



Lehrstuhl für Elektrische Energiespeichertechnik  
Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik  
Technische Universität München

# Methodik zur Simulation des mechanischen Verhaltens von Lithium-Ionen-Zellen

**Bernhard Rieger**

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik der  
Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. Ralph Kennel  
Prüfer der Dissertation: 1. Prof. Dr.-Ing. Andreas Jossen  
2. Prof. Dr.-Ing. Michael A. Danzer

Die Dissertation wurde am 14.11.2016 bei der Technischen Universität München eingereicht  
und durch die Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik am 04.05.2017  
angenommen.



# Danksagung

Die vorliegende Dissertation entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für elektrische Energiespeichertechnik unter der Betreuung von Prof. Dr.-Ing. Andreas Jossen. Finanziert wurde diese von der Audi AG im Rahmen eines INI.TUM-Projektes.

Vor allem möchte ich Prof. Dr.-Ing. Andreas Jossen für die Unterstützung und die Chance zur Promotion bedanken. Das stets große Interesse an meinen Forschungsthemen, sowie das mir entgegengebrachte Vertrauen waren ein wichtiger Baustein zum Erreichen der Ziele. Zudem danke ich Prof. Dr.-Ing. Michael A. Danzer für die Erstellung des Zweitgutachtens.

Ich bedanke mich sehr herzlich bei meinem Abteilungsleiter bei der Audi AG, Dr.-Ing. Christian Allmann, für die Chance auf eine Kooperationspromotion. Dr. techn. Dipl.-Ing. Dipl.-Ing. Michael Hinterberger möchte ich herzlichst für die Betreuung bei der Audi AG, sowie die Hilfe bei der Finanzierung und Umsetzung von Prüfständen danken.

Hervorzuheben ist die Unterstützung unseres Technikers Korbinian Schmidt und seinen Kollegen, die mit verschiedensten Prüfstandsauftbauten und kreativen Optimierungsideen einen großen Anteil am experimentellen Teil dieser Arbeit hatten.

Besonderer Dank gebührt Simon Erhard für die fachliche Betreuung und die vielen hilfreichen Diskussionen. Hervorzuheben ist zudem zum Ende der Promotion die Wichtigkeit meiner Bürokollegen für meine fachliche und überfachliche Weiterentwicklung. Das Büro durfte ich mir mit den großartigen Kollegen Simon Erhard, Alexander Rheinfeld und Patrick Osswald teilen.

Großer Dank gebührt auch meinen vielen Studenten, welche mir motiviert in meiner Forschungsarbeit zur Seite standen. Besonders hervorzuheben sind die Beiträge von Bernhard Stöckl, Christopher Willmann, Lu Cong, Moritz Venator und Daniel Beike.

Abschließend bedanke ich mich sehr herzlich für den bedingungslosen Beistand und die Nachsicht meiner Freunde, meiner Familie und meiner Lebensgefährtin Eva-Maria Geinzer, welche für mich einen wichtigen Rückhalt und Ausgleich bedeutete.



# Kurzfassung

Lithium-Ionen-Zellen sind aufgrund der hohen Leistungs- und Energiedichte als elektrochemischer Energiespeicher in mobilen Anwendungen weit verbreitet. Bei der Ein- und Auslagerung von Lithium-Ionen und durch Alterungsprozesse kommt es jedoch zu Volumenänderungs-Effekten in den Aktivmaterialien. Diese führen zu einer Dickenänderung der Zelle oder einem Kraftanstieg, falls die Zellen auf ein konstantes Maß verspannt sind. In Modulen für Elektrofahrzeuge sind eine definierte Anzahl an Zellen verspannt, sodass während des Betriebes eine kontinuierliche Belastung auf die Modulkonstruktion entsteht. Diese Belastung beeinflusst auch die Lebensdauer der Zellen, sodass die Sicherstellung von mechanisch optimalen Betriebsbedingungen ein wichtiger Faktor für die optimale Lebensdauer der gesamten Batterie darstellt. Bei der frühzeitigen Auslegung der Modulkonstruktion wäre die Simulation der mechanischen Eigenschaften von Lithium-Ionen-Zellen deshalb äußerst hilfreich. Bisher besteht jedoch unzureichendes Wissen über die Wirkzusammenhänge der Volumenänderungs-Effekte in Lithium-Ionen-Zellen.

In dieser Arbeit wird deshalb eine Methodik entwickelt, um die akkurate Beschreibung des mechanischen Verhaltens von Lithium-Ionen-Zellen bei einer Ladezustandsänderung basierend auf elektrochemischen Modellen zu ermöglichen. Hierzu wurde zunächst mit einem Modell eines einzelnen Partikels der Einfluss von Konzentrationsgradienten auf dessen Ausdehnung simuliert. Dabei zeigte sich für realistisch gewählte Diffusionskonstanten kein Einfluss von Konzentrationsgradienten.

Anschließend erfolgte die Untersuchung von Volumenänderungseffekten auf unterschiedlichen Größenebenen. Hierbei wurde zur besseren Vergleichbarkeit stets die gleiche Zelle verwendet. Zunächst wurde die Dehnungsfortsetzung von der Partikel- auf die Elektrodenoberfläche erforscht. Dabei wurde anhand von Röntgendiffraktometrie die Volumenänderung in der Gitterstruktur des Aktivmaterials und mittels Dilatometrie die Ausdehnung der Elektrode mit dem gleichen Aktivmaterial ermittelt. Es zeigte sich eine anisotrope Ausdehnung der Elektrode, welche durch ein mechanisches Mikrostruktur-Modell nachgewiesen wurde und maßgeblich vom Aktivmaterialanteil abhängt.

Überdies wurde die Dilatometrie an der Anode und an der Kathode der untersuchten Zelle durchgeführt. Die Anode wies eine nichtlineare Volumenänderung auf mit einem Bereich, in welchem trotz Lithium-Auslagerung nahezu keine Volumenänderung stattfindet. Die Dickenänderung der Kathode (Lithium-Cobaltoxid) verlief linear. Zudem wurde eine gute Korrelation der Messungen einzelner Elektroden mit der Messung an der kompletten Pouchzelle erreicht.

Als nächstes wurde mittels Streifenlicht 3D-Scanning der mechanische Einfluss der Pouchfolie auf die Deformation der Zelle untersucht. Dabei zeigte sich, dass der Einfluss der Pouchfolie vernachlässigbar ist.

Basierend auf diesen Erkenntnissen erfolgte die eindimensionale Simulation der Zelldicke. Es wurde zunächst eine Entladung mit geringem Strom untersucht und dabei eine sehr gute Korrelation mit den experimentellen Daten erreicht. Bei höheren Stromraten zeigte sich sowohl in der Simulation als auch in der Messung ein Verschwinden des Volumenänderungs-Plateaus, was auf starke Konzentrationsgradienten in der negativen Elektrode hindeutet. Dies wurde durch die Untersuchung des Relaxationsverhaltens nachgewiesen.

Anschließend erfolgte die Simulation großformatiger Zellen, um diese nicht wie konventionell anhand von Differenzen in der lokalen Stromdichte oder der Temperatur, sondern auch anhand mechanischer Parameter wie der Homogenität der Dickenänderung oder der mechanischen Spannungen in den Partikeln zu bewerten. Dabei zeigte sich, dass die Unterschiede in der Dickenänderung der Zelle gering sind und durch thermische Effekte reduziert werden, jedoch die mechanischen Spannungen in der positiven Elektrode signifikant von der Anordnung der Anschlusstabs beeinflusst werden.

Abschließend wurde mit der lokalen Dickenmessung durch Laser-Scanning eine Methode zur zerstörungsfreien Untersuchung lokaler Alterungseffekte entwickelt.

# Abstract

Lithium-ion batteries are applied as electrochemical energy storage technology in a wide range in mobile devices due to their high energy- and power density. However, volumetric changes in the active materials occur during charging, discharging and aging processes. These lead to a thickness change of the cells or force buildup when the cells are constrained. In modules for electric vehicles, the cells are constrained. This results in continuous stress on the module construction during operation. As this stress also affects the aging behavior of the cells, it is crucial to ensure optimal mechanical operating conditions for the cells to achieve a long battery working life. To do so, modeling the mechanical behavior of lithium-ion cells would be beneficial during the development process of the module construction. However, the knowledge of the occurring volumetric changes at different length scales is insufficient to model the mechanical behavior of lithium-ion cells.

To overcome this limitation, a methodology was developed in this work to model the mechanical behavior of lithium-ion cells based on electrochemical models. Firstly, the influence of concentration gradients in a single particle on its expansion was modeled. For realistic diffusion coefficients, no impact of concentration gradients was observed.

Afterwards, the volumetric changes were investigated at various length scales. The same cell was used in the different studies to assure comparability of the experiments. In a first step, the strain propagation from the crystal structure to the electrode level was investigated. An anisotropic electrode expansion was detected and verified using mechanical models of the microstructure. Furthermore, a significant impact of active material fraction on the electrode expansion was identified.

Moreover, dilatometry was applied at both anode and cathode of the investigated cell. A nonlinear thickness change with a plateau region was observed for the anode, whereas the thickness change of the cathode was linear. The results of the single electrode measurements correlated very well with measurements applied at the complete pouch cell.

Next, the mechanical influence of the pouch foil on the deformation of the battery was studied using structured-light 3D scanning. It was shown that the impact of the pouch foil is negligible. Based on these results, the mechanical behavior of the investigated cell was modeled. For a low current discharge, a very good correlation of experimental and simulated data was achieved. For higher current rates, a vanishing thickness plateau was observed in both experiment and simulation, which indicates concentration gradients in the negative electrode. This was verified by studying the behavior during relaxation.

Afterwards, this one-dimensional approach was extended to model large format cells and benchmark them not only conventionally by their current density or temperature inhomogeneity, but also by mechanical parameters like displacement or stress homogeneity. It was shown that the variation in the displacement is low. In contrast to that, the mechanical stress in the positive electrode is strongly affected by the tab configuration.

In a last step, a test stand for the local thickness detection was developed to study local aging effects nondestructively.



# Abkürzungsverzeichnis

CC	Konstantstrom ( <i>engl.</i> constant current)
CCM	Ableitermodell ( <i>engl.</i> current collector model)
CCF	zentral zusammengesetzt ( <i>engl.</i> central composite face-centered)
CT	Design mit gegenüberliegenden Ableitertabs ( <i>engl.</i> counter tab design)
CV	Konstantspannung ( <i>engl.</i> constant voltage)
DEC	Diethylcarbonat
DFT	Dichtefunktionaltheorie ( <i>engl.</i> density functional theory)
DMC	Dimethylcarbonat
DoD	Entladetiefe ( <i>engl.</i> depth of discharge)
DVA	Differentielle Spannungsanalyse ( <i>engl.</i> differential voltage analysis)
EC	Ethylencarbonat
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
EV	Elektrofahrzeug ( <i>engl.</i> electric vehicle)
ICE	Fahrzeug mit Verbrennungsmotor ( <i>engl.</i> internal combustion engine)
ICT	<i>engl.</i> iterative closest point algorithm
LCO	Lithium-Kobaltoxid
LFP	Lithium-Eisenphosphat
LMO	Lithium-Manganoxid
LVDT	induktiver Wegsensor ( <i>engl.</i> linear variable differential transformer)
NCA	Nickel-Kobalt-Aluminiumoxid
ND	Neutronendiffraktometrie
NiMH	Nickel-Metallhydrid
NMC	Nickel-Mangan-Kobaltoxid
NMP	N-Methyl-2-pyrrolidon
PCM	Physiko-chemisches Modell
PID	Spannungsinduzierte Diffusion ( <i>engl.</i> pressure induced diffusion)
PTFE	Polytetrafluorethylen
RD	Reguläres Design (nebeneinander liegende Ableitertabs)
RSPM	Repräsentatives sphärisches Partikelmodell
SEI	<i>engl.</i> solid electrolyte interface
SoC	Ladezustand ( <i>eng.</i> state of charge)
SoH	Alterungszustand ( <i>engl.</i> state of health)
XRD	Röntgendiffraktometrie ( <i>engl.</i> X-ray diffraction)



# Symbolverzeichnis

## Variablen

$\alpha_{\text{Zelle}}$	Thermische Ausdehnung Pouchzelle	$\mu\text{m K}^{-1}$
$\alpha_{\text{T}}$	Temperaturkoeffizient spezifischer Widerstand	$\text{K}^{-1}$
$\alpha_{\text{konv}}$	Konvektiver Wärmeübergangskoeffizient	$\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$
$\alpha_{\text{tab}}$	Konvektiver Wärmeübergangskoeffizient an den Anschluss- tabs	$\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$
$\alpha_{\text{a}}$	Anodischer Ladungsdurchtrittskoeffizient	
$\alpha_{\text{c}}$	Kathodischer Ladungsdurchtrittskoeffizient	
$\alpha_{\text{B}}$	Porositäts-Tortuositäts-Koeffizient	
$\alpha_{\text{Brugg}}$	Bruggeman-Koeffizient	
$\alpha_{\text{th}}$	Thermischer Ausdehnungskoeffizient	$\mu\text{m K}^{-1}$
$bt_i$	Binderdicke in $i$ -Richtung	m
$bw_i$	Binderbreite in $i$ -Richtung	m
$\delta_{ij}$	Kronecker-Delta	
$\Delta h$	Dickenänderung Elektrode	
$\epsilon_{\text{rad}}$	Emissionsgrad	
$\epsilon_i$	Volumenanteil der Spezies $i$	
$\epsilon_{ij}$	Komponenten des Dehnungstensors	
$\eta$	Überpotential	V
$\kappa$	Leitfähigkeit des Elektrolyten	$\text{S m}^{-1}$
$\kappa_{\text{eff}}$	Effektive Leitfähigkeit des Elektrolyten	$\text{S m}^{-1}$
$\lambda_i$	Thermische Leitfähigkeit der Schicht $i$	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$
$\lambda$	Thermische Leitfähigkeit	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$
$\nu$	Poissonzahl	
$\rho_{\text{stack}}$	Durchschnittliche Dichte der Zelle	$\text{g cm}^{-3}$
$\sigma_{\text{s}}$	elektrische Leitfähigkeit der festen Phase	S/m
$\sigma$	Mechanischer Spannungstensor	Pa
$\sigma_{ij}$	Komponenten des Spannungstensors	Pa
$\sigma_{\text{max}}$	Maximale mechanische Spannung in der Elektrode	Pa
$\sigma_{2\text{D,max}}$	Maximale mechanische Spannung in der Elektrode auf der gesamten Zelle	Pa
$\Phi_{\text{s}}$	Potential der festen Phase	V
$\Phi_{\text{l}}$	Potential der flüssigen Phase	V
$\Phi_{\text{CC}}$	Potential des Stromableiters	V
$\chi$	Skalierungsfaktor der Materialanteile	
$\Omega$	Partielles molares Volumen	$\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$
$a_{\text{s}}$	Spezifische Oberfläche	$\text{m}^{-1}$
$c_{\text{l}}$	Lithium-Konzentration im Elektrolyt	$\text{mol m}^{-3}$
$c_{\text{l,ref}}$	Lithium-Referenzkonzentration im Elektrolyt	$\text{mol m}^{-3}$
$c_{\text{s}}$	Lithium-Konzentration in der festen Phase (Partikel)	$\text{mol m}^{-3}$

$c_{s,0}$	Initiale Lithium-Konzentration im Partikel	$\text{mol m}^{-3}$
$c_{s,1}$	Finale Lithium-Konzentration in der festen Phase	$\text{mol m}^{-3}$
$c_{s,av}(r)$	Durchschnittliche Lithium-Konzentration in radialer Dimension zwischen 0 und $r$	$\text{mol m}^{-3}$
$\bar{c}_s$	Durchschnittliche Lithium-Konzentration im Partikel	$\text{mol m}^{-3}$
$c_{s,max}$	Maximal erreichbare Lithium-Konzentration	$\text{mol m}^{-3}$
$c_{s,surf}$	Lithium-Konzentration an der Partikeloberfläche	$\text{mol m}^{-3}$
$c_{p,stack}$	Spezifische Wärmekapazität der Zelle	$\text{J K}^{-1} \text{kg}^{-1}$
$D_l$	Lithium-Diffusivität im Elektrolyten	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$D_{l,eff}$	Effektive Lithium-Diffusivität im Elektrolyten	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$D_s$	Diffusionskonstante des Lithiums im Aktivmaterialpartikel	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$d_{tab}$	Abstand Anschlussstab zum Rand der Zelle	m
$E$	E-Modul	Pa
$E$	E-Modul Binder	Pa
$f_{\pm}$	Aktivitätskoeffizient	
$g$	Ausdehnungskoeffizient	
$g_i$	Ausdehnungskoeffizient in Raumrichtung $i$	
$\Delta h$	Dickenänderung Elektrode	m
$h_{tab}$	Länge Anschlussstab Pouchzelle	m
$j_n$	molare Ionenflussdichte	$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
$Im\{Z\}$	Imaginärteil des Impedanzspektrums	$\Omega$
$i_0$	Austauschstromdichte	$\text{A m}^{-2}$
$i_l$	Stromdichte in der flüssigen Phase	$\text{A m}^{-2}$
$i_s$	Stromdichte in der festen Phase	$\text{A m}^{-2}$
$i_{CC}$	Stromdichte im Stromableiter	$\text{A m}^{-2}$
$i_{PCM}$	Strom im 1D PCM	$\text{A m}^{-2}$
$k_{ref}$	Referenz-Reaktionsratenkonstante	$\text{m s}^{-1}$
$k_a$	Anodische Reaktionsratenkonstante	$\text{m s}^{-1}$
$k_c$	Kathodische Reaktionsratenkonstante	$\text{m s}^{-1}$
$L_{Zelle}$	Dicke der Zelle	m
$l_{stack}$	Länge des Elektrodenstapels der Pouchzelle	m
$\mu$	Chemisches Potential	$\text{J mol}^{-1}$
$\mu^\theta$	Chemisches Standard-Potential	$\text{J mol}^{-1}$
$n$	Anzahl einzeln beschichteter Elektroden im Elektrodenstapel	
$\nu_{l,+}$	Anzahl der entstehenden Kationen bei der Dissoziation von einem Molekül Elektrolyt	
$\nu_{l,-}$	Anzahl der entstehenden Anionen bei der Dissoziation von einem Molekül Elektrolyt	
$n$	Anzahl Elektrodenpaare in der Zelle	
$q_{konv}$	Konvektive Wärmeabgabe	$\text{W m}^{-2}$
$q_{cond}$	Wärmefluss durch Wärmeleitung	$\text{W m}^{-2}$
$q_{Rand}$	Konvektive Wärmeabgabe an den Rändern	$\text{W m}^{-2}$
$q_{tab}$	Konvektive Wärmeabgabe	$\text{W m}^{-2}$
$q_{tot}$	Insgesamte Wärmegeneration im 1D PCM	$\text{W m}^{-3}$
$R_p$	Partikelradius	$\mu\text{m}$
$Re\{Z\}$	Realteil des Impedanzspektrums	$\Omega$

$s(c_s)$	Konzentrationsabhängige Volumenänderung	
$T$	Temperatur	K
$T_0$	Anfangstemperatur	K
$T_\infty$	Umgebungstemperatur	K
$t_+$	Transferenzzahl der Lithium-Ionen	
$t_i$	Dicke der Schicht $i$	m
$t_{e,0}$	Initiale Elektrodendicke	m
$\Delta t_{\text{Zelle}}$	Dickenänderung der Zelle	m
$\Delta t_{\text{int}}$	Dickenänderung der Zelle durch Interkalation	$\mu\text{m}$
$\Delta t_{\text{th}}$	Thermische Ausdehnung der Zelle	m
$\Delta t_{\text{tot}}$	Totale Ausdehnung der Zelle	m
$\Delta t_e$	Vertikale Dickenänderung der Elektrode	m
$\mathbf{u}$	Verschiebungsvektor	m
$u_i$	Mobilität der Spezies $i$	$\text{cm}^2 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
$U_{\text{OCV}}$	Gleichgewichtsspannung	V
$U_{\text{OCV,ref}}$	Gleichgewichtsspannung bei Referenztemperatur	V
$U_{\text{Zelle}}$	Zellspannung	V
$U_\theta$	Elektrochemisches Standardpotential	V
$V_{\text{Zelle}}$	Volumen der Zelle	$\text{m}^3$
$\Delta V$	Volumenänderung in der Kristallstruktur	
$\Delta V_p$	Volumenänderung in den Partikeln	
$x$	Lithiierungsgrad der Anode	
$y$	Lithiierungsgrad der Kathode	
$w_{\text{stack}}$	Breite des Elektrodenstapels	m
$w_{\text{tab}}$	Breite des Anschlussstabs	m

