eine lineare Dickenzunahme der Zelle erwartet, wie sie in Abb. 4.31b und 4.32 näherungsweise nachgewiesen wurden.

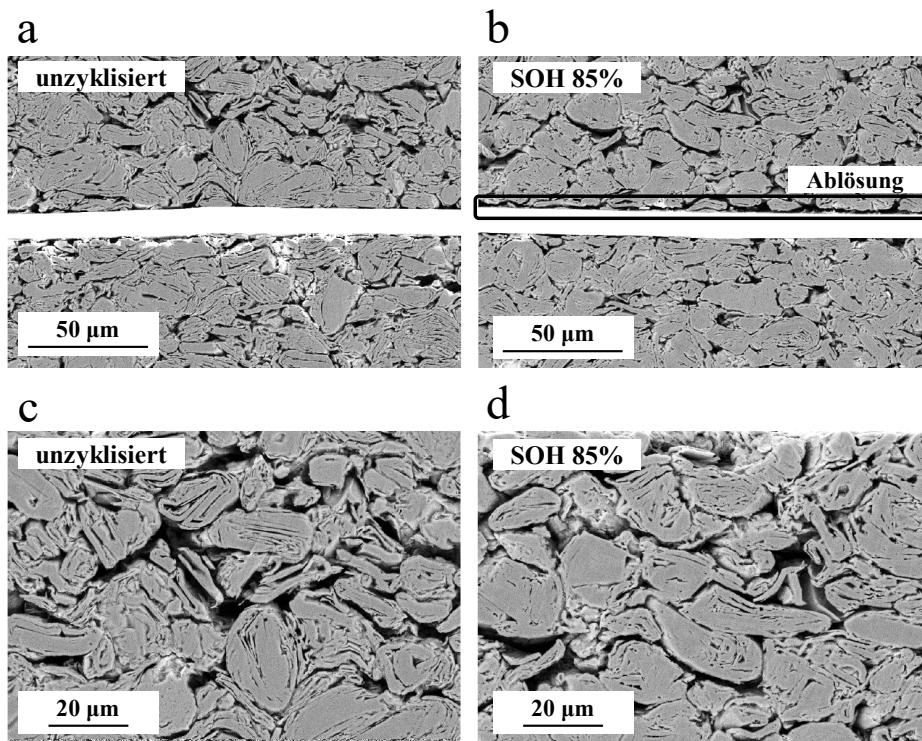


Abb. 4.33: REM-Aufnahmen der präparierten FIB Schnitte einer unzyklisierten Referenz-Anode (a+c) und einer zyklisch gealterten Anode (b+d), die einer Zelle bei SOH 85 % entnommen wurde.

Zur Klärung der Ursache der Dickenzunahme der Graphit-Anode wurden Querschnitte mittels Focused Ion Beam (FIB) einer unzyklisierten Anode und einer Anode bei SOH 85 % angefertigt und mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht (Abb. 4.33). Insbesondere bei hoher Vergrößerung sind die Umrisse der Sekundärpartikel und die lamellare Struktur innerhalb der Partikel gut erkennbar. Die Partikel der Anode bei SOH 85 % (Abb. 4.33d) erscheinen dabei tendenziell etwas dichter und mit geringerem Hohlraumanteil als die unzyklisierte Anode (Abb. 4.33c). Eine grafische Auswertung der Partikelgröße aus den Schliffbildern ist wegen der komplexen Geometrie der Graphitpartikel nicht möglich. Aus diesem Grund werden die mikrostrukturellen Veränderungen mit Hg-Porosimetrie und ionischen Leitfähigkeitsmessungen analysiert.

4.2.1 Kompressibilität

Bei der gealterten Anode ist eine partielle Ablösung der Oberseite der Beschichtung von der Kollektorfolie sichtbar (Abb. 4.33b). Dieser Kontaktverlust wird durch die Ausdehnung des Graphits während der Lithiierung und dadurch entstehende mechanische Spannungen innerhalb der Beschichtung hervorgerufen [170, 197]. Außerdem wird die Rissbildung durch eine Versprödung der Anode verstärkt. So zeigen die Kompressionsmessungen aus Abb. 4.28 und die zusätzlichen Messungen bei unterschiedlichen Alterungszuständen in Abb. 4.34a eine Versprödung der Anode, die durch die erste Ladung der Zelle hervorgerufen wird. Während der Zellalterung wird keine signifikant fortschreitende Verfestigung der Anode festgestellt. Insbesondere die während der ersten Lithiierung auf der Oberfläche des Graphits gebildeten, sehr kompakten anorganischen Komponenten der SEI, wie beispielsweise Li_2O , LiF und Li_2CO_3 [76], könnten dafür sorgen, dass sowohl die Sekundärpartikel in sich als auch die gesamte Elektrodenstruktur mechanisch verfestigt wird. Die weiteren weniger dichten organischen Bestandteile der SEI, die dann vor allem auch während der Zellalterung weiter wachsen, haben demnach keinen signifikanten Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften.

Im Falle der Kathode (Abb. 4.34b) lässt sich lediglich eine äußerst geringer Versteifungseffekt feststellen. Aufgrund der geringen Unterschiede der Messkurven ist eine Veränderung der mechanischen Eigenschaften der Kathode nicht signifikant.

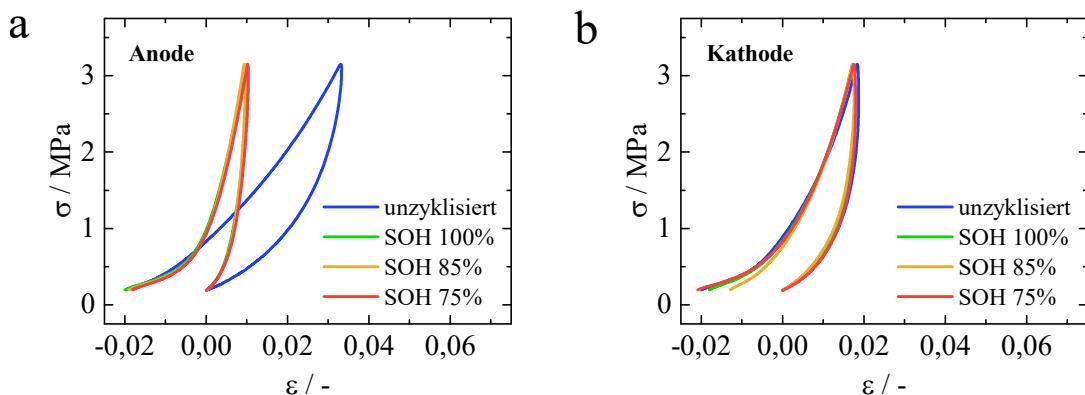


Abb. 4.34: Kompressionsmessungen der Anode (a) und der Kathode (b) jeweils im unzyklisierten Zustand und nach zyklischer Alterung auf einen SOH (bezogen auf die Vollzelle) von 100 % (nach der Formation), 85 % und 75 %, dargestellt als mechanische Spannung σ in Abhängigkeit der relativen Kompression ε . Während des Kompressionsversuches waren die Proben mit Elektrolyt getränkt. Zur Verbesserung der Darstellung und der Vergleichbarkeit der Messkurven wurde die Deformation nach der Entlastung auf null gesetzt. Die relative Deformation wurde auf Basis der tatsächlichen Dicke der Beschichtung nach der Alterung berechnet.

Während die mechanische Versteifung des Graphits durch die Interkalation von Li in der Literatur bekannt ist [73, 198], existieren nur wenige Hinweise auf die Versprödung von Graphitbasierten Compositelektroden [199].

4.2.2 Porosität

Zur Bewertung der mikrostrukturellen Veränderungen während der Alterung der Zelle wurde die Porengrößenverteilungen von Anode und Kathode bei verschiedenen Alterungszuständen mittels Hg-Porosimetrie bestimmt (Abb. 4.35). Im Falle der Anode werden in Abb. 4.35a eine unzyklisierte Anode, eine Anode nach der Formation (SOH 100 %) und eine Anode nach 750 Zyklen (SOH 85 %) miteinander verglichen. Dabei sind zwar geringfügige Unterschiede sowohl in der

relativen als auch in der kumulierten Verteilung der Porengrößen vorhanden, diese sind jedoch wenig signifikant und könnten auch durch lokalen Schwankungen der Beschichtungsparameter verursacht worden sein. Im Rahmen der Genauigkeit lässt sich somit kein alterungsbedingter Unterschied in der Porengrößenverteilung und relativen Gesamtporosität der Anode feststellen. In Kombination mit den zuvor festgestellten Dickenänderungen der Anode bedeutet diese Tatsache, dass innerhalb der Kompositelektrode sowohl das absolute Festkörpervolumen als auch das absolute Porenvolumen in gleichem Maße zunehmen müssen. Somit findet das SEI-Wachstum während der Alterung zwar innerhalb der Poren statt, dabei wird jedoch die Elektrode im gleichen Maße auseinander getrieben, sodass im Rahmen dieser Arbeit die relative Porosität konstant bleibt.

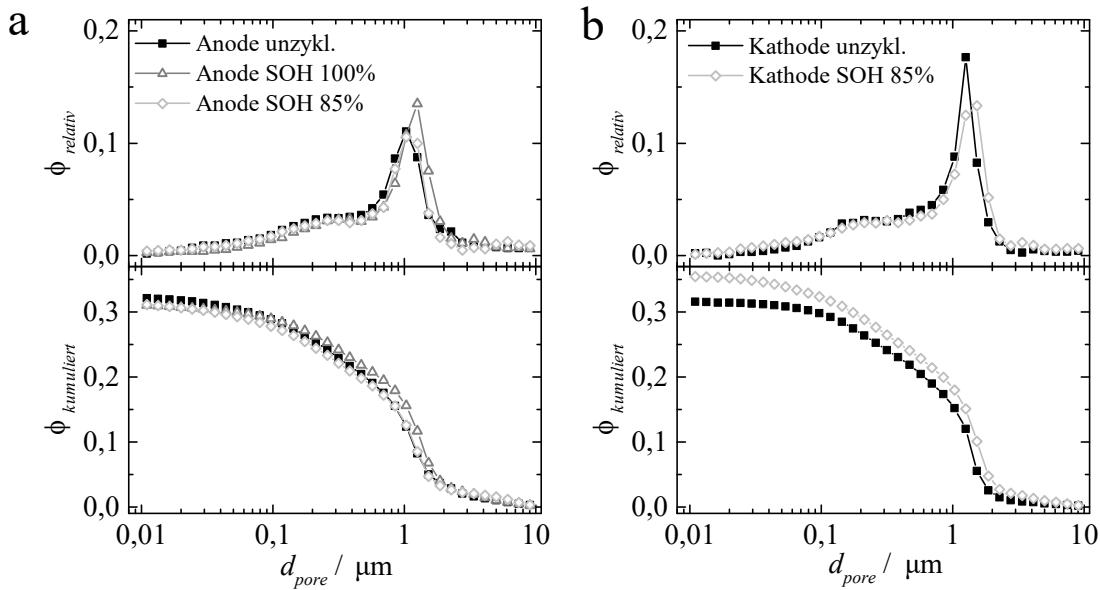


Abb. 4.35: a) Porengrößenverteilung einer unzyklisierten Anode und nach zyklischer Alterung bei einem SOH der Vollzelle von 100 % (nach der Formation) und 85 % sowie b) einer unzyklisierten Kathode und nach zyklischer Alterung bei einem SOH der Vollzelle von 85 %.

Die Kathode mit SOH 85 % zeigt sowohl eine Verbreiterung des Peaks in der relativen Porengrößenverteilung als auch einen erhöhten Anteil von Poren im Bereich $< 0,1 \mu\text{m}$ (Abb. 4.35b). Dies führt in der Kumulation zu einem Anstieg der Porosität von 32 % auf 36 %. Beim Vergleich dieses Anstiegs der Porosität mit der Dickenänderung der Kathode bei SOH 85 % in Abb. 4.32 kann eine sehr gute Übereinstimmung festgestellt werden. Damit kann die 4 %-ige Porositätszunahme durch einen Anstieg der Elektrodendicke erklärt werden und entsprechend wird eine Zunahme des Feststoffvolumens der Kathode im Rahmen der Messgenauigkeiten ausgeschlossen. Die Ausdehnung der Kathode könnte auf die Einwirkung des Elektrolyten auf das Bindersystem zurückgeführt werden. Das Aufquellen von PVDF unter der Einwirkung von Elektrolyten ist in der Literatur bekannt [200, 201]. Dagegen ist jedoch einzuwenden, dass die Zellen mit SOH 85 % und SOH 75 % über einen identischen Zeitraum mit Elektrolyt gefüllt und prozesiert wurden, bevor sie geöffnet wurden. Außerdem ist dadurch auch die elastische Relaxation (Spring Back Effekt) nach dem Kalandrieren als Ursache ausgeschlossen [202]. Daher liegt es nahe, dass die Dickenänderung der Kathode eher auf die Anzahl der Zyklen, als auf die Einwirkdauer des Elektrolyten zurückzuführen ist. Es wird deswegen vermutet, dass es durch die zyklische Belastung und der geringen Volumenänderungen des NCM zu einer Ermüdung innerhalb der PVDF-Matrix kommt, wodurch sich innere Spannungen, die durch das Kalandrieren in die Elektrode eingebracht wurden, abbauen. Dies hat eine Dickenzunahme der Kathode zur

Folge.

4.2.3 Ionische Leitfähigkeit

Die ionischen Leitfähigkeitsmessungen der gealterten Elektroden wurde nach einer Zyklisierung bis SOH 85 % durchgeführt. Hierfür wurden die Zellen auf 2,7 V entladen (C/20) und unter Schutzgasatmosphäre geöffnet, die Elektroden entnommen und gewaschen. In Abb. 4.36 ist die Bestimmung der druckabhängigen ionischen Leitfähigkeit der Kathode bei SOH 85 % in einer symmetrischen Zelle dargestellt.

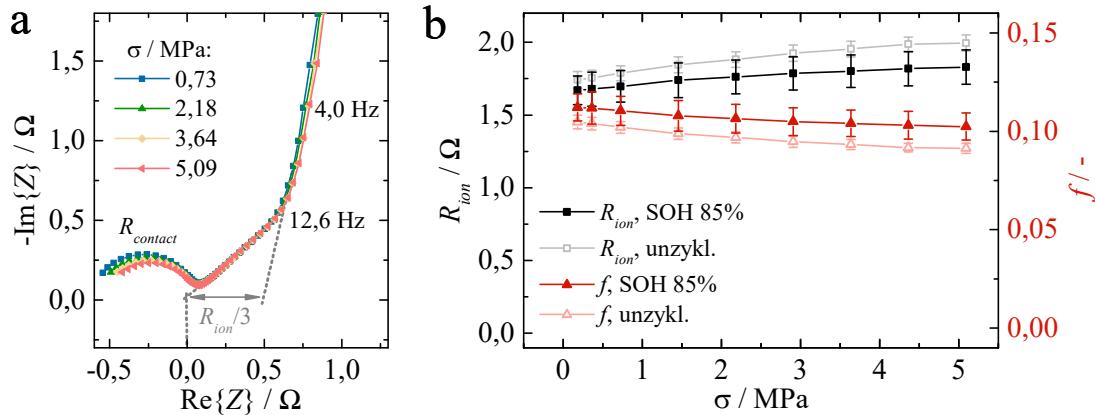


Abb. 4.36: Bestimmung der druckabhängigen ionischen Leitfähigkeit der Kathode nach zyklischer Alterung bei einem SOH der Vollzelle von 85 % mittels *ex-situ* EIS-Messung in symmetrischen Pouchzellen. (a) zeigt die druckabhängige Impedanz der Kathode, aus der der ionische Widerstand R_{ion} und die effektive ionische Leitfähigkeit f unter (b) in Abhängigkeit des Drucks σ bestimmt wurden. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Impedanzspektren unter a) horizontal so verschoben, dass die Extrapolation der 45°-Geraden, die den ionischen Pfad darstellt, den Koordinatenursprung schneidet. Die Messungen wurden unter Verwendung des TBA-PF₆ Elektrolyten bei einer Temperatur von 25 °C durchgeführt.

Bei den Impedanzspektren der gealterten Kathode ist ein hochfrequenter Halbkreis vorhanden (Abb. 4.36a). Als Ursache wird in der Literatur das Vorhandensein von Kontaktwiderständen und entsprechenden Kapazitäten zwischen den Partikeln der Compositelektrode bzw. zwischen der Beschichtung und der Kollektorfolie genannt [44, 203, 204]. Die Vermutung, dass es sich hierbei um Kontaktwiderstände handelt, lässt sich durch die Reduktion des Widerstands bei steigendem Druck bestätigen (Abb. 4.37). Darüber hinaus treten die Kontaktwiderstände erst bei gealterten Elektroden auf.

Die Auswertung der druckabhängigen ionischen Widerstände sowie der effektiven ionischen Leitfähigkeit der gealterten Kathode ist in Abb. 4.36b den Werten der unzyklisierten Kathode gegenübergestellt. Dabei lässt sich eine Verbesserung der effektiven ionischen Leitfähigkeit um ca. 0,01 über den gesamten Druckverlauf darstellen. Dies wiederum bestätigt die zuvor gezeigte Porositätsverhöhung bei gleichbleibender mechanischer Steifigkeit der Kathode. Während die über den Druck konstante Erhöhung von f vollständig durch den Anstieg der Porosität (vgl. Abb. 4.35b) erklärt werden kann, spricht die unveränderte Druckabhängigkeit für eine gleichbleibende Festigkeit während der Alterung (vgl. Abb. 4.34b).

Die gealterten Anoden zeigen kein blockierendes Verhalten. Als Ursache dafür wird vermutet, dass sich in der SEI befindliches Li weiterhin an einer Durchtrittsreaktion beteiligt, wodurch es weiterhin zum Ladungstransfer kommt. Demzufolge ist eine Auswertung der Impedanzdaten der gealterten Anoden unter Anwendung des TLM nicht möglich. Da jedoch im Falle der Kathode

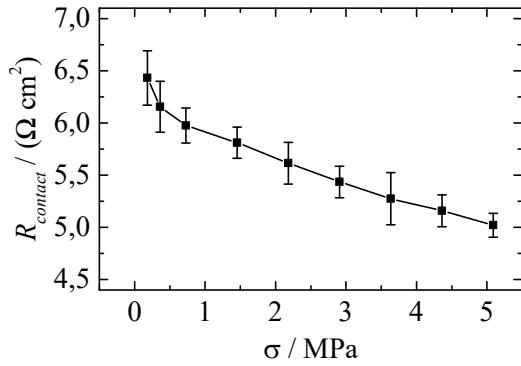


Abb. 4.37: Abhängigkeit des Kontaktwiderstandes $R_{contact}$ der Kathode nach zyklischer Alterung bei einem SOH der Vollzelle von 85 % vom mechanischen Druck σ gemessen mittels *ex-situ* EIS-Messung in symmetrischen Pouchzellen.

die ionischen Leitfähigkeit auch im gealterten Zustand aus den Porositätswerten und den Kompressionsversuchen abgeleitet werden konnte, wird dies für die Anode quantitativ umgesetzt. Hierfür wurden die Kompressionskurven der Anode bei SOH 85 %, die Tortuositätsabhängigkeit von der Kompression und die unveränderte Porosität durch die Alterung zugrunde gelegt und daraus die in Abb. 4.38 gezeigte Abhängigkeit des ionischen Widerstandes und der effektiven Leitfähigkeit berechnet. Im Vergleich dazu sind die Werte der unzyklisierten Anode dargestellt.

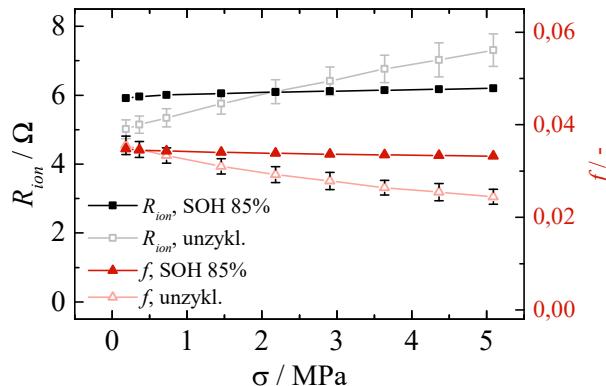


Abb. 4.38: Erwarteter druckabhängiger ionischer Widerstand R_{ion} und effektive ionische Leitfähigkeit f der Anode bei SOH 85 %, bestimmt aus der Kompressionsmessung, der Abhängigkeit der Tortuosität der Anode von der Kompression und der alterungsbedingten Dickenzunahme bei gleichbleibender Porosität.

Der ionische Widerstand ist dabei bei geringen Drücken zunächst größer als im unzyklisierten Zustand der Anode, was an der Zunahme der Schichtdicke durch die Alterung liegt. Die effektive ionische Leitfähigkeit zeigt jedoch anfänglich die exakt gleichen Werte, da sich die Porosität durch die Alterung nicht ändert. Aufgrund der Versteifung der gealterten Anode sind die entsprechenden Druckabhängigkeiten deutlich weniger signifikant als bei der unzyklisierten Anode. Da es sich hierbei jedoch nur um eine Annahme handelt, die die Resultate basierend auf der umfangreichen Untersuchung der mikrostrukturellen Alterungseffekte der gealterten Anode prognostiziert, dient dieses Ergebnis ausschließlich zur Orientierung und Veranschaulichung der ganzheitlichen Methodik.

Auch für den gealterten Separator wurden die in Abb. 4.39 dargestellten druckabhängigen ionischen Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt. Dabei wurde ein Widerstandsanstieg des Separ-

tors um einen Faktor drei festgestellt. Der druckabhängige Verlauf von R_{ion} folgt im Wesentlichen dem der unzyklisierten Separatoren. Die effektive ionische Leitfähigkeit des Separators wird um einen Faktor von ca. 2,2 reduziert, da dafür eine Normierung auf die Dicke vorgenommen wird. Diese hat ebenfalls durch die Alterung von anfänglich 19 µm auf etwa 25 µm bei SOH 85 % zugenommen.

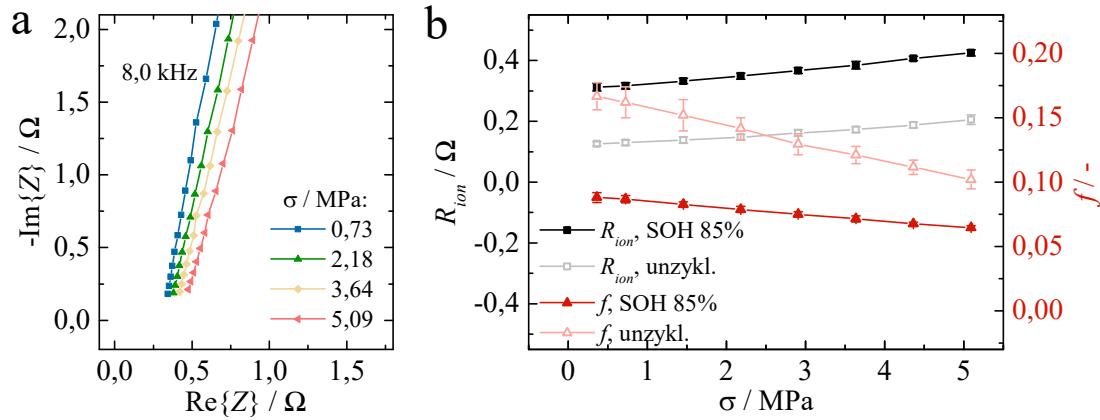


Abb. 4.39: Bestimmung der druckabhängigen ionischen Leitfähigkeit des Separators nach zyklischer Alterung bei einem SOH der Vollzelle von 85 % mittels *ex-situ* EIS-Messung in Pouchzellen mit Kupferelektroden. (a) zeigt die druckabhängige Impedanz des Separators, aus der die ionischen Widerstände R_{ion} und die effektive ionische Leitfähigkeit f unter (b) in Abhängigkeit des Druckes σ bestimmt wurden. Die Messungen wurden unter Verwendung des TBA-PF₆ Elektrolyten bei einer Temperatur von 25 °C durchgeführt.

4.2.4 Zusammenfassung der Alterungsuntersuchungen

Die im Rahmen dieses Kapitels gezeigten Einflüsse der Zellaufzeit auf die mechanischen, geometrischen und mikrostrukturellen Eigenschaften der Elektroden und des Separators verdeutlichen die Wichtigkeit, elektrochemische und mechanische Wirkmechanismen miteinander zu verknüpfen. Dabei ist es für ein detailliertes Systemverständnis unerlässlich, die effektive ionische Leitfähigkeit der Komponenten sowohl in Abhängigkeit des mechanischen Druckes, aber auch in Abhängigkeit der Zellaufzeit zu betrachten. Während die Dicke der Anode bei Alterung deutlich zunimmt, sich dabei mechanisch verstellt (Kapitel 4.2.1) und die Porosität konstant bleibt (Kapitel 4.2.2), führt die Aufdickung der Kathode zur Erhöhung der Porosität und zu einer Verbesserung der ionischen Leitfähigkeit (Kapitel 4.2.3). Jedoch verschlechtert sich dadurch der Kontaktwiderstand der Beschichtung zur Kollektorfolie bzw. der Partikel untereinander in einem signifikanten Ausmaß. Dies resultiert wiederum zu einem Widerstandsanstieg der Zellen bei zyklischer Alterung.

5 Modellapplikation

Zur Validierung des physikalisch-basierten, elektrochemisch-mechanisch gekoppelten Modells unter Kapitel 5.1 kann neben der Zellspannung auch die Zellexpansion sowie die Veränderung der Verspannkraft verwendet werden. Neben der elektrochemisch-mechanischen Kopplung wird zudem ein vereinfachtes thermisches Modell einbezogen, welches in dieser Arbeit ausschließlich mit dem elektrochemischen Modell verknüpft ist. Dies ermöglicht neben der isothermen Simulation auch die Realisierung von Temperaturveränderungen durch einen Stromfluss, wodurch beispielsweise die Kinetik der Durchtrittsreaktion oder die Li-Diffusion beeinflusst werden.

Die für die Simulation verwendeten physikalischen Parameter der Elektroden und des Separators greifen im Wesentlichen auf die vorangegangenen experimentellen Untersuchungen zurück. Auf eine detaillierte experimentelle Parametrisierung des Elektrolyten wurde im Kontext dieser Arbeit verzichtet. Stattdessen werden Elektrolytmodelle und Werte verwendet, die in der Literatur etabliert sind und das Verhalten des verwendeten Elektrolyten hinreichend gut wiedergeben. Das Zusammenspiel des gesamten physikalischen Parametersatzes wird anschließend validiert. Hierfür findet ein Abgleich zwischen experimentellen elektrischen und mechanischen Messdaten und den Simulationsergebnissen statt.

5.1 Modellvalidierung

Zur Verifizierung des verwendeten Simulationsansatzes sowie der physikalischen Parameter werden in diesem Kapitel die Simulationsdaten mit den entsprechenden Messdaten verglichen. Hierzu werden zunächst unter Abschnitt 5.1.1 die dazu verwendeten Parameter zusammengefasst. Im Anschluss werden die zur Parametrisierung verwendeten Methoden der EIS und GITT durch einen simulativen Ansatz unter Kapitel 5.1.2 und 5.1.3 nachgebildet. Ziel dieser virtuellen Versuchsdurchführung ist es, den am besten geeigneten Parametrisierungsansatz zu identifizieren. Insbesondere wird dies für die Wahl der Elektrodendicke und die Auswertemethodik der GITT-Messung vollzogen, welche einen signifikanten Einfluss auf die Austauschstromdichte und die Diffusion im Aktivmaterial haben. Abschließend erfolgt der Abgleich zwischen Simulation und Messung unter Verwendung der 3 Ah Pouchzelle und der prismatischen 10 Ah Zelle unter Kapitel 5.1.4 und Kapitel 5.2.

5.1.1 Zusammenfassung der Modellparameter

Die physikalische Beschreibung des Elektrolyten für Li-Ionen Zellen benötigt im Wesentlichen vier Parameter, die idealerweise als Funktion der Leitsalzkonzentration und der Temperatur vorliegen. Diese vier Parameter sind die ionische Leitfähigkeit κ_l , der Diffusionskoeffizient des Leitsalzes D_l , die Li-Ionen Überführungszahl t_+^0 und der mittlere Aktivitätskoeffizient f_{\pm} . Zur mathematischen Beschreibung dieser Parameter wird auf Literaturstudien zurückgegriffen [205, 206].

Ding et al. [205] haben ein experimentell-basiertes mathematisches Modell entwickelt, welches die ionische Leitfähigkeit des reinen Elektrolyten κ_l in Abhängigkeit der Leitsalzkonzentration c_l , der Temperatur T und der Zusammensetzung des Lösemittels beschreibt. Basierend auf diesen Untersuchungen konnte zur Anwendung in der vorliegenden Arbeit κ_l in Gl. 5.1 für

den verwendeten Elektrolyten berechnet werden. Dafür wurde ein gravimetrisches EC-EMC Mischungsverhältnis von 3:7 zugrunde gelegt. Die Einheiten in Gl. 5.1 von c_l , T und κ_l sind mol l^{-1} , K und S m^{-1} . In Abb. 5.1a ist κ_l in Abhängigkeit von c_l und T dargestellt. Darüber hinaus sind die temperaturabhängigen Messpunkte abgebildet, die für die Anpassung des Modells nach [205] verwendet wurden. Da κ_l stark von c_l und T abhängt, ist eine entsprechende Implementierung in das Simulationsmodell unerlässlich. Durch die Polarisierung im Gleichstrombetrieb kommt es insbesondere im Querschnitt zu beträchtlichen Konzentrationsgradienten im Elektrolyten.

$$\kappa_l = c_l \left(-1,5262 + 0,00895 T - 9,433 \cdot 10^{-4} T c_l + 0,636 \exp(-2,6915 c_l) \right)^2 \quad (5.1)$$

Die Abhängigkeit von κ_l von c_l und T kann im Wesentlichen durch die Anzahl der dissozierten Ionen, die dielektrischen Eigenschaften und der Viskosität des Solvents erklärt werden [205]. Mit steigender LiPF₆-Konzentration nimmt die Anzahl der verfügbaren Ionen in der Lösung zu und κ_l steigt entsprechend an. Ab einer gewissen Konzentration von häufig ca. 1 mol l⁻¹ nimmt κ_l aufgrund der zunehmenden Anion-Kation Wechselwirkung wieder ab. Die Temperaturabhängigkeit kommt im Wesentlichen durch die Beeinflussung der Dielektrizitätszahl und der Viskosität des Lösemittels zustande. Mit steigender Temperatur nehmen die Dielektrizitätszahl und die Viskosität ab, wodurch die Wechselwirkungen zwischen Anion und Kation reduziert werden und die Mobilität der Ionen im Lösemittel verbessert wird. In Abb. 5.1b ist der charakteristische Verlauf von κ_l bei einer Temperatur von 25 °C mit weiteren Messkurven aus der Literatur verglichen, die jedoch abweichende Lösemittelzusammensetzungen verwenden. Dadurch kommt es zu Veränderungen der Ionenbeweglichkeit und entsprechend zu signifikant unterschiedlichen ionischen Leitfähigkeiten.

Der Li-Ionen Diffusionskoeffizient im Elektrolyten D_l in Abhängigkeit der Temperatur und der LiPF₆-Konzentration c_l kann unter Anwendung der Einstein-Beziehung 5.2 bestimmt werden [11, 58]. Diese stellt einen Zusammenhang zwischen der Beweglichkeit einer Spezies und D_l her und ermöglicht somit die Berechnung von D_l .

$$D_l = \frac{\kappa_l k_B T}{e^2 N_A c_l} \quad (5.2)$$

Die daraus resultierenden Diffusionskoeffizienten bei einer Temperatur von 25 °C sind in Abb. 5.1c mit experimentell ermittelten Werten aus der Literatur verglichen [206, 207]. Dabei kann mit Gl. 5.2 eine zu experimentellen Kurven vergleichbare Konzentrationsabhängigkeit nachgewiesen werden.

Der thermodynamische Faktor $\frac{\partial \ln f_{\pm}}{\partial \ln c_l}$ bzw. der Aktivitätskoeffizient f_{\pm} ist in Anlehnung an die Arbeit von Nyman et al. [206] definiert und wird mittels Gl. 5.3 ebenfalls in Abhängigkeit von c_l beschrieben. In diesem Zusammenhang geht c_l wiederum in der Einheit mol l⁻¹ ein. Ein Abgleich dieser Funktion mit Messwerten aus der Literatur ist unter Abb. 5.1d zu finden. Außerdem wird eine Li⁺ Überführungszahl von 0,26 verwendet [206].

$$\left(1 + \frac{\partial \ln f_{\pm}}{\partial \ln c_l} \right) = 0,38766 c_l^2 + 1,0092 c_l + 0,59599 \quad (5.3)$$

In Tabelle 5.1 sind die gesamten geometrischen und physikalischen Parameter des elektrochemischen Systems zusammengefasst. Die Implementierung der interkalationsbedingten Ausdehnungsfunktion χ_{Li} des Graphits basiert auf den XRD-Messungen von Ohzuku et al. [86], die in Abb. 5.2a gezeigt sind. Rieger et al. [10] haben hierzu zahlreiche XRD-Messdaten aus der Literatur miteinander verglichen. Im Falle vom NCM in Abb. 5.2b erfolgte eine Anpassung von χ_{Li} an die Messdaten der Validierungszellen in Kombination mit den Ergebnissen der Dilatometrie [51]. Die elektrochemischen Parameter wurden weitestgehend aus den Parametrisierungsmessungen dieser Arbeit übernommen. Lediglich die Aktivierungsenergie der Diffusion im

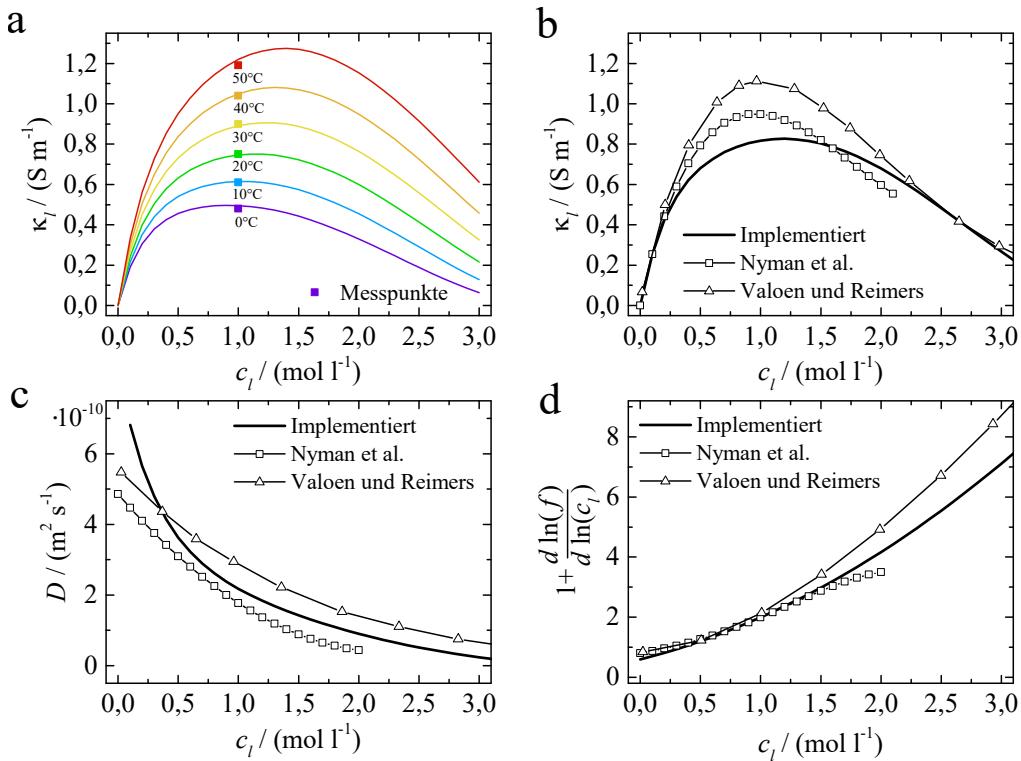


Abb. 5.1: Eigenschaften des verwendeten Elektrolyten, bestehend aus einem EC-EMC Lösungsmittel mit einem gravimetrischen Mischungsverhältnis von 3:7 und einer Nennkonzentration des Leitsalzes LiPF₆ von 1 mol l⁻¹, jeweils in Abhängigkeit der Leitsalzkonzentration c_l . a) Temperaturabhängige ionische Leitfähigkeit κ_l nach Gl. 5.1 mit entsprechenden Messwerten zum Abgleich des Modells nach [205], b) Vergleich von κ_l bei 25 °C mit weiteren Literaturwerten nach [206] und [207], c) Vergleich des Diffusionskoeffizienten D aus Gl. 5.2 mit den Literaturwerten nach [206] und [207] und d) Vergleich des thermodynamischen Faktors $\frac{\partial \ln f_{\pm}}{\partial \ln c_l}$ mit den Literaturwerten nach [206] und [207].

Aktivmaterial wurde im Vergleich zu den gemessenen Größen variiert, damit das Modell die Validierungsmessungen in guter Übereinstimmung wiedergeben kann. Die Messergebnisse der Aktivierungsenergie konnten nur aus den EIS-Messungen abgeleitet werden, weswegen deren Übertragbarkeit fraglich ist. Im Wesentlichen spiegelt die Modellimplementierung die Ergebnisse der GITT-Messung wider.

Für die Umsetzung eines thermischen Modells, welches basierend auf den Verlustleistungen des elektrochemischen Modells einen Temperaturanstieg abbilden kann, wurde ein nulldimensionaler Ansatz gewählt. Hierfür wird eine homogenisierte Wärmekapazität von 900 J kg⁻¹K⁻¹, eine mittlere Dichte von 2,0 kg l⁻¹ und eine konvektiver Wärmeübergangskoeffizient der verspannten Zelle von 0,168 W K⁻¹ angesetzt.

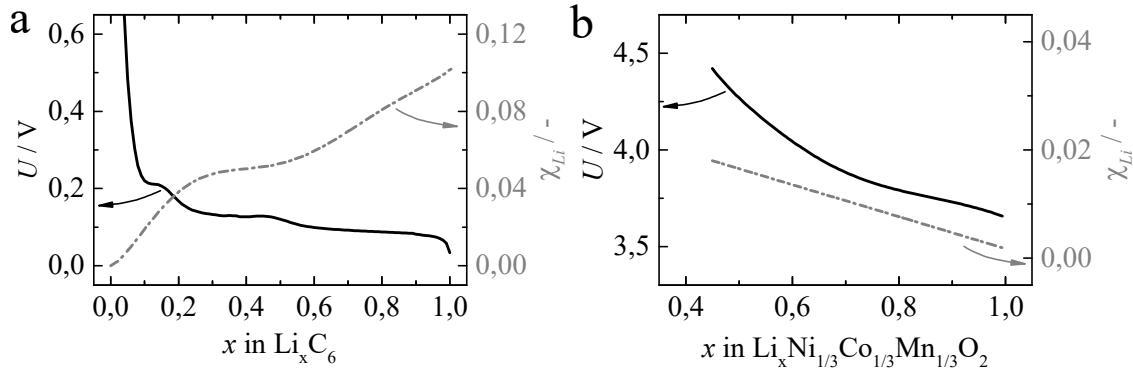


Abb. 5.2: Gegenüberstellung der Gleichgewichtspotentiale und der interkalationsbedingten Ausdehnungsfunktion χ_{Li} von Graphit (a) und NCM (b). Die Potentialkurven entsprechen denen aus Abb. 4.3 und χ_{Li} von Graphit wurde aus der Arbeit von Ohzuku et al. [86] entnommen.

Tab. 5.1: Zusammenfassung der geometrischen und physikalischen Parameter der Elektrodenkonfiguration der 3 Ah Pouchzelle und der prismatischen Zelle, die für die Validierung und Anwendung des Simulationsmodells verwendet werden.

Parameter	Anode (Graphit)	Separator	Kathode (NCM)
Geometrie			
Beschichtungsdicke einseitig t	80 μm	19 μm	84 μm
Mittlerer Partikelradius R_p	11,0 μm		5,5 μm
Aktivmaterialanteil volumetrisch ϕ_a	0,630		0,562
Initiale Porosität ϕ_0	0,31	0,49	0,33
Effektive ionische Leitfähigkeit f	Abb. 4.22b	Abb. 4.21d	Abb. 4.22d
Thermodynamik			
Gleichgewichtspotential U^0	Abb. 4.3a		Abb. 4.3b
Maximale Li-Konzentration $c_{s,max}$	31 374 mol m^{-3}		47 408 mol m^{-3}
Lithiierung bei Zell-SOC 0%	0,034		0,985
Kinetik			
Doppelschichtkapazität C_{dl}	0,05 F m^{-2}		0,5 F m^{-2}
Reaktionsrate k_0 bei 25 °C	$2,2 \times 10^{-11} m s^{-1}$		$9,3 \times 10^{-11} m s^{-1}$
Aktivierungsenergie von k_0	60,1 kJ mol $^{-1}$ K $^{-1}$		50,6 kJ mol $^{-1}$ K $^{-1}$
Durchtrittsfaktor α	0,5 [11]		0,5 [11]
Transport im Festkörper			
Diffusionskoeffizient D_s bei 25 °C	$2 \times 10^{-14} m^2 s^{-1}$		$3 \times 10^{-14} m^2 s^{-1}$
Aktivierungsenergie von D_s	79,3 kJ mol $^{-1}$ K $^{-1}$		50,1 kJ mol $^{-1}$ K $^{-1}$
Elektrische Leitfähigkeit κ_s	100 S m^{-1}		50 S m^{-1}
Elektrolyteigenschaften			
Gleichgewichtskonzentration $c_{l,0}$	1000 mol m^{-3}	1000 mol m^{-3}	1000 mol m^{-3}
Ionische Leitfähigkeit κ_l	Gl. 5.1	Gl. 5.1	Gl. 5.1
Diffusionskoeffizient D_l	Gl. 5.2	Gl. 5.2	Gl. 5.2
Li $^{+}$ Überführungszahl t_+^0	0,26 [206]	0,26 [206]	0,26 [206]
Thermodynamischer Faktor $\left(1 - \frac{\partial \ln f_{\pm}}{\partial \ln c_l}\right)$	Gl. 5.3	Gl. 5.3	Gl. 5.3
Mechanische Eigenschaften			
Ausdehnung χ_{Li}	Abb. 5.2a		Abb. 5.2b
Kompressionsmodul K	Abb. 4.29	Abb. 4.29	Abb. 4.29

5.1.2 Validierung der Austauschstromdichte

Die simulierte und gemessenen Impedanzspektren der 3 Ah Pouchzelle sind in Abb. 5.3 bei fünf verschiedenen Ladezuständen und 25 °C aufgetragen. Die wesentliche Eigenschaft ist der Durchmesser des Halbkreises, welcher die Summe des Durchtrittswiderstandes der Anode und der Kathode darstellt. Da jedoch die Elektrolytpolarisation einen signifikanten Einfluss auf die Reaktionskinetik besitzt (s.a. Kapitel 4.1.4), übersteigt der tatsächliche Durchtrittswiderstand der 80 µm dicken Elektrode den theoretischen Wert basierend auf der Austauschstromdichte. In Abb. 5.3 ist eine gute Übereinstimmung zwischen den Messdaten und der Simulation nachgewiesen. Dies gilt insbesondere vor dem Hintergrund, dass die Parametrisierungsergebnisse der 20 µm dicken Elektrodenkonfiguration ohne weitere Anpassung verwendet wurden. Die Verwendung der Reaktionsrate bzw. Austauschstromdichte aus der 80 µm Parametrisierung führt zu ca. vierfach größeren Durchtrittswiderständen im Modell.

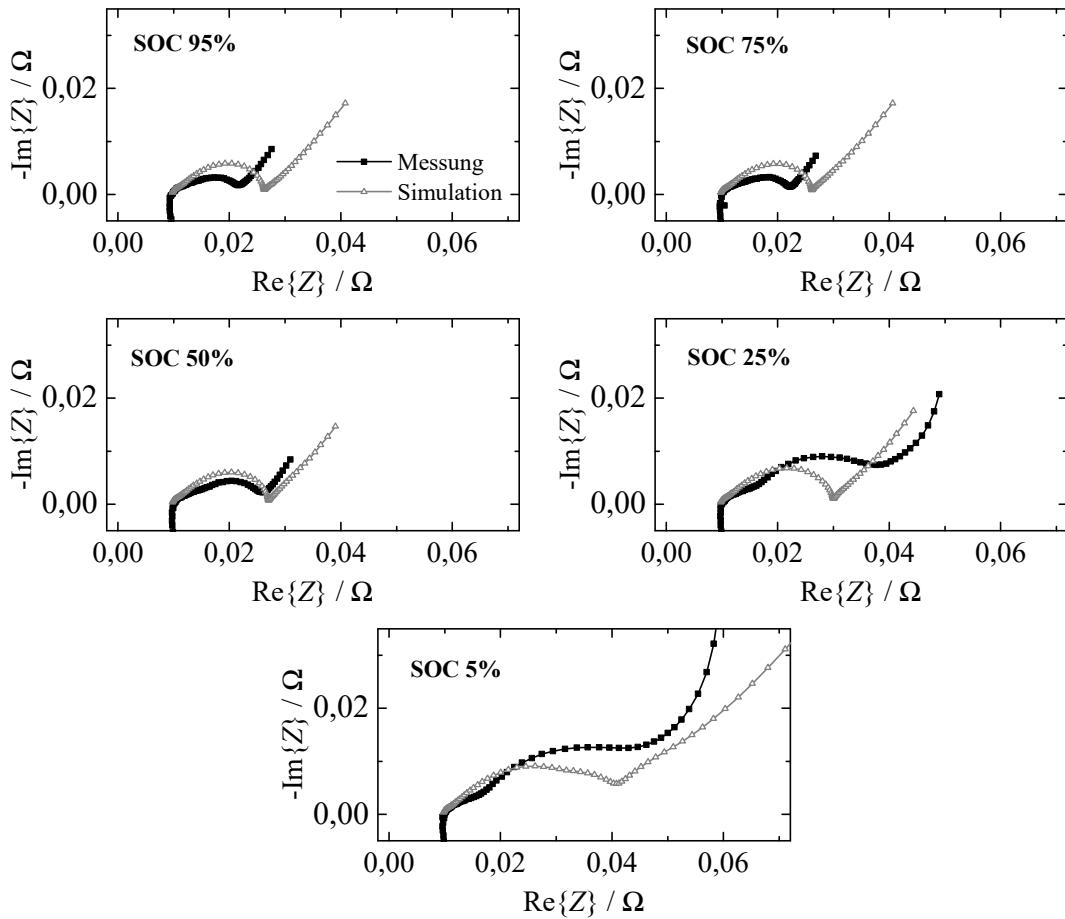


Abb. 5.3: Vergleich der gemessenen und simulierten Impedanzspektren in Abhängigkeit des SOH der 3 Ah Pouchzelle bei einer Temperatur von 25 °C.

Die Beeinflussung der Durchtrittsreaktion durch die Polarisation des Elektrolyten wird im Folgenden durch die simulative Nachbildung der Pouchzelle mit Li-Referenzelektrode näher untersucht. Das Modell besteht dafür analog zur Messung aus jeweils einer einseitig beschichteten Anode und Kathode und zwei Lagen Separator. An der Kontaktfläche der beiden Separatoren wird im Modell eine Li-Referenzelektrode positioniert, über die das Anoden- und Kathodenpotential separiert werden kann (Abb. 5.4). Die Abb. 5.4a+b zeigen die EIS Daten in Nyquist-

darstellung der Anode und Kathode jeweils bei einem SOC der Vollzelle von 50 % und bei drei verschiedenen Elektrodendicken. Hierfür wurde der Parametersatz als Tabelle 5.1 verwendet und lediglich die Dicken von Anode und Kathode identisch skaliert. Durch diese Skalierung ändert sich die zur Verfügung stehende aktive Oberfläche der Elektrode, wodurch die dünneren Elektroden größere Halbkreisdurchmesser aufweisen. Der Halbkreisdurchmesser wird wiederum als Durchtrittswiderstand interpretiert. Werden nun die Halbkreise der dünnen, mittleren und dicksten Elektrode jeweils durch einen Faktor zwei in der Dicke abgestuft, so wäre auch jeweils die Halbierung des Halbkreisdurchmessers zu erwarten. Wegen der zunehmenden Polarisation im Elektrolyten mit steigender Elektrodendicke wird dieser Zusammenhang nicht gefunden.

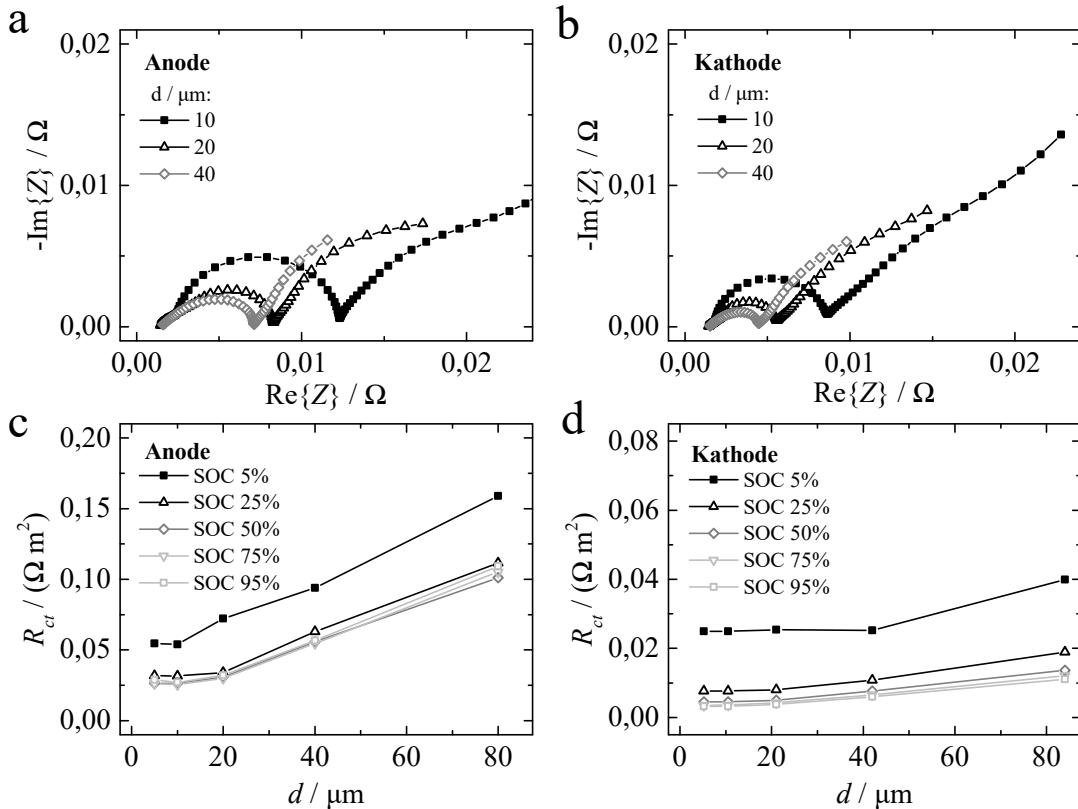


Abb. 5.4: Nyquist-Plots der simulierten EIS an Vollzellen mit Li-Referenzelektrode mit skalierten Elektrodendicken für Anode (a) und Kathode (b) jeweils bei einem SOC der Vollzelle von 50 % und einer Temperatur von 25 °C und die gefitteten Durchtrittswiderstände R_{ct} in Abhängigkeit des SOC der Vollzelle und der Elektrodendicke d von Anode (c) und Kathode (d).

Der auf die aktive Oberfläche bezogene Durchtrittswiderstand R_{ct} nimmt mit steigender Elektrodendicke zu (Abb. 5.4c+d). Für geringere Elektrodendicken besitzt R_{ct} einen nahezu konstanten Wert. Der Einfluss der Mikrostruktur der Elektroden, die im Modell durch die effektive ionische Leitfähigkeit f abgebildet wird, wird beim Vergleich zwischen Anode und Kathode deutlich. Da die Anode eine deutlich größere Tortuosität und damit einen kleineren Wert von f besitzt, nimmt der Wert von R_{ct} bis zu einer Dicke von 80 μm etwa um das Dreifache zu (Abb. 5.4c). Dagegen steigt der Wert von R_{ct} der Kathode in Abb. 5.4d etwa um einen Faktor zwei.

Der Wert von R_{ct} nähert sich bei kleiner werdenden Schichtdicken der implementierten Austauschstromdichte an (Abb. 5.5). Damit wird gezeigt, dass durch die Reduzierung der Elektrodendicke Nebenreaktionen, wie sie hauptsächlich durch die limitierende Kinetik des Elektrolyten verursacht werden, ausgeschlossen werden können.

Der Vergleich der unterschiedlichen Elektrodendicken in Abb. 5.5 zeigt, dass die in das Simula-

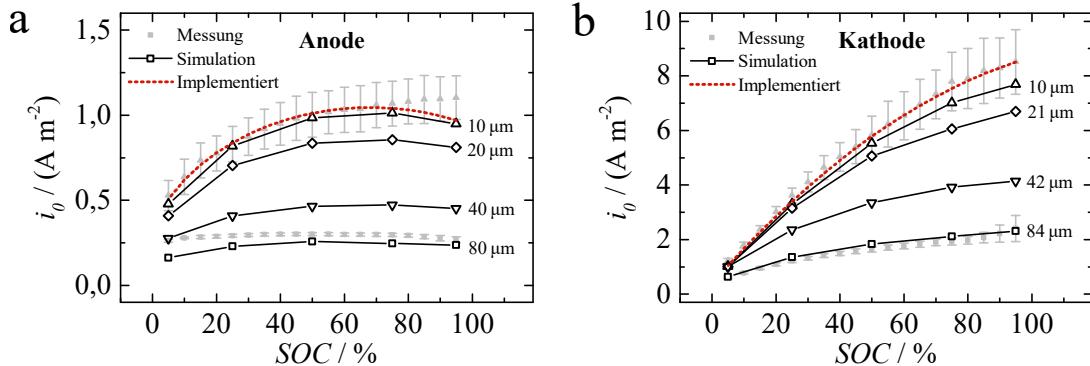


Abb. 5.5: Bestimmung der Austauschstromdichte i_0 mittels Simulation in Abhängigkeit der Elektrodendicken und des SOC der Vollzelle für Anode (a) und Kathode (b) bei 25 °C. Zusätzlich sind jeweils die Ergebnisse der experimentellen Parametrisierung für die 80 μm und 20 μm dicke Elektrodenkonfiguration dargestellt.

tionsmodell implementierte Austauschstromdichte näherungsweise für dünne Elektroden im Bereich von 10 μm erreicht wird, da der Anteil der Elektrolytpolarisation klein wird. Der Vergleich mit den Messdaten zeigt darüber hinaus, dass auch bei Verwendung der experimentellen Parameter der 20 μm Elektrodenkonfiguration die Austauschstromdichte um etwa 20 % zur Realität unterschätzt wird. Entsprechend müsste für eine weitere Verfeinerung eine zusätzliche Anpassung der Parameter erfolgen. Dies erklärt auch die tendenziell etwas zu hohen Durchtrittswiderstände in der Simulation in Abb. 5.3. Generell sind die Ergebnisse der 20 μm Elektrodenkonfiguration ausreichend, sodass auf eine weitere Anpassung verzichtet werden kann und im Folgenden weiter mit den parametrisierten Daten gearbeitet wird.

Da die Austauschstromdichte eine Eigenschaft des Aktivmaterials ist und somit unabhängig von der verwendeten Elektrodendicke sein muss, muss bei der Parametrisierung der Elektrolyteinfluss beachtet werden. Im Idealfall können Dünnschichtelektroden ohne Porosität verwendet werden. Ziel muss es in jedem Fall sein, den Effekt durch den Elektrolyten zu minimieren. Eine direkte Ableitung durch die Anpassung eines einfachen RC-Ersatzschaltbildes an EIS-Daten ist in jedem Fall fehlerbehaftet. Falls im Rahmen einer Parametrisierung ausschließlich auf dicke Elektroden >20 μm zurückgegriffen werden kann, ist ein komplexeres Ersatzschaltbild oder ein physikalisches Modell zur Parametrisierung notwendig [12].

5.1.3 Validierung der Diffusionskoeffizienten

Ähnlich der Nachbildung der EIS-Messung wurde auch eine GITT-Messung unter Verwendung des Simulationsmodells mit Referenzelektrodenkonfiguration durchgeführt. Ziel dieses Ansatzes ist die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten aus dem Simulationsmodell. Idealerweise sollte sich demnach der in das Modell implementierte Diffusionskoeffizient durch die GITT bestimmen lassen. Da jedoch bei der Herleitung des GITT Ansatzes Näherungen getroffen werden, ist von einer gewissen Abweichung auszugehen. Darüber hinaus lassen die Gleichung unter Kapitel 3.1.3 für sphärische oder plattenförmige Partikel unterschiedliche Resultate der Diffusionskoeffizienten zu. Dadurch ergibt sich eine Abweichung von ca. einer Größenordnung, je nachdem ob von kubischen (siehe Gl. 3.18) oder sphärischen Partikeln (siehe Gl. 3.20) ausgegangen wird.