## Naturkonstanten

$F$	Faraday-Konstante	$\text{C mol}^{-1}$
$R$	Universelle Gaskonstante	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$\sigma_B$	Boltzmann-Konstante	$\text{J K}^{-1}$

## Index

2D	2D-Geometrie
AM	Aktivmaterial
b	Binder
CC	Stromableiter ( <i>engl.</i> current collector)
eff	Effektivwert
exp	experimentell
int	interkalationsbedingt
irrev	irreversibel
konv	konvektiv
l	flüssige Phase
neg	negative Elektrode

PCM	Physiko-chemisches Modell
pos	positive Elektrode
rad	Strahlung ( <i>engl.</i> radiation)
rev	reversibel
s	feste Phase
sep	Separator
stack	Elektrodenstapel ( <i>engl.</i> stack)
tab	Anschlussstab
th	thermisch
theor	theoretisch
tot	total
OCV	Gleichgewichtsspannung ( <i>engl.</i> open-circuit voltage)
Zelle	Vollzelle
$\infty$	Umgebung
0	Anfangszustand
1	Endzustand

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Ausgangssituation . . . . .	1
1.2	Problemstellung und Zielsetzung . . . . .	1
1.3	Aufbau der Arbeit . . . . .	2
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1	Funktionsweise von Lithium-Ionen-Zellen . . . . .	6
2.2	Volumenänderung bei der Lithium-Interkalation in Graphit . . . . .	8
2.2.1	Gitterstruktur des Graphits bei unterschiedlichen Lithiierungsgraden . . . . .	9
2.2.2	Veränderung der Gitterparameter bei Lithium-Interkalation . . . . .	11
2.3	Volumenänderung bei der Lithium-Interkalation in Kathoden-Materialien . . . . .	13
2.3.1	Lithium-Cobaltoxid (LCO) . . . . .	13
2.3.2	Lithium-Nickel-Mangan-Cobaltoxid (NMC) . . . . .	14
2.3.3	Nickelreiches NMC . . . . .	15
2.3.4	Lithium-Nickel-Cobalt-Aluminiumoxid (NCA) . . . . .	17
2.3.5	Lithium-Eisenphosphat (LFP) . . . . .	17
2.4	Zusammenfassung der Volumenänderungen . . . . .	18
2.5	Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) . . . . .	19
<b>3</b>	<b>Multi-physikalische Simulation von Lithium-Ionen-Zellen</b>	<b>21</b>
3.1	Elektrochemische Modellbildung . . . . .	21
3.1.1	Grundbegriffe . . . . .	21
3.1.2	Massentransport in der flüssigen Phase . . . . .	22
3.1.3	Massentransport in der festen Phase . . . . .	25
3.1.4	Das Newman-Modell . . . . .	26
3.2	Thermisches Verhalten . . . . .	28
3.2.1	Wärme-generation in der porösen Elektrode . . . . .	29
3.2.2	Wärmetransport in der Vollzelle . . . . .	29
3.3	Mechanische Kopplung . . . . .	30
3.3.1	Grundlagen der linearen Elastizitätstheorie . . . . .	31
3.3.2	Mechanische Spannungen im sphärischen Partikel . . . . .	33
3.3.3	Spannungsinduzierte Diffusion in der festen Phase . . . . .	35
3.3.4	Auswirkung der Volumenänderung einzelner Partikel auf Elektrodenoberfläche . . . . .	36
3.3.5	Auswirkungen der Volumenänderung einzelner Partikel auf Zellebene . . . . .	37
3.4	Zusammenfassung . . . . .	39
<b>4</b>	<b>Ansatz zur Simulation des mechanischen Verhaltens von Lithium-Ionen-Zellen</b>	<b>41</b>
4.1	Vorbetrachtung auf Partikelebene . . . . .	41
4.1.1	Modellaufbau . . . . .	42
4.1.2	Ergebnisse . . . . .	44

4.2	Dehnungsfortsetzung von der Partikel- auf die Elektrodenenebene . . . . .	47
4.2.1	Methodik . . . . .	47
4.2.2	Modellierung . . . . .	51
4.2.3	Versuchsergebnisse . . . . .	55
4.2.4	Ergebnisse der Modellierung . . . . .	59
4.2.5	Approximation der Dickenänderung der Elektrode . . . . .	66
4.3	Verhalten der Zelle . . . . .	67
4.3.1	Methodik . . . . .	68
4.3.2	Anteile der Anode und Kathode an der Dickenänderung der Pouchzelle . . . . .	71
4.3.3	Einfluss der Pouchfolie auf die Dickenänderung der Zelle . . . . .	75
4.4	Zusammenfassung . . . . .	77
<b>5</b>	<b>Eindimensionale Simulation der Zelldicke</b>	<b>79</b>
5.1	Modellansatz . . . . .	79
5.1.1	Physiko-chemisches Modell in den porösen Elektroden . . . . .	79
5.1.2	Berechnung der Zelldicke . . . . .	80
5.1.3	Thermisches Modell . . . . .	83
5.1.4	Parameter . . . . .	85
5.2	Versuchsdurchführung . . . . .	86
5.3	Ergebnisse und Diskussion . . . . .	87
5.3.1	Dickenänderung der Zelle bei geringem Strom . . . . .	87
5.3.2	Thermische Ausdehnung . . . . .	88
5.3.3	Verhalten der Zelle bei Stromraten von 0,5C bis 2C . . . . .	89
5.3.4	Analyse des Relaxationsverhaltens . . . . .	91
5.4	Zusammenfassung . . . . .	93
<b>6</b>	<b>Simulation großformatiger Zellen</b>	<b>95</b>
6.1	Modellierung . . . . .	95
6.1.1	Modellierungsansatz . . . . .	96
6.1.2	Untersuchte Zelldesigns . . . . .	97
6.1.3	Thermische Simulation . . . . .	97
6.1.4	Lokale Dickenänderung und mechanische Spannungen im Partikel . . . . .	99
6.2	Simulationsergebnisse . . . . .	100
6.2.1	Temperatur- und Stromdichteverteilung . . . . .	101
6.2.2	Dickenänderung . . . . .	102
6.2.3	Mechanische Spannungen in den Partikeln . . . . .	105
6.3	Zusammenfassung . . . . .	109
<b>7</b>	<b>Anwendungsbereiche für die Untersuchung mechanischer Effekte</b>	<b>111</b>
7.1	Zerstörungsfreie Detektion lokaler Alterungseffekte . . . . .	111
7.1.1	Dicken-Inhomogenitäten auf der Zelle beim Schnellladen . . . . .	113
7.1.2	Einfluss der Inhomogenitäten auf die lokale Zellalterung . . . . .	115
7.1.3	Korrelation der Zell-Impedanz mit den Dickenmessungen . . . . .	121
7.2	Druckabhängiges Verhalten von Lithium-Ionen-Zellen . . . . .	124
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>129</b>
8.1	Zusammenfassung . . . . .	129
8.2	Ausblick . . . . .	130

<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>133</b>
<b>Anhang</b>	<b>163</b>
A.1 Lithium-Interkalation in Kohle . . . . .	163
A.2 Wertetabelle für Gitterparameter der unterschiedlichen Interkalationsstufen des Graphits . . . . .	164
A.3 RSPM . . . . .	165
A.4 Spannungsinduzierte Diffusion . . . . .	166
A.5 Eindimensionale Simulation Zelldicke . . . . .	167
A.6 Laser-Messreihe . . . . .	168
A.6.1 Ablauf des Alterungsexperiments . . . . .	168
A.6.2 Thermographie-Messung beim 1C-Ladevorgang . . . . .	168
A.6.3 Dickenanstieg der Anode . . . . .	169
A.6.4 Absolute Messwerte für Kapazität, Zelldicke und Realteile . . . . .	170
A.6.5 Impedanzspektren . . . . .	171
A.6.6 Differentielle Spannungsanalyse . . . . .	172
A.6.7 Durchführung der druckabhängigen Messungen . . . . .	173



# Abbildungsverzeichnis

1	Aufbau der Arbeit. . . . .	4
2	Energie- und Leistungsdichte elektrochemischer Energiespeicher. . . . .	5
3	Funktionsweise einer Lithium-Ionen-Zelle. . . . .	6
4	Überblick über die gängigsten Zelldesigns: Rundzelle, Pouchzelle und prismatische Zelle. . . . .	8
5	Potentialverlauf und Phasenumwandlungen einer Graphit-Elektrode bei Lithiierung und Delithiierung. . . . .	9
6	Gitterstruktur von Graphit, $\text{LiC}_{12}$ und $\text{LiC}_6$ . . . . .	10
7	Änderung der Gitterabstände des Graphits in Abhängigkeit des Lithiierungsgrades. . . . .	12
8	Gitterstruktur des LCO. . . . .	13
9	Veränderung der Gitterparameter des LCO mit dem Lithiierungsgrad. . . . .	14
10	Veränderung der Gitterparameter des NMC mit dem Lithiierungsgrad. . . . .	15
11	Veränderung der Gitterparameter bei nickelreichem NMC. . . . .	16
12	Strukturelle Veränderung im Kristallgitter des NCA bei Lithium-Einlagerung. . . . .	17
13	Veränderung der Phasenzusammensetzung in einer LFP-Graphit-Zelle einem Zyklus mit C/10. . . . .	18
14	Aufbau des Newman-Modells. . . . .	27
15	Mechanische Spannungsrichtungen eines Festkörpers. . . . .	31
16	Simulierter und gemessener Dickenverlauf einer LMO/Graphit-Zelle aus der Literatur . . . . .	38
17	Aufbau dieses Kapitels. . . . .	41
18	Aufbau des Partikelmodells. . . . .	42
19	Verwendete Parameter im Partikelmodell. . . . .	44
20	Vergleich der Partikelausdehnung bei einer 2C-Entladung und verschiedenen Diffusionskonstanten mit der berechneten Ausdehnung aus Gleichung (4.1). . . . .	45
21	Mechanische Spannungen bei einer 2C-Entladung für unterschiedliche Diffusionskonstanten. . . . .	46
22	Angewendete Methodik zur Untersuchung der Dehnungsfortsetzung von der Kristallstruktur- auf die Elektrodenoberfläche. . . . .	48
23	Setup des repräsentativen 2D sphärischen Partikel-Modells (RSPM). . . . .	53
24	Querschnittsaufnahme der untersuchten LCO-Elektrode und abgeleitete Partikelradienverteilung. . . . .	54
25	Ergebnis des <i>in operando</i> XRD-Experiments: Zellspannung, Volumen der Einheitszelle sowie abgeleitete Gitterparameter der Einheitszelle für die Phasen O3I und O3II während des Ladevorgangs. . . . .	56
26	Resultat der Dilatometrie-Messung an der LCO-Kathode. . . . .	57

27	Kombinierte Darstellung der Dickenänderung der Elektrode und der Volumenänderung im Kristallgitter bei Delithiierung des LCO. . . . .	58
28	Aus den 1D-Wegmessungen resultierende Dehnungen in $x$ - und $z$ -Richtung. . . . .	58
29	Einfluss der Elektrodenbreite und der Dehnsteifigkeit des Binders auf die Dehnungen in $x$ - und $z$ -Richtung der Elektrode. . . . .	60
30	Elektrodenausdehnung und Verschiebung bei unterschiedlichen Partikelausdehnungen mit $E_b = 183$ MPa. . . . .	62
31	Auswirkung unterschiedlicher Parameter auf die $z$ -Dehnung der Elektrode bei $ew = 400$ $\mu$ m und $E_b = 183$ MPa. . . . .	63
32	Ausdehnung in $z$ -Richtung und mechanische Spannungen beim 3D RSPM. Der Querschnitt verdeutlicht die Vergleichbarkeit mit dem 2D RSPM. . . . .	64
33	Auf die Aktivmaterialanteile im 3D RSPM angepasste Darstellung der Parametervariation aus Abb. 31a. . . . .	65
34	Vergleich der unterschiedlichen Geometrien des RSPM mit den experimentellen Daten. . . . .	66
35	Vorgehen zur Untersuchung der Anteile von Anode und Kathode an der Dickenänderung der Vollzelle und des Einflusses der Pouchfolie. . . . .	68
36	Lokale Distanzberechnung zwischen zwei SoCs. . . . .	70
37	Ergebnisse der Dilatometrie-Messung der Graphit-Elektrode. . . . .	71
38	Auswertung der Dilatometrie bei einem Vollzyklus. . . . .	72
39	Beitrag der Anode und der Kathode zur Dickenänderung der Pouchzelle. . . . .	74
40	Auswertung des 3D-Scanning-Experiments. . . . .	76
41	Modellaufbau zur eindimensionalen Simulation der Zelldicke und dessen Validierung. a) Physiko-chemisches Modell in der Elektroden- und Separator-domäne. b) Aufbau für die Validierungsmessung. . . . .	80
42	In der Simulation verwendete Parameter. . . . .	86
43	Simulation und Validierung einer Entladung mit 0,1C. a) Potential der Zelle. b) Dickenänderung der Zelle. . . . .	88
44	Thermische Ausdehnung der Zelle bei verschiedenen SoCs. . . . .	88
45	Vergleich zwischen Simulation und Messung bei verschiedenen Entladeraten. . . . .	89
46	Simulierte und gemessene Dickenänderungs-Verläufe bei verschiedenen Entladeraten. . . . .	90
47	Verhalten der Zelle nach dem Ende der Entladung bei unterschiedlichen Entladeraten. . . . .	91
48	Messung und Simulation des Zellverhaltens bei einer nach 1200 s gestoppten 2C-Entladung. . . . .	92
49	Modellierungsansatz: 1D physiko-chemische Modelle (PCM) werden über ein 2D Ableitermodell (CCM) miteinander gekoppelt. . . . .	96
50	Miteinander verglichene Zelldesigns und thermische Randbedingungen. . . . .	97
51	Verteilung der Oberflächentemperatur am Ende der Entladung ( <i>engl.</i> end of discharge, EoD) bei beiden Zelldesigns. . . . .	101
52	Zellpotential, durchschnittliche totale Dickenänderung und Stromdichte in $z$ -Richtung in 3 ausgewählten Punkten für beide Zelldesigns. . . . .	102
53	Auswertung der Dickenänderung und deren Abweichung an drei Punkten für beide Zelldesigns bei 1C und 3C Entladerate. . . . .	103
54	Vergleich der maximalen Partikel-Spannungen für die beiden Zelldesigns. . . . .	106

55	Abweichung zur durchschnittlichen Spannungen in den Partikeln bei unterschiedlichen C-Raten und Zelldesigns. a) Negative Elektrode beim CT-Design. b) Negative Elektrode beim RD-Design. c) Positive Elektrode im CT-Design. d) Positive Elektrode im RD-Design. . . . .	107
56	Verteilung verschiedener Parameter auf der Zelle bei einer 3C-Entladung bei verschiedenen Zeitpunkten. . . . .	108
57	Maximale Differenzen verschiedener Parameter für beide Zelldesigns. . . . .	109
58	Setup des Laser-Prüfstands zur lokalen Dickenmessung. . . . .	112
59	Ladevorgänge mit 1C Laderate im Laser-Prüfstand bei unterschiedlichen Temperaturen. . . . .	114
60	Lokale Dickenänderung bei den 1C Ladevorgängen bei unterschiedlichen Temperaturen. . . . .	115
61	Verlauf der normierten Kapazitäten der einzelnen Zellen bei unterschiedlichen Belastungsszenarios. . . . .	117
62	Reversible Dickenänderung $\Delta t_{\text{rev}}$ der Zelle bei der Zyklisierung mit 0,5C Laderate bei unterschiedlichen Zyklenzahlen. . . . .	117
63	Irreversible Dickenänderung $\Delta t_{\text{irrev}}$ der Zelle bei der Zyklisierung mit 0,5C Laderate bei unterschiedlichen Zyklenzahlen. . . . .	118
64	Reversible Dickenänderung $\Delta t_{\text{rev}}$ der Zelle bei der Zyklisierung mit 1C Laderate bei 25 °C bei unterschiedlichen Zyklenzahlen. . . . .	119
65	Irreversible Dickenänderung $\Delta t_{\text{irrev}}$ der Zelle bei der Zyklisierung mit 1C Laderate bei 25 °C bei unterschiedlichen Zyklenzahlen. . . . .	120
66	Vergleich der Laser-Messwerte mit den elektrochemischen Messwerten. a) Verlauf der Checkup-Kapazitäten. . . . .	122
67	Vergleich der irreversiblen Dickenänderung $\Delta t_{\text{irrev}}$ mit dem Kapazitätsverlust und dem Innenwiderstand der Zelle. . . . .	123
68	Schematischer Aufbau des Verpress-Prüfstands. . . . .	124
69	Einfluss von uniaxial aufgeprägtem Druck auf das Impedanzspektrum einer neuen Zelle bei 25 °C und 100 % SoC. . . . .	125
70	Einfluss von uniaxialem auf das Impedanzspektrum einer stark gealterten Zelle mit 72 % SoH bei 25 °C und 100 % SoC. . . . .	126
71	Veränderung der Gitterabstände bei der Lithium-Interkalation in Kohle und Graphit. . . . .	163
72	Auswirkung der PID auf die Simulationsergebnisse. . . . .	166
73	Verlauf der Dickenänderung und der Zelltemperatur während des Pulsversuchs zur Bestimmung der thermischen Ausdehnung. . . . .	167
74	Ablauf beim Alterungsexperiment mit periodischem Laser-Checkup. . . . .	168
75	Temperaturverteilung beim Ladevorgang mit 1C bei 25 °C im Laserprüfstand bei unterschiedlichen SoCs. . . . .	168
76	Postmortem-Messung des Dickenanstiegs einiger Anoden-Sheets der Zelle BR84 verglichen mit dem Ausgangszustand. . . . .	169
77	Vergleich der Laser-Messwerte mit den elektrochemischen Messwerten. a) Verlauf der Checkup-Kapazitäten. b) Zunahme der Zelldicke. c) Realteile im Impedanzspektrum bei 1 kHz. d) Realteile im Impedanzspektrum bei 45 mHz. . . . .	170
78	Nyquist-Plots der Impedanz-Spektren für die Zellen mit 0.5C Laderate bei 25 °C. Links: Zelle BR80, rechts: Zelle BR82. In der Legende die Zyklus-Zahl. . . . .	171

79	Nyquist-Plots der Impedanz-Spektren für die Zellen mit 1C Laderate bei 25 °C. Links: Zelle BR83, rechts: Zelle BR84. In der Legende die Zyklus-Zahl. . . . .	171
80	Nyquist-Plots der Impedanz-Spektren für die Zellen mit 1C Laderate bei 40 °C. Links: Zelle BR85, rechts: Zelle BR86. In der Legende die Zyklus-Zahl. . . . .	171
81	Zuordnung der Peaks in der differentiellen Spannung bei einer Entladung mit 0,1C. Die Daten stammen aus Abb. 39b. . . . .	172
82	DVA-Analyse für die durchgeführte Alterungsreihe. . . . .	173
83	Entwicklung der Peaks in der DVA-Analyse bei den einzelnen Checkups. . . . .	173
84	Dickenänderung und Kraft bei den Versuchen mit 100 % SoH und 72 % SoH. . .	174