In Abb. 5.6 sind die Resultate der virtuellen GITT dargestellt. Dabei handelt es sich analog zu den Parametrisierungsmessungen um das Modell einer einlagigen Vollzelle mit Li-Referenzelektrode. In Abb. 5.6a ist der zeitliche Potentialverlauf der Vollzelle und die Halbzellenpotentiale von Anode und Kathode während der GITT dargestellt. Das Stromprofil entspricht dem GITT1 Profil

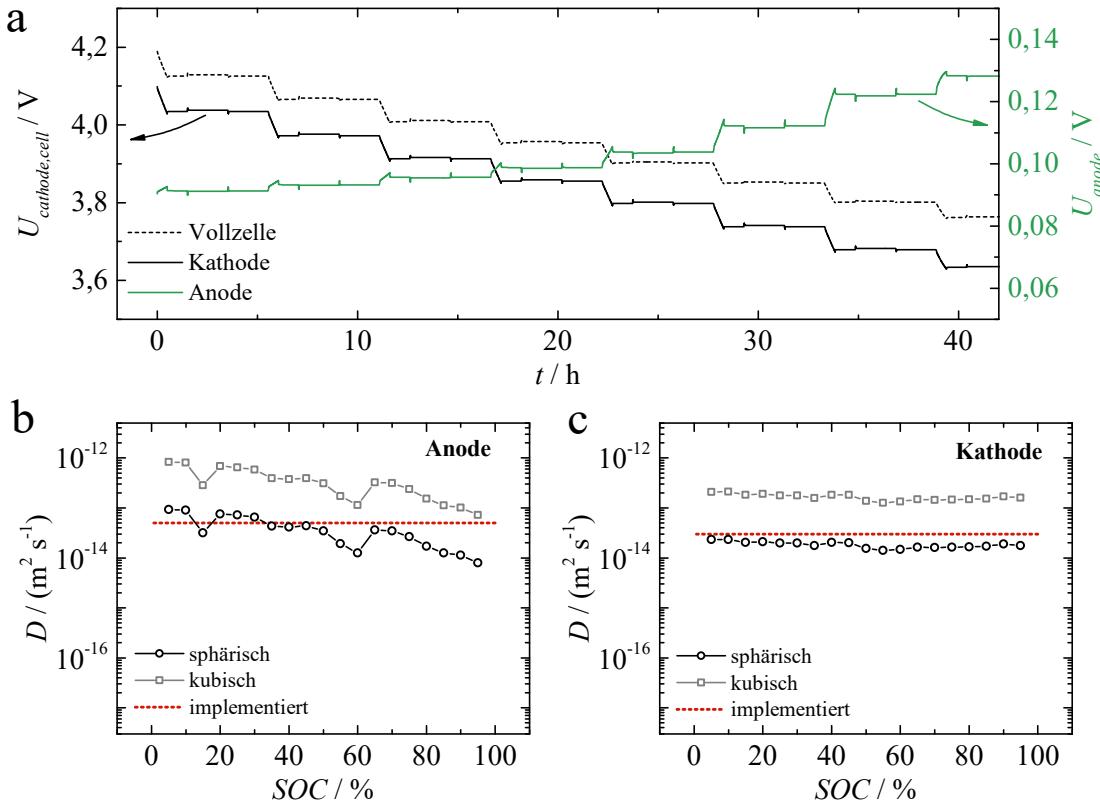


Abb. 5.6: Virtuelle Bestimmung der Diffusionskoeffizienten D mittels GITT-Simulation unter Verwendung der $20\text{ }\mu\text{m}$ Elektrodenkonfiguration bei einer Temperatur von $25\text{ }^\circ\text{C}$. a) Pulsprofil, welches analog zur Messungen an einer Vollzelle mit virtueller Li-Referenzelektrode durchlaufen wurde. In Abhängigkeit des SOC der Vollzelle für Anode (a) und Kathode (b) bestimmte Diffusionskoeffizienten jeweils nach dem sphärischen und kubischen Modell. Zusätzlich sind die in das Modell implementierten Diffusionskoeffizienten dargestellt.

(Kapitel 4.1.3). Die aus der Potentialantwort von Anode und Kathode bestimmten Diffusionskoeffizienten D sind in Abbildung 5.6b+c gezeigt. Die Auswertung von D erfolgte jeweils für sphärische Partikel mit Gl. 3.20 und kubische Partikel mit Gl. 3.18. Der Vergleich der bestimmten und implementierten Werte von D verdeutlicht, dass die Berechnung nach dem Modell der sphärischen Partikel die Implementierung am besten wiedergibt. Damit wird die Auswertung der GITT nach Gl. 3.20 gerechtfertigt.

5.1.4 Elektrochemische, thermische und mechanische Modellvalidierung anhand der 3 Ah Pouchzelle

In den nun folgenden Darstellungen ist der Abgleich des elektrochemisch-mechanisch gekoppelten Simulationsmodells und der 3 Ah Pouchzelle aufgezeigt. Zunächst wird dafür das stationäre Zellverhalten validiert. Dies umfasst die Bestimmung der OCV-Kurve der 3 Ah Pouchzelle in Abhängigkeit des Ladezustandes, die anschließend aus der Differenz der Halbzellpotentiale von Graphit und NCM nachgebildet wird. Die experimentelle Bestimmung der OCV-Kurve wurde mittels quasi-statischer und statischer Methode durchgeführt (Abb. 5.7). Bei Verwendung der quasi-statischen Messung wird die Zelle mit einem Strom von C/50 vollständig geladen und anschließend entladen. Der zulässige Potentialbereich der Zelle beträgt hierfür 2,7 V bis 4,2 V. Erfolgt die Auftragung der Potentialkurve in Lade- und Entladerichtung in Abhängigkeit der

Ladungsmenge bzw. des SOC, so kann durch Bestimmung der mittleren Potentiale bei jedem Ladezustand die OCV-Kurve abgeleitet werden. Dies ist in Abb. 5.7a gezeigt. Dabei wird die Annahme getroffen, dass die herrschenden Überpotentiale in Lade- und Entladerichtung betragsmäßig gleich sind. Um dies mit ausreichender Genauigkeit zu gewährleisten, ist ein möglichst kleiner Konstantstrom zu wählen, weshalb diese Methode auch als quasi-stationär bezeichnet wird. So beträgt die mittlere Abweichung zwischen der Lade- und Entladekurve ca. 25 mV.

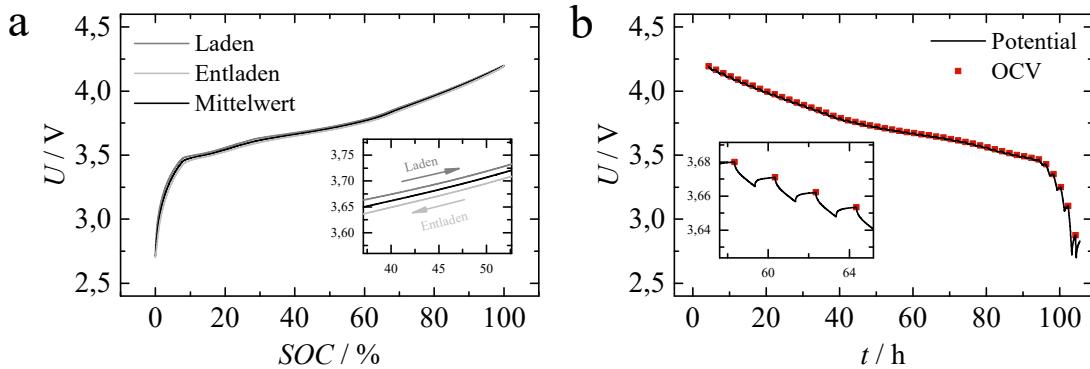


Abb. 5.7: Bestimmung der OCV-Kurve der 3 Ah Pouchzelle nach quasi-statischer Methode aus einem C/50 Lade- und Entladezyklus (a) nach der statischen Methode aus stufenweisen Entladungen und Relaxationsphasen (b) jeweils bei einer Temperatur von 25 °C und einem Druck von 0,5 MPa.

Als Alternative hierzu kann die in Abb. 5.7b dargestellte stationäre Methode verwendet werden. In diesem Fall wird die Zelle mit C/50 bis zur Ladeschlussspannung geladen und anschließend stufenweise wieder entladen. Dabei wird bei jeder Entladung die identische Ladungsmenge entnommen, die hier einer SOC-Änderung von 2 % entspricht. Nach jeder Entladung mit C/50 wird eine Pause von 60 Minuten durchlaufen. Während dieser Pause relaxiert das Potential wieder auf einen höheren Wert, sodass der letzte Messpunkt am Ende der Pause als OCV-Wert verwendet werden kann (siehe vergrößerte Darstellung in Abb. 5.7b). Wegen der eingehaltenen Relaxationsphasen wird in diesem Fall von einer stationären OCV-Kurve gesprochen.

Bei idealer Messdurchführung liefert die quasi-stationäre und stationäre OCV-Kurvenbestimmung das identische Ergebnis (Abb. 5.8a). Die Festlegung des Lithiierungsbereiches der Graphit-Anode und der NCM-Kathode erfolgt nun auf Basis des Abgleichs zwischen der gemessenen OCV an der 3 Ah Pouchzelle und der Halbzellenpotentiale von NCM (Abb. 5.8b) und Graphit (Abb. 5.8c). Die Differenz der Halbzellenpotentiale ist ebenfalls in Abb. 5.8a eingezeichnet und entspricht den Messdaten.

Der entsprechende Lithiierungsbereich des NCM liegt zwischen 0,985 und 0,496 und der des Graphits zwischen 0,034 und 0,720 im stationären Zustand der Vollzelle. Im dynamischen Betrieb der Zelle kommt es dabei zu Überschreitungen dieses Lithiierungsbereichs. Dies wird insbesondere durch den limitierenden Ionentransport im Elektrolyten hervorgerufen, wodurch Lithiierungsgradienten in Dickenrichtung der Elektroden entstehen. Aber auch Heterogenitäten bzw. Fehlstellen können zu Überschreitungen des Lithiierungsbereichs führen. Dies ist kritisch, wenn der Graphit lokal vollständig lithiiert wird, wodurch dort das Graphitpotential auf 0 V gegen Lithium abfällt. Dies hat lokale Abscheidungen von metallischem Lithium zur Folge, wodurch die Zellarbeitung dramatisch beschleunigt wird. Dies wurde bei der Auslegung der hier verwendeten Elektroden berücksichtigt, weshalb die maximale Lithiierung des Graphits im stationären Zustand bei lediglich 0,72 liegt.

Nachdem die stationäre OCV mit den Halbzellspannungen von Graphit und NCM abgeglichen und die Lithiierungsbereiche festgelegt sind, erfolgt die Validierung des Simulationsmodells

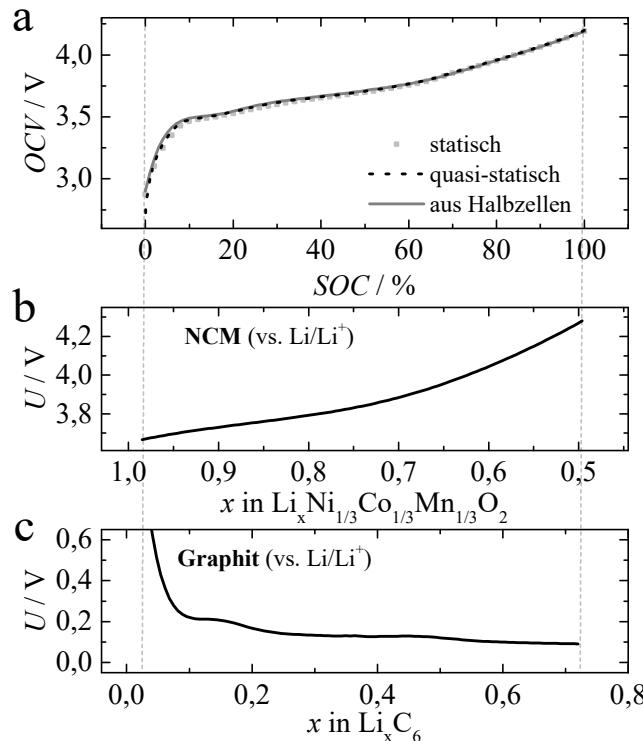


Abb. 5.8: Vergleich der gemessenen OCV-Kurven in Abhängigkeit des SOC der 3 Ah Pouchzelle nach der statischen und quasi-statischen Methode mit der OCV-Kurve, die aus den Halbzellenpotentialen zusammengesetzt wird (a) sowie die Halbzellenpotentiale von NCM (b) und Graphit (c) in Abhängigkeit der jeweiligen Lithiierung x bei einer Temperatur von 25 °C.

unter Konstantstrombelastung. Dafür sind in den Abb. 5.9, 5.10 und 5.11 Mess- und Simulationsergebnisse miteinander verglichen. Da zunächst das elektrochemisch-thermische Verhalten abgeglichen werden soll, ist der mechanische Druck auf 0,5 MPa eingestellt. Durch die Verwendung von überfederten Zellhalterungen kann eine näherungsweise konstante Kompression während der Messungen gewährleistet werden (siehe Kapitel 3.1.7). In Abb. 5.9 ist das Zellpotential während Konstantstromladungen bzw. -entladungen bei einer Temperatur von 25 °C und unter Verwendung verschiedener C-Raten in Abhängigkeit der Zeit dargestellt. In diesem Fall wurde die Simulation bei konstanter Temperatur durchgeführt. Da die Ladung im Hinblick auf Li-Plating bereits bei 1C kritisch ist, wurde darauf in Abb. 5.9a verzichtet. Generell zeigt sich dabei eine hohe Übereinstimmung zwischen der Messung und der Simulation. Die bei der Entladung in Abb. 5.9b angegebenen Prozentwerte beziehen sich auf die Abweichung der Entladekapazität zwischen Modell und Messung. Lediglich bei der Entladung mit 1C sind im Potentialverlauf größere Abweichungen zu erkennen. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass bei 1C bereits ein Temperaturanstieg vorliegt, der Zelleigenschaften signifikant beeinflusst. Da der Temperaturanstieg zur Erhöhung der Kinetik im Elektrolyten und in den Aktivmaterialien beiträgt, werden in der Messungen bei 1C geringere Überspannungen erzielt als im Modell.

Entsprechend ist die Validierung des Modells unter Einbeziehung der Zellerwärmung insbesondere ab C-Raten von 1C unerlässlich. Zur Bewertung der Korrektheit der Temperaturabhängigkeit der physikalischen Parameter werden zunächst Ladungen und Entladungen bei C/2 verwendet. In diesem Fall kann die Eigenerwärmung vernachlässigt werden. Dementsprechend wird ein isothermes Modell verwendet. Basierend auf Simulations- und Messdaten liegt die Eigenerwärmung bei C/2 bei Werten kleiner 3 K (Abb. 5.10). Da in Laderichtung bei Temperaturen kleiner 15 °C

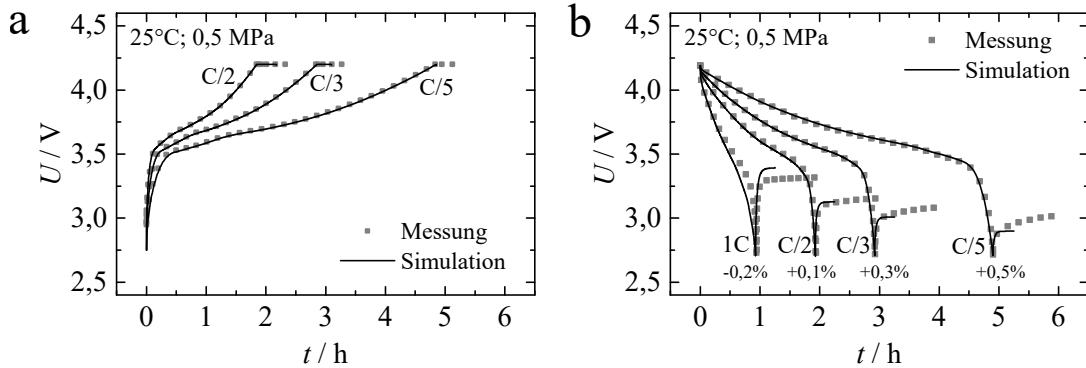


Abb. 5.9: Vergleich der gemessenen und isotherm simulierten Zellpotentiale während Lade- (a) und Entladevorgängen (b) einer 3 Ah Pouchzelle für C-Raten von C/5 bis 1C bei einer Temperatur von 25°C und einem Druck von $0,5 \text{ MPa}$.

und C/2 Li-Plating auftreten könnte, wird auf einen Abgleich bei tieferen Temperaturen in Laderichtung verzichtet. Der Potentialverlauf wird sowohl in Laderichtung als auch in Entladerrichtung in guter Übereinstimmung durch das Simulationsmodell wiedergegeben. Dabei werden neben den Überspannungen, die beim Einschaltverhalten bei der Entladung in Abb. 5.10b verglichen werden können, auch die erreichbaren Kapazitäten durch das Modell reproduziert. Die maximale Kapazitätsabweichung bei der Entladung beträgt 0,75 % bei einer Temperatur von 5°C .

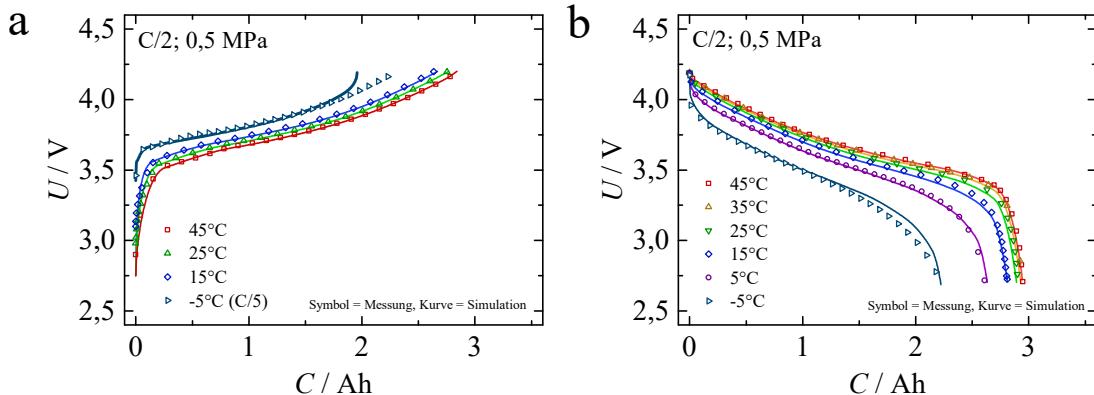


Abb. 5.10: Vergleich der gemessenen und isotherm simulierten Zellpotentiale während Lade- (a) und Entladevorgängen (b) einer 3 Ah Pouchzelle für verschiedene Temperaturen bei einer C-Rate von C/2 und einem Druck von $0,5 \text{ MPa}$. Die Symbole entsprechen den Messdaten, die Kurven stellen die Simulationsergebnisse dar.

Die anschließende Verwendung von 1C als Entladestromstärke verdeutlicht die Notwendigkeit des thermischen Modells. Abb. 5.11a zeigt den Validierungsversuch unter Verwendung des isothermen Modells. Während die initialen Überspannungen bei Beginn der Entladung in Abhängigkeit der Temperatur noch sehr gut wiedergegeben werden können, scheint der jeweilige Spannungsverlauf zwischen Messung und Simulation auseinanderzudriften. Deutlich wird dies insbesondere bei geringen Temperaturen von 5°C und 15°C , da hier die Temperaturänderung in der Messung wegen des höheren Innenwiderstandes größer ist. Bei 45°C liegt nahezu keine Abweichung vor, da hier Innenwiderstand sowie Verlustleistung gering sind und die durch die hohe Temperatur verbesserte Transportkinetik weniger Einfluss nimmt. In Abb. 5.11b wurde das identische Modell zur Validierung verwendet, welches jedoch um das thermische Modell erweitert wurde.

Entsprechend kommt es während der Entladung der Zelle zu einem Temperaturanstieg. Die hier gezeigten Temperaturänderungen der Simulation finden im identischen Bereich statt, wie es auch in der Literatur berichtet wird [143, 147]. Somit liefert das thermische Modell plausible Resultate, auch wenn auf die direkte Parametrisierung der Wärmekapazität und der Wärmeabgabe der Zelle im Kontext dieser Arbeit verzichtet wurde. Beim Vergleich der Daten aus der Messung und der Simulation in Abb. 5.11b ist die erhöhte Simulationsgenauigkeit ersichtlich. Der maximale Fehler der Entladekapazität beträgt 2,4 %. Auch die Überspannungen werden nun deutlich genauer berechnet, dennoch verbleibt bei der 5 °C Messung eine Abweichung von 100 mV. Dies liegt an der Kombination aus einer für diese Elektrodenkonfiguration relativ hohen C-Rate und geringen Temperatur. Bei diesen Bedingungen ist das Modell sehr sensibel gegenüber kleinsten Veränderungen der Aktivierungsenergien oder der Parameter des thermischen Modells. Dennoch wird im Rahmen dieser Arbeit auf eine Anpassung der Parameter verzichtet, die vor allem bei Raumtemperatur valide Resultate liefern. Dadurch wird die Vergleichbarkeit mit der experimentellen Parametrisierung aufrechterhalten. Auch in der Literatur treten insbesondere bei niedrigen Temperaturen entsprechende Abweichungen auf [147]. Darüber hinaus zeigen die folgenden dynamischen Messungen, dass das Modell eine sehr gute Genauigkeit besitzt.

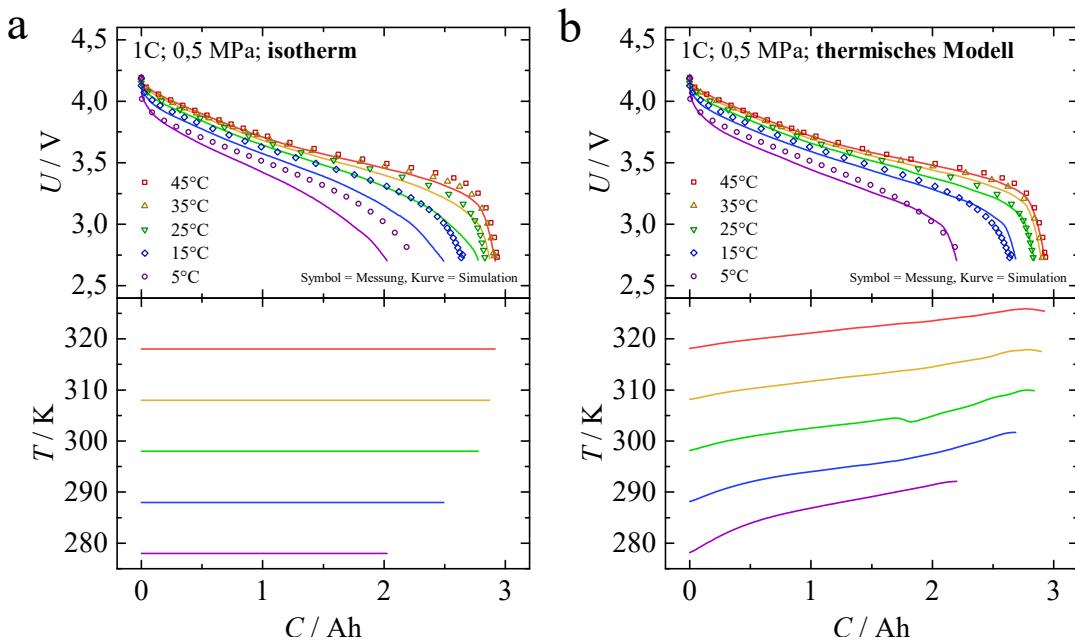


Abb. 5.11: Temperaturabhängiger Vergleich der gemessenen Entladeprofile bei 1C mit isotherm simulierten Entladungen (a) und mit Simulationen, die eine Erwärmung der Zelle durch das thermische Modell berücksichtigen (b), jeweils bei einem Druck von 0,5 MPa. Die Symbole entsprechen den Messdaten, die Kurven stellen die Simulationsergebnisse dar.

Nachdem das elektrochemisch-thermische Modell bei Konstantstrombelastung nun ausreichend validiert wurde, zeigt Abb. 5.11 einen Vergleich des Modells und der Messung bei pulsartigen Belastungen für verschiedene Temperaturen. Das dafür verwendete Stromprofil sieht dafür eine Pulsabfolge von C/5, C/3, C/2 und 1C vor. Die Zelle wird dabei jeweils in Lade- und Entladerichtung für eine Pulsdauer von 15 Minuten belastet. Durch eine stufenweise Entladung der vollgeladenen Zelle wird die Pulsabfolge bei einem SOC von 75 %, 50 % und 25 % durchgeführt. Die Pulsmessung wird außerdem jeweils bei 5 °C, 25 °C und 45 °C mit isothermen Simulationen verglichen. Aufgrund der kurzen Pulsdauer liefert in diesem Fall auch das isotherme Modell sehr gute Ergebnisse. Im Falle der 25 °C und 45 °C Messung besitzt das Modell einen mittleren

quadratischen (RMS) Fehler von kleiner 10 mV, bei 5 °C liegt der RMS-Fehler im Bereich von 25 mV. Die größere Potentialabweichung bei 5 °C ist auch in der Vergrößerung der Pulsaufolge bei SOC 50 % in Abb. 5.11b zu erkennen. Aus diesem Vergleich können im Wesentlichen zwei wichtige Erkenntnisse geschlussfolgert werden. Zum einen werden die ohmschen Überspannungen über den dargestellten Temperaturbereich korrekt durch das Modell abgebildet. Dies kann aus den Spannungssprüngen beim Ein- bzw. Ausschalten des Pulsstromes abgelesen werden. Darüber hinaus werden die Ausgleichsprozesse während der Pausezeiten in sehr guter Übereinstimmung dargestellt, was an der Potentialrelaxation ersichtlich wird. Dazu muss gesagt werden, dass es sich hierbei im Wesentlichen nicht um den Abbau der Doppelschichtkapazität handeln kann, da die Zeitkonstante des RC-Glieds in der Größenordnung von 1 ms bis 100 ms liegt. Dagegen finden die hier ersichtlichen Ausgleichsprozesse in einem Zeitraum von Minuten bis zu einer Stunde statt. Vielmehr handelt es sich bei den vorliegenden Prozessen während der Relaxation um den Abbau von Konzentrationsgradienten, die im Wesentlichen auf drei Skalen ablaufen. Diese Skalen umfassen den Aktivmaterialpartikel, die Dickenrichtung der Elektrode und den gesamten Elektrolyten. Die größtmögliche Skala für Ausgleichseffekte stellt die laterale Elektrodenausdehnung dar. Dabei kann es insbesondere in den Bereichen der Überlappung der Anode über die Kathode hinaus zu Inhomogenitäten kommen [208]. Da diese im vorliegenden Simulationsmodell nicht abgebildet werden, das Modell jedoch die Realität sehr gut wiedergibt, können laterale Ausgleichseffekte vernachlässigt werden. Somit beziehen die im Modell vorliegenden Ausgleichseffekte die Diffusion im Aktivmaterial, die Durchtrittsreaktion und den Elektrolyttransport mit ein. Dabei ist der Elektrolyttransport innerhalb der Anode wegen der schlechten ionischen Leitfähigkeit eine Hauptursache für die Potentialrelaxation. Die Heterogenität der Lithiierung und die Elektrolytpolarisation in der Dickenrichtung der Anode werden im Folgenden noch diskutiert.

Die nun folgenden Validierungsbeispiele beziehen auch das mechanische Zellverhalten mit ein. Hierzu wird in Abb. 5.13 zunächst die Dickenänderung der Zelle bei Entladungen mit C/5, C/3, C/2 und 1C aufgezeigt. Messung und Simulation wurden bei einem konstanten Druck von 0,5 MPa durchgeführt. Die Ladung ist der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Die Dickenänderung bei vollständiger Ladung beträgt 79 µm, weswegen die Entladekurven bei diesem Wert starten. Bei der C/5 Entladung sind die unterschiedlich lithiierten Graphitphasen in Abb. 5.13b deutlich durch die variierende Steigung zu erkennen. Die relativ deutlichen Phasenwechsel verschwinden jedoch zunehmend mit steigender C-Raten, was durch größer werdende Li-Konzentrationsgradienten innerhalb der Anode erklärt werden kann [209]. Im Allgemeinen werden die Dickenänderung und auch die verbleibende Zelldicke nach der Entladung übereinstimmend vom Modell wiedergegeben.

Abb. 5.14 zeigt zusätzlich das elektrische und mechanische Zellverhalten während der Nachbildung eines Fahrprofils. Neben der Zellspannung wurde auch die Ausdehnung der Zelle experimentell erfasst und in Simulationen ermittelt. Aufgrund der geringen Zelldicke ist auch die absolute Ausdehnung der Zelle sehr gering. Dennoch konnte beim Vergleich von Simulations- und Messergebnis ein RMS-Fehler von kleiner 2 µm erzielt werden. Darüber hinaus ist ersichtlich, dass sich die Zelldicke deutlich weniger dynamisch ändert als beispielsweise die Zellspannung. Die Dynamik der Zellspannung entsteht durch die sehr schnellen Polarisationseffekte Überspannungen. Dagegen folgt die Expansion ausschließlich der aktuell vorliegenden Lithiierung des Aktivmaterials, die sich nicht sprunghaft ändern kann. Entsprechend wird auch das Ausdehnungsverhalten der Zelle unter Anwendung des Fahrprofils in der Simulation der 3 Ah Zelle mit guter Übereinstimmung abgebildet.

Vollständige Lade- und Entladezyklen bei C/2 sind in Abb. 5.15 gezeigt. In diesem Fall wurde der mechanische Druck sowohl in der Messung als auch im Modell variiert. Die Druckänderung

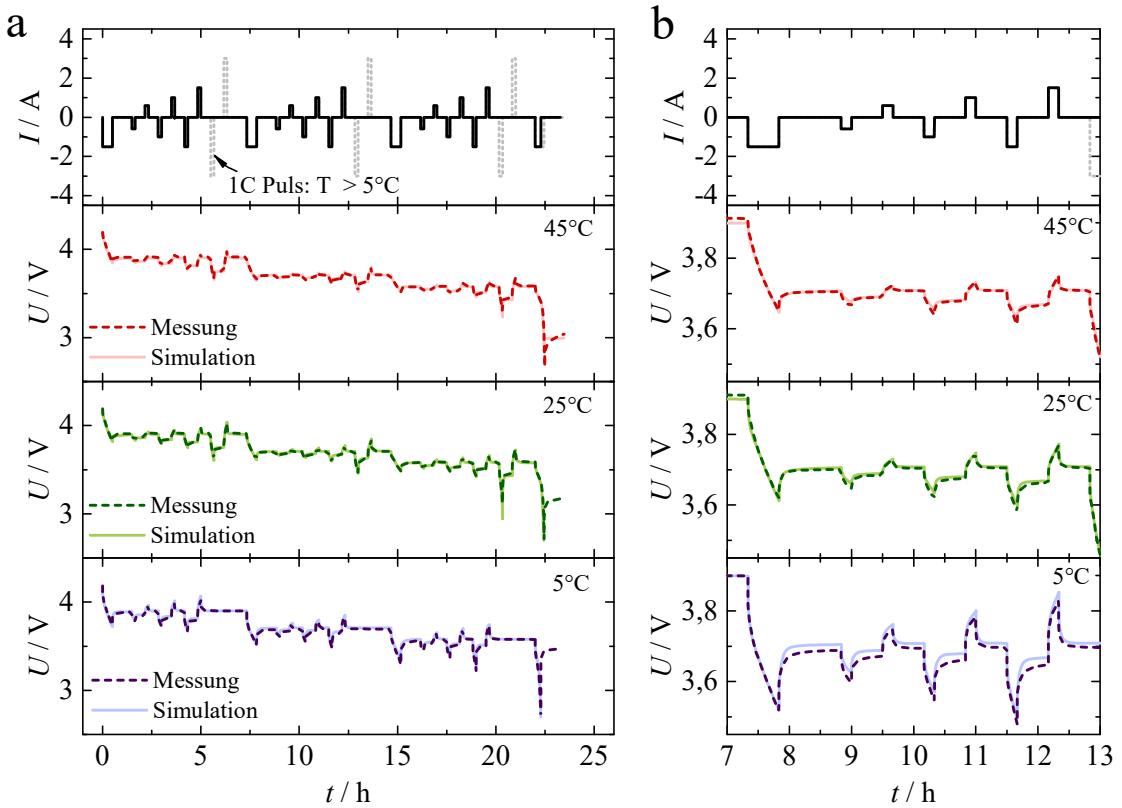


Abb. 5.12: Vergleich von gemessenen und isotherm simulierten Pulspulsen an einer 3 Ah Pouchzelle für Temperaturen von 5°C , 25°C und 45°C . (a) gesamtes Pulspulsen und (b) Vergrößerung der Pulse bei mittlerem SOC, jeweils bei einem Druck von 0,5 MPa.

während eines Zyklus ist im Experiment vernachlässigbar klein und wurde deshalb im Modell auf null gesetzt. Da das Ausdehnungsverhalten des Aktivmaterialpartikels selbst nahezu unabhängig vom äußeren mechanischen Druck ist, wird die Zelle zwar durch den größeren Druck initial mehr komprimiert, die anschließende Ausdehnung während der Ladung ist jedoch unverändert. Im Experiment kann sogar der gegenteilige Effekt einer größeren Ausdehnung bei erhöhten Drücken andeutungsweise beobachtet werden. Als Ursache dieses Verhaltens wird vermutet, dass im Gegensatz zur Modellannahme ein sehr geringer Anteil der Aktivmaterialausdehnung nicht in eine Änderung der Gesamtdicke der Elektrode übertragen wird. Dieser Anteil wird durch einen erhöhten Druck minimiert, da der mechanische Kontakt zwischen den Partikeln sichergestellt wird. Solche Effekte werden vom Simulationsmodell nicht abgebildet, weswegen kein signifikanter Einfluss auf die simulierten Kurven vorhanden ist.

Um signifikante druckabhängige Unterschiede im Potentialverlauf messen und modellieren zu können, muss die Polarisation des Elektrolyten verstärkt werden. Hintergrund ist, dass die Kopplung zwischen mechanischem Druck und Elektrochemie über die ionischen Leitfähigkeit innerhalb der porösen Strukturen erfolgt. Dies kann durch hohe C-Raten, niedrige Temperaturen oder sehr große mechanische Drücke erfolgen (Abb. 5.16).

Wegen der hohen C-Raten wurden die Simulationen in dieser Abbildung unter Einbeziehung des thermischen Modells durchgeführt. Dabei ist zunächst die Entladung bei 1C und 25°C als Messung (Abb. 5.16a) der Simulation (Abb. 5.16b) gegenübergestellt. Die Unterschiede im Potentialverlauf bei 0,5 MPa und 2,0 MPa sind dabei äußerst gering. Im Falle der Messung wurden die Entladungen in den angegebenen Zeitintervallen nach dem Verspannen der Zelle wieder-

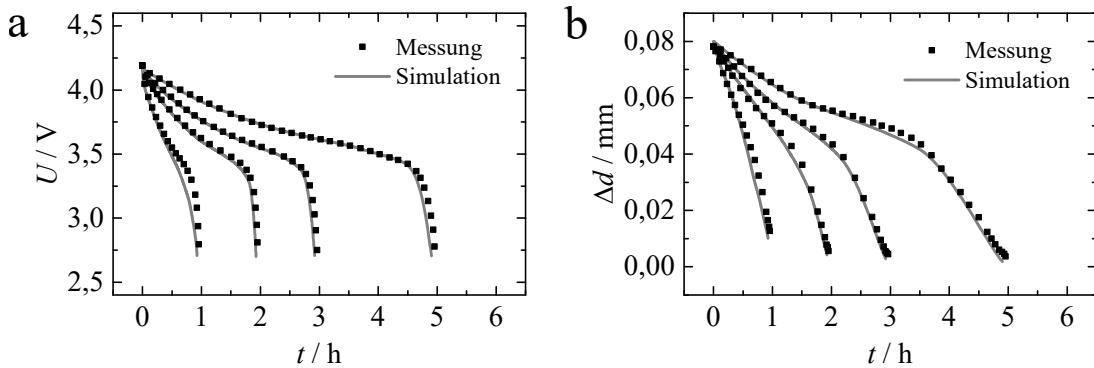


Abb. 5.13: Vergleich der gemessenen und isotherm simulierten Zellspannungen (a) und Dickenänderungen Δd (b) einer 3 Ah Pouchzelle während Konstantstromentladungen mit C-Raten von C/5 bis 1C bei einer Temperatur von 25 °C und einem Druck von 0,5 MPa.

holt. Zum anderen können dadurch eventuell auftretende Kriecheffekte der Zellkomponenten erfasst werden. Da im Modell kein Kriechverhalten abgebildet wird, liegt bei der Simulation keine Zeitabhängigkeit vor. Ein unerwarteter Effekt des Experiments ist, dass die entnehmbare Kapazität bei der 1C Entladung und 2,0 MPa minimal höher ist als bei 0,5 MPa. Dass dieser Effekt auch in der Simulation abgebildet wird, zeigt die Genauigkeit und die Möglichkeiten des implementierten und parametrisierten Modellansatzes. Signifikantere Unterschiede im Potentiotalverlauf werden erst bei einer Belastung mit 3C und bei einer Umgebungstemperatur von 15 °C deutlich. Die entsprechenden Mess- und Simulationsdaten sind in Abb. 5.16c+d in Abhängigkeit der Ladungsmenge dargestellt. Nun sind auch in Abb. 5.16c die zeitabhängigen Kriecheffekte minimal sichtbar. Deutlich größer sind jedoch die Kapazitätsänderungen bei einer Druckerhöhung, die auch in der Simulation entsprechend dargestellt werden. Darüber hinaus werden auch die Relaxationseffekte nach der Entladung in Abb. 5.16e+f durch das Modell reproduziert.

Damit wurde der direkte Nachweis erbracht, dass die im Rahmen dieser Arbeit eingeführte Kopplung zwischen der Mechanik und der Elektrochemie erfolgreich implementiert wurde. Dies bedeutet, dass die Lithierung der Elektroden nicht nur zu einer Dickenänderung der Zelle und einem Anstieg des mechanischen Druckes führt, sondern dass der mechanische Druck wiederum das elektrochemische System beeinflusst. Auf Basis der eingeführten Kopplung mittels einer druckabhängigen effektiven ionischen Leitfähigkeit der porösen Elektroden und des Separators konnte das experimentelle Zellverhalten mit hoher Übereinstimmung simulativ nachgebildet werden.

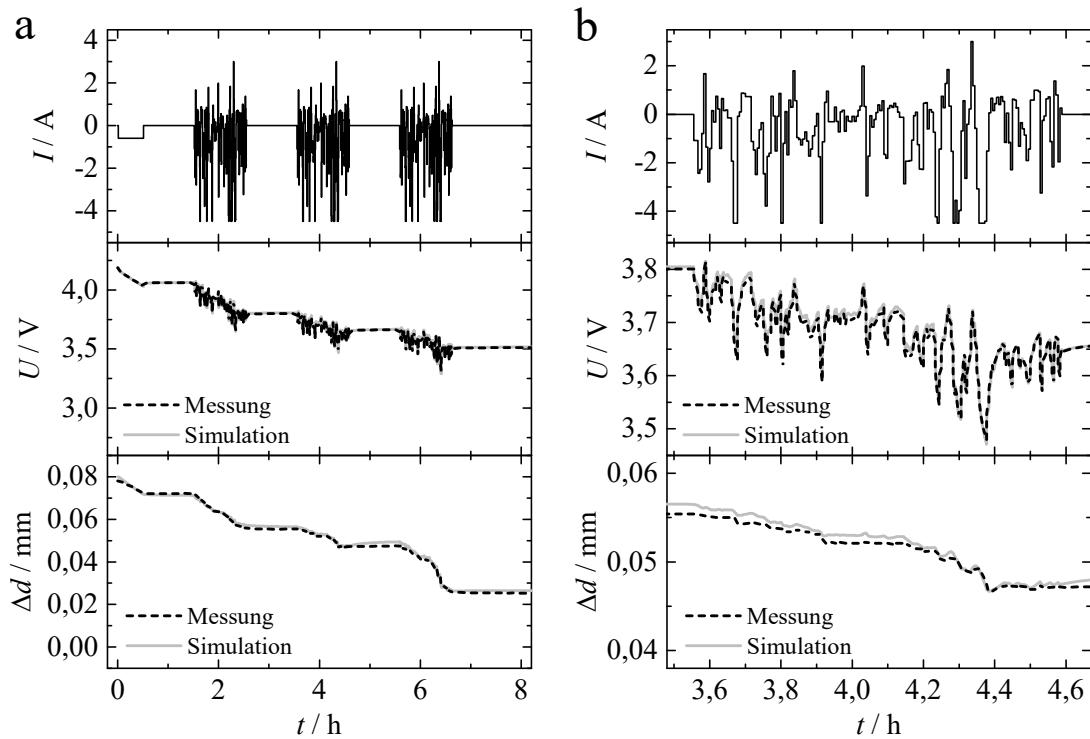


Abb. 5.14: Vergleich von gemessenem und isotherm simulierten Zellspannungen und Dickenänderungen Δd während eines Fahrprofils an einer 3 Ah Pouchzelle bei einer Temperatur von 25 °C und einem Druck von 0,5 MPa. (a) zeigt das gesamte Profil und (b) eine Vergrößerung des Lastprofils bei mittlerem SOC.

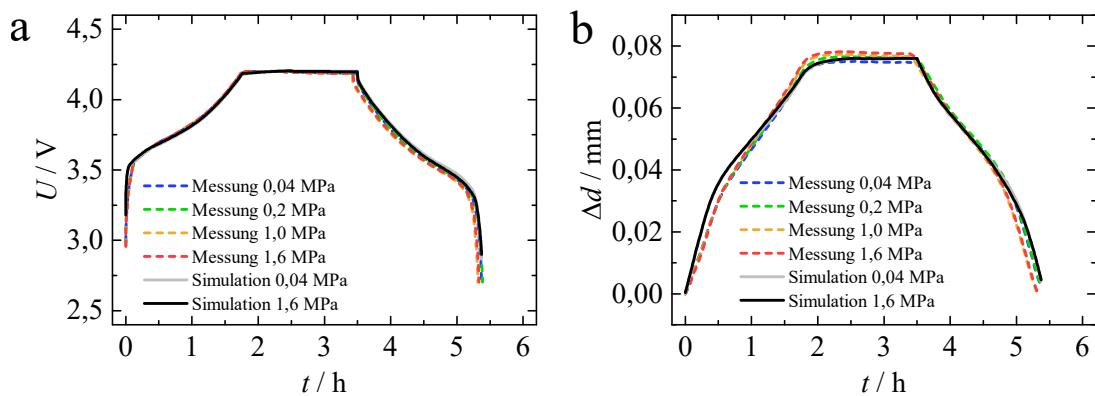


Abb. 5.15: Vergleich der gemessenen und isotherm simulierten Zellspannungen (a) und Dickenänderungen Δd (b) einer 3 Ah Pouchzelle während eines C/2-Vollzyklus mit CV-Schritt in Laderichtung bis zu einem Abbruchstrom von C/20 für mechanische Drücke von 0,04 MPa bis 1,6 MPa, jeweils bei einer Temperatur von 25 °C. Durch die Verwendung der überfederten Zellhalterung ist der mechanische Druck während einer Zyklus annähernd konstant.

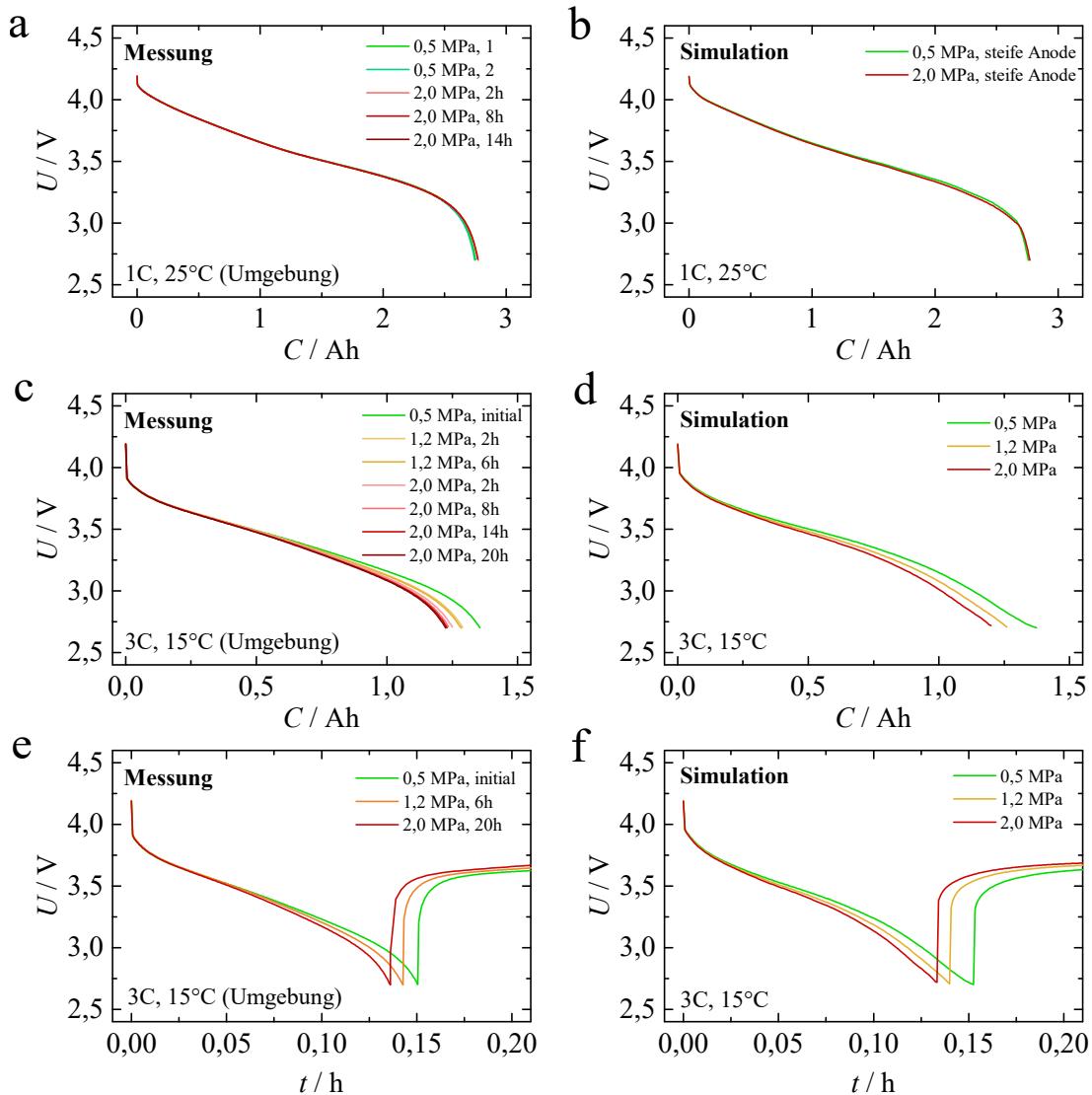


Abb. 5.16: Vergleich der gemessenen und simulierten Zellspannungen einer 3 Ah Pouchzelle während Entladungen mit 1C und bei einer Temperatur von 25 °C für 0,5 MPa und 2,0 MPa Druck (a+b) in Abhängigkeit der entnommenen Ladungsmenge C . Gegenüberstellung der gemessenen und simulierten Zellspannungen einer 3 Ah Pouchzelle während Entladungen mit 3C und bei einer Temperatur von 15 °C für 0,5 MPa, 1,2 MPa und 2,0 MPa Druck in Abhängigkeit der entnommenen Ladungsmenge (c+d) und in Abhängigkeit der Zeit (e+f). Die unterschiedlichen Zeiten der Messungen beziehen sich auf die Zeit nach der Verspannung der Zelle, wodurch das Kriechverhalten der Elektroden und des Separators bewertet werden können.

5.1.5 Zusammenfassung der Validierung

Die Anwendung des elektrochemisch, mechanisch und thermisch gekoppelten Simulationsmodells zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit der Charakteristik der 3 Ah Pouchzelle. Für die Simulation wurde der experimentell ermittelte Parametersatz verwendet (Kapitel 5.1.1). In diesem Zusammenhang wurden auch die Methoden der EIS zur Parametrisierung der Austauschstromdichte (Kapitel 5.1.2) und die GITT zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten im Aktivmaterial (Kapitel 5.1.3) bewertet. Dabei konnte bestätigt werden, dass zur Parametrisierung dünne Elektrodenschichten vorteilhaft sind, da die Polarisation des Elektrolyten in Dickenrichtung das Messergebnis stark beeinflussen. Entsprechend werden für die weiteren Simulationen der Parametersatz der 20 µm Elektrodenkonfiguration verwendet. Unter Anwendung dieser Parameter konnte das elektrische, mechanische und thermische Verhalten des Modells zufriedenstellend validiert werden (Kapitel 5.1.4). Ab C-Raten größer als 1C bei Konstantstrombelastung zeigt sich, dass die Verwendung eines thermischen Modells unerlässlich ist um die Erwärmung der Zelle mit einzubeziehen. Eine signifikante Beeinflussung der elektrischen Zellcharakteristik durch einen mechanischen Druck bis 2 MPa konnte bei 3C Entladungen sowohl experimentell als auch simulativ nachgewiesen werden, wodurch der gekoppelte Modellansatz sowie dessen Parametrisierung bestätigt ist. Dementsprechend wird das Simulationsmodell im folgenden Abschnitt verwendet, um die Auswirkungen der mechanischen Kopplung auf die elektrochemischen Prozesse zu betrachten. Daraus folgend wird ein Alterungsmechanismus vorgeschlagen, der die beschleunigte Alterung von Zellen, die bei hohen mechanischen Drücken betrieben werden, erklärt.

5.2 Auswirkungen der Kopplung zwischen Elektrochemie und Mechanik

Die im vorigen Abschnitt verwendete 3 Ah Pouchzelle wurde zur Validierung des gekoppelten Simulationsmodells verwendet. Der Vorteil der Pouchzelle liegt darin, dass die mechanischen Bedingungen während der Tests und der Zyklisierung sehr reproduzierbar durch die Zellverspannung eingestellt werden können. Außerdem werden thermische und elektrische Inhomogenitäten durch die geringen Dimensionen des Elektrodenstapels vermieden. Für die Applikation in Fahrzeugbatterien sind kleinformatige Pouchzellen jedoch nicht üblich. Aus diesem Grund wird das elektrochemisch-mechanisch-thermische Simulationsmodell im Folgenden verwendet, um das Verhalten der prismatischen 10 Ah Zelle zu beschreiben (siehe Kapitel 3.2.4). In dieser Zelle wurden die identischen Elektroden, der gleiche Separator und Elektrolyt wie in der 3 Ah Pouchzelle eingesetzt. Im Gegensatz zur Pouchzelle werden in der prismatischen Zelle die Elektroden und der Separator als flacher Wickel anstelle eines Stapels verarbeitet.

5.2.1 Elektrochemisch-mechanisches Verhalten bei Zellverspannung

Im Gegensatz zur Pouchzelle, bei der die mechanischen Bedingungen im Wesentlichen durch eine zellexterne Verspannung definiert werden, wird die Mechanik von Zellen mit metallischem Gehäuse zusätzlich durch das Gehäuse selbst beeinflusst. Während eine unverspannte Pouchzelle ausschließlich über einen eventuellen Unterdruck komprimiert wird, führt die Expansion der Elektroden während des Ladens und bei Alterung in einem metallischen Gehäuse zu dessen Verformung. Dadurch entstehen mechanische Spannungen, die für eine zusätzliche Kompression der Elektroden und des Separators sorgen. Zudem werden beim mechanischen Aufbau von Batteriesystemen die Zellen zu Modulen kombiniert, die mit einem Spannrahmen versehen werden. Dieser limitiert die Ausdehnung der Zellen zusätzlich und erhöht den mechanischen Druck, der auf die Elektroden wirkt.

Abb. 5.17 zeigt die Resultate des C-Ratentests in Entladerichtung unter Anwendung der prismatischen Zelle. Zusätzlich zum Zellpotential und zur Dickenänderung wurde in diesem Fall die Kraft der Zellverspannung erfasst. Der C-Ratentest wurde hierfür jeweils einmal unter fester Einspannung (Abb. 5.17a) und einmal in überfederter Verspannung (Abb. 5.17b) durchgeführt. Für die feste Einspannung wurden die Federn der Zellverspannung (siehe Abb. 3.10b) durch massive Stahleinlagen ersetzt. Die initiale Verspannkraft der Zelle in Abb. 5.17 wurde jeweils auf ca. 3,0 kN eingestellt, was einem mechanischen Druck auf die aktive Elektrodenfläche von 0,45 MPa entspricht. Die Verwendung dieser initialen Verspannung vermeidet eine starke Krümmung der Seitenwand des Zellgehäuses und stellt damit sicher, dass die Elektroden bzw. die Isolationsfolie am Zellgehäuse anliegen.

Neben den Messdaten sind jeweils die Resultate der Simulation als durchgezogene Linien dargestellt. Die mechanischen Simulationsparameter der Zellverspannung sind in Tabelle 5.2 aufgelistet. Dabei wird die Elastizität im Zentrum verwendet, um die dort gemessene Zellexpansion zu berechnen. Die Bestimmung der Verspannkraft erfolgt unter Verwendung des Mittelwertes der Elastizität. Da die Elektroden nicht an der kompletten Zellfläche anliegen und durch die Eigenverformung der Zellverspannung deren Elastizitätsmodul nicht homogen ist, ist dieser Wert geringer. Die mechanischen Eigenschaften der Verspannung konnten durch eine mechanische Vorabsimulation und durch eine Anpassung der Parameter an die Messdaten bestätigt werden. Die gezeigten Dickenänderungen und die Kompressionskurve gelten demnach ausschließlich für das Zentrum der Zelle.

Tab. 5.2: Elastizitätsmodul der Zellverspannung im Zentrum und als Mittelwert über die Zellfläche im Falle der festen sowie überfederter Einspannung.

Konfiguration	Zentrum	Mittelwert
Feste Einspannung	30,0 MPa	12,7 MPa
Überfedernte Einspannung	1,2 MPa	1,0 MPa

Der Vergleich der Zellpotentiale der beiden Varianten offenbart keine signifikanten Unterschiede. Deutliche Abweichungen bezüglich des Spannungsverlaufs bzw. der Überpotentiale und der Entladekapazität werden erst bei höheren C-Raten und Drücken erwartet, siehe hierzu auch Abb. 5.16. Die Auswirkung der Verspannung auf das elektrochemische System ist bei diesen Bedingungen somit noch sehr gering. Was dieser Vergleich jedoch verdeutlicht, sind die signifikanten Änderungen der Zellausdehnung und der Verspannkraft durch die Zellverspannung. Die Anwendung der festen Verspannung führt zu einer geringeren Ausdehnung der Zelle während der Zyklisierung. Zur Orientierung ist die unverspannte Ausdehnung des Elektrodenstapels sowie dessen Kompression dargestellt. Diese wurden basierend auf der Simulation ermittelt. Die Dickenänderung der Zelle bei der C/5 Entladung beträgt 180 µm im Falle der festen Einspannung. Durch die initiale Verspannung auf 3 kN im entladenen Zustand wird die Zelle bereits um 112 µm komprimiert. Wegen der festen Einspannung beträgt die Verspannkraft durch die Ausdehnung der Elektroden bei SOC 100 % 4,36 kN. Bedingt durch diese Kraftänderung beläuft sich die Kompression bei SOC 100 % auf 154 µm, wodurch die messbare Zellexpansion bei steifer Verspannung deutlich geringer ist als bei unverspannter Expansion. Im Gegensatz dazu beträgt die Kraftänderung bei überfederter Verspannung lediglich 160 N. Entsprechend bleibt die Kompression nahezu konstant zwischen 115 µm und 112 µm und die messbare Zellausdehnung ist um ca. 7 µm geringer als die unverspannte Expansion.