# Tabellenverzeichnis

3	Minimale und maximale $d_n$ -Werte der unterschiedlichen Graphit-Phasen. . . . .	11
4	Zusammenfassung über Volumenänderungen bei der Lithiierung für die gängigsten Aktivmaterialien in Lithium-Ionen-Zellen. . . . .	19
5	Literatur-Überblick über die Simulation mechanischer Effekte auf unterschiedlichen Größenskalen. . . . .	39
6	Konstante Parameter im Partikelmodell. . . . .	43
7	Details der untersuchten Zelle. . . . .	49
8	Im RSPM verwendete Parameter. . . . .	54
9	Verwendete Parameter für die Bindergeometrie. . . . .	55
10	Konfigurationen für die initialen Dehnungen im Partikel. . . . .	61
11	Vergleich von 3D RSPM und 2D RSPM. . . . .	64
12	Zusammenfassung der gemessenen und simulierten Volumenänderungs-Effekte auf unterschiedlichen Größenskalen. . . . .	66
13	Errechnete und gemessene Dickenänderung verschiedener Elektroden und zugehörige Ausdehnungskoeffizienten. . . . .	67
14	Zusammenfassung der Ergebnisse aus Kapitel 4. . . . .	77
15	Parameter im 1D PCM. Indikator $m$ bedeutet gemessene Werte, $a$ kennzeichnet angenommene Werte. . . . .	81
16	Für die Determinierung der Biot-Zahl verwendete Parameter. . . . .	84
17	Quellen für die durchschnittlichen $d$ -Abstände in Graphit. . . . .	85
18	Verwendete Parameter in der Simulation. Hochgestellter Buchstabe $a$ deutet einen abgeschätzten Wert an. . . . .	100
19	Gewählte Alterungs-Szenarios. . . . .	116
20	Gitterparameter für die unterschiedlichen Graphit-Interkalationsstufen. . . . .	164
21	Simulierte Konfigurationen bei der Parametervariation des RSPM. . . . .	165
22	Benennung der einzelnen Zellen im Alterungsexperiment . . . . .	172
23	Versuchsdurchführung im Verpress-Prüfstand . . . . .	174



# Kapitel 1

## Einleitung

### 1.1 Ausgangssituation

Die Elektromobilität stellt eine vielversprechende Möglichkeit dar, den Herausforderungen bei der Reduzierung von Treibhausgasen zu begegnen [1]. Der CO<sub>2</sub>-Ausstoß über den kompletten Produktlebenszyklus inklusive Herstellung, Betrieb und Entsorgung wird auch als „CO<sub>2</sub>-Fußabdruck“ bezeichnet. In zahlreichen Untersuchungen wurde ermittelt, dass dieser bei Elektrofahrzeugen (*engl.* electric vehicle, EV) geringer ist als bei Fahrzeugen mit Verbrennungsmotor (*engl.* internal combustion engine, ICE) [1–9]. Bei einer Stromgewinnung ausschließlich aus der Verbrennung von Kohle ergeben sich geringe Einsparpotentiale von maximal 5 % [1]. Diese steigen mit dem Anteil erneuerbar erzeugten Stroms auf deutlich über 50 % am Beispiel des brasilianischen Strommix mit 77 % Anteil an erneuerbaren Energien [5].

Überdies fahren Elektrofahrzeuge lokal emissionsfrei, sodass diese zu einer Reduzierung der Schadstoffbelastung in Ballungszentren und an Autobahnen beitragen können [1, 2, 10]. Als zusätzliche Vorteile der Elektromobilität sind die Lärm-Reduzierung, sowie die Verwendung der Batterien zur Stabilisierung des Stromnetzes zu nennen. Dies kann sowohl im Fahrzeug durch intelligente Ladestrategien [11] oder Rückspeisung (*engl.* vehicle-to-grid) [12], als auch nach der Benutzung im Fahrzeug in einer sogenannten „Second Life“-Anwendung erfolgen [13].

Durch die genannten Aspekte ist in der Zukunft eine zunehmende Marktdurchdringung der Elektromobilität zu erwarten. Die Kernkomponente von Elektrofahrzeugen ist der Energiespeicher, da dieser maßgeblich die Eigenschaften wie Leistungsfähigkeit und Reichweite determiniert [14]. War bei konventionellen Fahrzeugen flüssiger Kraftstoff mit einer Energiedichte von 10 000 bis 12 000 Wh kg<sup>-1</sup> der Energieträger, ist es bei Elektrofahrzeugen ein elektrochemischer Energiespeicher, welcher je nach Auslegung heutzutage eine nutzbare Energiedichte auf Batterieebene von ca. 70 bis 125 Wh kg<sup>-1</sup> aufweist [15]. Trotz des deutlich höheren Wirkungsgrades bei der Umwandlung der gespeicherten Energie in Bewegungsenergie resultiert die geringere Energiedichte des Energiespeichers in einer geringeren Reichweite verglichen mit ICE-Fahrzeugen [16, 17]. Dieser Nachteil stellt neben dem aktuell noch erhöhten Anschaffungspreis eine Markteintrittsbarriere dar.

### 1.2 Problemstellung und Zielsetzung

In einem Elektrofahrzeug werden zur Erhöhung der Gesamt-Spannung und der Kapazität eine Vielzahl einzelner Zellen zusammengeschaltet. Dabei werden zunächst Module aus einer definierten Anzahl an Zellen aufgebaut. Das vollständige Batteriesystem entsteht durch die elektrische

und mechanische Verbindung der einzelnen Module [14, 18].

Während des Betriebs (Laden und Entladen) sowie über die Alterung kommt es zu Volumenänderungen in den Aktivmaterialien der Zellen. Diese führen zu einer Dickenänderung bei nicht fixierten Zellen [19] oder zu einer Kraftentwicklung bei verspannten Zellen [20]. In Modulen für Elektrofahrzeuge sind die Zellen fixiert, um Maßhaltigkeit und Robustheit gegen Erschütterungen zu gewährleisten, sodass während des Betriebs und über die Alterung eine kontinuierliche Belastung auf die Modulkonstruktion entsteht [18, 21, 22]. Da die auf die Zellen wirkende Kraft direkt die Lebensdauer beeinflusst, ist die Sicherstellung von mechanisch optimalen Betriebsbedingungen für die einzelnen Zellen von fundamentaler Bedeutung für eine bestmögliche Lebensdauer der Batterie [23]. Ist das Verständnis für die mechanischen Vorgänge in der Zelle vorhanden, lässt sich durch eine geeignete Modulkonstruktion mit verhältnismäßig geringem Kosten- und Konstruktionsaufwand eine signifikant höhere Lebensdauer des Batteriesystems erreichen. Für ein tiefgründiges Verständnis der elektrochemischen und thermischen Prozesse in Lithium-Ionen-Zellen werden diese auf verschiedenen Größenskalen modelliert [24]. Die Integration von mechanischen Effekten in elektrochemisch-thermisch gekoppelte Modelle erfolgte bisher zumeist für einzelne Partikel des Aktivmaterials [25, 26], wodurch sich nicht das mechanische Verhalten der gesamten Zelle darstellen lässt. Durch diese Beschränkung ist es bisher noch nicht gelungen, die Dickenänderung beim Laden und Entladen von Lithium-Ionen-Zellen auf Zellebene akkurat anhand elektrochemischer Modelle nachzubilden.

Das Ziel der Arbeit ist die Schließung der Lücke zwischen Partikel- und Vollzellenebene, wodurch die Nachbildung des mechanischen Zellverhaltens bei einer Ladezustandsänderung aus einem physikochemischen Modell ermöglicht wird. Dieser Schritt trägt dazu bei, dass beispielsweise die in der Modulauslegung verwendeten Zell-Modelle nicht ausschließlich die elektrochemischen und thermischen, sondern auch die mechanischen Effekte berücksichtigen. Dadurch lässt sich bereits im frühen Entwicklungsstadium eine ganzheitliche Betrachtung der Rahmenbedingungen für die einzelnen Zellen durchführen, um die bestmöglichen Betriebsbedingungen für die Zellen auf Modulebene zu erreichen.

### 1.3 Aufbau der Arbeit

Im ersten Teil der Arbeit (Kapitel 2) wird zunächst auf die Grundlagen von Lithium-Ionen-Zellen eingegangen. Darauf aufbauend erfolgt eine detaillierte Beschreibung der Volumenänderungseffekte im gängigsten Anodenmaterial Graphit, sowie in verschiedenen Kathodenmaterialien. In Kapitel 3 werden die physikalischen Grundlagen und Grundgleichungen für die elektrochemische, thermische und mechanische Modellierung von Lithium-Ionen-Zellen erläutert. Dabei wird auch das im Zuge dieser Arbeit angewendete Modell für poröse Elektroden basierend auf der Theorie der konzentrierten Lösungen nach Prof. John Newman beschrieben [24, 27]. Zusätzlich wird der Stand der Technik bezüglich der mechanischen Modellierung auf den unterschiedlichen Größenebenen vorgestellt.

Der im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Ansatz zur Modellierung der Dickenänderung von Vollzellen wird in Kapitel 4 beschrieben. Dabei werden die mechanischen Zusammenhänge von der Partikelebene über die Elektrodenenebene bis hin zur Vollzellenebene durch simulative und experimentelle Methoden untersucht. Zunächst wird auf Partikelebene simulativ überprüft, ob Lithium-Konzentrationsgradienten im Partikel eine Auswirkung auf dessen Ausdehnung haben. Den Hauptteil dieses Kapitels stellt die Untersuchung der Dehnungsfortsetzung von der Partikel auf die Elektrodenenebene dar. Dabei wird eine kombinierte experimentelle und simulative Methodik angewendet, um die grundlegenden Zusammenhänge zwischen Partikel ausdehnung und der

daraus resultierenden Elektrodenausdehnung zu beschreiben. Im Anschluss wird eine Voruntersuchung zum Verhalten der Vollzelle vorgestellt, in welcher die Anteile der Anode und Kathode an der Dickenänderung der Vollzelle experimentell determiniert und der mechanische Einfluss der Pouchfolie auf die lokale Dickenänderung der Zelle ermittelt wurde.

Basierend auf den Ergebnissen aus Kapitel 4 erfolgt in Kapitel 5 die eindimensionale Simulation der Zelldicke, welche an einer Pouchzelle validiert wird.

In Kapitel 6 wird der davor beschriebene Ansatz erweitert, um die Verteilung der Dickenänderung der Vollzelle zu simulieren. Dabei werden Gradienten in der Dickenänderung der Zelle, sowie lokale Unterschiede der mechanischen Spannungen in den Aktivmaterial-Partikeln für zwei unterschiedliche Zelldesigns berechnet.

Mit der zerstörungsfreien Detektion lokaler Alterungseffekte und der Messung des druckabhängigen Verhaltens von Lithium-Ionen-Zellen werden in Kapitel 7 zwei Anwendungen für die Untersuchung mechanischer Effekte vorgestellt und diskutiert.

Eine Zusammenfassung der Ergebnisse sowie ein Ausblick auf mögliche zukünftige Forschungsthemen erfolgt in Kapitel 8. Hierbei ist experimentell vor allem die lokale Alterungsdetektion sowie die lokale Detektion von Lithium Plating anhand der entwickelten Messmethoden hervorzuheben. Zur Übersicht ist der Aufbau der Arbeit in Abb. 1 grafisch dargestellt.

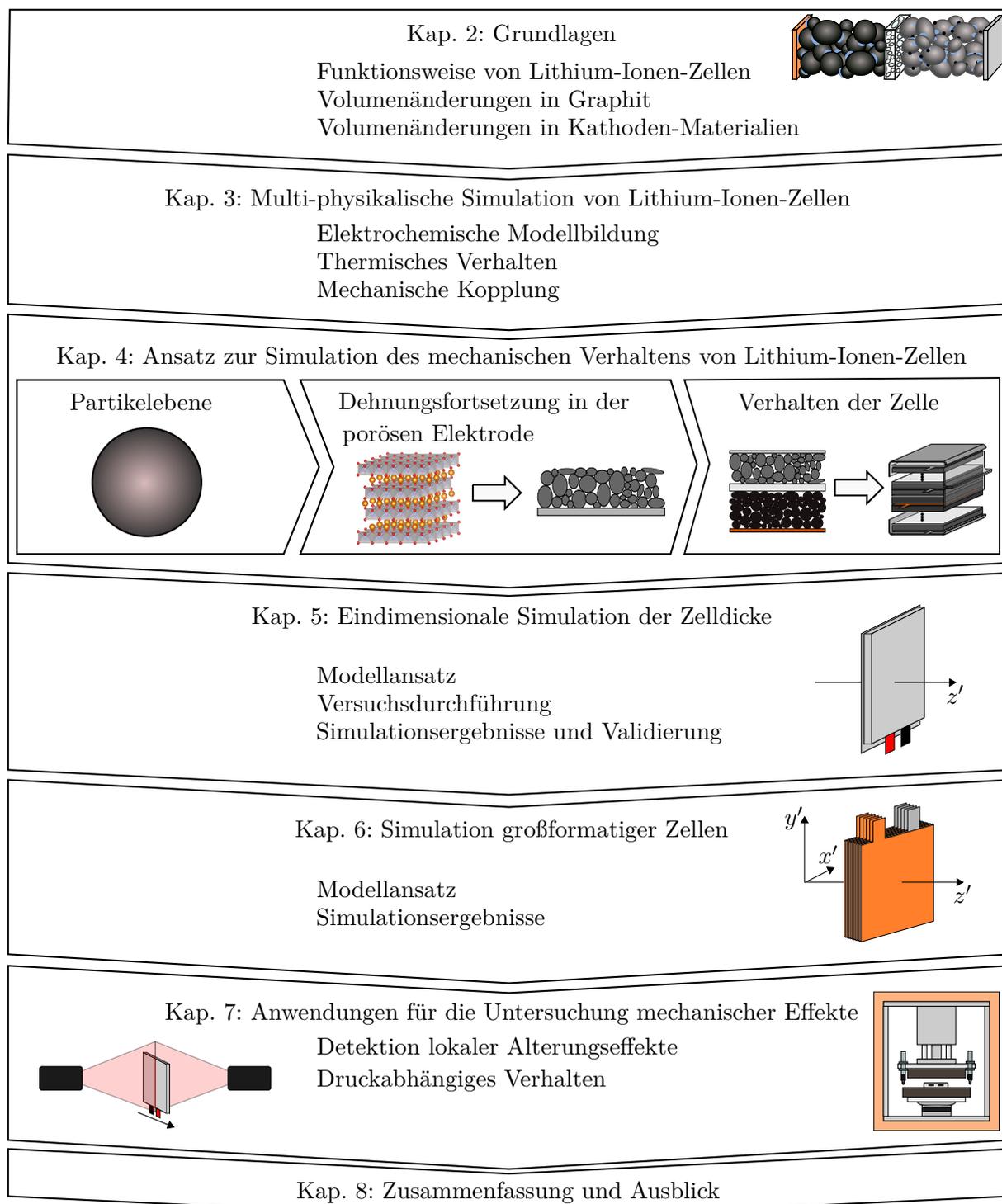


Abbildung 1: Aufbau der Arbeit.

# Kapitel 2

## Grundlagen

Im folgenden Kapitel werden Grundlagen zu Lithium-Ionen-Zellen und den auftretenden Volumenänderungen in den Aktivmaterialien vermittelt. Im Speziellen wird dabei auf das Anodenmaterial Graphit, sowie die Kathodenmaterialien  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ,  $\text{LiFePO}_4$  sowie  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$  eingegangen.

Aufgrund der hohen Leistungs- und Energiedichte hat sich die Lithium-Ionen-Technologie bereits als elektrischer Energiespeicher für mobile Anwendungen etabliert [28]. Dies lässt sich aus Abb. 2 begründen, in welcher die Energiedichte und Leistungsdichte verschiedener elektrochemische Speichertechnologien verglichen wird [29].

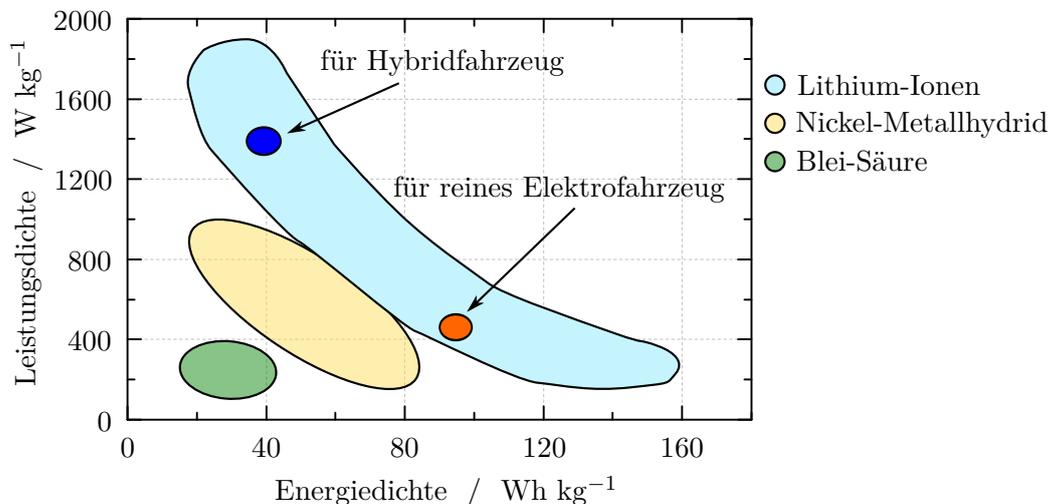


Abbildung 2: Energie- und Leistungsdichte elektrochemischer Energiespeicher, in Anlehnung an Referenz [29].

Dabei zeigt sich eine deutlich höhere Energiedichte von Lithium-Ionen-Zellen verglichen mit Nickel-Metallhydrid (NiMH)-Zellen und Blei-Säurebatterien. Die hohe Energiedichte lässt sich mit dem geringen Gewicht und dem hohen elektrochemischen Potential von Lithium erklären [30]. Aus der Abbildung wird zudem ersichtlich, dass sich Lithium-Ionen-Zellen hinsichtlich Leistung oder Energie auslegen lassen. Dies ermöglicht die Anpassung der Zelleigenschaften an die gewünschte Anwendung. Ein Hybridauto benötigt beispielsweise aufgrund des in der Regel kleinen Batteriesystems und der hohen Leistungsanforderung Zellen mit hoher Leistungsdichte,

wohingegen reine Elektrofahrzeuge für eine möglichst große Reichweite Zellen mit hoher Energiedichte brauchen [29, 31].

## 2.1 Funktionsweise von Lithium-Ionen-Zellen

Der grundlegende Aufbau einer Lithium-Ionen-Zelle ist in Abb. 3 dargestellt [32, 33].