Generell wird sowohl die Dickenänderung der prismatischen Zelle als auch deren Verspannkraft sehr gut durch das Simulationsmodell wiedergegeben. Entsprechend kann daraus der Schluss

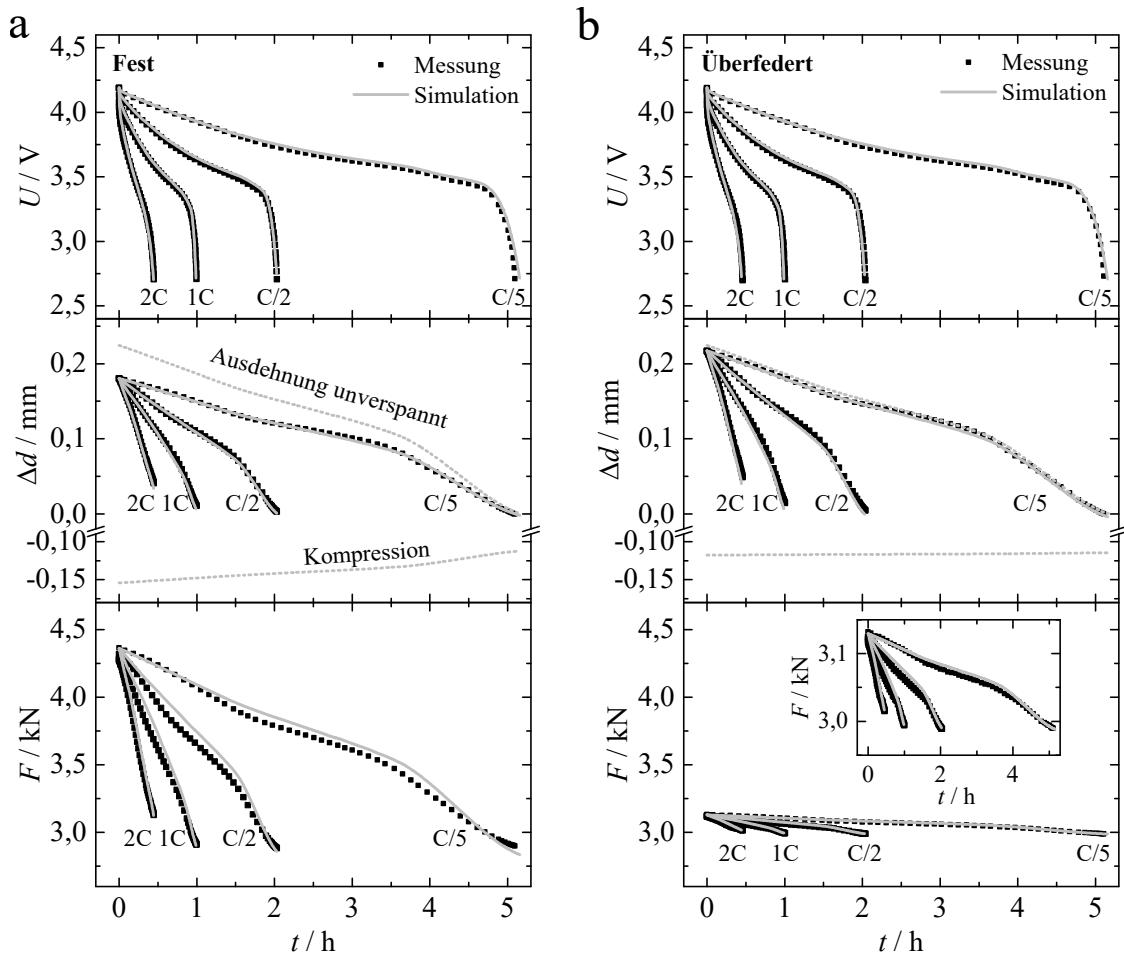


Abb. 5.17: Vergleich der gemessenen und isotherm simulierten Zellspannungen, Dickenänderungen der Zelle Δd und Verspannkraft F einer prismatischen 10 Ah Zelle während Konstantstromentladungen mit C-Raten von C/5 bis 2C bei einer Temperatur von 25 °C. Dafür wurde die Zelle einmal fest (a) und einmal überfedert verspannt (b). Außerdem wurde jeweils eine initiale Verspannkraft bei einem SOC von 0 % von ca. 3 kN eingestellt, was einem Druck von 0,45 MPa auf die aktive Elektrodenfläche entspricht. Die Dickenänderung wurde im Zentrum der Seitenfläche der Zelle bestimmt.

gezogen werden, dass die implementierten mechanischen Eigenschaften der Zellkomponenten und der Zellverspannung hinreichend sind. Sowohl die Messungen als auch die Simulationsdaten zeigen, dass durch eine Versteifung der Zellverspannung signifikante Kraftänderungen während eines Lade- oder Entladeprozesses entstehen. Dadurch wird die Ausdehnung der Zelle jedoch nicht wesentlich reduziert. In diesem Fall beträgt die Ausdehnung noch etwa 80 % bezogen auf unverspannte Elektroden. Durch eine größere Versteifung der Zellverspannung ließe sich der Wert der Ausdehnung zwar weiter verringern, wodurch sich jedoch auch der Kraftanstieg deutlich intensiviert. In Folge eines deutlich größeren Kraftanstiegs als der hier gezeigte, würde die Kompression der Elektroden insbesondere bei hohen Lade- und Alterungszuständen sehr stark zunehmen. Dies wiederum wird sich negativ auf das Alterungsverhalten auswirken.

Neben dem C-Ratentest wurde auch das Verhalten bei schnellen Lastwechseln, wie sie bei einem realen Fahrzyklus vorkommen, für die prismatische Zelle validiert. Der Vergleich zwischen den Mess- und Simulationsergebnissen in Abb. 5.18 zeigt auch für diesen Zelltyp eine sehr gute

Übereinstimmung. Das dargestellte Stromprofil wurde hierfür dreimal durchlaufen, beginnend bei einem SOC von 90 %. Dabei konnten RMS-Fehler von $5 \mu\text{m}$ und 15 mV erzielt werden. Die hohe Übereinstimmung, die auch für diesen Zelltyp nachgewiesen wurde, verdeutlicht, dass die verwendeten elektrochemischen Parameter ohne weitere Anpassung für unterschiedliche Zellgeometrien anwendbar sind. Das mechanische Verhalten des Zentrums der Zelle als repräsentatives Element kann sehr gut durch das hier verwendete Modell beschrieben werden. Die mechanischen Eigenschaften von Zellen mit metallischem Gehäuse und der Zellverspannung sind jedoch nicht als homogen anzunehmen. Hierfür müssten Verspannplatten angenommen werden, die keine Eigenverformung besitzen und entsprechend sehr steif sind. Aufgrund der Gewichts- und Volumeneinsparung auf Systemebene ist dieser Fall nicht zu erwarten. Aus diesem Grund muss für die Analyse des ortsabhängigen Ausdehnungs- und Kompressionsverhaltens der Chemie auf mehrdimensionale Modelle zurückgegriffen werden. Die hier vorgestellten Daten repräsentieren ausschließlich das Zentrum der Zelle. Dies ermöglicht das grundsätzliche Aufzeigen der vorherrschenden Mechanismen, wobei eine Erweiterung auf mehrere Dimensionen problemlos mittels Comsol Multiphysics möglich ist.

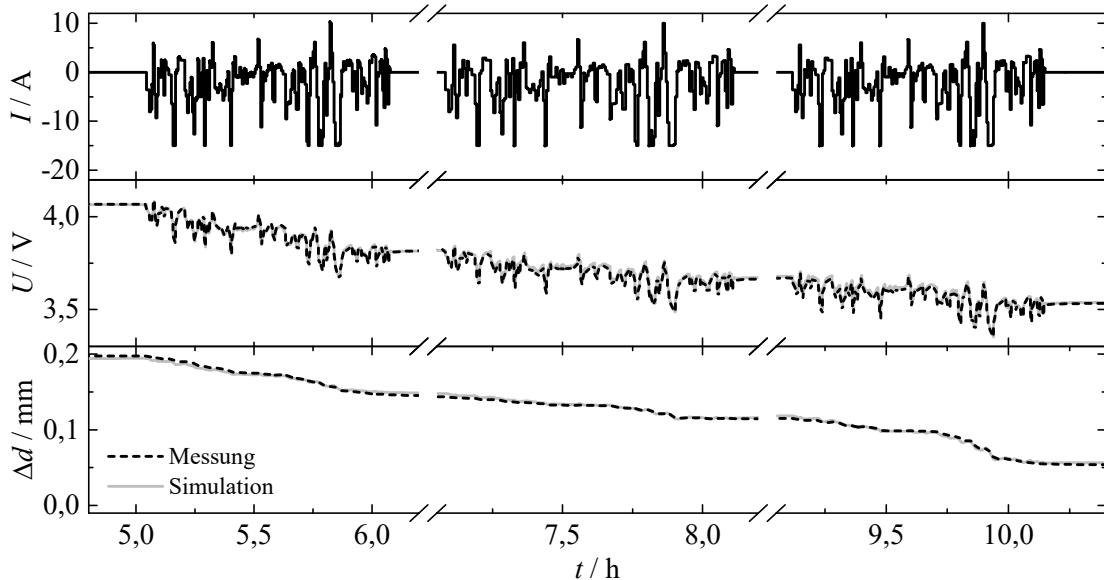


Abb. 5.18: Vergleich von gemessenem und isotherm simulierten Zellspannungen und Dickenänderungen Δd während eines Fahrprofils an einer prismatischen 10 Ah Zelle bei einer Temperatur von 25°C und einer Verspannkraft von 3 kN bei einem SOC von 0 %. Messung und Simulation wurden für die überfederte Zellverspannung und mit einem initialen SOC von 90 % bei Beginn des Fahrprofils durchgeführt.

In Abb. 5.19a ist der Verlauf der Zellspannung, des Stroms und der Lithiierung der Anode bei unterschiedlichen mechanischen Drücken während einer Ladung mit 5 A ($\text{C}/2$) und anschließendem CV-Schritt aufgezeigt. In diesem Fall wurde ein konstanter mechanischer Druck angenommen. Wie bereits bei der Validierung der 3 Ah Pouchzelle nachgewiesen wurde, sind bei dieser C-Rate keine Unterschiede im Potentialverlauf ersichtlich. Da die Verwendung eines hohen Druckes einen erhöhten Innenwiderstand der Zelle hervorruft, wird der CV-Schritt bei der Ladung mit hohem mechanischem Druck etwas schneller erreicht. Signifikanter ist jedoch die Auswirkung des Druckes auf das Lithiierungsverhalten der Anode. Die Abbildung zeigt hierfür jeweils den Lithiierungsgrad der Anode an der Grenzfläche zum Separator und zur Kollektorfolie. Da während der Ladung der Zelle der Elektrolyttransport limitierend ist, ist die Lithiierung der Anode an der Oberfläche deutlich größer als in der Tiefe. Dieser Lithiierungsgradient wird

durch die Erhöhung des mechanischen Druckes verstärkt. Dabei findet im Modell bei einer Ladung mit 5 A noch keine Überschreitung der maximalen Lithiierung von eins statt. Jedoch wird durch die zusätzlich erhöhte Zyklentiefe an der Anodenoberfläche und den zunehmenden Lithiierungsgradienten die Graphitalterung verstärkt. Außerdem ist die Wahrscheinlichkeit für die Bildung von metallischen Li-Abscheidungen beispielsweise bei zusätzlichen Inhomogenitäten der Beschichtung deutlich gesteigert, wenn zusätzlich hohe mechanische Drücke herrschen.

Zum Abgleich der mechanischen Drücke, die in Abb. 5.19a angenommen wurden, wurde in Abb. 5.19b eine zusätzliche Dickenänderung der Elektroden der prismatischen Zelle durch die Alterung berücksichtigt. Außerdem wurden für die Simulation die mechanischen Bedingungen der festen Verspannung analog zu Abb. 5.17a angenommen. Entsprechend den Elektrodenausdehnungen aus Abb. 4.32 steigt die Verspannkraft der entladenen Zelle auf ca. 7,3 kN bei SOH 85 % und 9,6 kN bei SOH 75 % an. Aufgrund der Ausdehnung der Aktivmaterialien ist während der Ladevorgänge ein Kraftanstieg ersichtlich. Zur besseren Vergleichbarkeit sind die alterungsbedingten Kapazitätsverluste und Widerstandsveränderungen bei dieser Simulation nicht dargestellt. Die Anodenlithiierung zeigt auch bei Einbeziehung der Ausdehnung der Elektrode eine ähnliche Tendenz wie in Abb. 5.19a. Die alterungsbedingte Ausdehnung der Elektroden induziert somit mechanische Spannungen bei fester Zelleinspannung, die wiederum signifikanten Einfluss auf das Lithiierungsverhalten der Anode haben. Dadurch kann die Zellarbeitung weiterhin verstärkt werden.

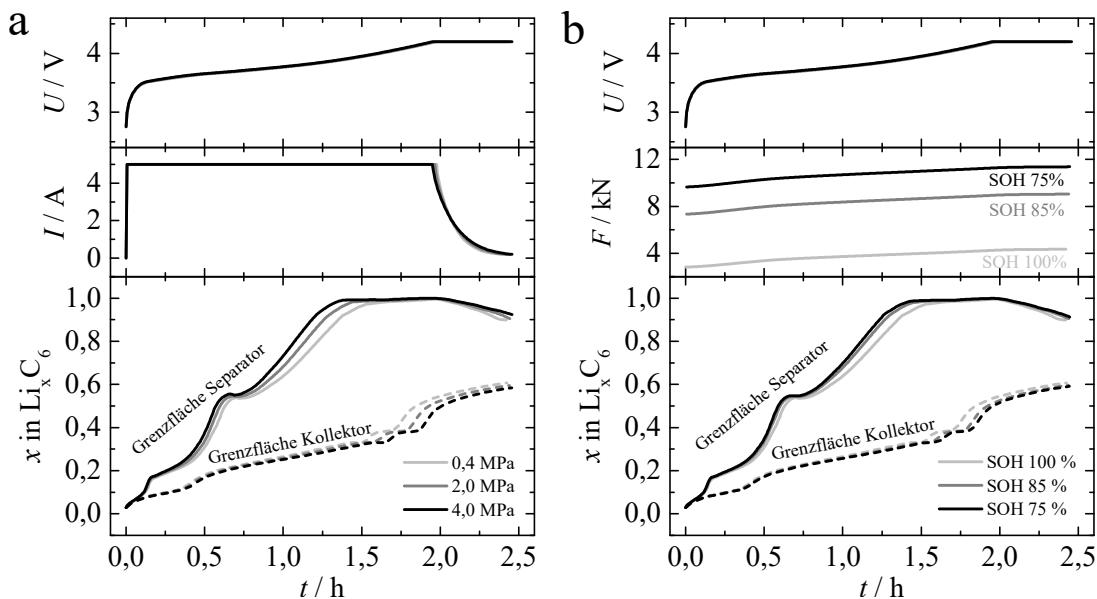


Abb. 5.19: Simulation des Ladeverhaltes der prismatischen Zelle während einer CC-CV Ladung mit 5 A bei 25 °C (isothermes Modell) für unterschiedliche, konstante mechanische Drücke (a) und bei fester Einspannung und unterschiedlichen SOHs (b).

5.2.2 Diskussion des Alterungsmechanismus

Der mechanische Druck hat einen sehr geringen Einfluss auf die elektrische Zellcharakteristik (Kapitel 5.1.4). Signifikante Abweichungen des Zellpotentials werden erst bei hohen C-Raten von 3C in Kombination mit niedrigen Umgebungstemperaturen nachgewiesen. Da bei diesen C-Raten jedoch auch mit einer signifikanten Einflussnahme durch die Temperaturentwicklung zu rechnen ist, muss ein entsprechendes thermisches Modell in die Berechnungen mit einbezogen werden. Ein Vergleich zwischen Simulationsergebnissen unter Verwendung des isothermen Modells und

eines thermischen Modells ist in Abb. 5.20 gegenübergestellt. Da experimentelle Untersuchungen in Laderichtung bei C-Raten von größer eins zu Li-Plating und somit zu einer sehr schnellen Alterung führen, beruhen die folgenden Ergebnisse und die Diskussion auf den simulativen Daten. Die modellhafte Idealisierung des Systems ermöglicht eine Bewertung der vorherrschenden Mechanismen, ohne Einflussnahme unerwünschter Störgrößen wie beispielsweise die Zellalterung oder geringfügige Temperaturvariationen. Darüber hinaus macht die Simulation Daten zugänglich, die experimentell nur mit sehr hohem Aufwand zu erfassen sind. In Abb. 5.20 sind dies das minimale Anodenpotential sowie die innere Zelltemperatur.

Um den mechanisch induzierten Alterungsmechanismus nachzuvollziehen, der im Rahmen dieser Arbeit postuliert wird, ist die Betrachtung des minimalen Anodenpotentials notwendig. Wegen des limitierenden Ionentransports im Elektrolyten ist das minimale Potential der Anode während der Ladung stets an der Oberfläche der Elektrode vorzufinden. Das isotherme Modell in Abb. 5.20 zeigt die Abnahme des minimalen Anodenpotentials am Ende der Konstantstromphase mit steigender C-Rate, was auch in der Literatur hinlänglich bekannt ist [147]. Die zusätzliche Abhängigkeit des Anodenpotentials vom herrschenden mechanischen Druck ist tendenziell bei C/2 zu erkennen, die Signifikanz nimmt jedoch deutlich mit der C-Rate zu. Die Resultate der Simulation zeigen auch, dass bereits ab 1C das Anodenpotential unter 0 V gegen metallisches Li fällt. Somit kommt es bereits bei 1C zu Li-Plating, weshalb die maximale C-Rate der realen Zelle auf C/2 in Laderichtung begrenzt ist.

Wegen der reduzierten Stromstärke während der CV-Phase steigt dort das Anodenpotential wieder auf höhere Werte an. Da Li-Plating jedoch nicht vollständig reversibel ist, und in jedem Fall auf der neu geschaffenen Li-Oberfläche eine passivierende Schicht gebildet wird, ist die beschleunigte Zellalterung unvermeidbar. Darüber hinaus kann durch dendritisches Li-Wachstum ein zellinterner Kurzschluss zwischen Anode und Kathode hervorgerufen werden.

Bei Betrachtung der Zell- und Anodenpotentialverläufe unter Einbeziehung des thermischen Modells wird ersichtlich, dass der Temperaturanstieg der Auswirkung des mechanischen Druckes entgegen wirkt. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass die ionische Leitfähigkeit und die Diffusion mit zunehmender Temperatur besser werden. Dadurch verringert sich auch der Einfluss des mechanischen Druckes, da sich dieser über die effektive ionische Leitfähigkeit auf das elektrochemische System auswirkt. Dennoch verbleibt ein signifikanter und systematischer Einfluss des Druckes auf das minimale Anodenpotential. Außerdem verdeutlicht diese Modellanwendung die Schwierigkeit, elektrochemisch-mechanisch gekoppelte Effekte nur auf Basis des Zellpotentials zu bewerten. Die dafür notwendigen mechanischen Drücke und C-Raten führen zur Erhöhung der Temperatur, wodurch die Auswirkung des mechanischen Druckes abgeschwächt wird. Für den experimentellen Nachweis ist deswegen eine definierte und reproduzierbare Temperierung unerlässlich. Außerdem muss gewährleistet werden, dass die Alterung der Zelle nicht die mechanischen Effekte überlagert und somit zu Fehlinterpretationen führt.

Eine systematische Analyse des minimalen Anodenpotentials und des erreichten Ladezustandes am Ende einer Konstantstromladung bis 4,2 V in Abhängigkeit des mechanischen Drucks zeigt Abb. 5.21. Einmal werden bei der Berechnung der effektiven ionischen Leitfähigkeit die Expansion der Elektrode und die damit verbundene Verlängerung des ionischen Pfades mit einbezogen. Dieses Vorgehen ist im vorgestellten Modellansatz in Kapitel 2.4.3 beschrieben und wurde so auch für die bisherigen Anwendungen des Modells eingesetzt. Zur Verdeutlichung des Beitrags der Elektrodenexpansion sind in Abb. 5.21 ebenfalls die Resultate für eine unveränderliche Elektrodendicke dargestellt. Dabei ändern sich die ionischen Eigenschaften der Elektroden und des Separators ausschließlich durch den vorherrschenden mechanischen Druck.

Die druckabhängige Verringerung des Anodenpotentials wird mit hoher C-Rate deutlich signifikanter. Somit nimmt auch der Einfluss der Elektrodenexpansion auf das Potential mit steigender

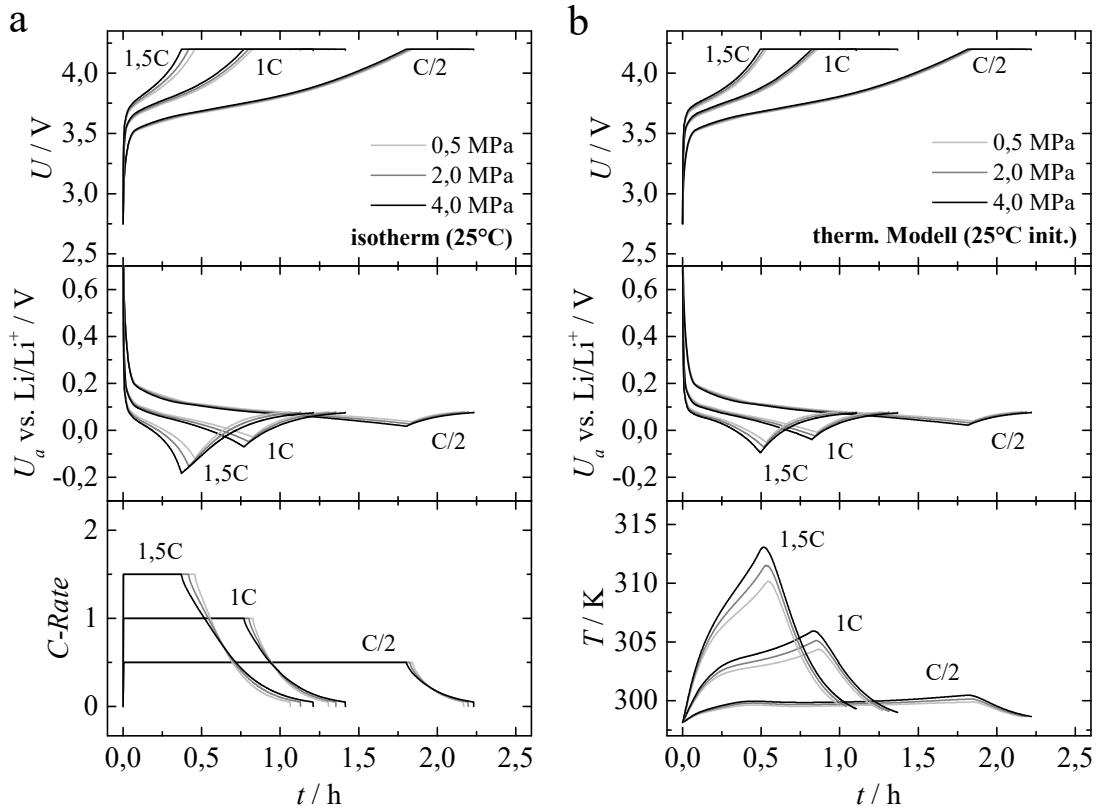


Abb. 5.20: Simulation des Ladeverhaltes während einer CC-CV Ladung bei unterschiedlichen C-Raten unter Verwendung des isothermen Modells bei 25 °C (a) und mit thermischer Modellkopplung (b), wodurch eine Erwärmung der Zelle während der Ladung entsteht. Zusätzlich zum Zellpotential sind das minimale Anodenpotential U_a sowie die C-Rate und die Entwicklung der Temperatur T dargestellt.

C-Rate zu. Entsprechend der Simulationsergebnisse ist bei den verwendeten Elektroden von einer Ladung mit 1C abzusehen, da hier bereits mit Li-Plating zu rechnen ist. Die Druckabhängigkeit bei Laderaten kleiner als 1C stellt sich als gering dar. Der qualitative Verlauf des erreichten SOC, dargestellt in Abb. 5.21a, entspricht dem minimalen Anodenpotential. Dies liegt daran, dass die gezeigte Abhängigkeit des Anodenpotentials durch Überspannungen entsteht, die sich auch auf das Zellpotential auswirken und damit die Ladekapazität bei konstantem Strom begrenzen.

Die folgenden beiden Matrixdarstellungen zeigen die Lithiierungsgrade der Elektroden (Abb. 5.22) und die Leitsalzkonzentration des Elektrolyten (Abb. 5.23) während der Konstantstromladungen zu unterschiedlichen Zeitpunkten für einen Querschnitt durch eine Anodenbeschichtung, den Separator und eine Kathodenbeschichtung. Die zunehmenden Konzentrationsgradienten im Aktivmaterial der Anode mit steigendem Druck und zunehmender C-Rate sind deutlich in Abb. 5.22 zu erkennen. Die Kathode wird im Gegensatz deutlich weniger beeinflusst.

Die Ursachen für das unterschiedliche Verhalten von Anode und Kathode liegen zum einen bei der deutlich besseren effektiven ionischen Leitfähigkeit der Kathode im Gegensatz zur Anode. Dadurch wird eine oberflächliche Interkalation in die Anode begünstigt. Zum anderen ist die Potentialkurve des Graphits nicht über den gesamten Lithiierungsbereich fallend bzw. steigend, sondern besitzt in den Bereichen der Koexistenz mehrerer Li_xC -Phasen konstante Potentialplateaus. Befinden sich lokale Konzentrationsunterschiede innerhalb eines Potentialplateaus, liegt zwischen diesen Bereichen kein Potentialunterschied vor. Dadurch existiert für diese Anodenbereiche keine elektrochemische Triebkraft für einen Konzentrationsausgleich und die Dauer bis

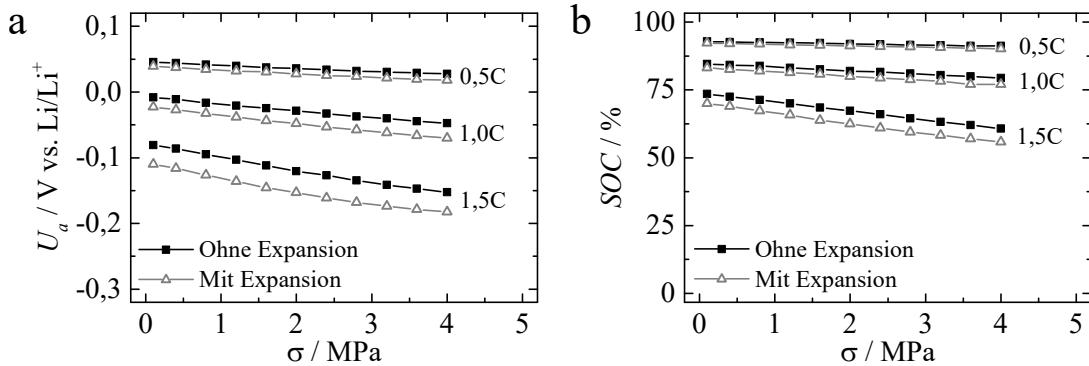


Abb. 5.21: Abhängigkeit des minimalen Anodenpotentials (a) an der Partikeloberfläche und des erreichten SOC (b) von der mechanischen Drucklast σ bei einer Konstantstromladung von 0,5C, 1,0C und 1,5C unter Verwendung des isothermen Modells bei 25 °C. Die Einbeziehung der Elektrodenausdehnung durch die Lithiierung und die damit verlängerten Transportpfade im Elektrolyten erfolgte durch die entsprechende Skalierung der Tortuosität.

zur vollständigen Homogenisierung ist entsprechend lange.

Der Elektrolyt verarmt im Bereich der Anode mit steigender C-Rate und zunehmendem Druck sehr stark an Ionen (Abb. 5.23). Dies kann mit der sehr schlechten ionischen Leitfähigkeit der Anode begründet werden. Auch die Kathode zeigt eine deutliche Beeinflussung durch die C-Rate und den Druck. Es wird vermutet, dass durch eine hohe C-Rate bzw. hohen Druck eine Akkumulation der Li-Ionen im Elektrolyten an der Anodenoberfläche und dem Separator entsteht. Durch diese Polarisation wird auch der Ionentransport innerhalb der Kathode zunehmend beeinflusst.

5.2.3 Zusammenfassung der Modellapplikation

Die Anwendung des Simulationsmodells zur Beschreibung der elektrischen und mechanischen Charakteristik einer prismatischen Zelle vom Typ HEV zeigt, dass die äußere Zellverspannung eine wichtige Rolle spielt. Während eine feste Einspannung die Ausdehnung der Zelle während der Ladung um 20 % reduzieren konnte, verringert eine überfederte Verspannung das Ausdehnungsverhalten kaum. Jedoch konnte dargelegt werden, dass eine feste Verspannung zu signifikanten Kraftänderungen von 1,5 kN während eines Zyklus führt. Die zusätzliche irreversible Ausdehnung der Elektroden während der Alterung lässt einen Anstieg der Verspannkraft auf über 10 kN bei SOC 100 % und SOH 75 % prognostizieren. Um eine kraftinduzierte Schädigung zu vermeiden, kann die Steifigkeit der Zellverspannung im realen Betrieb reduziert werden. Dabei wird jedoch die Zellausdehnung zunehmen, was eine Anpassung des Batteriesystems in den entsprechenden Bauraum erschwert. Aus diesem Grund muss bei der Applikation ein Kompromiss aus maximaler Steifigkeit der Verspannung, bei der das Alterungsverhalten noch nicht wesentlich verschlechtert wird, und minimaler Längenänderung des Systems geschlossen werden. Des Weiteren sind definierte Kräfte bei der Applikation notwendig, um die Fixierung der Zelle und der Zellkomponenten zu gewährleisten. Hierfür können beispielsweise elastische Elemente zur Volumenkompensation bei gleichzeitiger Aufrechterhaltung einer definierten Verspannkraft eingesetzt werden.