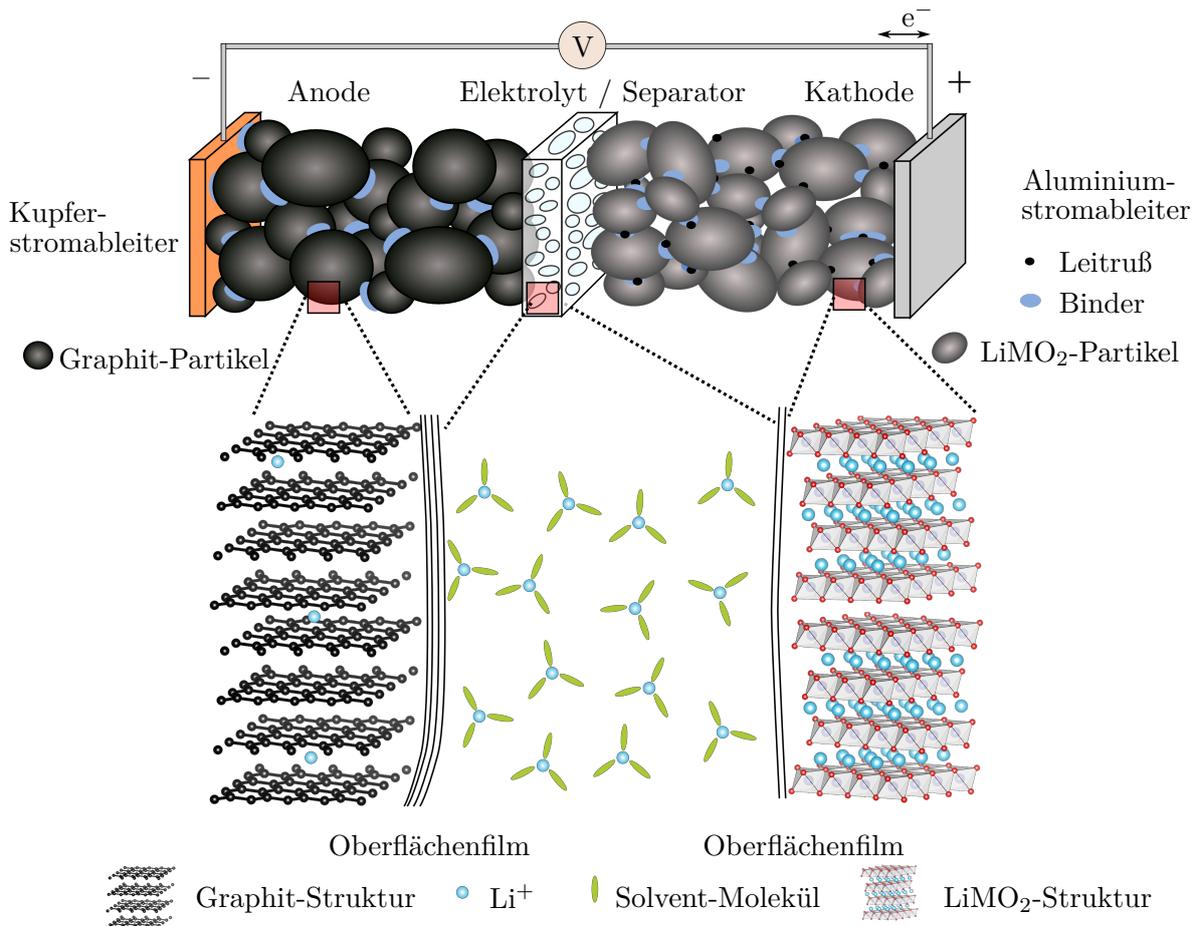


Abbildung 3: Funktionsweise einer Lithium-Ionen-Zelle. In Anlehnung an Referenzen [29, 32, 33]. Die Strukturen wurden mit dem Visualisierungsprogramm VESTA erstellt [34].

Metallisches Lithium wird aufgrund von Sicherheitsproblemen bei reinen Lithium-Metall-Anoden durch entstehende Dendriten nicht mehr verwendet [35–37]. Aufgrund dessen werden bei beiden Elektroden Materialien verwendet, welche eine reversible Ein- und Auslagerung von Lithium-Ionen ermöglichen. Es wird dabei auch von einer „Shuttle-Cock-“, „Rocking Chair“- oder „Swing“-Zelle gesprochen [30, 38, 39]. Die reversible Ein- und Auslagerung von Lithium-Ionen in die Wirtsgitter der Elektrodenmaterialien wird auch als „Interkalation“ bezeichnet [40, 41].

Alle Bezeichnungen deuten an, dass Lithium lediglich als aktives, wanderndes Element in der Zelle vorkommt und nicht in metallischer Form [28].

Auf den Stromableiter (Ableiterfolie) aus Kupfer ist die Anode beschichtet, welche den negativen

Anschlusspol darstellt. Die Elektroden werden auch als „Komposit“-Elektroden bezeichnet, da diese aus den Komponenten Aktivmaterial, Binder und Leitruß bestehen. Das Aktivmaterial der Anode ist zumeist Graphit. Das Aktivmaterial der positiven Elektrode (Kathode) ist zumeist ein Metalloxid (hier als  $\text{MO}_2$  bezeichnet) und die Komposit-Kathode ist auf eine Aluminium-Ableiterfolie beschichtet. Die Bezeichnungen für Anode und Kathode sind dabei nicht von der Stromrichtung abhängig und richten sich aus elektrochemischer Sicht nach dem Entladefall [33]. Der Separator verhindert den elektronischen Kontakt der beiden Elektroden, was zu einem Kurzschluss führen würde. Zur Gewährleistung des ionischen Kontakts ist der Separator ein poröses Material [42].

Die Fixierung der einzelnen Aktivmaterial-Partikel erfolgt durch die Beimischung von Binder-Material [43]. Zur Verbesserung der elektrischen Anbindung der Aktivmaterial-Partikel an den Stromableiter wird Leitruß verwendet [44]. Dies ist vor allem bei Kathodenmaterialien notwendig, da diese eine geringere elektrische Leitfähigkeit aufweisen als Graphit [45]. Die ionische Leitfähigkeit zwischen den beiden Elektroden wird über den Elektrolyt (Lösungsmittel und Leitsalz, zumeist  $\text{LiPF}_6$ ) hergestellt. Während des Transports im Elektrolyten werden die Lithium-Ionen aufgrund von Dipol-Wechselwirkungen von Solvent-Molekülen umgeben, was auch als „Solvathülle“ bezeichnet wird [33].

Sowohl auf den Partikeln der Anode, als auch auf denen der Kathode bildet sich ein Oberflächenfilm. Zu Beginn der Lebensdauer einer Zelle wird der Oberflächenfilm auf der Anode „solid electrolyte-interphase“ (SEI) bezeichnet. Diese ionendurchlässige Schicht entsteht beim ersten Aufladen der Zelle, dient als Passivierungsschicht und verhindert ungewollte Reaktion des Aktivmaterials mit dem Elektrolyt [29, 46], da dieser bei den niedrigen Potentialen beim Laden der Zelle nicht stabil ist [47]. Im Laufe der Alterung wächst die SEI-Schicht an, da sich die Produkte der Nebenreaktionen des Elektrolyten dort ablagern [48]. Auch auf der Kathode entsteht eine Passivierungsschicht an der Oberfläche der Aktivmaterial-Partikel [29]. Die Deckschichtbildung auf den einzelnen Elektroden ist ein überaus komplexes Thema und nicht Fokus dieser Arbeit, deswegen wird für weitere Informationen auf einschlägige Publikationen verwiesen [29, 49–51]. Wird die Zelle aufgeladen, wandern die Lithium-Ionen von der Kathode zur Anode und werden dort eingelagert. Beim Entladen der Zelle wandern die Lithium-Ionen von der Anode zur Kathode. An den beiden Elektroden laufen somit vereinfacht folgende Teilreaktionen ab: [32]



Der Lithiierungsgrad wird dabei mit  $x$  angegeben. Zur Vermeidung von Verwechslungen wird der Lithiierungsgrad der Kathode mit  $y = 1 - x$  definiert.

Zur Unterbringung der beschriebenen Elektroden in ein abgeschlossenes Zellgehäuse haben sich drei Gehäusearten etabliert. Diese sind in Abb. 4 veranschaulicht [52, 53]. In einer Rundzelle werden die Elektroden aufgewickelt und die elektrische Kontaktierung erfolgt durch das obere Terminal und den Gehäuseboden. Der Elektroden-Wickel wird oft auch als „Jelly Roll“ bezeichnet [54]. In einer Pouchzelle sind die Elektroden von einer Aluminium-Polymer-Verbundfolie umschlossen. Die Elektroden können gestapelt [55] oder gewickelt [56] in eine Pouchzelle integriert werden. Die prismatische Zelle besitzt, genau wie die Rundzelle und im Gegensatz zur Pouchzelle, ein steifes Metallgehäuse. Die Elektroden sind in gewickelter Form in das Gehäuse integriert, wobei zum Teil auch mehrere Zellwickel in ein einzelnes Gehäuse eingesetzt werden [57]. Im Rahmen dieser Arbeit liegt der Fokus auf Pouchzellen mit gestapelten Elektroden, da diese als mechanisch simpelste Konfiguration angesehen wird und der mechanische Widerstand

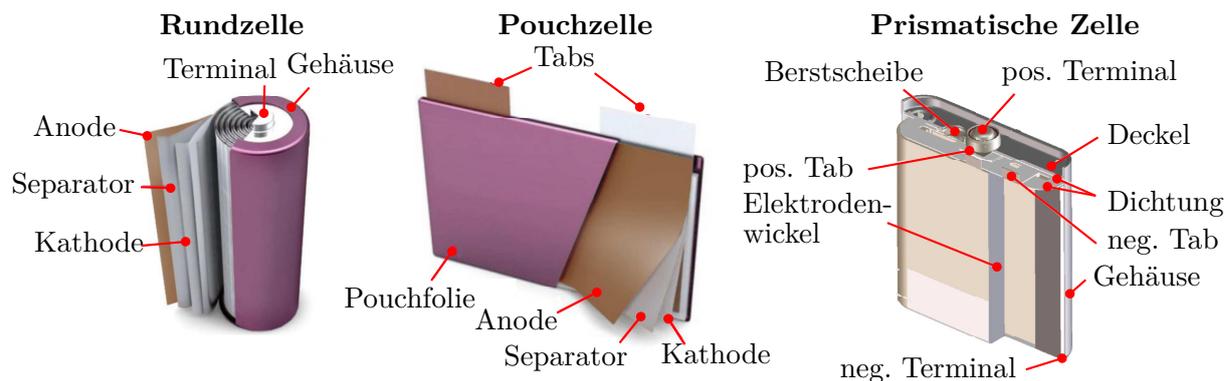


Abbildung 4: Überblick über die gängigsten Zelldesigns: Rundzelle, Pouchzelle [52] und prisma-tische Zelle [53].

des Gehäuses geringer zu erwarten ist als bei Rundzellen oder prismatischen Zellen. Durch Interkalation oder Deinterkalation von Lithium verändert sich die Gitterstruktur der Wirtsgitter der Aktivmaterialien, was zumeist eine Volumenänderung zur Folge hat [54]. Diese resultiert in einem Anschwellen der Elektroden, wodurch sich auch die gesamte Zelle ausdehnt [19]. Sind die Zellen fixiert, führt die Ausdehnung der Elektroden zu einer Kraftentwicklung [20, 23]. Zur Simulation des mechanischen Verhaltens von Lithium-Ionen-Zellen ist folglich die genaue Kenntnis der Volumenänderungsprozesse in der Gitterstruktur der Aktivmaterialien notwendig, welche im Folgenden beschrieben werden.

## 2.2 Volumenänderung bei der Lithium-Interkalation in Graphit

Graphit ist das am meisten verbreitete Anodenmaterial in aktuellen Lithium-Ionen-Zellen aufgrund des niedrigen Potentials gegenüber Lithium, des geringen Preises und einer hohen Zyklenstabilität verglichen mit anderen Materialien wie Silizium (Si) oder Antimon (Sb) [58]. Aufgrund dessen werden im Folgenden ausschließlich die Volumenänderungseffekte bei Graphit beschrieben. Die Volumenänderung bei anderen Kohlenstoff-Anoden wie beispielsweise in Kohle ist im Anhang in Abb. 71 dargestellt.

Der Prozess der Lithium-Interkalation in die Kohlenstoff-Gitter des Graphits verläuft überaus komplex und wird im Folgenden genauer beschrieben.

Der Potentialverlauf einer Graphit-Elektrode gegen Lithium und die auftretenden Interkalationsstufen sind in Abb. 5 dargestellt [59]. In Graphit wird Lithium nicht isotrop eingelagert, sondern es werden stufenweise die Freiräume zwischen den einzelnen Graphen-Schichten mit Lithium-Atomen befüllt. Die dabei entstehenden Interkalationsstufen oder Phasen werden auch als „stages“ bezeichnet [60]. Die Nummer der jeweiligen stage deutet den Abstand zwischen zwei mit Lithium-Ionen besetzten Graphen-Schichten an. So sind beispielsweise bei *stage 1* alle Zwischenschichten besetzt, bei *stage 2* ist es jede zweite Schicht. Die Phasenumwandlungen zwischen den einzelnen *stages* sind durch Potentialplateaus gekennzeichnet [61]. Diese sind in Abb. 5 erkennbar. Somit liegt zwischen den Potentialplateaus eine Interkalationsstufe vor, wohingegen in Potentialplateaus mindestens zwei Phasen vorliegen. Auf die Gitterstrukturen der einzelnen Phasen wird im Folgenden genauer eingegangen.

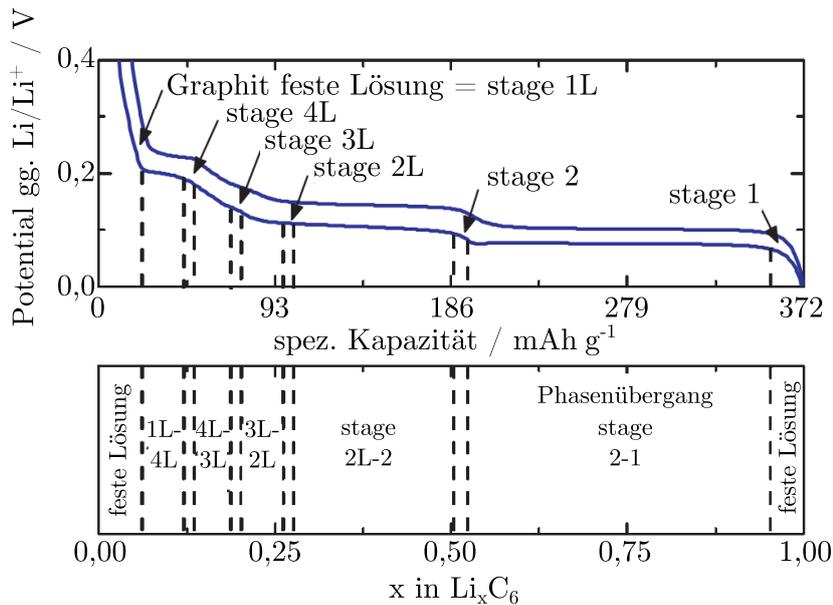


Abbildung 5: Potentialverlauf und Phasenumwandlungen einer Graphit-Elektrode bei Lithiierung und Delithiierung [59].

## 2.2.1 Gitterstruktur des Graphits bei unterschiedlichen Lithiierungsgraden

In Abb. 6 sind die Gitterstrukturen verschiedener Interkalationsstufen des Graphits dargestellt. In rot ist die jeweilige Elementarzelle abgebildet, deren Dimensionen in vertikaler Richtung durch den Parameter  $c$  und in horizontaler Richtung durch den Parameter  $a$  beschrieben wird. Anhand von Abb. 6a lässt sich die strukturelle Veränderung der Gitterstruktur des Graphits bei der Lithiierung nachvollziehen.

**Graphit** In der Kristallstruktur des Graphits sind einlagige, hexagonal angeordnete Kohlenstoffschichten übereinander gestapelt [63]. Diese einzelnen Schichten werden auch als „Graphen“ bezeichnet [61]. Durch Van der Waals-Kräfte entsteht eine schwache Kohäsion zwischen den Graphen-Schichten. Aus kristallographischer Sicht ist die Bezeichnung „Graphit“ ausschließlich für Kohlenstoff mit perfekter Stapelung der Graphen-Schichten als Einkristall gültig. Trotzdem wird diese Bezeichnung auch für kohlenstoffhaltige Materialien verwendet, welche aus Anhäufungen von in Größe und Form variierenden Graphit-Kristallen aufgebaut sind [54].

Die einzelnen Graphen-Schichten sind beim Graphit in sogenannter AB-Anordnung gestapelt [63, 64]. Dies bedeutet, dass zwei benachbarte Graphen-Schichten in horizontaler Richtung ( $a$ -Richtung) um die Länge einer Kohlenstoff-Bindung verschoben sind.

**stage 2** Bei *stage 2* ist jede zweite Zwischenschicht des Graphits mit Lithium besetzt [61]. Die Stapelung der Graphen-Schichten ist in eine  $A\alpha A$ -Anordnung übergegangen [38, 64–66]. Dies lässt sich aus Abb. 6c entnehmen. Die Phase liegt zwischen den beiden Potential-Plateaus des Graphits vor und entspricht einer Zusammensetzung von  $\text{LiC}_{12}$  vor (siehe Abb. 5). Durch die Lithium-Einlagerung kommt es zu einer Vergrößerung des  $c$ -Parameters der Einheitszelle [67].

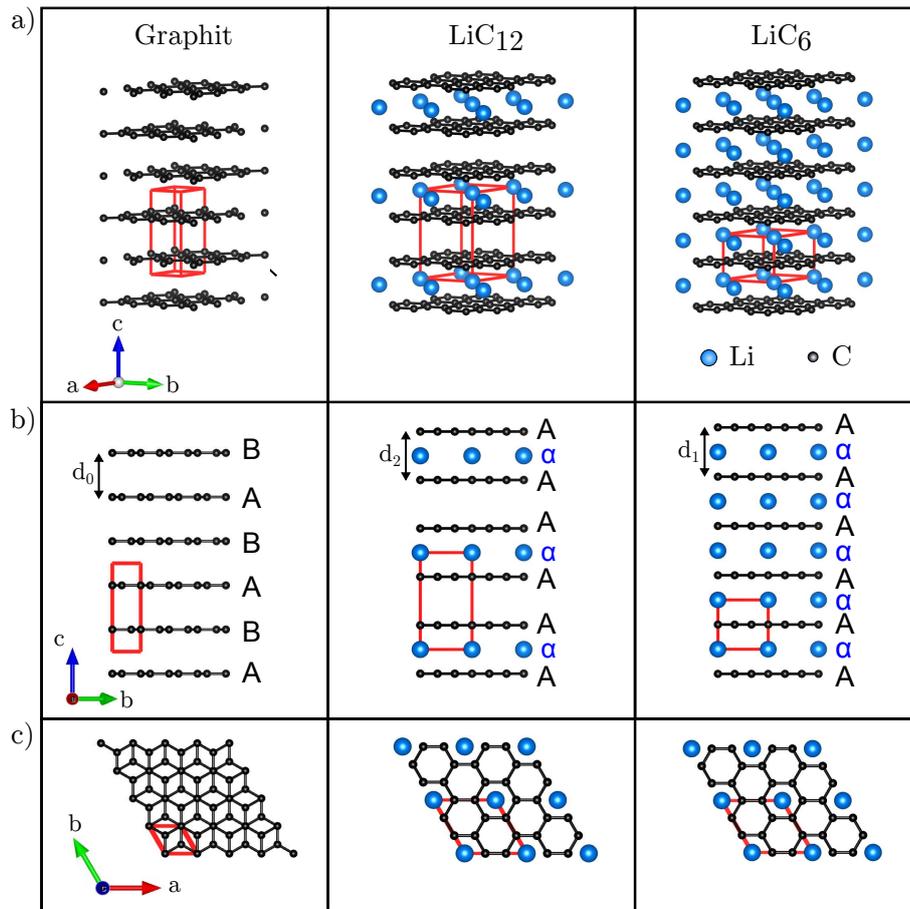


Abbildung 6: Gitterstruktur von Graphit,  $\text{LiC}_{12}$  und  $\text{LiC}_6$ . Die Gitterparameter stammen aus Dolotko et. al. [62]. a) Isometrische Ansicht. b) Ansicht von der Seite. c) Ansicht von oben.

**stage 1** In dieser *stage* ist das Graphit vollständig lithiiert und es liegt die Phase  $\text{LiC}_6$  vor [61]. Alle Zwischenschichten sind besetzt, die Stapelung ist  $A\alpha$  [63, 65, 68]. Durch die Lithium-Einlagerung kommt es zu einer weiteren Vergrößerung des Schichtabstandes der Graphen-Schichten.

Wie aus Abb. 6b zu erkennen ist, enthält die Einheitszelle der jeweiligen Interkalationsstufen eine unterschiedliche Anzahl an Graphen-Schichten. So beinhalten die Einheitszellen von Graphit und *stage 2* jeweils zwei Graphen-Schichten und *stage 1* beinhaltet eine Graphen-Schicht [68]. Aufgrund dessen werden zur Beschreibung von Volumenänderungen in der Gitterstruktur die Gitterparameter der Einheitszelle in vergleichbare Werte umgerechnet. In  $c$ -Richtung ist dies der durchschnittliche Schichtabstand  $d_n$ , wobei  $n$  die jeweilige Interkalationsstufe bezeichnet. Dieser berechnet sich aus dem Verhältnis des  $c$ -Abstands der Einheitszelle und der enthaltenen Graphen-Schichten [69]

$$d_n = \frac{c}{n} \quad (2.3)$$

In  $a$ -Richtung wird der  $a$ -Parameter der Einheitszelle umgerechnet [69]

$$a' = a \cdot \frac{1}{\sqrt{3}} \quad (2.4)$$

wobei  $a'$  den vergleichbaren  $a$ -Parameter der Einheitszelle darstellt.

Die experimentelle Determinierung dieser Parameter erfolgt über Röntgendiffraktometrie (*engl.* X-ray diffraction, XRD) oder Neutronendiffraktometrie (*engl.* neutron diffraction, ND) [38, 70]. In der Literatur existiert eine Vielzahl an Untersuchungen, in welchen die Gitterparameter der unterschiedlichen Interkalationsstufen des Graphits bestimmt werden. Im Anhang der Arbeit sind in Tabelle 20 die Gitterparameter sowie der mittlere Gitterabstand  $d_n$  aus verschiedenen Literaturquellen für unterschiedliche Interkalationsstufen des Graphits aufgelistet. Für eine bessere Vergleichbarkeit wurden (sofern nicht schon in der Quelle geschehen) die  $c$ -Parameter über Gleichung (2.3) in  $d_n$  umgerechnet, sowie der  $a$ -Parameter bei AA-Anordnung in  $a'$  anhand von Gleichung (2.4) umgerechnet.

Die Interkalationsstufen 2L, 3, 4 und 1L werden hauptsächlich in den frühen Untersuchungen der Lithiierung von Graphit verwendet [38, 64, 71–73]. Aktuellere Untersuchungen mit ND, welche eine höhere Auflösung und stabilere Messungen ermöglicht, widerlegten jedoch die Theorie der diskreten *stages* für  $n > 2$ . Dabei wird von einer Koexistenz verschiedener Phasen für  $x < 0,3$  in  $\text{Li}_x\text{C}_6$  ausgegangen [62, 74–76]. Aus diesem Grund wird auf die Interkalationsstufen 2L, 3, 4 und 1L nicht genauer eingegangen, sondern stattdessen  $d_n$ -Parameter sowie die Lithium-Stöchiometrie in  $\text{Li}_x\text{C}_6$  als vergleichbarer Wert herangezogen.

## 2.2.2 Veränderung der Gitterparameter bei Lithium-Interkalation

Die Parameter der Einheitszelle sowie der durchschnittliche Schichtabstand des Kristallstruktur verändern sich durch die Einlagerung von Lithium. Dabei unterscheiden sich die ermittelten Parameter bei unterschiedlichen Literaturquellen zum Teil deutlich (siehe Tabelle 20). Zur Veranschaulichung dieser Abweichungen sind in Tabelle 3 die minimalen und maximalen  $d_n$ -Parameter der unterschiedlichen Phasen des Graphits aufgeführt.

Tabelle 3: Minimale und maximale  $d_n$ -Werte der unterschiedlichen Graphit-Phasen.

Phase	min. $d_n$	max. $d_n$	min. $a'$	max. $a'$
Graphit	3,33 Å [77]	3,36 Å [65]	2,456 Å [70]	2,464 Å [65]
$\text{LiC}_{12}$	3,511 Å [70]	3,53 Å [78]	2,464 Å [70]	2,479 08 Å [62]
$\text{LiC}_6$	3,63 Å [77]	3,73 Å [79]	2,44 Å [76]	2,492 49 Å [62]

Diese Unterschiede lassen sich vermutlich auf die unterschiedlichen verwendeten Zusammensetzungen des Graphits sowie unterschiedliche Messmethoden zurückführen. Somit ist eine eindeutige Bestimmung der Volumenänderung im Kristallgitter des Graphits nur durch eine kontinuierliche Messung der Gitterabstände während der Lithiierung / Delithiierung möglich. Eine Auswahl solcher Messungen ist in Abb. 7 zusammengestellt [38, 64, 80, 81].

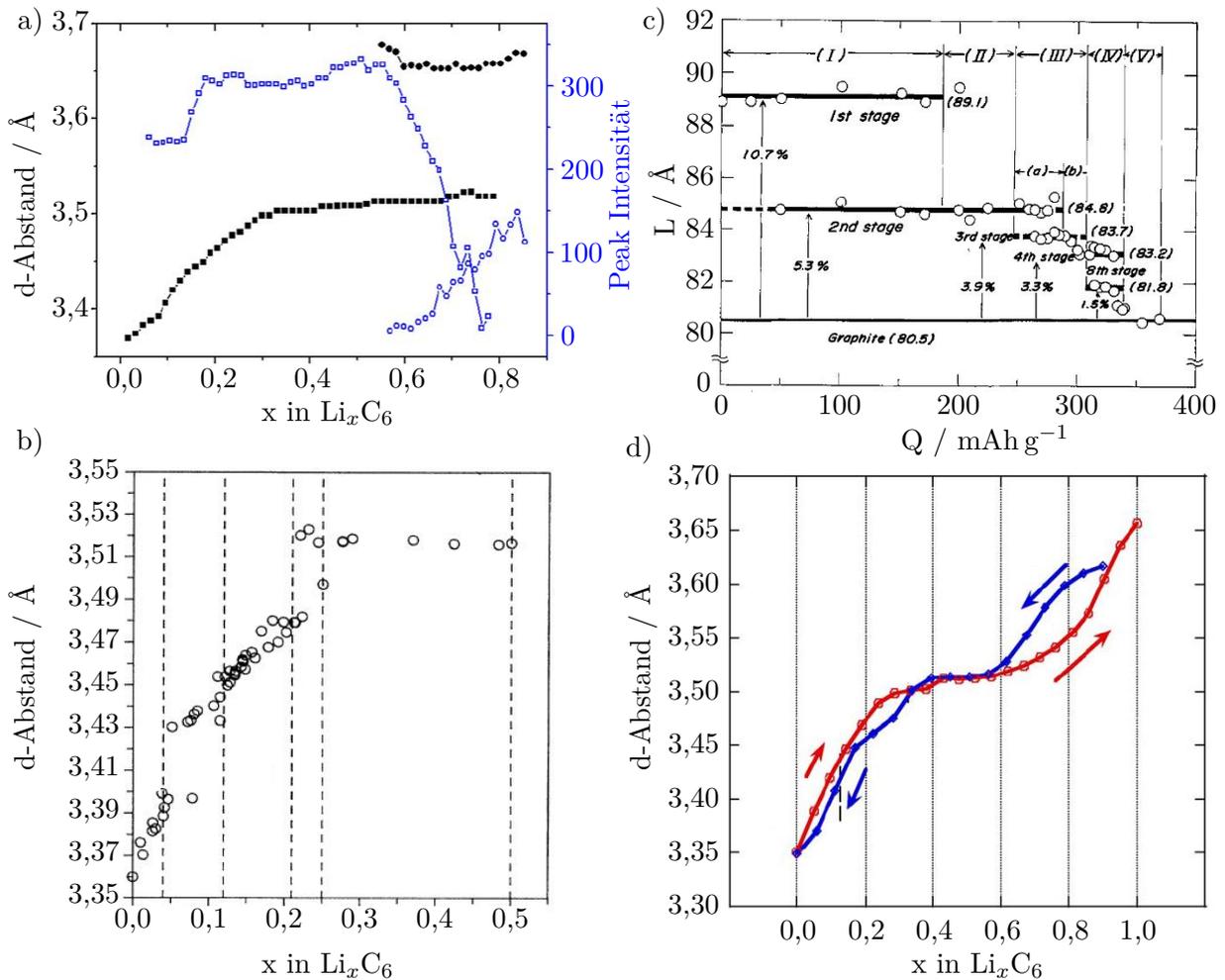


Abbildung 7: Änderung der Gitterabstände des Graphits in Abhängigkeit des Lithierungsgrades. a) Lithium-Interkalation nach He et al. [80] b) Messung aus Dahn et al. [64] c) Messung aus Ohzuku et al. [38]. d) Messung aus Yazami et al. [81].

In Abb. 7a wurde der durchschnittliche Gitterabstand  $d_n$  einer Graphit-Elektrode während der Lithierung mit einer Laderate von  $0,3C$  in einem XRD Hochenergie-Synchrotron gemessen [80]. Dies ermöglicht die Durchführung der Messung direkt an einer Knopfzelle mit Lithium als Gegenelektrode. Die Lithierung erfolgte bis zu einem Lithierungsgrad von ca.  $0,85$  in  $\text{Li}_x\text{C}_6$ .

Bei den übrigen in Abb. 7 dargestellten Messungen wurden geringe Ströme von  $I < 0,02C$  verwendet [38, 64, 81]. Alle vorgestellten Messungen zeigen zunächst eine kontinuierliche Zunahme des durchschnittlichen Gitterabstands  $d_n$  zwischen  $x = 0$  und  $x \approx 0,25 - 0,3$  in  $\text{Li}_x\text{C}_6$ . Im Anschluss bildet sich ein Plateau für  $d_n$  im Bereich zwischen  $x \approx 0,25 - 0,3$  und  $x = 0,5$  aus. Bei weiterer Lithierung kommt es zu einer Phasenkoexistenz der  $\text{LiC}_{12}$ -Phase und der  $\text{LiC}_6$ -Phase. Dieses Verhalten wurde auch durch neuere Messungen mittels ND bestätigt [76, 77, 82–84]. Anhand der vorgestellten Messungen wurde gezeigt, dass die Volumenänderung des Graphits bei Lithium-Interkalation / Deinterkalation nichtlinear verläuft, was für Volumenänderungseffekte auf Zellebene zu berücksichtigen ist.

## 2.3 Volumenänderung bei der Lithium-Interkalation in Kathoden-Materialien

Obwohl die Volumenänderung im Graphit größer ausfällt als die in Kathodenmaterialien, wird ein signifikanter Beitrag der Kathode an der Dickenänderung der Vollzelle vermutet [85]. Aufgrund der großen strukturellen Unterschiede bei den verschiedenen verwendeten Kathodenmaterialien werden diese im Folgenden separat vorgestellt. Dabei wird auf gängige Materialien wie Lithium-Cobaltoxid (LCO), Nickel-Mangan-Cobaltoxid (NMC), Nickel-Cobalt-Aluminiumoxid und Lithium-Eisenphosphat (LFP) eingegangen. Zusätzlich werden die Veränderungen der Gitterstruktur bei nickelreichem NMC beschrieben, welches als das erfolgversprechendste zukünftige Kathodenmaterial angesehen wird [86].

Auf das Spinell-Material Lithium-Manganoxid (LMO) wird im Rahmen dieser Dissertation nicht eingegangen, da bezüglich der auftretenden Phasen und der zugehörigen Volumenänderungen große Unterschiede in der Literatur zu finden sind [25, 30, 87–89]. Zudem ist dieses Material verglichen mit NMC oder LCO aufgrund der geringeren Zyklenstabilität weniger verbreitet [90, 91] und wird oftmals lediglich der Elektrode beigemischt [92].

### 2.3.1 Lithium-Cobaltoxid (LCO)

Lithium-Cobaltdioxid ( $\text{LiCoO}_2$ , LCO) ist das am frühesten kommerzialisierte Kathodenmaterial für Lithium-Ionen-Zellen [93]. Die Gitterstruktur ist in Abb. 8 dargestellt. Es handelt sich um eine hexagonal symmetrische Struktur mit einer  $R\bar{3}m$  Raumgruppe [94, 95].

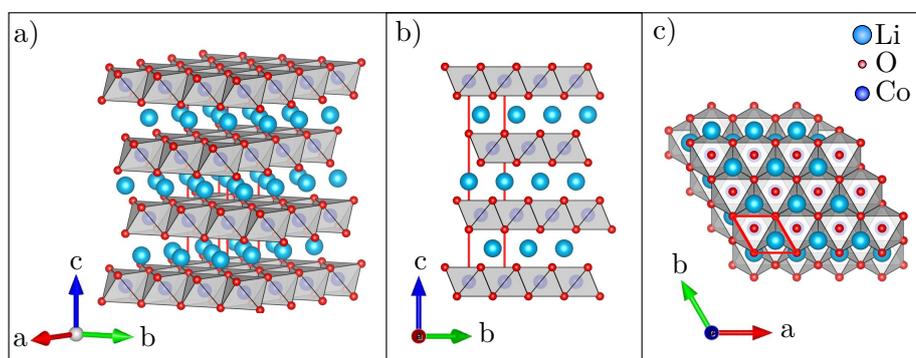


Abbildung 8: Gitterstruktur des LCO mit Gitterparametern aus Ohzuku et al. [95]. a) Isometrische Ansicht. b) Ansicht von der Seite. c) Ansicht von oben.

Die Einheitszelle ist rot markiert. Durch die hexagonale Struktur besteht eine Symmetrie bei der  $a$ - und  $b$ -Achse, sodass der  $a$ -Parameter und der  $c$ -Parameter zur Beschreibung der Einheitszelle ausreichend sind.

Die Variation der Gitterparameter mit dem Lithierungsgrad ist für zwei verschiedenen Literaturquellen in Abb. 9 dargestellt [95, 96]. Bei beiden Literaturquellen zeigt sich lediglich eine geringfügige Veränderung des  $a$ -Parameters mit dem Lithierungsgrad. Deutlich signifikanter fällt hingegen die Variation des  $c$ -Parameters aus. Dieser liegt im lithiierten Zustand bei ca.  $14 \text{ \AA}$  und steigt mit zunehmender Delithierung kontinuierlich bis ca.  $14,5 \text{ \AA}$  an. Der maximale Wert des  $c$ -Parameters liegt näherungsweise bei  $\text{Li}_{0,5}\text{CoO}_2$  vor. Bei diesem Lithierungsgrad erfolgt eine Phasenumwandlung der hexagonalen in eine monoklinische Struktur [97–99].

Die monoklinische Struktur wandelt sich mit weiter fortschreitender Delithierung wieder in eine hexagonale Struktur um. Sinkt der Lithierungsgrad unter 0,4, kommt es zu einer signifikanten Abnahme des  $c$ -Parameters. Dieser wird durch die strukturelle Instabilität des Gitters begründet und resultiert in einem Herauslösen der Co-Atome aus dem Gitter [93, 100]. Dieser Prozess führt neben der parasitären Reaktion des Kobalt-Oxids an der Partikeloberfläche zu einem Kapazitätsverlust, weshalb reine LCO-Elektroden beim Betrieb von Lithium-Ionen-Zellen nicht vollständig delithiert werden [101–103]. Die Volumenänderung des LCO-Kristallgitters im reversibel zyklisierbaren Bereich beträgt in der Messung von Reimers und Dahn ca. 2,0 % [87, 96].

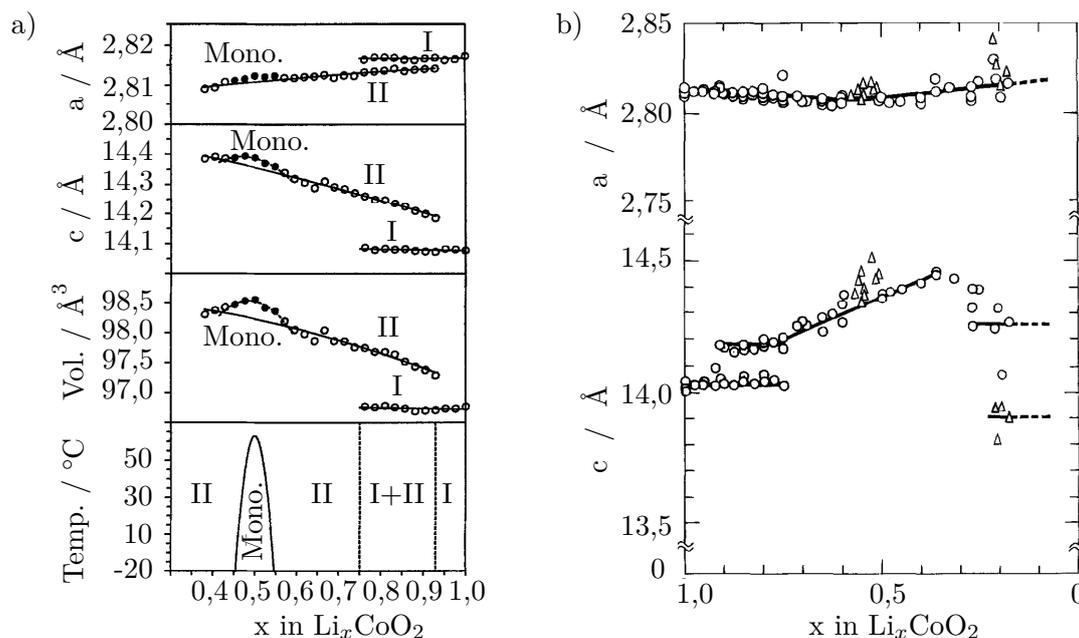


Abbildung 9: Veränderung der Gitterparameter des LCO mit dem Lithierungsgrad. a) Messung durch Reimers und Dahn [96]. b) Messung aus Ohzuku et al. [95].

### 2.3.2 Lithium-Nickel-Mangan-Cobaltoxid (NMC)

Bei einem Großteil der Lithium-Ionen-Zellen für automotive Anwendungen wird Nickel-Mangan-Cobaltoxid ( $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ , NMC) als Kathodenmaterial verwendet [104]. Das Material wurde durch Ohzuku et al. erstmals im Jahre 2001 vorgestellt [105, 106]. Es ist im Vergleich zu LCO kostengünstiger und weist eine höhere Kapazität und thermische Stabilität auf [107, 108]. Das Material lässt sich durch die erhöhte strukturelle Stabilität der Gitterstruktur in einem größeren Stöchiometrie-Fenster reversibel zyklisieren [109, 110]. Die Raumgruppe der Gitterstruktur des NMC ist  $R\bar{3}m$  und somit identisch zu der des LCO [111].

Zwei Messungen zur Veränderung der Gitterparameter bei unterschiedlichen Lithierungsgraden sind in Abb. 10 dargestellt [109, 112]. Weitere Verläufe sind in der Literatur verfügbar [106, 110, 113–115]. Das Volumen der Einheitszelle von NMC ist in Abb. 10a zu sehen [113]. Zwischen Lithierungsgraden von 0 und 0,66 ist das Volumen nahezu konstant. Anschließend erfolgt eine signifikante Abnahme des Volumens der Einheitszelle.

Bei der Messung aus Buchberger et al. ist eine deutlich stärkere Veränderung des  $a$ -Parameters bei NMC als bei LCO erkennbar. Ähnlich wie bei LCO steigt der  $c$ -Parameter mit der Delithierung des NMC an.