Bei zunehmenden Drücken kommt es zu erhöhten Li-Konzentrationsgradienten im Graphit. Auch wenn dabei durch die Einhaltung der maximalen Laderate noch kein Li-Plating vorausgesagt werden kann, so ist dennoch der Lithiierungshub an der Oberfläche der Anode deutlich erhöht. Dadurch werden die Graphitpartikel an der Oberfläche mehr beansprucht, wodurch die dortige Alterung zum Beispiel durch Rissbildung im Partikel oder in der SEI verstärkt wird [170].

Die hier verwendeten Elektroden müssen mit einem Strom unter 1C geladen werden, um Li-

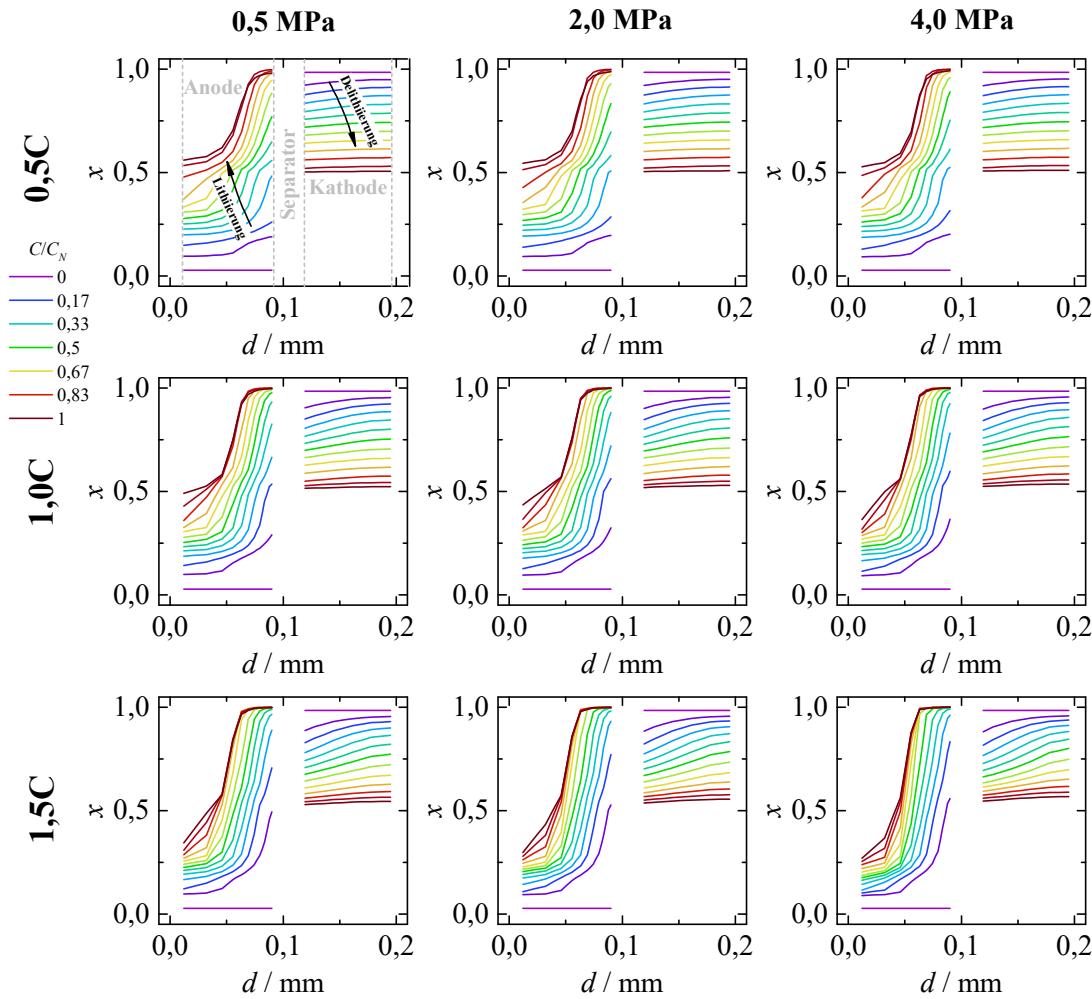


Abb. 5.22: Lithierungsgrad x der Elektroden in Abhängigkeit der C-Rate und des Drucks während einer Konstantstromladung für einen Querschnitt durch eine Anodenlage, Separatorlage und Kathodenlage. Die dargestellten Kurven repräsentieren jeweils die äquivalente eingeladene Ladungsmenge mit einer Schrittweite von $1/12$ der Nennkapazität bzw. 600 s bei $0,5\text{C}$, 300 s bei $1,0\text{C}$ und 200 s bei $1,5\text{C}$.

Plating und damit eine sehr schnelle Zellarterung zu vermeiden. Somit wird diese Chemie nicht den Anforderungen der Schnellladefähigkeit gerecht. Als Beispiel für ein schnellladefähiges Szenario einer Kraftfahrzeugbatterie sei eine Ladung von 80 % der Kapazität in einem Zeitraum von 20 Minuten genannt. Abb. 5.24 zeigt die simulativ ermittelten Überpotentiale während einer 1C Ladung bei unterschiedlichen Druckwerten. Dabei wird deutlich, dass das maximale Überpotential in der Elektrolytphase in der Anode und der Kathode vorliegt. Ursächlich hierfür sind die hohe Schichtdicken und die unzureichende effektiven ionischen Leitfähigkeit, die insbesondere das Elektrolytüberpotential innerhalb der Anode maximiert. Darüber hinaus ist beim Spannungsabfall über den Elektrolyten die Auswirkung der mechanischen Modellkopplung ersichtlich, da die vorherrschenden Überpotentiale mit dem mechanischen Druck ansteigen. Für eine Verbesserung der Zellperformance oder der Alterungsbeständigkeit müsste somit insbesondere die effektive ionische Leitfähigkeit der Anode verbessert werden. Dies kann durch mikrostrukturelle Anpassungen, wie beispielsweise durch kleinere oder homogenere Graphitpartikel sowie sphärische Partikel, erreicht werden, da dadurch die effektiven Transportwege im Elektrolyten

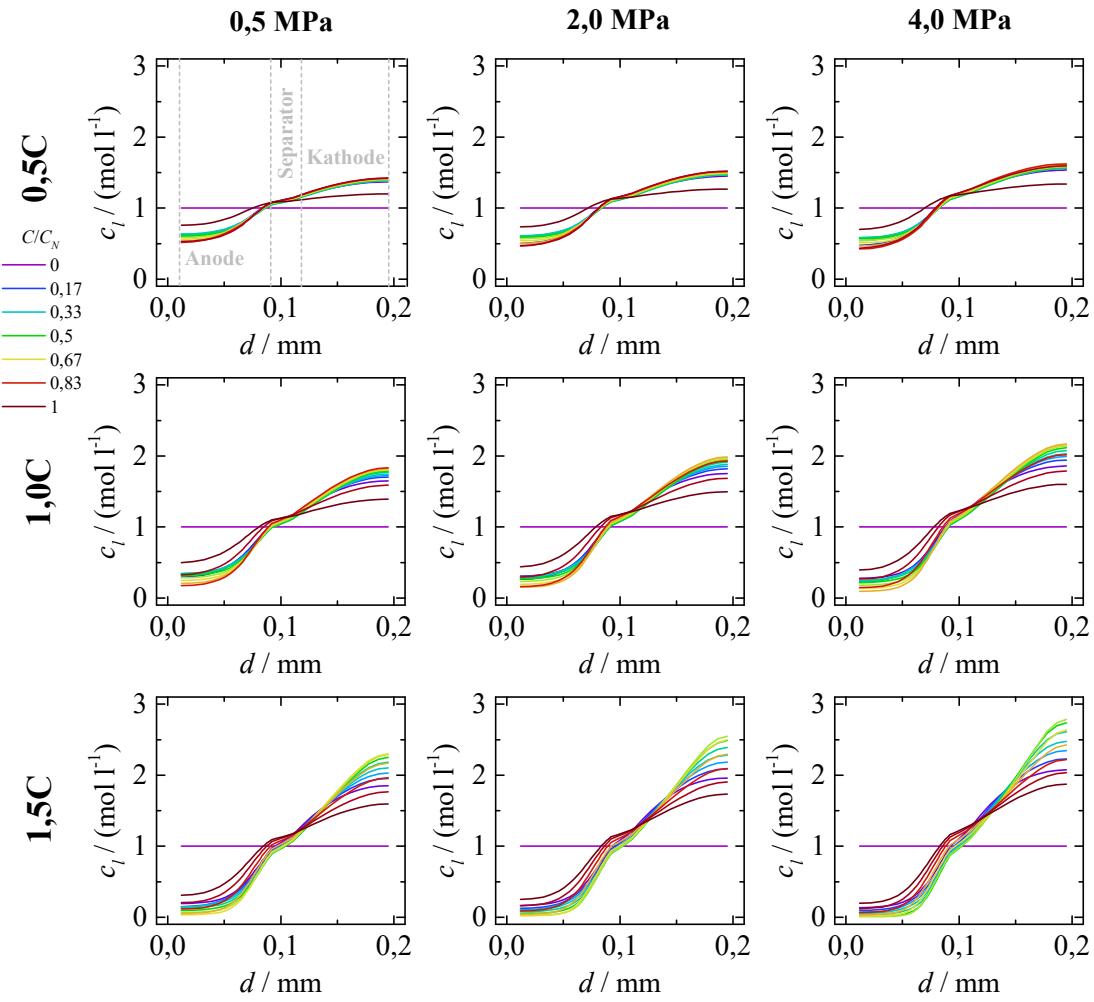


Abb. 5.23: Leitsalzkonzentration im Elektrolyten in Abhängigkeit der C-Rate und des Drucks während einer Konstantstromladung für einen Querschnitt durch eine Anodenlage, Separatorlage und Kathodenlage. Die dargestellten Kurven repräsentieren jeweils die äquivalente eingeladene Ladungsmenge mit einer Schrittweite von 1/12 der Nennkapazität bzw. 600 s bei 0,5C, 300 s bei 1,0C und 200 s bei 1,5C.

verkürzt werden. Außerdem muss die Kompressionsfestigkeit der Anode erhöht werden, um den Einfluss des mechanischen Druckes auf das Überpotential und damit auf die Alterung zu reduzieren. Alternativ kann auch die Bulkleitfähigkeit des verwendeten Elektrolyten erhöht werden, wodurch auch die Elektrolytüberpotentiale in Kathode und Separator verringert werden. Generell zeigt sich jedoch, dass die ionische Leitfähigkeit des Separators, die Durchtrittsreaktion und die Diffusion in den Aktivmaterialien die Zellperformance deutlich weniger limitierend als der Ionentransport innerhalb der Elektroden.

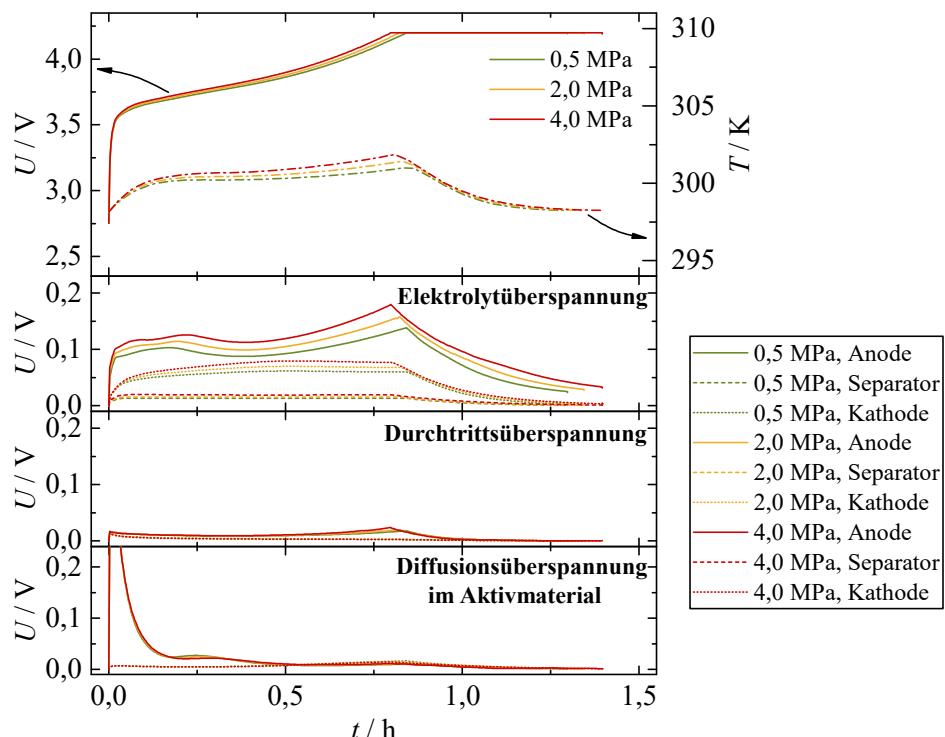


Abb. 5.24: Simulativer Vergleich der entstehenden Überpotentiale während einer CC-CV-Ladung mit 1C während der Konstantstromphase für unterschiedliche mechanische Drücke unter Einbeziehung des thermischen Modells, weshalb es zu einer Erwärmung der Zelle kommt. Hierfür sind das Überpotential im Elektrolyten, das mittlere Durchtrittsüberpotential und das mittlere Diffusionsüberpotential im Aktivmaterial dargestellt.

6 Schlussbetrachtung

6.1 Zusammenfassung und Fazit

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die Auswirkungen von elektrochemisch-mechanischen Wechselwirkungen in Lithium-Ionen Zellen mit porösen Elektroden und Separatoren sowie flüssigen Elektrolyten zu bewerten. Hintergrund ist, dass die Auswirkungen solcher Wechselwirkungen in der Praxis und in der Literatur bekannt sind. Diese Auswirkungen umfassen eine beschleunigte Zellalterung für mechanisch verspannte Zellen sowie eine Reduzierung der Zellperformance. In der Literatur werden hierzu vornehmlich Hypothesen behandelt. Beispielsweise wird die Kompression des Separators aufgeführt, wodurch der Innenwiderstand ansteigt bzw. die Alterung verstärkt wird. Eine dezidierte Untersuchung und Ableitung der Wirkmechanismen ist jedoch in der Literatur bisher nicht erfolgt. Aus diesem Grund liegt der Fokus dieser Arbeit auf der Analyse von makroskopischen Wechselwirkungen, wobei insbesondere die effektiven ionischen Transporteigenschaften innerhalb der porösen Elektroden und des Separators betrachtet werden. Als Zellchemie wurde eine NCM-Kathode, eine Graphit-Anode, ein PE-Separator und 1 M LiPF₆ in EC-EMC als Elektrolyt eingesetzt. Die in dieser Arbeit verwendeten Elektroden und Zellen wurden im Technikums- und Labormaßstab hergestellt und entsprechen mit einer Flächenkapazität von bis zu 3 mAh cm⁻² einer kommerziell üblichen Zellchemie.

In diesem Zusammenhang wurde ein Simulationsmodell beschrieben, parametrisiert und angewendet, welches die mechanischen und die elektrochemischen Mechanismen koppelt (Kapitel 2). Da bei dieser Methode eine gegenseitige Beeinflussung von Elektrochemie und Mechanik vorliegt, wird es als vollständige Modellkopplung bezeichnet. Ausgehend von den Li-Konzentrationen in den Aktivmaterialien wird zunächst die Expansion der porösen Compositelektrode berechnet. Dabei konnte die Annahme, dass ausschließlich das elektrochemisch-aktive Elektrodenvolumen expandiert durch eine Dilatometerstudie bestätigt werden. Bei der realen Applikation von Li-Ionen Zellen können sich die Elektroden jedoch nicht ungehindert ausdehnen, da der mechanische Bauraum durch das Zellgehäuse oder eine Zellverspannung limitiert wird. Damit kommt es in Abhängigkeit der Steifigkeit der Elektroden, des Separators und des Zellgehäuses bzw. der Zellverspannung zu mechanischen Spannungen. Diese verursachen wiederum eine Kompression der Elektroden und des Separators. Wegen der großen Steifigkeiten der Aktivmaterialpartikel selbst, kann deren Deformation vernachlässigt werden, weswegen die Kompression der Elektroden und des Separators zu einer Verringerung der Porosität führen. Die entsprechenden Berechnungen sind in einem mechanischen Modellansatz umgesetzt. Zur Beeinflussung des elektrochemischen Modells, welches auf den Arbeiten von Newman et al. basiert, müssen die effektiven Transporteigenschaften des Elektrolyten in den Poren bekannt sein. Hierfür kann die Tortuosität bzw. der Bruggeman-Exponenten herangezogen werden. In dieser Arbeit wurden druckabhängige ionische Leitfähigkeitsmessung unter der Verwendung von symmetrischen Pouchzellen und der EIS durchgeführt. Damit konnten jeweils für die Graphit-Anode, die NCM-Kathode und den PE-Separator die effektiven ionischen Transporteigenschaften in Abhängigkeit des mechanischen Druckes bestimmt werden. Da das eingesetzte elektrochemische Simulationsmodell einen Homogenisierungsansatz der porösen Materialien verwendet, können die experimentellen effektiven ionischen Transporteigenschaften direkt implementiert werden.

Bei den Messungen offenbaren sowohl die Elektroden als auch der Separator eine signifikante Abhängigkeit des Ionentransports vom mechanischen Druck (Kapitel 4.1.5). Bei 5,1 MPa reduziert sich die ionische Leitfähigkeit von Anode, Kathode und Separator um 31 %, 13 % und 39 %. Bei diesen Werten stellt sich der Separator als die Komponente dar, die die stärkste relative Abhängigkeit vom mechanischen Druck aufweist. Im Gegensatz dazu sind jedoch die Absolutwerte der ionischen Leitfähigkeit der Anode mit Abstand am geringsten. Dies kann auf die nachteilige flakeartige Partikelform, die geringe Porosität und die hohe Schichtdicke der hier verwendeten Elektroden im Vergleich zum 19 µm dicken Separator zurückgeführt werden. In der Konsequenz sind die Überspannungen im Elektrolyten der realen Vollzelle im Separator sehr klein gegenüber den Elektroden.

Neben den Messungen der ionischen Leitfähigkeit wurde das verwendete Simulationsmodell vollständig für die Materialien dieser Arbeit parametrisiert. Darüber hinaus konnte das Simulationsmodell mit den hergestellten 3 Ah Pouchzellen und prismatischen 10 Ah, die das identische Chemiesystem besitzen, umfassend validiert werden. Diese Parametrisierung umfasst sowohl die pulverförmigen Aktivmaterialien als auch die Elektroden. An den Pulvern konnten die Partikelgrößenverteilung, die Dichte und die spezifische Oberfläche bestimmt werden (Kapitel 4.1.1). Die elektrochemische Parametrisierung beinhaltet die Bestimmung der OCV-Kurven (Kapitel 4.1.2), der Li-Diffusionskoeffizienten im Aktivmaterial (Kapitel 4.1.3) und der Austauschstromdichte (Kapitel 4.1.4). Hierzu wurden die Methoden der GITT und EIS in einlagigen Pouchzellen mit Li-Referenzelektrode eingesetzt. Diese zeichnen sich durch eine sehr gute Reproduzierbarkeit und Langzeitstabilität aus. Zudem konnte durch die Anwendung von sehr dünn beschichteten Elektroden mit einer Beschichtungsdicke von ca. 20 µm nachgewiesen werden, dass der Elektrolyttransport die Parametrisierungsergebnisse signifikant beeinflusst. Für die Austauschstromdichte wird bei Anwendung der 80 µm dicken Elektroden ein ca. vierfach kleinerer Wert bestimmt. Vor diesem Hintergrund wird zur physikalischen Modellparametrisierung die Verwendung von möglichst dünn beschichteten Elektroden für diese Arbeit herangezogen.

Außerdem konnte aufgezeigt werden, dass die verwendeten Elektroden einer irreversiblen Dickenzunahme bei zyklischer Alterung unterliegen (Kapitel 4.2). Durch die Analyse der mikrostrukturellen Eigenschaften konnten hier für Anode und Kathode unterschiedliche Effekte nachgewiesen werden. Die Volumenzunahme der Anode kann auf die Bildung eines Feststoffes zurückgeführt werden, wobei es sich um Reaktionsprodukte des Elektrolyten an der Oberfläche der Graphitpartikel handelt. Da hierbei auch das absolute Porenvolumen der Anode zunimmt, bleibt die relative Porosität der gealterten Anode im Rahmen der Messgenauigkeit konstant. Zusätzlich konnte eine mechanische Versteifung der Anode nach der Formierung nachgewiesen werden. Entsprechend wird geschlussfolgert, dass der Aufbau der SEI für die zusätzliche Bildung eines mechanischen Netzwerkes zwischen den einzelnen Partikeln sorgt. Das Dickenwachstum der Kathode kann dagegen ausschließlich mit der Erhöhung der Porosität erklärt werden. Hier sei der Abbau von mechanischen Spannungen, die durch das Kalandrieren in die Kathodenbeschichtung eingebracht werden, als mögliche Ursache genannt.

Im Wesentlichen konnten somit alle für das Modell notwendigen Parameter aus den experimentellen Untersuchungen übernommen werden. Bezuglich des Elektrolyten wurde auf eine in der Literatur bekannte Formulierung zurückgegriffen, weswegen auch die entsprechende Parametrisierung an Literaturwerte angelehnt ist. Zum Abgleich der Simulationsergebnisse wurden diese unter experimenteller Verwendung der 3 Ah Pouchzelle validiert (Kapitel 5.1). Dabei konnte das elektrische, thermische und mechanische Verhalten in sehr guter Übereinstimmung durch das Modell wiedergegeben werden. Die elektrisch-thermische Validierung erfolgte auf Basis von C-Ratentests und Pulsprofilen. Expansionsmessungen der verspannten Pouchzelle ermöglichten die Bestätigung des mechanischen Expansionsmodells. Um eine signifikante Beeinflussung der

Entladekapazität in Abhängigkeit des Drucks zu erzielen, musste die Zelle bei 2 MPa mit einer Stromrate von 3C entladen werden. In dieser grenzlagigen Anwendung konnte das Modell die Messung reproduzieren. Zudem konnte durch die prismatische Zelle gezeigt werden, dass das Ausdehnungsverhalten der Zelle und die Kraftentwicklung maßgeblich durch die Steifigkeit der Zellverspannung definiert wird. Dabei konnte die Ausdehnung der Zelle bei fester Einspannung lediglich um 20 % reduziert werden, was jedoch einen deutlichen Kraftanstieg von etwa 1,5 kN bei der Zyklisierung zur Folge hat. In Kombination mit der irreversiblen Ausdehnung der Elektroden sind damit Verspannkräfte von über 10 kN bei zyklischer Alterung möglich. Dieser Kraftanstieg ist bei klassischen Zell- und Systemdesigns nicht vollständig vermeidbar. Die zyklischen Alterungsuntersuchungen haben gezeigt, dass sich bei mechanischer Verspannung im Bereich zwischen 1 MPa und 2 MPa das Alterungsverhalten verschlechtert. Somit muss das Ziel eines mechanisch optimierten Systemdesigns sein, Dickenänderungen der Elektroden bzw. Zellen auszugleichen und das mechanisch-ideale Betriebsfenster einer Zellchemie zu gewährleisten.

Unmittelbare Veränderungen in der Zellperformance, beispielsweise durch einen Innenwiderstandsanstieg, werden erst bei sehr hohen Drücken, hohen C-Raten oder niedrigen Temperaturen sichtbar (Kapitel 5.2). Die dabei entstehenden druckabhängigen Überpotentiale im Elektrolyten werden insbesondere innerhalb der Elektroden hervorgerufen. Der Beitrag des Separators kann dabei wegen des geringfügigen Anteils am Gesamtwiderstand weitgehend vernachlässigt werden. Dennoch liegt beispielsweise bei geringeren C-Raten bereits eine verstärkte Zellarterung vor. Die beschleunigte Alterung mechanisch verspannter Zellen kann demnach dadurch erklärt werden, dass die Lithiierung der Graphit-Anode in Dickenrichtung heterogener wird. Dadurch werden die oberflächlichen Graphitpartikel stärker beansprucht, wodurch deren Alterung beschleunigt wird. Als mögliche Alterungseffekte werden die Rissbildung der Partikel oder der SEI vermutet. Infolgedessen wird die neu entstandene Oberfläche wiederum passiviert, wodurch zyklisierbares Li verloren geht und der Innenwiderstand ansteigt. Im Extremfall kann eine heterogene Lithiierung zur Bildung von metallischen Li-Abscheidungen auf der Anodenoberfläche führen, was jedoch bei den Testzellen dieser Arbeit nicht nachgewiesen werden konnte.

6.2 Ausblick

Diese Arbeit zeigt eine Methodik auf, um die für die Systemintegration relevanten mechanischen und mechanisch-elektrochemischen Eigenschaften von Elektroden und Separatoren für Li-Ionen Batterien experimentell und simulativ zu bewerten. Die verwendete Zellchemie, die Elektrodenkonfiguration sowie das Zelldesign können dabei als repräsentativ angesehen werden. Generell können die vorgestellten Methoden auf andere Li-Ionen Systeme und allgemein auf Batteriezellen mit porösen Elektroden und flüssigen Elektrolyten übertragen werden. Zum einen kann dabei die mechanische Integrierbarkeit der Chemie selbst analysiert und gezielt verbessert werden. Dabei kann prinzipiell das gesamte Elektrodendesign hinsichtlich Schichtdicken, Porosität oder mechanischer Festigkeit einfließen. Eine mechanische Versteifung von Elektroden oder Separatoren kann beispielsweise den Einfluss des mechanischen Drucks auf das Alterungsverhalten reduzieren. Andererseits müssen die Volumenänderungen der Aktivmaterialien kompensiert werden. Dies kann durch neue Elektroden- oder Zellkonzepte bereits auf der Applikationsebene der Chemie berücksichtigt werden [210]. Auf Systemebene kann die Ausdehnung der Einzelzelle durch eine Einbringung von Moosgummi oder Schaumstoff zwischen den Zellen oder elastischen Spannrahmen kompensiert und gleichzeitig das ideale Druckfenster für den optimalen Betrieb eingehalten werden. Vor dem Hinblick der stetigen Steigerung der Energiedichte, beispielsweise durch die Verwendung von Silizium-Graphit Elektroden mit erheblich größeren Volumenänderung, wird dieser Aspekt in Zukunft eine zentrale Rolle einnehmen.

Das Simulationsmodell dieser Arbeit gilt für eine in einem Punkt homogenisierte Zelle, weswegen keine heterogenen mechanischen Zustände abgebildet werden können. Diese liegen insbesondere bei gewickelten Elektroden vor, da in diesem Fall im Bereich der Ränder keine äußeren Druckspannungen wirken. Eine Übertragung der hier verwendeten Simulationsmethodik auf 2D oder 3D könnte diese Heterogenität abbilden und die entsprechenden Effekte könnten näher untersucht werden. In diesem Zusammenhang kann das Modell um einen Teil erweitert werden, welcher die vorherrschenden Nebenreaktionen abbildet. Dadurch könnte auch das Alterungsverhalten simulativ abgebildet werden. Für eine Umsetzung eines mechanischen Alterungsmodells bedarf es jedoch noch umfangreicheren Alterungsstudien, die in Abhängigkeit der mechanischen Betriebsbedingungen durchgeführt werden müssen.

Der ionische Transport im Elektrolyten ist der limitierende Teilprozess der Elektrodenkonfiguration dieser Arbeit. Aus diesem Grund konnten die verwendeten Zellen mit einer maximalen Stromrate von C/2 geladen werden. Da die Schnellladefähigkeit insbesondere für mobile Anwendung eine zentrale Rolle spielt, muss der effektive ionische Transport verbessert werden. Dies kann einerseits durch Verbesserung der Elektrolyteigenschaften geschehen. Allerdings sollte durch eine Optimierung der Mikrostruktur der Anode ein deutlich größeres Verbesserungspotential vorliegen. Insbesondere wenn die sehr schlechte effektive ionische Leitfähigkeit der Anode dieser Arbeit als Referenz angenommen wird. Eine Verbesserung der Mikrostruktur kann durch die Verwendung kleinerer oder homogener Graphitpartikel umgesetzt werden. Silizium-Graphit Elektroden bieten das interessante Potential, dass durch die größere spezifische Kapazität größere Porositäten oder geringere Schichtdicken realisiert werden können. Außerdem kann die Polarisation der Anode auch durch eine gezielte Strukturierung oder Ausrichtung der Partikel verbessert werden.

Für Anwendungen mit hohen Leistungen die Elektroden im Vergleich zu dieser Arbeit dünner hergestellt werden und größere Porositäten aufweisen, ist der Anteil des ionischen Pfades am Gesamtwiderstand deutlich reduziert. Entsprechend sind die druckabhängigen Effekte für eine leistungsoptimierte Zellchemie signifikant geringer. Ein entsprechender experimenteller Nachweis der elektrochemisch-mechanischen Wirkmechanismen bezüglich Performance und Zellalterung in Abhängigkeit unterschiedlicher Elektrodenkonfigurationen wird zur weiteren Verfeinerung des Modellansatzes empfohlen.

Literaturverzeichnis

- [1] M. Armand, J.-M. Tarascon. Building better batteries. *Nature*, 451:652–657, 2008.
- [2] J.-M. Tarascon, M. Armand. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature*, 414:359–367, 2001.
- [3] J.-M. Tarascon. Key challenges in future Li-battery research. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 368(1923):3227–3241, 2010.
- [4] J. Cannarella, C. B. Arnold. State of health and charge measurements in lithium-ion batteries using mechanical stress. *J. Power Sources*, 269:7–14, 2014.
- [5] T. C. Bach, S. F. Schuster, E. Fleder, J. Müller, M. J. Brand, H. Lorrmann, A. Jossen, G. Sextl. Nonlinear aging of cylindrical lithium-ion cells linked to heterogeneous compression. *J. Energy Storage*, 5:212–223, 2016.
- [6] M. Doyle, T. F. Fuller, J. Newman. Modeling of galvanostatic charge and discharge of the lithium/polymer/insertion cell. *J. Electrochem. Soc.*, 140(6):1526–1533, 1993.
- [7] T. F. Fuller, M. Doyle, J. Newman. Simulation and optimization of the dual lithium ion insertion cell. *J. Electrochem. Soc.*, 141:1–10, 1994.
- [8] S. Prussin. Generation and distribution of dislocations by solute diffusion. *J. Appl. Phys.*, 32(10):1876–1881, 1961.
- [9] X. Zhang, W. Shyy, A. Marie Sastry. Numerical simulation of intercalation-induced stress in Li-ion battery electrode particles. *J. Electrochem. Soc.*, 154(10):A910–A916, 2007.
- [10] B. Rieger, S. V. Erhard, K. Rumpf, A. Jossen. A new method to model the thickness change of a commercial pouch cell during discharge. *J. Electrochem. Soc.*, 163(8):A1566–A1575, 2016.
- [11] M. Ecker, T. K. D. Tran, P. Dechent, S. Käbitz, A. Warnecke, D. U. Sauer. Parameterization of a physico-chemical model of a lithium-ion battery: I. determination of parameters. *J. Electrochem. Soc.*, 162(9):A1836–A1848, 2015.
- [12] H. Witzenhausen. *Elektrische Batteriespeichermodelle: Modellbildung, Parameteridentifikation und Modellreduktion*. PhD thesis, 2017.
- [13] F. Yang. Interaction between diffusion and chemical stresses. *Mater. Sci. Eng., A*, 409(1-2):153–159, 2005.
- [14] A. Barnoush. *Hydrogen embrittlement, revisited by in situ electrochemical nanoindentation*. PhD thesis, 2007.
- [15] T. Ohzuku, H. Tomura, K. Sawai. Monitoring of particle fracture by acoustic emission during charge and discharge of LiMnO₂ cells. *J. Electrochem. Soc.*, 144(10):3496–3500, 1997.
- [16] H. Wang, Y.-I. Jang, B. Huang, D. R. Sadoway, Y.-M. Chiang. Tem study of electrochemical cycling-induced damage and disorder in LiCoO₂ cathodes for rechargeable lithium batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 146(2):473–480, 1999.
- [17] J. Christensen, J. Newman. Stress generation and fracture in lithium insertion materials. *J. Solid State Electrochem.*, 10(5):293–319, 2006.

- [18] J. Christensen, J. Newman. A mathematical model of stress generation and fracture in lithium manganese oxide. *J. Electrochem. Soc.*, 153(6):A1019–A1030, 2006.
- [19] Y. T. Cheng, M. W. Verbrugge. The influence of surface mechanics on diffusion induced stresses within spherical nanoparticles. *J. Appl. Phys.*, 104(8), 2008.
- [20] M. W. Verbrugge, Y. T. Cheng. Stress and strain-energy distributions within diffusion-controlled insertion-electrode particles subjected to periodic potential excitations. *J. Electrochem. Soc.*, 156(11):A927–A937, 2009.
- [21] M. Klinsmann, D. Rosato, M. Kamlah, R. M. McMeeking. Modeling crack growth during Li extraction in storage particles using a fracture phase field approach. *J. Electrochem. Soc.*, 163(2):A102–A118, 2016.
- [22] M. Klinsmann, D. Rosato, M. Kamlah, R. M. McMeeking. Modeling crack growth during Li insertion in storage particles using a fracture phase field approach. *J. Mech. Phys. Solids*, 92:313–344, 2016.
- [23] K. Takahashi, V. Srinivasan. Examination of graphite particle cracking as a failure mode in lithium-ion batteries: A model-experimental study. *J. Electrochem. Soc.*, 162(4):A635–A645, 2015.
- [24] B. Lu, Y. Song, Q. Zhang, J. Pan, Y.-T. Cheng, J. Zhang. Voltage hysteresis of lithium ion batteries caused by mechanical stress. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18(6):4721–4727, 2016.
- [25] Y. C. Song, A. K. Soh, J. Q. Zhang. On stress-induced voltage hysteresis in lithium ion batteries: impacts of material property, charge rate and particle size. *J. Mater. Sci.*, pages 1–10, 2016.
- [26] I. Laresgoiti, S. Käbitz, M. Ecker, D. U. Sauer. Modeling mechanical degradation in lithium ion batteries during cycling: Solid electrolyte interphase fracture. *J. Power Sources*, 300:112–122, 2015.
- [27] S. Golmon, K. Maute, M. L. Dunn. Numerical modeling of electrochemical-mechanical interactions in lithium polymer batteries. *Comput. Struct.*, 87:1567–1579, 2009.
- [28] S. Renganathan, G. Sikha, S. Santhanagopalan, R. E. White. Theoretical analysis of stresses in a lithium ion cell. *J. Electrochem. Soc.*, 157(2):A155–A163, 2010.
- [29] Y. Dai, L. Cai, R. E. White. Simulation and analysis of stress in a Li-ion battery with a blended LiMn₂O₄ and LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ cathode. *J. Power Sources*, 247:365–376, 2014.
- [30] B. Wu, W. Lu. Mechanical-electrochemical modeling of agglomerate particles in lithium-ion battery electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, 163(14):A3131–A3139, 2016.
- [31] S. A. Roberts, V. E. Brunini, K. N. Long, A. M. Grillet. A framework for three-dimensional mesoscale modeling of anisotropic swelling and mechanical deformation in lithium-ion electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, 161(11):F3052–F3059, 2014.
- [32] H. Wang, S. Simunovic, H. Maleki, J. N. Howard, J. A. Hallmark. Internal configuration of prismatic lithium-ion cells at the onset of mechanically induced short circuit. *J. Power Sources*, 306:424–430, 2016.
- [33] B. Wu, W. Lu. A battery model that fully couples mechanics and electrochemistry at both particle and electrode levels by incorporation of particle interaction. *J. Power Sources*, 360:360–372, 2017.
- [34] R. Fu, M. Xiao, S.-Y. Choe. Modeling, validation and analysis of mechanical stress generation and dimension changes of a pouch type high power Li-ion battery. *J. Power Sources*, 224:211–224, 2013.
- [35] B. Rieger, S. V. Erhard, S. Kosch, M. Venator, A. Rheinfeld, A. Jossen. Multi-dimensional modeling of the influence of cell design on temperature, displacement and stress inhomogeneity in large-format lithium-ion cells. *J. Electrochem. Soc.*, 163(14):A3099–A3110, 2016.

- [36] S. Mohan, Y. Kim, J. B. Siegel, N. A. Samad, A. G. Stefanopoulou. A phenomenological model of bulk force in a Li-ion battery pack and its application to state of charge estimation. *J. Electrochem. Soc.*, 161:A2222–A2231, 2014.
- [37] K.-Y. Oh, B. I. Epureanu. A novel thermal swelling model for a rechargeable lithium-ion battery cell. *J. Power Sources*, 303:86–96, 2016.
- [38] K.-Y. Oh, N. A. Samad, Y. Kim, J. B. Siegel, A. G. Stefanopoulou, B. I. Epureanu. A novel phenomenological multi-physics model of Li-ion battery cells. *J. Power Sources*, 326:447–458, 2016.
- [39] K.-Y. Oh, B. I. Epureanu, J. B. Siegel, A. G. Stefanopoulou. Phenomenological force and swelling models for rechargeable lithium-ion battery cells. *J. Power Sources*, 310:118–129, 2016.
- [40] J. Crank. *The mathematics of diffusion*. Oxford University Press, 1975.
- [41] D. A. G. Bruggeman. Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. i. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen. *Ann. Phys.*, 416(8):665–679, 1935.
- [42] I. V. Thorat, D. E. Stephenson, N. A. Zacharias, K. Zaghib, J. N. Harb, D. R. Wheeler. Quantifying tortuosity in porous Li-ion battery materials. *J. Power Sources*, 188(2):592–600, 2009.
- [43] N. A. Zacharias, D. R. Nevers, C. Skelton, K. Knackstedt, D. E. Stephenson, D. R. Wheeler. Direct measurements of effective ionic transport in porous Li-ion electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, 160(2):A306–A311, 2013.
- [44] J. Landesfeind, J. Hattendorff, A. Ehrl, W. A. Wall, H. A. Gasteiger. Tortuosity determination of battery electrodes and separators by impedance spectroscopy. *J. Electrochem. Soc.*, 163(7):A1373–A1387, 2016.
- [45] B. Suthar, P. W. C. Northrop, D. Rife, V. R. Subramanian. Effect of porosity, thickness and tortuosity on capacity fade of anode. *J. Electrochem. Soc.*, 162(9):A1708–A1717, 2015.
- [46] M. Mastali, M. Farkhondeh, S. Farhad, R. A. Fraser, M. Fowler. Electrochemical modeling of commercial LiFePO₄ and graphite electrodes: Kinetic and transport properties and their temperature dependence. *J. Electrochem. Soc.*, 163(13):A2803–A2816, 2016.
- [47] S. Pramanik, S. Anwar. Electrochemical model based charge optimization for lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 313:164–177, 2016.
- [48] S. Timoshenko, J.N. Goodier. *Theory of elasticity*. 1951.
- [49] S. P. Timoshenko, J. N. Goodier. *Theory of elasticity*. McGraw-Hill, 1970.
- [50] B. Rieger, S. Schlueter, S. V. Erhard, J. Schmalz, G. Reinhart, A. Jossen. Multi-scale investigation of thickness changes in a commercial pouch type lithium-ion battery. *J. Energy Storage*, 6:213–221, 2016.
- [51] D. Sauerteig, S. Ivanov, H. Reinshagen, A. Bund. Reversible and irreversible dilation of lithium-ion battery electrodes investigated by in-situ dilatometry. *J. Power Sources*, 342:939–946, 2017.
- [52] P. M. Gomadam, J. W. Weidner. Modeling volume changes in porous electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, 153(1):A179–A186, 2006.
- [53] T. R. Garrick, K. Kanneganti, X. Huang, J. W. Weidner. Modeling volume change due to intercalation into porous electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, 161(8):E3297–E3301, 2014.
- [54] T. R. Garrick, X. Huang, V. Srinivasan, J. W. Weidner. Modeling volume change in dual insertion electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, 164(11):E3552–E3558, 2017.
- [55] T. Wierzbicki, E. Sahraei. Homogenized mechanical properties for the jellyroll of cylindrical lithium-ion cells. *J. Power Sources*, 241:467–476, 2013.

- [56] J. P. Schmidt. *Verfahren zur Charakterisierung und Modellierung von Lithium-Ionen Zellen*. PhD thesis, KIT, 2013.
- [57] N. Ogihara, S. Kawauchi, C. Okuda, Y. Itou, Y. Takeuchi, Y. Ukyo. Theoretical and experimental analysis of porous electrodes for lithium-ion batteries by electrochemical impedance spectroscopy using a symmetric cell. *J. Electrochem. Soc.*, 159(7):A1034–A1039, 2012.
- [58] C. H. Hamann, W. Vielstich. *Elektrochemie*. Wiley-VCH Verlag, 2005.
- [59] G. J. Brug, A. L. G. Van Den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, J. H. Sluyters. The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element. *J. Electroanal. Chem.*, 176(1-2):275–295, 1984.
- [60] B. Hirschorn, M. E. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, I. Frateur, M. Musiani. Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters. *Electrochim. Acta*, 55(21):6218–6227, 2010.
- [61] W. Weppner, R. A. Huggins. Determination of the kinetic parameters of mixed-conducting electrodes and application to the system Li₃Sb. *J. Electrochem. Soc.*, 124(10):1569–1578, 1977.
- [62] M. Shui, S. Gao, J. Shu, W. Zheng, D. Xu, L. Chen, L. Feng, Y. Ren. LiNi₁/3Co₁/3Mn₁/3O₂ cathode materials for LiB prepared by spray pyrolysis. II. Li⁺ diffusion kinetics. *Ionics*, 19(1):47–52, 2013.
- [63] D. W. Dees, S. Kawauchi, D. P. Abraham, J. Prakash. Analysis of the galvanostatic intermittent titration technique (GITT) as applied to a lithium-ion porous electrode. *J. Power Sources*, 189(1):263–268, 2009.
- [64] F. Gao, Z. Tang. Kinetic behavior of LiFePO₄/C cathode material for lithium-ion batteries. *Electrochim. Acta*, 53(15):5071–5075, 2008.
- [65] C. J. Jafta, K. I. Ozoemena, M. K. Mathe, W. D. Roos. Synthesis, characterisation and electrochemical intercalation kinetics of nanostructured aluminium-doped Li[Li_{0.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}]O₂ cathode material for lithium ion battery. *Electrochim. Acta*, 85:411–422, 2012.
- [66] A. J. Bard, L. R. Faulkner. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. John Wiley, second edition edition, 2001.
- [67] S. Yang, X. Wang, X. Yang, Y. Bai, Z. Liu, H. Shu, Q. Wei. Determination of the chemical diffusion coefficient of lithium ions in spherical Li[Ni_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}]O₂. *Electrochim. Acta*, 66:88–93, 2012.
- [68] S.-I. Pyun, J.-S. Bae. The AC impedance study of electrochemical lithium intercalation into porous vanadium oxide electrode. *Electrochim. Acta*, 41(6):919–925, 1996.
- [69] J. W. Van Zee, T. F. Fuller, P. C. Foller, F. Hine. *Advances in mathematical modeling and simulation of electrochemical processes and: Oxygen depolarized cathodes and activated cathodes for chlor-alkali and chlorate processes: proceedings of the symposium*. The Electrochemical Society, 1998.
- [70] N. Ogihara, Y. Itou, T. Sasaki, Y. Takeuchi. Impedance spectroscopy characterization of porous electrodes under different electrode thickness using a symmetric cell for high-performance lithium-ion batteries. *J. Phys. Chem. C*, 119(9):4612–4619, 2015.
- [71] A. Lasia. *Electrochemical impedance spectroscopy and its applications*. 2014.
- [72] D. Billaud, F. X. Henry, M. Lelaurain, P. Willmann. Revisited structures of dense and dilute stage II lithium-graphite intercalation compounds. *J. Phys. Chem. Solids*, 57(6-8):775–781, 1996.
- [73] Y. Qi, H. Guo, Jr. L. G. Hector, A. Timmons. Threefold increase in the young's modulus of graphite negative electrode during lithium intercalation. *J. Electrochem. Soc.*, 157(5):A558–A566, 2010.

- [74] K. R. Kganyago, P. E. Ngoepe. Structural and electronic properties of lithium intercalated graphite LiC₆. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 68(20):205111–1–205111–16, 2003.
- [75] R. Fong, U. von Sacken, J. R. Dahn. Studies of lithium intercalation into carbons using nonaqueous electrochemical cells. *J. Electrochem. Soc.*, 137(7):2009–2013, 1990.
- [76] E. Peled, D. Golodnitsky, G. Ardel. Advanced model for solid electrolyte interphase electrodes in liquid and polymer electrolytes. *J. Electrochem. Soc.*, 144(8):L208–L210, 1997.
- [77] E. Peled, D. Golodnitsky, J. Penciner. *The Anode/Electrolyte Interface*. Handbook of Battery Materials: Second Edition. 2011.
- [78] M. Nagayama, K. Ariyoshi, Y. Yamamoto, T. Ohzuku. Characterization of lithium insertion electrodes by precision dilatometer: Area-specific deformation of single electrode. *J. Electrochem. Soc.*, 161:A1388–A1393, 2014.
- [79] A. Mukhopadhyay, A. Tokranov, X. Xiao, B. W. Sheldon. Stress development due to surface processes in graphite electrodes for Li-ion batteries: A first report. *Electrochim. Acta*, 66:28–37, 2012.
- [80] A. Tokranov, B. W. Sheldon, P. Lu, X. Xiao, A. Mukhopadhyay. The origin of stress in the solid electrolyte interphase on carbon electrodes for Li ion batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 161(1):A58–A65, 2014.
- [81] M. Bauer, M. Wachtler, H. Stöwe, J. V. Persson, M. A. Danzer. Understanding the dilation and dilation relaxation behavior of graphite-based lithium-ion cells. *J. Power Sources*, 317:93–102, 2016.
- [82] Y. Koyama, I. Tanaka, H. Adachi, Y. Makimura, T. Ohzuku. Crystal and electronic structures of superstructural Li_{1-x}[Co_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}]O₂. *J. Power Sources*, 119–121:644–648, 2003.
- [83] J.-M. Kim and H.-T. Chung. Role of transition metals in layered Li[Ni,Co,Mn]O₂ under electrochemical operation. *Electrochim. Acta*, 49(21):3573–3580, 2004.
- [84] W. H. Woodford, W. C. Carter, Y.-M. Chiang. Design criteria for electrochemical shock resistant battery electrodes. *Energy and Environmental Science*, 5(7):8014–8024, 2012.
- [85] W.-S. Yoon, K. Y. Chung, J. McBreen, X.-Q. Yang. A comparative study on structural changes of LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₂ and LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ during first charge using in situ XRD. *Electrochim. Commun.*, 8(8):1257–1262, 2006.
- [86] T. Ohzuku, Y. Iwakoshi, K. Sawai. Formation of lithium-graphite intercalation compounds in nonaqueous electrolytes and their application as a negative electrode for a lithium ion (shuttlecock) cell. *J. Electrochem. Soc.*, 140:2490–2498, 1993.
- [87] W. Biberacher, A. Lerf, J. O. Besenhard, H. Möhwald, T. Butz. A high resolution dilatometer for in situ studies of the electrointercalation of layered materials. *Mater. Res. Bull.*, 17(11):1385–1392, 1982.
- [88] J. Barker, O.-K. Chang, R. Koksbang. In situ measurements of the thickness changes for a lithium rechargeable cell based on a V₆O₁₃ composite electrode during lithium insertion and extraction. *J. Electrochem. Soc.*, 142(10):3246–3249, 1995.
- [89] T. Ohzuku, N. Matoba, K. Sawai. Direct evidence on anomalous expansion of graphite-negative electrodes on first charge by dilatometry. *J. Power Sources*, 97–98:73–77, 2001.
- [90] M. Hahn, O. Barbieri, R. Gallay, R. Kötz. A dilatometric study of the voltage limitation of carbonaceous electrodes in aprotic edlc type electrolytes by charge-induced strain. *Carbon*, 44(12):2523–2533, 2006.

- [91] M. Winter, G. H. Wrodnigg, J. O. Besenhard, W. Biberacher, P. Novák. Dilatometric investigations of graphite electrodes in nonaqueous lithium battery electrolytes. *J. Electrochem. Soc.*, 147(7):2427–2431, 2000.
- [92] J. O. Besenhard, M. Winter, J. Yang, W. Biberacher. Filming mechanism of lithium-carbon anodes in organic and inorganic electrolytes. *J. Power Sources*, 54(2):228–231, 1995.
- [93] M. Hahn, H. Buqa, P. W. Ruch, D. Goers, M. E. Spahr, J. Ufheil, P. Novák, R. Kötz. A dilatometric study of lithium intercalation into powder-type graphite electrodes. *Electrochim. Solid-State Lett.*, 11(9):A151–A154, 2008.
- [94] M. Holzapfel, H. Buqa, L. J. Hardwick, M. Hahn, A. Würsig, W. Scheifele, P. Novák, R. Kötz, C. Veit, F.-M. Petrat. Nano silicon for lithium-ion batteries. *Electrochim. Acta*, 52(3):973–978, 2006.
- [95] T. Kim, S. Park, S. M. Oh. Solid-state NMR and electrochemical dilatometry study on Li⁺ uptake/extraction mechanism in SiO electrode. *J. Electrochem. Soc.*, 154(12):A1112–A1117, 2007.
- [96] S. Park, T. Kim, S.M. Oh. Electrochemical dilatometry study on Si-embedded carbon nanotube powder electrodes. *Electrochim. Solid-State Lett.*, 10(6):142–145, 2007.
- [97] H. Pan, J. Zhang, Y. Chen, X. Zhuo, Y. Yang. In-situ dilatometric study of metal/Si multilayer film electrodes. *Thin Solid Films*, 519(2):778–783, 2010.
- [98] H.-K. Kim, K. C. Roh, K.-B. Kima. In situ electrochemical dilatometric study of Fe₃O₄/reduced graphene oxide nanocomposites as anode material for lithium ion batteries. *J. Electrochim. Soc.*, 162(12):A2308–A2312, 2015.
- [99] M. Hahn, O. Barbieri, F. P. Campana, R. Kötz, R. Gallay. Carbon based double layer capacitors with aprotic electrolyte solutions: The possible role of intercalation/insertion processes. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 82(4 SPEC. ISS.):633–638, 2006.
- [100] T. Ohzuku, A. Ueda, N. Yamamoto. Zero-strain insertion material of Li[Li_{1/3}Ti_{5/3}]O₄ for rechargeable lithium cells. *J. Electrochim. Soc.*, 142(5):1431–1435, 1995.
- [101] B. Rieger, S. F. Schuster, S. V. Erhard, P. J. Osswald, A. Rheinfeld, C. Willmann, A. Jossen. Multi-directional laser scanning as innovative method to detect local cell damage during fast charging of lithium-ion cells. *J. Energy Storage*, 8:1–5, 2016.
- [102] J. Sturm, F. B. Spingler, B. Rieger, A. Rheinfeld, A. Jossen. Non-destructive detection of local aging in lithium-ion pouch cells by multi-directional laser scanning. *J. Electrochim. Soc.*, 164(7):A1342–A1351, 2017.
- [103] J. H. Lee, H. M. Lee, S. Ahn. Battery dimensional changes occurring during charge/discharge cycles-thin rectangular lithium ion and polymer cells. *J. Power Sources*, 119–121:833–837, 2003.
- [104] 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, A. Stefanopoulou. Rate dependence of swelling in lithium-ion cells. *J. Power Sources*, 267:167–202, 2014.
- [105] S. C. Carniglia. Construction of the tortuosity factor from porosimetry. *J. Catal.*, 102(2):401–418, 1986.
- [106] M. Ebner, D.-W. Chung, R. E. García, V. Wood. Tortuosity anisotropy in lithium-ion battery electrodes. *Adv. Energy Mater.*, 4(5), 2014.
- [107] M. Ebner, V. Wood. Tool for tortuosity estimation in lithium ion battery porous electrodes. *J. Electrochim. Soc.*, 162(2):A3064–A3070, 2015.
- [108] K. K. Patel, J. M. Paulsen, J. Desilvestro. Numerical simulation of porous networks in relation to battery electrodes and separators. *J. Power Sources*, 122(2):144–152, 2003.

- [109] D. Kehrwald, P. R. Shearing, N. P. Brandon, P. K. Sinha, S. J. Harris. Local tortuosity inhomogeneities in a lithium battery composite electrode. *J. Electrochem. Soc.*, 158(12):A1393–A1399, 2011.
- [110] D.-W. Chung, M. Ebner, D. R. Ely, V. Wood, R. Edwin García. Validity of the bruggeman relation for porous electrodes. *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.*, 21(7), 2013.
- [111] T. Hützenlaub, A. Asthana, J. Becker, D. R. Wheeler, R. Zengerle, S. Thiele. FIB/SEM-based calculation of tortuosity in a porous LiCoO₂ cathode for a Li-ion battery. *Electrochem. Commun.*, 27:77–80, 2013.
- [112] L. Zielke, T. Hützenlaub, D. R. Wheeler, I. Manke, T. Arlt, N. Paust, R. Zengerle, S. Thiele. A combination of X-ray tomography and carbon binder modeling: Reconstructing the three phases of LiCoO₂ Li-ion battery cathodes. *Adv. Energy Mater.*, 4(8), 2014.
- [113] G. Inoue, M. Kawase. Numerical and experimental evaluation of the relationship between porous electrode structure and effective conductivity of ions and electrons in lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 342:476–488, 2017.
- [114] C. Birkenmaier. *Anwendungsnaher Untersuchungen von Elektrodenmaterialien in Lithium-Ionen-Batterien*. PhD thesis, 2015.
- [115] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.*, 60(2):309–319, 1938.
- [116] Y. Sheng. *Investigation of Electrolyte Wetting in Lithium Ion Batteries: Effects of Electrode Pore Structures and Solution*. PhD thesis, 2015.
- [117] X. Zhang, T. M. Devine. Identity of passive film formed on aluminum in Li-ion battery electrolytes with LiPF₆. *J. Electrochem. Soc.*, 153(9):B344–B351, 2006.
- [118] X. Zhang, T. M. Devine. Factors that influence formation of AlF₃ passive film on aluminum in Li-ion battery electrolytes with LiPF₆. *J. Electrochem. Soc.*, 153(9):B375–B383, 2006.
- [119] M. Dollé, F. Orsini, A. S. Gozdz, J. M. Tarascon. Development of reliable three-electrode impedance measurements in plastic Li-ion batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 148(8):A851–A857, 2001.
- [120] F. La Mantia, C. D. Wessells, H. D. Deshazer, Y. Cui. Reliable reference electrodes for lithium-ion batteries. *Electrochem. Commun.*, 31:141–144, 2013.
- [121] E. Barsoukov, J. H. Kim, J. H. Kim, C. O. Yoon, H. Lee. Kinetics of lithium intercalation into carbon anodes: In situ impedance investigation of thickness and potential dependence. *Solid State Ionics*, 116(3-4):249–261, 1999.
- [122] Y.-C. Chang, J.-H. Jong, G. T.-K. Fey. Kinetic characterization of the electrochemical intercalation of lithium ions into graphite electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, 147(6):2033–2038, 2000.
- [123] J. Zhou, P. H. L. Notten. Development of reliable lithium microreference electrodes for long-term in situ studies of lithium-based battery systems. *J. Electrochem. Soc.*, 151(12):A2173–A2179, 2004.
- [124] M.-S. Wu, P.-C. J. Chiang, J.-C. Lin. Electrochemical investigations on advanced lithium-ion batteries by three-electrode measurements. *J. Electrochem. Soc.*, 152(1):A47–A52, 2005.
- [125] A. Blyr, C. Sigala, G. Amatucci, D. Guyomard, Y. Chabre, J. M. Tarascon. Self-discharge of LiMn₂O₄/C Li-ion cells in their discharged state: Understanding by means of three-electrode measurements. *J. Electrochem. Soc.*, 145(1):194–209, 1998.
- [126] H. Ishikawa, Y. Nishikawa, O. Mendoza, Y. Maruyama, Y. Sone, M. Umeda. Chronopotentiometric investigation of anode deterioration in lithium ion secondary cell incorporating reference electrode. *Electrochemistry*, 80(10):762–764, 2012.