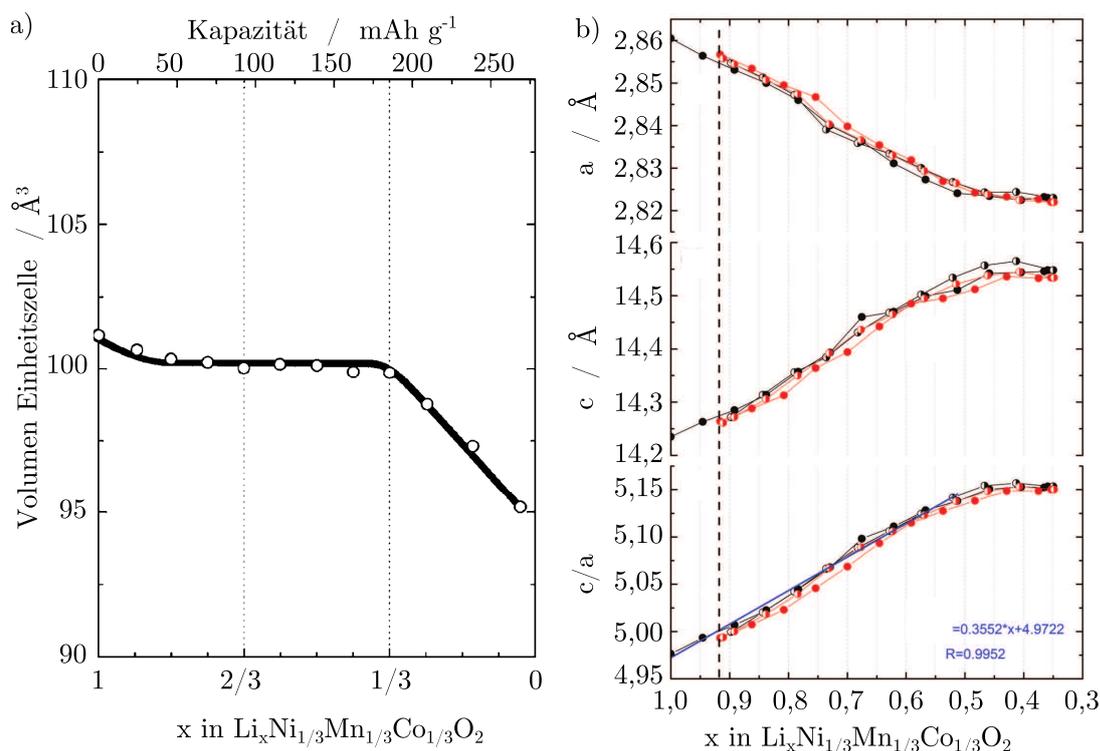


Abbildung 10: Veränderung der Gitterparameter des NMC mit dem Lithierungsgrad. a) Messung durch Yabuuchi et al. [113]. b) Messung aus Buchberger et al. [112].

Trotz der bereits erfolgten Kommerzialisierung des NMC existieren in der Literatur nur wenige Untersuchungen zu den Gitterkonstanten und den Volumina der Einheitszellen. Zudem unterscheiden sich die Ergebnisse der Untersuchungen [58, 112, 113, 116, 117], was vermutlich auf unterschiedliche Herstellungsprozesse zurückzuführen ist. Aufgrund dessen sind präzise Aussagen über die auftretenden Volumenänderung bei NMC basierend auf Untersuchungen in der Literatur nicht möglich.

### 2.3.3 Nickelreiches NMC

Beim zuvor vorgestellten NMC sind alle drei Bestandteile in gleicher Menge vorhanden. Es wird daher auch als „NMC111“ bezeichnet. Die Eigenschaften der Struktur des Mischkristalls sind jedoch stark von den Anteilen der drei Metalle abhängig [118]. So liefert Ni eine hohe Kapazität, aber eine niedrige thermische Stabilität, während Mn die Sicherheit begünstigt [86]. Co ermöglicht niedrigen elektrischen Widerstand, ist jedoch teurer und giftiger als Mn und Ni [54, 119]. Somit lässt sich über die Zusammensetzung der drei Elemente das Optimum aus Stabilität und Kosten für den jeweiligen Anwendungsfall einstellen [120]. Für zukünftige Kathodenmaterialien wird aus Kostengründen und zum Erreichen einer höheren Kapazität eine Reduzierung des Co-Anteils angestrebt, woraus ein höherer Ni und Mn-Anteil resultiert [121, 122]. Da Co zu einer Stabilisierung der Gitterstruktur beiträgt, lässt es sich nicht vollständig substituieren [123]. Auch die strukturellen Änderungen in der Kristallstruktur sind von der Zusammensetzung des NMC abhängig. Die auftretenden Veränderungen in der Gitterstruktur bei Lithium-Einlagerung sind exemplarisch für NMC442 und NMC811 in Abb. 11 dargestellt [121]. Die Raumgruppe be-

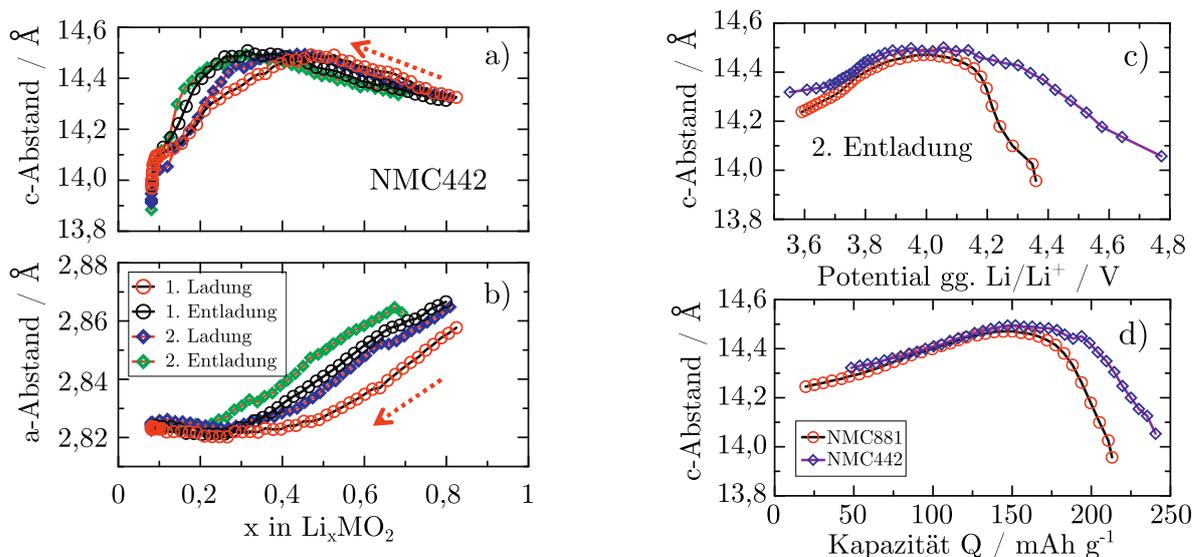


Abbildung 11: Veränderung der Gitterparameter bei nickelreichem NMC [121]. a) Veränderung des  $c$ -Parameters. b) Veränderung des  $a$ -Parameters. c) Variation der  $c$ -Parameter von NMC811 und NMC442 über der Spannung. d) Variation der  $c$ -Parameter von NMC811 und NMC442 über der spezifischen Kapazität.

trägt auch bei variierenden NMC-Zusammensetzungen  $R\bar{3}m$ , die Gitterstruktur bleibt somit eine Schichtstruktur. Für den  $c$ -Parameter des NMC442 ist eine deutliche Abnahme bei Lithierungsgraden von  $x < 0,3$  und eine geringfügige Abnahme bei Lithierungsgraden von  $x > 0,5$  zu beobachten. Die Änderung des  $a$ -Parameters ähnelt der des  $a$ -Parameters bei NMC111, fällt jedoch geringfügig größer aus.

In Abb. 11c,d wird die Veränderung der  $c$ -Parameter bei NMC442 und NMC811 gegenübergestellt. Das deutlich schnellere Schrumpfen des  $c$ -Parameters bei einem Potential von über 4,2 V deutet auf eine geringere strukturelle Stabilität hin [121, 124, 125]. Über der spezifischen Kapazität aufgetragen, zeigt sich zunächst für beide NMC-Zusammensetzungen der gleiche Trend. Die geringere strukturelle Stabilität des NMC811 zeigt sich in einem früheren Abfall des  $c$ -Parameters. Das resultierende Volumen der Einheitszellen wurde von Ma et al. bei NMC422 auf  $99,25 \text{\AA}^3$  für den delithiierten Zustand und auf  $101,65 \text{\AA}^3$  für den lithiierten Zustand abgeschätzt, was einer Volumenänderung von ca. 2,4% entspricht [120]. Zu bemerken dabei ist, dass das Volumen bei der Interkalation von Lithium ansteigt, was im Gegensatz zur Tendenz bei LCO steht. Die Bestimmung der Volumenänderung aus den Diffraktionsdaten wurde bei NMC811 nicht durchgeführt. Somit ist auch bei nickelreichem NMC die exakte Bestimmung der Volumenänderung aus der Literatur nicht möglich, die vorgestellte Messung kann jedoch als Orientierung herangezogen werden.

Um die Probleme bezüglich der Stabilität des Gitters zu reduzieren und trotzdem hohe Kapazitäten zu erreichen, werden zwei Ansätze verfolgt: Zum einen werden die Partikel mit einem anderen Material beschichtet, was den direkten Kontakt des Aktivmaterials mit dem Elektrolyt verhindert und somit die parasitären Nebenreaktionen reduziert [126–128]. Dieser Ansatz hat jedoch einen Widerstandsanstieg zur Folge [129]. Überdies stellt die Langzeitstabilität dieser Beschichtung eine Herausforderung dar [130]. Der zweite Ansatz ist die Herstellung von Partikeln mit einem radialen Gradienten in der Material-Zusammensetzung. Ziel dabei ist, an der

Außenseite des Partikels einen höheren Mangan-Anteil zu erreichen, da dieser die Gitterstruktur stabilisiert und Nebenreaktionen mit dem Elektrolyt reduziert [131]. Zur Sicherstellung einer hohen Kapazität wird im Partikelzentrum ein möglichst niedriger Mangan-Anteil angestrebt. Die Volumenänderung in solchen Materialien ist dadurch nicht ohne Weiteres zu ermitteln. Trotzdem lässt sich von einem ähnlichen Verhalten wie in Abb. 11 ausgehen, sofern eine gestapelte Gitterstruktur mit  $R\bar{3}m$ -Raumgruppe vorliegt [130]. Mit hohem Mangan-Anteil und dem Wegfall von Ni oder Co würde jedoch eine Spinell-Struktur mit der Raumgruppe  $Fd\bar{3}m$  vorliegen [132, 133]. Spinell-Strukturen werden im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter betrachtet.

### 2.3.4 Lithium-Nickel-Cobalt-Aluminiumoxid (NCA)

Neben dem NMC hat sich Lithium-Nickel-Cobalt-Aluminiumoxid ( $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z$ , NCA) als Alternative zum LCO etabliert [134, 135]. Das Material wird zumeist in der Zusammensetzung  $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}$  vorgefunden [115, 136]. Aluminium trägt dabei zur Stabilisierung der Gitterstruktur bei und verringert den bei  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y$  auftretenden schnellen Kapazitätsverlust [137, 138]. Auch NCA besitzt eine Schichtstruktur mit  $R\bar{3}m$ -Raumgruppe. [139]. Die Veränderungen der Gitterstruktur sind in Abb. 12 zu sehen [115, 139].

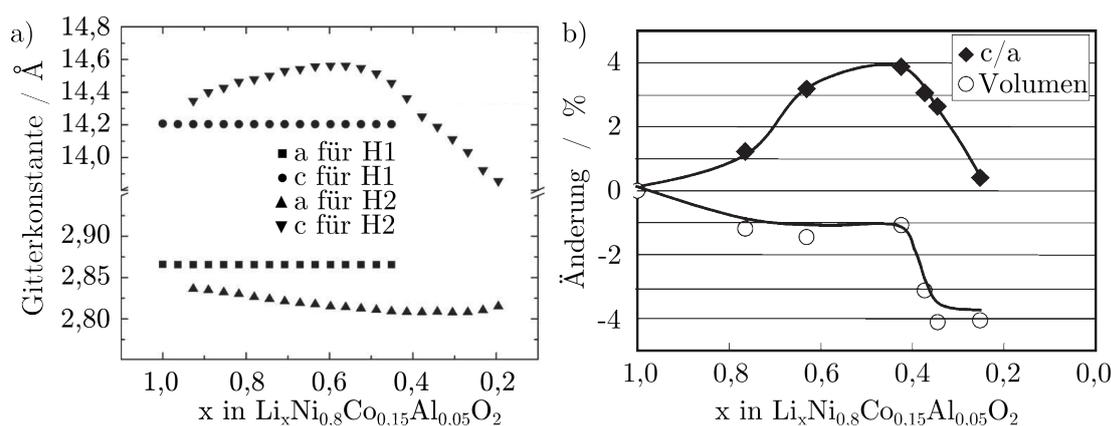


Abbildung 12: Strukturelle Veränderung im Kristallgitter des NCA bei Lithium-Einlagerung. a) Gitterparameter  $a$  und  $c$  [115]. b) Volumenänderung und  $c/a$ -Verhältnis [139]

Der Verlauf der  $a$ - und  $c$ -Parameter in Abb. 12a für die beiden hexagonalen Phasen  $H1$  und  $H2$  verdeutlicht, dass sich die Parameter für die  $H1$ -Phase nahezu nicht ändern. Für die Phase  $H2$  ist jedoch eine Veränderung der beiden Parameter zu erkennen, welche ähnlich zu der des NMC ist. Insgesamt kommt es bis zu einem Lithiierungsgrad von ca. 0,4 zu einer leichten Volumenabnahme (Abb. 12b). Bei weiterer Delithiierung kommt es zu einer stärkeren Volumenabnahme, was durch den starken Rückgang des  $c$ -Parameters zu erklären ist. Im bisher üblichen Betriebsfenster von NCA wird von einer Volumenänderung von ca. 1,16% ausgegangen, wobei das Volumen bei der Delithiierung abnimmt [87, 139].

### 2.3.5 Lithium-Eisenphosphat (LFP)

Lithium-Eisenphosphat ( $\text{LiFePO}_4$ , LFP) wird trotz der Vorteile bei der Zyklenstabilität und Sicherheit verglichen mit LCO oder NMC aufgrund des niedrigeren Potenzials gegen Lithium

hauptsächlich in Hochleistungs-Anwendungen eingesetzt [140]. Es handelt sich um ein Phasenwechselmaterial, bei welchem eine Phasenumwandlung zwischen  $\text{FePO}_4$  (FP) und  $\text{LiFePO}_4$  (LFP) stattfindet. Beide Phasen besitzen eine Olivin-Gitterstruktur und sind durch die Raumgruppe  $Pbnm$  sowie die Parameter  $a$ ,  $b$  und  $c$  beschreiben [141]. Die Volumina der Einheitszellen der beiden Phasen betragen ca.  $272 \text{ \AA}^3$  bei FP und ca.  $291 \text{ \AA}^3$  bei LFP, was einer Volumenänderung von ca. 6,8% entspricht [141]. Die kontinuierliche Phasenumwandlung sowie die Volumina der Einheitszellen sind in Abb. 13 für einen Zyklus mit geringem Strom dargestellt [142].

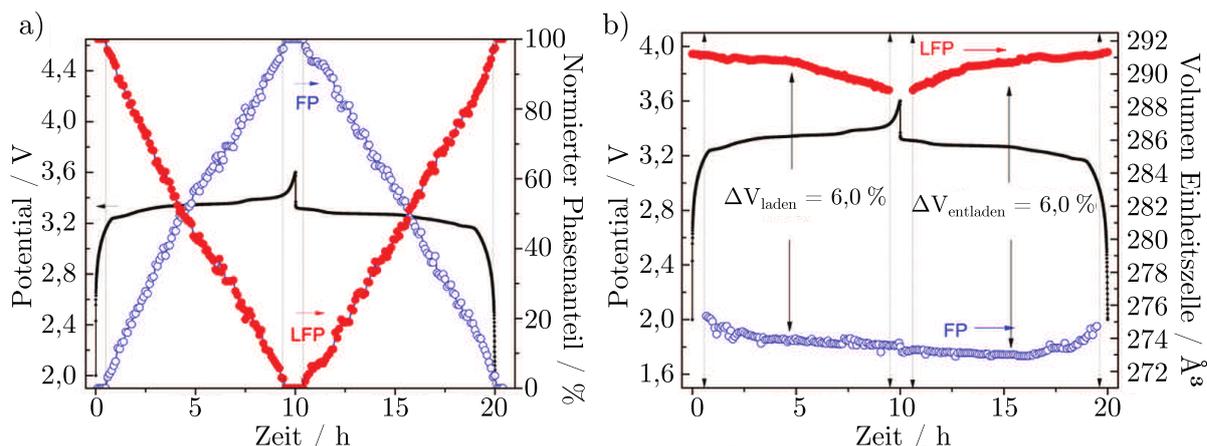


Abbildung 13: Veränderung der Phasenzusammensetzung in einer LFP-Graphit-Zelle einem Zyklus mit C/10 [142]. a) Phasenanteile von FP und LFP. b) Volumina der Einheitszellen der beiden Phasen.

Der Verlauf der Phasenanteile aus Abb. 13a zeigt eine kontinuierliche Umwandlung zwischen den beiden Phasen. Die Veränderung der Volumina der Einheitszellen von LFP und FP in Abb. 13b fällt deutlich geringer aus, als der absolute Volumenunterschied der beiden Phasen. Die Volumina der beiden Phasen sind bei Phasenanteilen zwischen 50 und 100% nahezu konstant und ändern sich erst bei geringen Phasenanteilen signifikant. Dieser Effekt wird der Bildung von Mischkristallen zugeschrieben [143, 144]. Insgesamt ist somit von einer linearen Volumenänderung bei LFP auszugehen. Die auftretende Volumenänderung zwischen LFP und FP variiert bei anderen Literaturquellen zwischen 6,4 und 6,9% [140, 145–147]. Zudem wird diese von der Stromrate beeinflusst, wodurch bei einer Entladerate von 1C die Volumenänderung 5,6%, bei 0,1C 6,0% und im Gleichgewichtszustand 6,4% beträgt [142].

## 2.4 Zusammenfassung der Volumenänderungen

In diesem Kapitel wurden die Grundlagen von Lithium-Ionen-Zellen erläutert und die bei der Lithium-Interkalation oder -Deinterkalation auftretenden Volumenänderungen in der Gitterstruktur bei verschiedenen Materialien beschrieben. Zunächst wurde das *Staging* und die daraus folgende Volumenänderung in Graphit erklärt und verschiedene Literaturquellen gegenübergestellt. Alle Literaturquellen zeigen eine Plateau-Region in der Volumenänderung zwischen Lithierungsgraden von ca. 0,3 und 0,5 in  $\text{Li}_x\text{C}_6$ , jedoch existiert eine große Varianz bei der Bestimmung der Gitterparameter der einzelnen Phasen.

Im Anschluss wurden die Volumenänderungs-Effekte bei verschiedenen Kathodenmaterialien dargestellt. Dabei zeigte sich eine gute Übereinstimmung verschiedener Literaturquellen bei

LCO und LFP, jedoch eine größere Varianz oder lediglich wenige Messungen bei NMC und nickelreichem NMC. In Tabelle 4 sind die Volumenänderungen verschiedener Aktivmaterialien zusammengefasst.

Tabelle 4: Zusammenfassung über Volumenänderungen bei der Lithiierung für die gängigsten Aktivmaterialien in Lithium-Ionen-Zellen.

Material	Volumenänderung $\Delta V/V_0$	Verlauf	Quelle
Graphit	+10 % bis +13 %	nichtlinear	[67, 87]
LCO	-1,9 %	linear	[96]
NMC111	-2,4 %	nichtlinear	[113]
NMC442	+2,4 %	nichtlinear	[120]
NCA	-1,16 %	nichtlinear	[139]
LFP	+6,5 %	linear	[141]
LMO	+6,6 %	linear	[25]

Dabei werden die Volumenänderungen lediglich im maximal nutzbaren Zyklisierungsfenster bezogen auf den Lithiierungsgrad betrachtet. Ein positives Vorzeichen bedeutet, dass das Volumen der Gitterstruktur bei der Lithiierung zunimmt. Somit dehnt sich beim Aufladen einer Vollzelle mit einer Anode aus Graphit und einer Kathode mit negativem Vorzeichen sowohl die Gitterstruktur in der Anode, als auch die in der Kathode aus (Beispiel: Graphit/LCO) [148].

## 2.5 Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)

Die Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) ist ein häufig zur Bestimmung von Lade- und Alterungszuständen [149, 150] oder von Parametern wie der Tortuosität [151], Diffusionskonstanten [152, 153] oder von Austauschstromdichten [154] verwendetes Verfahren. Dabei wird ein sinusförmiges Strom- (galvanostatisch) oder Spannungssignal (potentiostatisch) in unterschiedlichen Frequenzen auf die Zelle aufgebracht und die Spannungsantwort gemessen. Dabei lassen sich die Phasenverschiebung der Signale sowie der komplexe Wechselstromwiderstand (Impedanz  $Z$ ) berechnen [149]

$$Z = \frac{u(t)}{i(t)} = \frac{\hat{U} \cdot \sin(\omega t)}{\hat{I} \cdot \cos(\omega t - \varphi)} = |Z| \cdot \frac{\sin(\omega t)}{\cos(\omega t - \varphi)} \quad (2.5)$$

wobei  $\hat{I}$  die Amplitude des Stromsignals und  $\hat{U}$  die Amplitude des Spannungssignals ist. Die Frequenz ist  $\omega$  und  $\varphi$  ist die Phasenverschiebung. Die komplexe Impedanz ist  $Z$  und der Betrag der Impedanz ist  $|Z|$ . Damit lässt sich die Impedanz in Realteil und Imaginärteil separieren

$$Re\{Z\} = |Z| \cdot \cos(\varphi) \quad (2.6)$$

$$Im\{Z\} = |Z| \cdot \sin(\varphi) \quad (2.7)$$

Beide Parameter werden in der Regel in einem Nyquist-Diagramm dargestellt. Dieses hat jedoch den Nachteil, dass die Information über die zugehörige Frequenz verloren geht [149]. Die Impedanzmessung an Vollzellen lässt lediglich begrenzt Rückschlüsse auf das elektrochemische Verhalten der einzelnen Elektroden zu, da dieses sehr stark vom Zelldesign und der Eindringtiefe des Anregungssignals abhängt [155, 156]. Aufgrund dessen wird als charakteristischer Vergleichswert in dieser Arbeit der Realteil oder Wechselstromwiderstand bei definierten Frequenzen verwendet [157].



# Kapitel 3

## Multi-physikalische Simulation von Lithium-Ionen-Zellen

Die ganzheitliche Darstellung der elektrochemischen, thermischen und mechanischen Prozesse in Lithium-Ionen-Zellen ist ein wichtiger Baustein, um die Systeme besser zu verstehen und folglich zu optimieren [27, 158, 159]. Aufgrund von immer leistungsfähigeren und günstigeren Computern gewinnen komplexe, gekoppelte Modelle gegenüber reduzierten analytischen Modellen zunehmend an Popularität [160].

In diesem Kapitel wird ein Überblick über die elektrochemischen, thermischen und mechanischen Prozesse gegeben, welche in multi-physikalischen Simulationen modelliert werden. Dabei wird zunächst auf die elektrochemischen Prozesse eingegangen. Im Anschluss daran werden die thermischen Effekte in Lithium-Ionen-Zellen beschrieben und abschließend die mechanischen Aspekte vorgestellt.

### 3.1 Elektrochemische Modellbildung

In der elektrochemischen Modellbildung wird der Stofftransport in der flüssigen und in der festen Phase sowie deren elektrochemische Potentiale und der Ladungsdurchtritt simuliert. Die theoretischen Grundlagen hierzu werden im Folgenden beschrieben. Die Korrelationen sind, sofern nicht anders referenziert, von Prof. John Newman aus dem Buch „Electrochemical Systems“ [24, 161] übernommen.

#### 3.1.1 Grundbegriffe

Bei einer chemischen Reaktion lässt sich im Falle eines konstanten Volumens folgende Energiebilanz aufstellen

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3.1)$$

welche auch als Gibbs-Helmholtz-Beziehung bezeichnet wird [162, S. 105]. Die nutzbare elektrische Energie ist die Gibb'sche freie Energie  $\Delta G$ . Diese wird im deutschen Sprachgebrauch auch als „Freie Reaktionsenthalpie“, „Gibbs-Potential“ oder „Gibb'sche freie Energie“ bezeichnet [163]. Die theoretisch verfügbare Energie ist  $\Delta H$ . Das Produkt aus Temperatur  $T$  und der Entropieänderung  $\Delta S$  beschreibt die reversible Wärme, welche bei der Reaktion erzeugt oder konsumiert wird.

Die thermodynamischen Eigenschaften eines Materials sind über das elektrochemische Potential definiert. Die umgesetzte Energie bei der elektrochemischen Reaktion zweier Elektroden (im Folgenden als „links“ für die linke Elektrode und „rechts“ für die rechts Elektrode bezeichnet) ist die Änderung der Gibb'schen Energie, welche über

$$\Delta G = \left( \sum_i s_i \mu_i \right)_{\text{rechts}} - \left( \sum_i s_i \mu_i \right)_{\text{links}} \quad (3.2)$$

definiert ist. Das elektrochemische Potential der Spezies  $i$  ist  $\mu_i$  und  $s_i$  ist der stöchiometrische Koeffizient der Spezies  $i$ . Die elektromotorische Kraft oder das Gleichgewichtspotential  $U$  ist mit der Gibb'schen freien Energie über die Beziehung

$$\Delta G = -nFU \quad (3.3)$$

verknüpft.  $F$  ist die Faraday-Konstante ( $96\,485,3 \text{ C mol}^{-1}$ ) und  $n$  die Anzahl an ausgetauschten Elektronen. Zur Beschreibung des elektrochemischen Potentials für Festkörper, Gase und Lösungen mit einer Gleichung wurde ein Parameter für die thermodynamische Aktivität  $a_i$  eingeführt [164, S. 37]. Dieser hat die gleiche Einheit, wie die Konzentration ( $c_i$ ). Das elektrochemische Potential einer Spezies  $i$  lässt sich der Aktivität  $a_i$  zu

$$\mu_i = \mu_i^\theta + RT \ln a_i \quad (3.4)$$

darstellen. Dabei ist  $\mu^\theta$  unabhängig von der Konzentration und wird als „chemisches Standardpotential“ bezeichnet [164, S. 37],  $R$  ist die universelle Gaskonstante ( $8,3143 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) und  $T$  ist die absolute Temperatur in Kelvin. Der Grad der Abweichung von einem idealen Verhalten lässt sich über den Aktivitätskoeffizient  $f_i$  beschreiben [163, S. 45]

$$f_i = \frac{a_i}{c_i} \quad (3.5)$$

welcher das Verhältnis aus Aktivität und Konzentration  $c_i$  ist. Unter der Annahme, dass alle Aktivitätskoeffizienten gleich 1 sind, lässt sich zur Berechnung des Gleichgewichts-Potentials einer Zelle Gleichung (3.2) zur Nernst-Gleichung reduzieren [164, S. 43]

$$U_{\text{OCV}} = U^\theta - \frac{RT}{nF} \ln \left( \prod_i a_i^{\nu_i} \right)_{\text{rechts}} + \frac{RT}{nF} \ln \left( \prod_i a_i^{\nu_i} \right)_{\text{links}} \quad (3.6)$$

welche das Gleichgewichtspotential mit den Konzentrationen der Reaktanden und Produkte ins Verhältnis setzt [24, S. 5]. Das Standard-Elektrodenpotential wird mit  $U^\theta$  bezeichnet.

### 3.1.2 Massentransport in der flüssigen Phase

Der Massentransport in der flüssigen Phase (Elektrolyt) setzt sich aus den Teilprozessen der Migration, der Diffusion und der Konvektion zusammen [164]

$$N_i = N_{\text{m},i} + N_{\text{d},i} + N_{\text{k},i} \quad (3.7)$$

Die gesamte Ionen-Flussdichte der Spezies  $i$  ist  $N_i$  in  $\text{mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Die Flussdichte durch Migration ist  $N_{\text{m},i}$ , die durch Diffusion ist  $N_{\text{d},i}$  und die durch Konvektion ist  $N_{\text{k},i}$ . Die **Migration** beschreibt die Bewegung geladener Teilchen in einem elektrischen Feld [165].

Die treibende Kraft für diese Bewegung ist ein elektrisches Feld, welches durch einen Potentialgradienten entsteht. Die Migrations-Flussdichte ergibt sich zu

$$N_{m,i} = -z_i u_i F c_i \nabla \Phi \quad (3.8)$$

Hierbei ist  $c_i$  die Konzentration der Spezies  $i$ ,  $z_i$  ist die Ladungszahl der Spezies  $i$ ,  $\Phi$  ist das elektrostatische Potential in der flüssigen Phase und  $u_i$  wird als „Mobilität“ oder „Ionenbeweglichkeit“ der Spezies  $i$  bezeichnet. Dies ist ein Proportionalitätsfaktor, der die Bewegungsgeschwindigkeit der Spezies in der Lösung angibt, wenn eine Kraft von  $1 \text{ N mol}^{-1}$  aufgebracht wird [24, S. 272] mit der Einheit  $\text{cm}^2 \text{ mol J}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

Die **Diffusion** beschreibt den Teilchenfluss aufgrund von Konzentrationsgradienten. Dieser wird durch das Fick'sche Gesetz beschrieben [166, S. 178 f.]

$$N_{d,i} = -D_i \nabla c_i \quad (3.9)$$

wobei  $D_i$  der Diffusionskoeffizient (in  $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$ ) der Substanz  $i$  ist,  $N_{d,i}$  bezeichnet die Teilchenflussdichte, welche durch die Diffusion entsteht. Die Konzentration der Spezies  $i$  ist  $c_i$ .

Die **Konvektion** bezeichnet den Ionenfluss aufgrund der Bewegung einer Flüssigkeit. Die Flussdichte der Spezies  $i$  durch Konvektion ergibt sich zu

$$N_{k,i} = c_i v \quad (3.10)$$

wobei  $v$  die Geschwindigkeit der Flüssigkeit ist. Durch Einsetzen der Gleichungen (3.8), (3.9) und (3.10) in Gleichung (3.7) ergibt sich die allgemeine Beschreibung der Flussdichte der Spezies  $i$  in verdünnten Lösungen

$$N_i = -z_i u_i F c_i \nabla \Phi - D_i \nabla c_i + c_i v \quad (3.11)$$

Die Stromdichte lässt sich über

$$i = F \sum N_i z_i \quad (3.12)$$

definieren, welche sich aus der Summe der einzelnen Teilstromdichten ergibt. Für die Raumladungverteilung lässt sich bei Vernachlässigung des Einflusses der Doppelschicht die Bedingung der Elektroneutralität definieren

$$\sum_i z_i c_i = 0 \quad (3.13)$$

Der Grundsatz der Massenerhaltung lautet

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\nabla N_i + R_i \quad (3.14)$$

Für ein Volumenelement entspricht die zeitliche Konzentrationsänderung der Summe aus dem Gradienten der Ionenflussdichten  $\nabla N_i$  und der lokalen Bildungs- oder Abbaureaktion  $R_i$ .

Die vorgestellte separate Betrachtung der Teilprozesse (Migration, Diffusion, Konvektion) ist jedoch ausschließlich für **verdünnte Lösungen** valide [24, S. 297 ff.]. Da die Leitsalzkonzentration in Elektrolyten für Lithium-Ionen-Zellen bei ca.  $1 \text{ mol l}^{-1}$  liegt, beeinflussen sich die einzelnen Teilprozesse gegenseitig, sodass deren getrennte Beschreibung nicht mehr möglich ist.

Um trotzdem den Massentransport im Elektrolyt mathematisch zu beschreiben, wurde die Theorie der **konzentrierten Lösungen** von Newman et al. entwickelt [24, S. 297 ff.]. Bei dieser ändert sich die Beschreibung der einzelnen Flussdichten. Die Beziehungen für den Gesamtstrom (Gleichung 3.12), die Elektroneutralität (Gleichung 3.13) sowie die Massenerhaltung in Gleichung 3.14

chung (3.14) gelten nach wie vor. Die Flussdichten werden nun anhand der Änderung des elektrochemischen Potentials beschrieben. Anhand der Gibbs-Duhem-Gleichung wird die Ionenbewegung mit den Gradienten des elektrochemischen Potentials korreliert. Dabei wird der Reibungs- oder Interaktionskoeffizient  $K_{ij}$  eingeführt

$$\sum_i c_i \nabla \mu_i = \sum_i \sum_j K_{ij} (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_j) \quad (3.15)$$

Die Geschwindigkeiten der Spezies  $i$  und  $j$  sind  $\mathbf{v}_i$  und  $\mathbf{v}_j$ , wobei es sich um die durchschnittliche Geschwindigkeit der jeweiligen Spezies handelt und nicht die der einzelnen Moleküle. Diese Gleichung beschreibt somit das Gleichgewicht zwischen der treibenden Kraft  $-c_i \nabla \mu_i$  und der „Zugkraft“, welche durch die andere Spezies aufgebracht wird. Der Zusammenhang zwischen  $K_{ij}$  und  $D_{ij}$  wird über

$$K_{ij} = \frac{RT c_i c_j}{c_T \mathcal{D}_{ij}} \quad \text{mit} \quad c_T = \sum_i c_i \quad (3.16)$$

hergestellt.  $\mathcal{D}_{ij}$  ein generalisierter Diffusionskoeffizient zur Beschreibung der Wechselwirkung zwischen den Spezies  $i$  und  $j$ . Die Anzahl an Transportparametern  $\mathcal{D}_{ij}$  in Gleichung (3.15) ist  $\frac{1}{2}n(n-1)$ , wobei  $n$  die Anzahl an vorhandenen Spezies ist.

Zur Nutzung der Gleichungen in der Massenerhaltung (Gleichung 3.14) sind die Beziehungen aus Gleichung (3.15) umzuformen, sodass die Flussdichten in Abhängigkeit der treibenden Kraft dargestellt werden. Für einen binären Elektrolyten, bestehend aus Anionen, Kationen und Solvent, ergeben sich aus Gleichung (3.15) zwei unabhängige Gleichungen

$$c_+ \nabla \mu_+ = K_{0+} (\mathbf{v}_0 - \mathbf{v}_+) + K_{+-} (\mathbf{v}_- - \mathbf{v}_+) \quad (3.17)$$

$$c_- \nabla \mu_- = K_{0-} (\mathbf{v}_0 - \mathbf{v}_-) + K_{+-} (\mathbf{v}_+ - \mathbf{v}_-) \quad (3.18)$$

Der Index 0 steht dabei für das Lösemittel. Diese Gleichungen lassen sich anhand von Gleichung 3.12 umformen zu

$$N_+ = c_+ \mathbf{v}_+ = -\frac{\nu_+ \mathcal{D}}{\nu RT} \frac{c_T}{c_0} c \nabla \mu_e + \frac{it_+^0}{z_+ F} + c_+ \mathbf{v}_0 \quad (3.19)$$

$$N_- = c_- \mathbf{v}_- = -\frac{\nu_{l,-} - \mathcal{D}}{\nu RT} \frac{c_T}{c_0} c \nabla \mu_e + \frac{it_-^0}{z_- F} + c_- \mathbf{v}_0 \quad (3.20)$$

mit  $\nu_l = \nu_{l,+} + \nu_{l,-}$ . Dabei sind  $\nu_{l,+}$  die Anzahl der Kationen und  $\nu_{l,-}$  die Anzahl der Anionen, welche bei der Dissoziation von einem Molekül des Elektrolyten entstehen. Dabei ist  $\mu_e = \nu_+ \mu_{l,+} + \nu_{l,-} \mu_- = \nu RT \ln(c f_{\pm} a_{\pm}^0)$ . Der mittlere molare Aktivitätskoeffizient des Elektrolyten ist  $f_{\pm}$ . Der Diffusionskoeffizient des Elektrolyten errechnet sich zu

$$\mathcal{D} = \frac{\mathcal{D}_{0+} \mathcal{D}_{0-} (z_+ - z_-)}{z_+ \mathcal{D}_{0+} - z_- \mathcal{D}_{0-}} \quad (3.21)$$

Die Transferenzzahlen ergeben sich zu

$$t_+^0 = 1 - t_-^0 = \frac{z_+ \mathcal{D}_{0+}}{z_+ \mathcal{D}_{0+} - z_- \mathcal{D}_{0-}} \quad (3.22)$$

Der Diffusionskoeffizient des Leitsalzes lässt sich mit  $\mathcal{D}$  über

$$D = \mathcal{D} \frac{c_T}{c_0} \left( 1 + \frac{d \ln \gamma_{+-}}{d \ln m} \right) \quad (3.23)$$

in Relation setzen, wobei  $\gamma_{+-}$  der mittlere molale Aktivitätskoeffizient und  $m$  die Molalität ist. Der Gradient des chemischen Potentials lässt sich über den Konzentrationsgradienten beschreiben

$$\frac{\mathcal{D}}{\nu RT} \frac{c_T}{c_0} \nabla \mu_e = D \left( 1 - \frac{d \ln c_0}{d \ln c} \right) \nabla c \quad (3.24)$$

Das Einsetzen der Gleichungen (3.19) und (3.24) in die Massenbilanz (Gleichung 3.14) ergibt die Massenbilanz in konzentrierten Lösungen

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \nabla(c v_0) = \nabla \left[ D \left( 1 - \frac{d \ln c_0}{d \ln c} \right) \nabla c \right] - \frac{i \cdot \nabla t_+^0}{z_+ \nu_+ F} \quad (3.25)$$

Unter der Annahme, dass die Konvektion keinen Einfluss hat ( $v_0 = 0$ ) sowie der Annahme  $\frac{d \ln c_0}{d \ln c} = 0$  und  $\nu_+ = 1$ , wird die Gleichung für die Flussdichte einer Spezies  $i$  zu

$$N_i = -D_i \nabla c_i + \frac{i t_i^0}{z_i F} \quad (3.26)$$

sowie die Massenbilanz zu

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \nabla(D_i \nabla c_i) - \frac{i \nabla t_i^0}{z_+ \nu_+ F} \quad (3.27)$$

reduziert. Zur vollständigen Beschreibung des Massentransports in konzentrierten Lösungen fehlt die Beziehung für die Stromdichte  $i_1$ .

Diese ergibt sich zu

$$i_1 = -\kappa \nabla \Phi + \frac{2\kappa RT}{F} \left( 1 + \frac{\partial \ln f_{\pm}}{\partial \ln c} \right) (1 - t_+) \nabla \ln c \quad (3.28)$$

Hierbei ist  $\Phi$  das Potential in der flüssigen Phase und  $\kappa$  die Leitfähigkeit des Elektrolyten. Für eine genauere Herleitung der Stromdichte sei auf Referenz [24, S. 302ff] verwiesen.

Durch die vorgestellten Gleichungen lässt sich der Massentransport in konzentrierten Lösungen mit messbaren Größen beschreiben.