- [127] D. P. Abraham, S. D. Poppen, A. N. Jansen, J. Liu, D. W. Dees. Application of a lithium-tin reference electrode to determine electrode contributions to impedance rise in high-power lithium-ion cells. *Electrochim. Acta*, 49(26):4763–4775, 2004.
- [128] A. N. Jansen, D. W. Dees, D. P. Abraham, K. Amine, G. L. Henriksen. Low-temperature study of lithium-ion cells using a LiySn micro-reference electrode. *J. Power Sources*, 174(2):373–379, 2007.
- [129] S. Solchenbach, D. Pritzl, E. J. Y. Kong, J. Landesfeind, H. A. Gasteiger. A gold micro-reference electrode for impedance and potential measurements in lithium ion batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 163(10):A2265–A2272, 2016.
- [130] Q. Wu, W. Lu, J. Prakash. Characterization of a commercial size cylindrical Li-ion cell with a reference electrode. *J. Power Sources*, 88(2):237–242, 2000.
- [131] G. Nagasubramanian, D. H. Doughty. 18650 Li-ion cells with reference electrode and in situ characterization of electrodes. *J. Power Sources*, 150(1-2):182–186, 2005.
- [132] M. D. Wilka. *Untersuchungen von Polarisationseffekten an Lithium-Ionen-Batterien*. PhD thesis, 2013.
- [133] S. Klink, D. Höche, F. La Mantia, W. Schuhmann. Fem modelling of a coaxial three-electrode test cell for electrochemical impedance spectroscopy in lithium ion batteries. *J. Power Sources*, 240:273–280, 2013.
- [134] C. Delacourt, P. L. Ridgway, V. Srinivasan, V. Battaglia. Measurements and simulations of electrochemical impedance spectroscopy of a three-electrode coin cell design for Li-ion cell testing. *J. Electrochem. Soc.*, 161(9):A1253–A1260, 2014.
- [135] Y. Hoshi, Y. Narita, K. Honda, T. Ohtaki, I. Shitanda, M. Itagaki. Optimization of reference electrode position in a three-electrode cell for impedance measurements in lithium-ion rechargeable battery by finite element method. *J. Power Sources*, 288:168–175, 2015.
- [136] C. Bünzli, H. Kaiser, P. Novák. Important aspects for reliable electrochemical impedance spectroscopy measurements of Li-ion battery electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, 162(1):A218–A222, 2015.
- [137] M. Butzin, D. Kurtenbach, F. Postler, J. Herold, M. Gerlach, J. Bender, R. Landvogt, U. Krammer. *Alpha Laion Ib: Technologieergänzung zu Projekt Alpha Laion I: Hochenergie-Lithiumbatterien: Abschlussbericht*. 2016.
- [138] R. P. Mayer, R. A. Stowe. Mercury porosimetry-breakthrough pressure for penetration between packed spheres. *J. Colloid Sci.*, 20(8):893–911, 1965.
- [139] H.-J. Noh, S. Youn, C. S. Yoon, Y.-K. Sun. Comparison of the structural and electrochemical properties of layered $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$ ($x = 1/3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$ and 0.85) cathode material for lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 233:121–130, 2013.
- [140] B. J. Hwang, Y. W. Tsai, D. Carlier, G. Ceder. A combined computational/experimental study on $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$. *Chem. Mater.*, 15(19):3676–3682, 2003.
- [141] E. Markevich, M. D. Levi, D. Aurbach. Comparison between potentiostatic and galvanostatic intermittent titration techniques for determination of chemical diffusion coefficients in ion-insertion electrodes. *J. Electroanal. Chem.*, 580(2):231–237, 2005.
- [142] T. L. Kulova, A. M. Skundin, E. A. Nizhnikovskii, A. V. Fesenko. Temperature effect on the lithium diffusion rate in graphite. *Russ. J. Electrochem.*, 42(3):259–262, 2006.
- [143] Y. Ji, Y. Zhang, C.-Y. Wang. Li-ion cell operation at low temperatures. *J. Electrochem. Soc.*, 160(4):A636–A649, 2013.

- [144] N. Takami, A. Satoh, M. Hara, T. Ohsaki. Structural and kinetic characterization of lithium intercalation into carbon anodes for secondary lithium batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 142(2):371–379, 1995.
- [145] T. Piao, S.-M. Park, C.-H. Doh, S.-I. Moon. Intercalation of lithium ions into graphite electrodes studied by AC impedance measurements. *J. Electrochem. Soc.*, 146(8):2794–2798, 1999.
- [146] P. Yu, B. N. Popov, J. A. Ritter, R. E. White. Determination of the lithium ion diffusion coefficient in graphite. *J. Electrochem. Soc.*, 146(1):8–14, 1999.
- [147] S. Tippmann, D. Walper, L. Balboa, B. Spier, W. G. Bessler. Low-temperature charging of lithium-ion cells part I: Electrochemical modeling and experimental investigation of degradation behavior. *J. Power Sources*, 252:305–316, 2014.
- [148] J. Christensen. Modeling diffusion-induced stress in Li-ion cells with porous electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, 157(3):A366–A380, 2010.
- [149] J.-H. Song, S.-J. You, D. H. Jeon. Numerical modeling and experimental validation of pouch-type lithium-ion battery. *J. Appl. Electrochem.*, 44:1013–1023, 2014.
- [150] Y. Idemoto, T. Matsui. Thermodynamic stability, crystal structure, cathodic performance of $\text{Li}_{x}(\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3})\text{O}_2$ depend on the synthetic process and Li content. *Solid State Ionics*, 179(17–18):625–635, 2008.
- [151] W. Zheng, M. Shui, J. Shu, S. Gao, D. Xu, L. Chen, L. Feng, Y. Ren. GITT studies on oxide cathode $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ synthesized by citric acid assisted high-energy ball milling. *Bull. Mater. Sci.*, 36(3):495–498, 2013.
- [152] K. M. Shaju, G. V. S. Rao, B. V. R. Chowdari. Influence of Li-ion kinetics in the cathodic performance of layered $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$. *J. Electrochem. Soc.*, 151(9):A1324–A1332, 2004.
- [153] X.-Y. Zhang, W.-Y. Jiang, X.-P. Zhu, L. Qi. Characterization of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ synthesized by wet-chemical method. *Wuli Huaxue Xuebao/ Acta Physico - Chimica Sinica*, 26(6):1507–1514, 2010.
- [154] C. Julien, A. Mauger, K. Zaghib, H. Groult. Optimization of layered cathode materials for lithium-ion batteries. *Materials*, 9(595), 2016.
- [155] A. H. Wiedemann, G. M. Goldin, S. A. Barnett, H. Zhu, R. J. Kee. Effects of three-dimensional cathode microstructure on the performance of lithium-ion battery cathodes. *Electrochim. Acta*, 88:580–588, 2013.
- [156] M. C. Smart, B. V. Ratnakumar. Effects of electrolyte composition on lithium plating in lithium-ion cells. *J. Electrochem. Soc.*, 158(4):A379–A389, 2011.
- [157] T. R. Jow, M. B. Marx, J. L. Allen. Distinguishing Li^{+} charge transfer kinetics at NCA/electrolyte and graphite/electrolyte interfaces, NCA/electrolyte and LFP/electrolyte interfaces in Li-ion cells. *J. Electrochem. Soc.*, 159(5):A604–A612, 2012.
- [158] J. Xu, S.-L. Chou, Q.-F. Gu, H.-K. Liu, S.-X. Dou. The effect of different binders on electrochemical properties of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ cathode material in lithium ion batteries. *J. Power Sources*, 225:172–178, 2013.
- [159] S. Tan, L. Wang, L. Bian, J. Xu, W. Ren, P. Hu, A. Chang. Highly enhanced low temperature discharge capacity of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ with lithium boron oxide glass modification. *J. Power Sources*, 277:139–146, 2015.
- [160] A. Funabiki, M. Inaba, Z. Ogumi, S.-I. Yuasa, J. Otsuji, A. Tasaka. Impedance study on the electrochemical lithium intercalation into natural graphite powder. *J. Electrochem. Soc.*, 145(1):172–178, 1998.

- [161] B. Stiaszny, J. C. Ziegler, E. E. Krauß, J. P. Schmidt, E. Ivers-Tiffée. Electrochemical characterization and post-mortem analysis of aged LiMn₂O₄-Li(Ni_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2})O₂/graphite lithium ion batteries. part I: Cycle aging. *J. Power Sources*, 251:439–450, 2014.
- [162] V. R. Subramanian, V. Boovaragavan, V. Ramadesigan, M. Arabandi. Mathematical model reformulation for lithium-ion battery simulations: Galvanostatic boundary conditions. *J. Electrochem. Soc.*, 156(4):A260–A271, 2009.
- [163] N. Legrand, S. Raël, B. Knosp, M. Hinaje, P. Desprez, F. Lapicque. Including double-layer capacitance in lithium-ion battery mathematical models. *J. Power Sources*, 251:370–378, 2014.
- [164] C. Peabody, C. B. Arnold. The role of mechanically induced separator creep in lithium-ion battery capacity fade. *J. Power Sources*, 196:8147–8153, 2011.
- [165] A. Sheidaei, X. Xiao, X. Huang, J. Hitt. Mechanical behavior of a battery separator in electrolyte solutions. *J. Power Sources*, 196(20):8728–8734, 2011.
- [166] G.Y. Gor, J. Cannarella, J.H. Prévost, C.B. Arnold. A model for the behavior of battery separators in compression at different strain/charge rates. *J. Electrochem. Soc.*, 161(11):F3065–F3071, 2014.
- [167] G. Y. Gor, J. Cannarella, C. Z. Leng, A. Vishnyakov, C. B. Arnold. Swelling and softening of lithium-ion battery separators in electrolyte solvents. *J. Power Sources*, 294:167–172, 2015.
- [168] J. Xu, L. Wang, J. Guan, S. Yin. Coupled effect of strain rate and solvent on dynamic mechanical behaviors of separators in lithium ion batteries. *Mater. Des.*, 95:319–328, 2016.
- [169] U. Heider, R. Oesten, M. Jungnitz. Challenge in manufacturing electrolyte solutions for lithium and lithium ion batteries quality control and minimizing contamination level. *J. Power Sources*, 81-82:119–122, 1999.
- [170] J. Vetter, P. Novak, M. R. Wagner, C. Veit, K.-C. Möller, J. O. Besenhard, M. Winter, M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler, A. Hammouche. Ageing mechanisms in lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 147:269–281, 2005.
- [171] T. Kawamura, S. Okada, J.-I. Yamaki. Decomposition reaction of LiPF₆-based electrolytes for lithium ion cells. *J. Power Sources*, 156(2):547–554, 2006.
- [172] D. Djian, F. Alloin, S. Martinet, H. Lignier, J. Y. Sanchez. Lithium-ion batteries with high charge rate capacity: Influence of the porous separator. *J. Power Sources*, 172(1):416–421, 2007.
- [173] J. Cannarella, C. B. Arnold. Ion transport restriction in mechanically strained separator membranes. *J. Power Sources*, 226:149–155, 2013.
- [174] R. García-García, R. E. García. Microstructural effects on the average properties in porous battery electrodes. *J. Power Sources*, 309:11–19, 2016.
- [175] M. Ghalkhani, F. Bahiraei, G.-A. Nazri, M. Saif. Electrochemical-thermal model of pouch-type lithium-ion batteries. *Electrochim. Acta*, 247:569–587, 2017.
- [176] M. Park, X. Zhang, M. Chung, G. B. Less, A. M. Sastry. A review of conduction phenomena in Li-ion batteries. *J. Power Sources*, 195(24):7904–7929, 2010.
- [177] Y.-H. Chen, C.-W. Wang, G. Liu, X.-Y. Song, V. S. Battaglia, A. M. Sastry. Selection of conductive additives in Li-ion battery cathodes. *J. Electrochem. Soc.*, 154(10):A978–A986, 2007.
- [178] Y.-H. Chen, C.-W. Wang, X. Zhang, A. M. Sastry. Porous cathode optimization for lithium cells: Ionic and electronic conductivity, capacity, selection of materials. *J. Power Sources*, 195(9):2851–2862, 2010.
- [179] <http://www.matweb.com>, 27.09.2017.

- [180] C. Zhang, S. Santhanagopalan, M. A. Sprague, A. A. Pesaran. Coupled mechanical-electrical-thermal modeling for short-circuit prediction in a lithium-ion cell under mechanical abuse. *J. Power Sources*, 290:102–113, 2015.
- [181] L. S. D. Vasconcelos, R. Xu, J. Li, K. Zhao. Grid indentation analysis of mechanical properties of composite electrodes in Li-ion batteries. *Extreme Mech. Lett.*, 9:495–502, 2016.
- [182] X. Zhang, E. Sahraei, K. Wang. Deformation and failure characteristics of four types of lithium-ion battery separators. *J. Power Sources*, 327:693–701, 2016.
- [183] S. Kalnaus, Y. Wang, J. A. Turner. Mechanical behavior and failure mechanisms of Li-ion battery separators. *J. Power Sources*, 348:255–263, 2017.
- [184] J. Cannarella, X. Liu, C. Z. Leng, P. D. Sinko, G. Y. Gor, C. B. Arnold. Mechanical properties of a battery separator under compression and tension. *J. Electrochem. Soc.*, 161(11):F3117–F3122, 2014.
- [185] W. Wu, X. Xiao, X. Huang, S. Yan. A multiphysics model for the in situ stress analysis of the separator in a lithium-ion battery cell. *Computational Materials Science*, 83:127–136, 2014.
- [186] E. Sahraei, R. Hill, T. Wierzbicki. Calibration and finite element simulation of pouch lithium-ion batteries for mechanical integrity. *J. Power Sources*, 201:307–321, 2012.
- [187] W.-J. Lai, M. Y. Ali, J. Pan. Mechanical behavior of representative volume elements of lithium-ion battery cells under compressive loading conditions. *J. Power Sources*, 245:609–623, 2014.
- [188] J. A. Turner, S. Allu, S. Gorti, S. Kalnaus, A. Kumar, D. Lebrun-Grandie, S. Pannala, S. Simunovic, S. Slattery, H. Wang. Crash models for advanced automotive batteries: A review of the current state of the art. *Oak Ridge National Laboratory*, 2015.
- [189] B. Zhang, M. Metzger, S. Solchenbach, M. Payne, S. Meini, H. A. Gasteiger, A. Garsuch, B. L. Lucht. Role of 1,3-propane sultone and vinylene carbonate in solid electrolyte interface formation and gas generation. *J. Phys. Chem. C*, 119(21):11337–11348, 2015.
- [190] M. Y. Ali, W.-J. Lai, J. Pan. Computational models for simulations of lithium-ion battery cells under constrained compression tests. *J. Power Sources*, 242:325–340, 2013.
- [191] J. Cannarella, C. B. Arnold. Stress evolution and capacity fade in constrained lithium-ion pouch cells. *J. Power Sources*, 245:745–751, 2014.
- [192] A. Barai, R. Tangirala, K. Uddin, J. Chevalier, Y. Guo, A. McGordon, P. Jennings. The effect of external compressive loads on the cycle lifetime of lithium-ion pouch cells. *J. Energy Storage*, 13:211–219, 2017.
- [193] M. Ecker, P. Shafiei Sabet, D. U. Sauer. Influence of operational condition on lithium plating for commercial lithium-ion batteries - electrochemical experiments and post-mortem-analysis. *Appl. Energy*, 206:934–946, 2017.
- [194] T. Waldmann, M. Wilka, M. Kasper, M. Fleischhammer, M. Wohlfahrt-Mehrens. Temperature dependent ageing mechanisms in lithium-ion batteries - a post-mortem study. *J. Power Sources*, 262:129–135, 2014.
- [195] B. Stiaszny, J. C. Ziegler, E. E. Krauß, M. Zhang, J. P. Schmidt, E. Ivers-Tiffée. Electrochemical characterization and post-mortem analysis of aged LiMn₂O₄-NMC/graphite lithium ion batteries part II: Calendar aging. *J. Power Sources*, 258:61–75, 2014.
- [196] J. Zhou, P. H. L. Notten. Studies on the degradation of Li-ion batteries by the use of microreference electrodes. *J. Power Sources*, 177(2):553–560, 2008.
- [197] Y. Qi, S. J. Harris. In situ observation of strains during lithiation of a graphite electrode. *J. Electrochem. Soc.*, 157(6):A741–A747, 2010.

- [198] Y. Qi, Hector Jr., L. G., C. James, K. J. Kim. Lithium concentration dependent elastic properties of battery electrode materials from first principles calculations. *J. Electrochem. Soc.*, 161(11):F3010–F3018, 2014.
- [199] R. Grisat. Mechanical properties of electrodes for lithium-ion-batteries - analysis and modelling. *Advanced Battery Power Conference, Aachen*, 2015.
- [200] Z. Chen, L. Christensen, J. R. Dahn. Mechanical and electrical properties of poly(vinylidene fluoride-tetrafluoroethylene-propylene)/super-s carbon black swelled in liquid solvent as an electrode binder for lithium-ion batteries. *J. Appl. Polym. Sci.*, 91(5):2958–2965, 2004.
- [201] G. Liu, H. Zheng, A. S. Simens, A. M. Minor, X. Song, V. S. Battaglia. Optimization of acetylene black conductive additive and PVDF composition for high-power rechargeable lithium-ion cells. *J. Electrochem. Soc.*, 154(12):A1129–A1134, 2007.
- [202] C. Meyer, H. Bockholt, W. Haselrieder, A. Kwade. Characterization of the calendering process for compaction of electrodes for lithium-ion batteries. *J. Mater. Process. Technol.*, 249:172–178, 2017.
- [203] M. Gaberscek, J. Moskon, B. Erjavec, R. Dominko, J. Jamnik. The importance of interphase contacts in Li ion electrodes: The meaning of the high-frequency impedance arc. *Electrochim. Solid-State Lett.*, 11(10):A170–A174, 2008.
- [204] J. Illig. *Physically based Impedance Modelling of Lithium-Ion Cells*. PhD thesis, 2014.
- [205] M. S. Ding, K. Xu, S. S. Zhang, K. Amine, G. L. Henriksen, T. R. Jow. Change of conductivity with salt content, solvent composition, temperature for electrolytes of LiPF₆ in ethylene carbonate-ethyl methyl carbonate. *J. Electrochem. Soc.*, 148(10):A1196–A1204, 2001.
- [206] A. Nyman, M. Behm, G. Lindbergh. Electrochemical characterisation and modelling of the mass transport phenomena in LiPF₆-EC-EMC electrolyte. *Electrochim. Acta*, 53(22):6356–6365, 2008.
- [207] L. O. Valøen, J. N. Reimers. Transport properties of LiPF₆-based Li-ion battery electrolytes. *J. Electrochem. Soc.*, 152(5):A882–A891, 2005.
- [208] J. Wilhelm, S. Seidlmaier, P. Keil, J. Schuster, A. Kriele, R. Gilles, A. Jossen. Cycling capacity recovery effect: A coulombic efficiency and post-mortem study. *J. Power Sources*, 365:327–338, 2017.
- [209] F. Grimsmann, F. Brauchle, T. Gerbert, A. Gruhle, M. Knipper, J. Parisi. Hysteresis and current dependence of the thickness change of lithium-ion cells with graphite anode. *J. Energy Storage*, 12:132–137, 2017.
- [210] M. Ko, S. Chae, J. Cho. Challenges in accommodating volume change of si anodes for Li-ion batteries. *ChemElectroChem*, 2(11):1645–1651, 2015. Core shell design of Si/C Anode for accommodating swelling.

Abkürzungen

AC	Wechselstrom (engl. „alternating current“)
Al	Aluminium
BET	Methode zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach Brunauer, Emmet und Teller
CC	Konstantstrom (engl. „constant current“)
CV	Konstantspannung (engl. „constant voltage“)
CPE	Konstantphasenelement (engl. „constant phase element“)
C-Rate	Auf die Nennkapazität einer Zelle normierte Stromstärke
DFT	Dichtefunktionaltheorie
EC	Ethylencarbonat
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
EMC	Ethylmethylcarbonat
FIB	Fokussierter Ionenstrahl (engl. „focused ion beam“)
FEM	Finite Elemente Methode
GITT	Galvanostatische intermittierende Titration
He	Helium
Hg	Quecksilber
ICP-OES	optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (engl. „inductively coupled plasma optical emission spectrometry“)
Li	Lithium
LIC	Lithiuminterkalationsverbindung (engl. „lithium intercalation compound“)
NMP	N-Methyl-2-pyrrolidon
NCM	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$
OCV	Ruhespannung (engl. „open circuit voltage“)
PC	Propylencarbonat
PE	Polyethylen
PEEK	Polyetheretherketon

PGV	Porengrößenverteilung
PVDF	Polyvinylidenfluorid
RC	Parallelschaltung eines ohmschen Widerstands und eines Kondensators
REM	Rasterelektronenmikroskop
RMS	Quadratisches Mittel (engl. „root mean square“)
SEI	Passivierungsschicht zwischen Aktivmaterial und Elektrolyt (engl. „solid electrolyte interface“)
SOC	Ladezustand (engl. „state of charge“)
SOH	Alterungszustand (engl. „state of health“)
TBA-PF₆	Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat
TLM	Transportmodell in porösen Strukturen (engl. „transmission line model“)
VC	Vinylencarbonat
XRD	Röntgendiffraktometrie (engl. „X-ray diffraction analysis“)

Nomenklatur

Symbol	Bezeichnung	Einheit
a	Spezifische Oberfläche innerhalb eines Volumenelements	m^{-1}
A	Fläche	m^2
c	Konzentration	mol m^{-3}
C	Zellkapazität	Ah
$C_{p,cell}$	Wärmekapazität der Zelle	J K^{-1}
d	Durchmesser	m
D	Diffusionskoeffizient	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
E	Elastizitätsmodul	Pa
E_A	Aktivierungsenergie	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
E_c	Elastizitätsmodul des Gehäuses (case)	Pa
F	Kraft	N
F_N	Normalkraft	N
F_R	Reibkraft	N
f	Effektive ionische Leitfähigkeit in den Poren	a.u.
f	Frequenz	s^{-1}
f_{\pm}	Aktivität	a.u.
g	Ausdehnungsfaktor	a.u.
G	Schermodul	Pa
i	Stromdichte	A m^{-3}
i_0	Austauschstromdichte	A m^{-2}
i_n	Grenzflächenfluss	$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
I	Stromstärke	A
j	Imaginäre Einheit	a.u.
k	Reaktionsrate	m s^{-1}
K	Elastizitätsmodul bei einachsiger Druckbelastung	Pa
l	Länge	m
L	Diffusionslänge	m

Symbol	Bezeichnung	Einheit
m	Masse	kg
M	Molare Masse	kg mol ⁻¹
n	Stoffmenge	mol
p	Druck	Pa
\dot{q}_{ohm}	Spezifischer Wärmestrom d. ohmsche Leitung	J m ⁻³ s ⁻¹
\dot{q}_{rev}	Spezifischer Wärmestrom d. reversible Reaktion (Entropieänderung)	J m ⁻³ s ⁻¹
\dot{q}_{reac}	Spezifischer Wärmestrom d. Reaktionswärme	J m ⁻³ s ⁻¹
\dot{Q}_{conv}	Wärmestrom d. Konvektion	J s ⁻¹
\dot{Q}_{rad}	Wärmestrom d. Strahlung	J s ⁻¹
Q	Ladungsmenge	As
Q	Constant Phase Element	F s ^{$\beta-1$} m ²
r	Radius	m
R	Ohmscher Widerstand	Ω
$R_{contact}$	Kontaktwiderstand	Ω
R_{ion}	Ionischer Widerstand	Ω
R_{tot}	Gesamtwiderstand	Ω
R_p	Partikelradius	m
S	Oberfläche	m ²
S_{BET}	Spezifische Oberfläche aus BET-Messung	m ² g ⁻¹
t	Zeit	s
t	Schichtdicke	m
t_+^0	Transportzahl von Li ⁺ im Elektrolyten	a.u.
T	Temperatur	°C bzw. K
u	Mechanische Verschiebung	m
U	Spannung	V
v	Volumenanteil	a.u.
V	Volumen	m ³
V_m	Molares Volumen	m ³ mol ⁻¹
x	Lithiierungsgrad	a.u.
x	Raumrichtung	m
z	Anzahl der Elementarladungen	a.u.
Z	Impedanz	Ω
Z_w	Warburgimpedanz	Ω

Symbol	Bezeichnung	Einheit
α	Durchtrittsfaktor	a.u.
α_{conv}	Konvektiver Wäremübergangskoeffizient	$\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$
α_T	Thermischer Ausdehnungskoeffizient	K^{-1}
β	Bruggeman-Exponent	a.u.
γ	Phasenwinkelkonstante des Q-Elements (CPE)	a.u.
γ	Oberflächenspannung	N m^{-1}
ε	Relative Dehnung bzw. Kompression	a.u.
ϵ	Emissionsgrad	a.u.
ϑ	Kontaktwinkel	\circ
Θ	Warburg Koeffizient	$\Omega \text{s}^{1/2}$
κ	Elektrische bzw. ionische Leitfähigkeit	S m^{-1}
μ	Reibungskoeffizient	a.u.
ν	Querkontraktionszahl	a.u.
ν_l	Thermodynamischer Faktor des Elektrolyten	a.u.
ρ	Dichte	kg m^{-3}
σ	Mechanische Spannung	Pa
τ	Tortuosität	a.u.
τ	Pulsdauer	s
φ	Potential	V
ϕ	Relative Porosität	a.u.
ϕ_a	Aktiver Festkörperanteil	a.u.
ϕ_p	Passiver Festkörperanteil	a.u.
χ_{Li}	Volumenänderung durch Lithiierung	a.u.
ω	Kreisfrequenz	s^{-1}
Ω	Molares Volumen	$\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$

Subskript	Bezeichnung
0	Initialzustand
50	Medianwert
<i>a</i>	Aktivmaterial
<i>an</i>	Anode
<i>cat</i>	Kathode
<i>ct</i>	Durchtrittsreaktion (charge transfer)
<i>D</i>	Diffusion
<i>e</i>	Elektrisch
<i>electrode</i>	Elektrodenbeschichtung
<i>eq</i>	Gleichgewichtszustand
<i>l</i>	Elektrolyt (liquid)
<i>Li</i>	Durch Li-Interkalation verursacht
<i>m</i>	Mischung
<i>max</i>	Maximalwert
<i>ox</i>	Oxidationsreaktion
<i>p</i>	Partikel
<i>puls</i>	Während des Strompulses
<i>r</i>	Radial
<i>red</i>	Reduktionsreaktion
<i>ref</i>	Referenzwert
<i>s</i>	Festkörper bzw. Aktivmaterial (solid)
<i>sep</i>	Separator
<i>spec</i>	Spezifisch
<i>spheric</i>	Kugelförmig
<i>t</i>	Tangential

Konstante	Bezeichnung	Wert
N_A	Avogadro-Konstante	$6,0221415 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
R	Allgemeine Gaskonstante	$8,314472 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
e	Elementarladung	$1,60217653 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
F	Faraday-Konstante	$96485,3383 \text{ C mol}^{-1}$
σ_B	Stefan-Boltzmann-Konstante	$5,6704 \cdot 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$

Veröffentlichungen

1. D. Sauerteig, S. Ivanov, H. Reinshagen, A. Bund, Reversible and irreversible dilation of lithium-ion battery electrodes investigated by in-situ dilatometry, *J. Power Sources* 342, pp. 939-946 (2017).
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.12.121>
2. V. Müller, R. Kaiser, S. Poller, D. Sauerteig, R. Schwarz, M. Wenger, V. Lorentz, M. März, Introduction and application of formation methods based on serial-connected lithium-ion battery cells, *J. Energy Storage* 14, pp. 56-61 (2017).
<https://doi.org/10.1016/j.est.2017.09.013>
3. D. Sauerteig, N. Hanselmann, A. Arzberger, H. Reinshagen, S. Ivanov, A. Bund, Electrochemical-Mechanical Coupled Modeling and Parameterization of Swelling and Ionic Transport in Lithium-Ion Batteries, *J. Power Sources* 378, pp. 235-247 (2018).
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.12.044>
4. V. Müller, R. Kaiser, S. Poller, D. Sauerteig, Importance of the constant voltage charging step during lithium-ion cell formation, *J. Energy Storage* 15, pp. 256-265 (2018).
<https://doi.org/10.1016/j.est.2017.11.020>

Konferenzbeiträge

1. D. Sauerteig, H. Reinshagen, A. Bund, Mechanical electrode characterization methods for optimized lithium ion battery cells, Poster, Kraftwerk Batterie, Münster (2016).
2. D. Sauerteig, H. Reinshagen, A. Bund, Pressure-induced ionic transport limitations in porous lithium-ion battery materials, Poster, Advanced Automotive Battery Conference, San Francisco (2017).