### 3.1.3 Massentransport in der festen Phase

Die ionische Leitfähigkeit von festen Materialien wird durch Defekte in der Gitterstruktur ermöglicht [164]. Dabei „springen“ die Ionen von einem Zwischengitterplatz zum nächst möglichen energetisch gleichwertigen Gitterplatz. Die Ionenleitfähigkeit ergibt sich in diesem vereinfachten Fall zu

$$\sigma = n \cdot z \cdot u \quad (3.29)$$

wobei  $n$  die Anzahl an Ladungsträgern pro Volumeneinheit und  $ze$  deren Ladung als ein Vielfaches der Ladung eines Elektrons ( $1,602 \times 10^{-19}$  C) ist. Die Mobilität der Ladungsträger wird durch  $u$  dargestellt. Der Massentransport durch Migration lässt sich in der festen Phase vernachlässigen, sodass dieser ausschließlich über die Diffusion erfolgt. Der Gradient des chemischen

Potentials ist hierfür die treibende Kraft. Das chemische Potential lässt sich in eine Konzentration überführen, wodurch sich das Fick'sche Gesetz anwenden lässt [164]

$$N_s = -D_s \nabla c_s \quad (3.30)$$

Hier ist  $N_s$  der Teilchenstrom in der festen Phase,  $D_s$  der Diffusionskoeffizient in der festen Phase und  $c_s$  die Konzentration in der festen Phase. Diese Beziehung ist theoretisch nur für Materialien ohne Phasenwechsel gültig, stellt jedoch eine gute Näherung der zugrundeliegenden Effekte bei Phasenwechseln dar, sodass diese Korrelation auch bei der Simulation von Phasenwechselmaterialien wie beispielsweise LFP verwendet wird [167].

### 3.1.4 Das Newman-Modell

Es existiert eine Vielzahl von Modellansätzen zur Beschreibung der elektrochemischen, thermischen und mechanischen Vorgänge in Lithium-Ionen-Zellen auf unterschiedlichen Größenebenen [168]. Im Rahmen dieser Arbeit werden elektrochemische Effekte von der Partikelebene im Bereich einiger  $\mu\text{m}$  bis zur Vollzelle im Bereich von einigen cm betrachtet. Der gängigste Modellansatz zur Modellierung der elektrochemischen Vorgänge in Lithium-Ionen-Zellen ist das von John Newman und seinen Mitarbeitern Marc Doyle und Thomas F. Fuller entwickelte Modell der porösen Elektroden [27, 169]. Dieser basiert auf der Theorie konzentrierter Lösungen zur Beschreibung des Massentransports in der flüssigen Phase. Der Massentransport in der flüssigen und festen Phase in der porösen Elektrode wird mit einer Homogenisierungs-Methode dargestellt. Dabei wird aufgrund von Vereinfachungen wie beispielsweise der Verwendung eines einzigen repräsentativen Partikelradius ein geringer Rechenaufwand erreicht. Über Modellkoppungen lassen sich eine Vielzahl solcher Modelle gleichzeitig auf einer Elektrode platzieren, um Stromdichteverteilungen entlang des Ableiters darzustellen [160]. Für eine detaillierte Beschreibung weiterer Modellierungsansätze und Modellklassen sei auf die Literatur [54, S. 843 ff.], [170] oder auf die Dissertation von Simon Erhard [171] verwiesen.

Der Modellierungsansatz ist in Abb. 14 veranschaulicht. Dabei wird vereinfachend angenommen, dass an jedem Rechenpunkt entlang der  $z$ -Achse (blau markiert) ein sphärischer Partikel mit repräsentativem Radius platziert ist. Dadurch lässt sich in jedem Rechenpunkt entlang der  $z$ -Achse in der Domäne der porösen Elektrode die Diffusion in der festen Phase ( $r$ -Achse) anhand der Diffusionsgleichung in Kugelkoordinaten lösen und der Massentransport im Elektrolyt muss lediglich in der  $z$ -Achse berechnet werden. Es wird folglich von einem „pseudo-2D“-Ansatz gesprochen. Die pseudo-Dimension ist dabei die radiale Koordinate der sphärischen Aktivmaterial-Partikel oder die  $r$ -Dimension.

### Ladungsdurchtritts-Reaktion

Die Ladungsdurchtritts-Stromdichte  $i_n$  mit der Einheit  $\text{A}/\text{m}^2$  wird über die Butler-Volmer-Gleichung berechnet

$$i_n = i_0 \left( e^{\frac{\alpha_a F}{RT} \eta} - e^{-\frac{\alpha_c F}{RT} \eta} \right) \quad (3.31)$$

Die Austauschstromdichte ist  $i_0$  und  $\alpha_a$  und  $\alpha_c$  sind die anodischen und kathodischen Ladungsdurchtrittskoeffizienten. Die Überspannung  $\eta$  errechnet sich aus

$$\eta = \Phi_s - \Phi_l - U_{\text{OCV}} \quad (3.32)$$

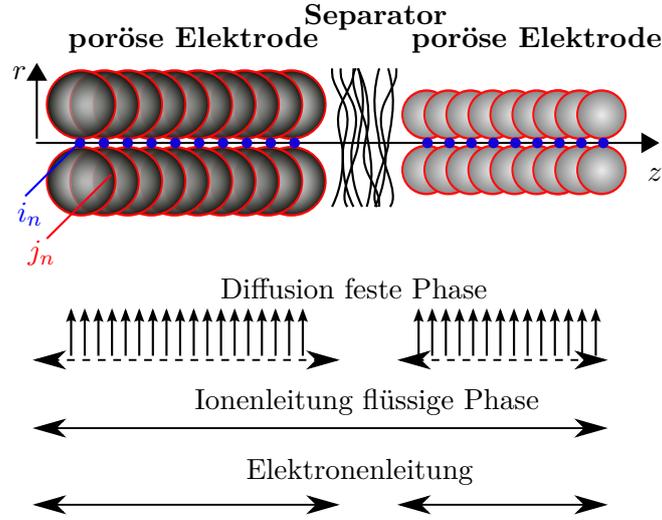


Abbildung 14: Aufbau des Newman-Modells.

wobei  $\Phi_s - \Phi_l$  das Elektrodenpotential darstellt und  $U_0$  ist die Gleichgewichtsspannung. Für die Gleichgewichtsspannung  $U_0$  wird oft vereinfachend ein linearer Zusammenhang mit der Temperatur angenommen [54, S. 852]

$$U_{\text{OCV,ref}} = U_{\text{OCV,ref}} + (T - T_{\text{ref}}) \frac{\partial U_{\text{OCV}}}{\partial T} \quad (3.33)$$

Die Austausch-Stromdichte  $i_0$  ergibt sich zu

$$i_0 = zF k_c^{\alpha_a} k_a^{\alpha_c} (c_{s,\text{max}} - c_s|_{r=R_p})^{\alpha_a} (c_s|_{r=R_p})^{\alpha_c} \left( \frac{c_l}{1\text{mol/m}^3} \right)^{\alpha_a} \quad (3.34)$$

wobei  $k_c^{\alpha_a}$  und  $k_a^{\alpha_c}$  die Reaktionsraten für die anodische und kathodische Reaktion sind. Bei Lithium-Systemen gilt  $z = 1$ . Somit definiert sich die Ionen-Flussdichte an der Partikeloberfläche über

$$j_n = \frac{i_n}{F} \quad (3.35)$$

### Massentransport in der festen Phase

Für den Massentransport in der festen Phase gilt Gleichung (3.30). Da der Massentransport jedoch nicht explizit, sondern in der Pseudodimension für sphärische Partikel gelöst wird, ist diese Beziehung in Kugelkoordinaten zu transformieren. Dadurch ergibt sich die Diffusionsgleichung zu

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = -\nabla N_s = D_s \left( \frac{\partial^2 c_s}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c_s}{\partial r} \right) \quad (3.36)$$

Es werden zwei Randbedingungen ergänzt: es wird von Symmetrie im Partikel ausgegangen, wodurch sich für das Partikelzentrum ergibt

$$\left. \frac{\partial c_s}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (3.37)$$

Die andere Randbedingung definiert, dass an der Partikeloberfläche die Ionen-Flussdichte aus der Butler-Volmer-Beziehung vorliegt

$$-D_s \left. \frac{\partial c_s}{\partial r} \right|_{r=R_p} = j_n \quad (3.38)$$

wobei  $R_p$  der Partikelradius ist.

### Massentransport in der porösen Elektrode

In der porösen Elektrode ist der Transportweg der Lithium-Ionen nicht geradlinig, sondern verwunden. Diese Begebenheit wird in den Transportgleichungen durch eine Skalierung der Transportparameter anhand der Tortuosität  $\tau$  (Parameter für die „Verwundenheit“ des Transportwegs in der flüssigen Phase) berücksichtigt. Dabei wird ein effektiver Wert für die Leitfähigkeit und die Diffusionskonstante des Elektrolyten verwendet

$$\kappa_{l,\text{eff}} = \epsilon_1^{\alpha_B} \kappa_l = \frac{\epsilon_1}{\tau} \kappa_l \quad (3.39)$$

$$D_{l,\text{eff}} = \epsilon_1^{\alpha_B} D_l = \frac{\epsilon_1}{\tau} D_l \quad (3.40)$$

wobei  $\kappa_{l,\text{eff}}$  und  $D_{l,\text{eff}}$  die effektiven Werte der Leitfähigkeit und der Diffusionskonstante des Elektrolyten in der porösen Elektrode bezogen auf die  $z$ -Achse sind [160]. Der Tortuositäts-Porositäts-Koeffizient ist  $\alpha_B$ . Dieser berechnet sich über [172]

$$\tau = \epsilon_1^{(1-\alpha_B)} \quad (3.41)$$

In der Literatur wird jedoch auch oft der sogenannte „Bruggeman-Koeffizient“ angewendet, welcher sich durch  $\tau = \epsilon_1^{(-\alpha_{\text{Brugg}})}$  berechnet, zudem existieren weitere Skalierungsmethoden wie beispielsweise die McMullin-Zahl [151]. Zur Vermeidung von Fehlinterpretationen wird im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich der generalisierte Porositäts-Tortuositäts-Koeffizient verwendet. Dieser wurde nach Bruggeman et al. zu 1,5 bei sphärischen Partikeln ermittelt [173, 174]. Da reale Mikrostrukturen allerdings nicht aus ideal sphärischen Partikeln bestehen und zudem der Binder und das Leitruß die Tortuosität beeinflussen, wurden in aktuelleren Untersuchungen bei realen Elektroden deutlich höhere Werte festgestellt [151, 175–180].

## 3.2 Thermisches Verhalten

Die Temperatur hat einen starken Einfluss auf die dynamischen Eigenschaften [181] und auf das Alterungsverhalten von Lithium-Ionen-Zellen [182]. Zur Beschreibung der Erwärmung von Lithium-Ionen-Zellen wird die Wärmegeneration aus physikochemischen Modellen mit einem thermischen Modell gekoppelt.

### 3.2.1 Wärmegeneration in der porösen Elektrode

In der porösen Elektrode setzt sich die Wärmeentwicklung aus irreversiblen Anteilen und reversiblen Anteilen zusammen. Unter Vernachlässigung der Wärmegeneration durch die Vermischung und durch Phasenwechsel ergibt sich nach Bernardi et al. im allgemeinen Fall für eine Zelle unter Stromfluss folgende Wärmebilanz [183]

$$(\rho c_p)_{\text{Zelle}} \frac{dT}{dt} - q_{\text{Verlust}} = \underbrace{I (U_{\text{OCV}} - U_{\text{Zelle}})}_{q_{\text{irrev}}} - \underbrace{IT \left( \frac{\partial U_0}{\partial T} \right)}_{q_{\text{rev}}} \quad (3.42)$$

wobei  $q_{\text{Verlust}}$  die durch Wärmetransportprozesse abzuführende Wärme in  $\text{W m}^{-3}$ ,  $c_p$  die spezifische Wärmekapazität der Zelle in  $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$  und  $\rho$  die gemittelte Dichte der Zelle in  $\text{kg m}^{-3}$  ist. Die irreversible Wärmegeneration  $q_{\text{irrev}}$  entsteht durch den Unterschied der Zellspannung  $U_{\text{Zelle}}$  von der Gleichgewichtsspannung  $U_{\text{OCV}}$  multipliziert mit der Stromstärke. Dieser kommt durch Ohm'sche Verluste und Überspannungen zustande [24, S. 526].

Die reversible Wärmegeneration ist  $q_{\text{rev}}$  und direkt proportional zur Entropie. Da in dieser Gleichung nicht zwischen fester und flüssiger Phase unterschieden wird, lässt sich die Wärmegeneration in einer porösen Elektrode genauer beschreiben zu [181]:

$$q = i_s \nabla \Phi_s + i_l \nabla \Phi_l + a_s F j_n \left( \eta + T \frac{\partial U_{\text{OCV}}}{\partial T} \right) \quad (3.43)$$

Hierbei ist  $a_s$  die spezifische Oberfläche des Partikels. Die irreversible Wärmegeneration aufgrund von Verlusten im Massentransport in der festen und flüssigen Phase werden durch die ersten beiden Summanden dargestellt. Der dritte Summand ist die Reaktionswärme, basierend auf dem Ladungsdurchtritt.

Entlang der Ableiterfolie entsteht durch deren Widerstand ein Potentialabfall, welcher auch zu einer Wärmegeneration  $q_{\text{CC}}$  führt [184].

$$q_{\text{CC}} = \sigma_{\text{CC}} (\nabla \Phi_{\text{CC}})^2 \quad (3.44)$$

wobei  $\sigma_{\text{CC}}$  die elektrische Leitfähigkeit der Ableiterfolie und  $\nabla \phi_{\text{CC}}$  der Potentialabfall in der Ableiterfolie ist.

### 3.2.2 Wärmetransport in der Vollzelle

Bei nicht-adiabaten Systemen findet ein Wärmeaustausch der Zelle mit der Umgebung statt. Zur dessen Beschreibung werden die Gesetze zur Beschreibung der Wärmetransportphänomene angewendet. Dabei wird zwischen drei Teilprozessen unterschieden.

#### Wärmeleitung

Die Übertragung von Wärme in Festkörpern folgt der Gesetzmäßigkeit [185]

$$q_{\text{cond}} = -\lambda \nabla T \quad (3.45)$$

wobei  $q_{\text{cond}}$  die Wärmestromdichte in  $\text{W m}^{-2}$  ist. Die Wärmeleitfähigkeit wird durch  $\lambda$  beschrieben und hat die Einheit  $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ .

## Konvektion

Die Konvektion bezeichnet die Wärmeübertragung durch bewegte Teilchen. Ohne Stoffaustausch berechnet sich die an einer Oberfläche abgeführte Wärmestromdichte zu

$$q_{\text{konv}} = \alpha_{\text{konv}}(T - T_{\infty}) \quad (3.46)$$

Wobei  $\alpha_{\text{konv}}$  der konvektive Wärmeübergangskoeffizient ist. Die Umgebungstemperatur wird durch  $T_{\infty}$  und die Oberflächentemperatur der durch Konvektion gekühlten oder erwärmten Oberfläche ist  $T$ . Der Wärmeübergangskoeffizient ist stark von den Strömungsbedingungen und dem strömenden Fluid abhängig [185]. Für die freie Konvektion werden Werte zwischen 1 und  $10 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$  verwendet und für die erzwungene Konvektion, beispielsweise durch Lüfter, Werte zwischen 25 und  $150 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$  [185]. In Veröffentlichungen zur Simulation von Lithium-Ionen-Zellen variiert der Wärmeübergangskoeffizient zwischen  $1\text{-}15 \text{ W m}^{-2} \text{ K}$  bei freier Konvektion [186, 187] und  $50\text{-}100 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$  bei erzwungener Konvektion [188, 189]. Üblicherweise werden thermische Vermessungen von Lithium-Ionen-Zellen in Temperatur- oder Klimakammern durchgeführt, welche in der Regel einen Lüfter besitzen, aber keine klar definierten Strömungsbedingungen aufweisen. Der Wärmeübergang in dieser Umgebung wurde in verschiedenen Veröffentlichungen im Bereich von  $15\text{-}35 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$  [188, 190] ermittelt, was einer moderaten erzwungenen Konvektion entspricht.

## Strahlung

Die durch Wärmestrahlung (thermisch angeregte elektromagnetische Wellen) eines Körpers abgegebene Wärmestromdichte errechnet sich im Falle eines Körpers in einer Temperaturkammer zu [189]

$$q_{\text{rad}} = \epsilon_{\text{rad}} \sigma_{\text{B}}(T - T_{\infty})^4 \quad (3.47)$$

Hierbei ist  $\epsilon_{\text{rad}}$  der sogenannte Emissionsgrad und  $\sigma_{\text{B}}$  die Stefan-Boltzmann-Konstante mit der Einheit  $5,67 \times 10^{-8} \text{ W}/(\text{m}^2 \text{ K}^4)$ . Dieser Fall gilt, wenn die Fläche des wärmestrahlenden Körpers um eine Größenordnung kleiner ist als die des austauschenden Körpers. Ist dies nicht der Fall, sind komplexere Beziehungen über die Sichtfaktoren mit Emissionsgraden beider Körper zu verwenden [185].

## 3.3 Mechanische Kopplung

Zusätzlich zu den elektrochemischen und thermischen Prozessen wird vermehrt der Fokus auf die mechanischen Vorgänge in Lithium-Ionen-Zellen gelegt [191]. Die Motivation hierfür liegt primär in der Untersuchung mechanischer Alterungsprozesse. Dazu gehören die Rissbildung in Aktivmaterial-Partikeln aufgrund kontinuierlicher Volumenänderungen bei der Zyklisierung [111, 192–196], dem Knicken von Elektroden [56, 197], der Degradation des Binders [198, 199] sowie mechanische Einflüsse auf den Separator, welche lokale beschleunigte Zellalterung zur Folge haben können [200–204].

Im Folgenden wird die Modellierung der mechanischen Effekte in Lithium-Ionen-Zellen auf den verschiedenen Größenskalen beschrieben und dafür zunächst auf die Grundlagen der linearen Elastizitätstheorie eingegangen.

### 3.3.1 Grundlagen der linearen Elastizitätstheorie

Sofern nicht anders referenziert, sind die folgenden Inhalte aus Timoshenko et al. entnommen [205]. Mögliche Inhomogenitäten oder Fehler in der Atomstruktur werden nicht berücksichtigt. Dadurch wird angenommen, dass ein infinitesimaler Ausschnitt eines Festkörpers die identischen mechanischen Eigenschaften hat wie der komplette Festkörper. Obwohl beispielsweise Stahl aus vielen einzelnen Kristallen unterschiedlicher Größe und Orientierung besteht, lassen sich dessen mechanische Eigenschaften mit hoher Genauigkeit durch die Annahme eines homogenen Mediums beschreiben [205, S. 1]. Diese Vereinfachung ist valide, solange der betrachtete Festkörper sehr groß verglichen mit der Größe der einzelnen Kristalle ist. In Abb. 15 sind die mechanischen Spannungsrichtungen eines Festkörpers dargestellt.

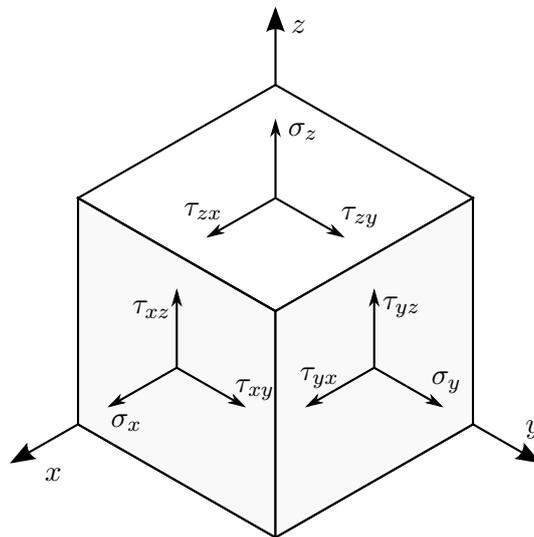


Abbildung 15: Mechanische Spannungsrichtungen eines Festkörpers, in Anlehnung an Referenz [205, S. 4].

Die Hauptspannungen mit der Einheit  $\text{N mm}^{-2}$  oder MPa in Raumrichtung  $i$  sind als  $\sigma_i$  bezeichnet und die Schubspannungen als  $\tau_{ij}$ . Damit lässt sich ein Spannungstensor aufstellen

$$\boldsymbol{\sigma} = \begin{bmatrix} \sigma_x & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{yx} & \sigma_y & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{zy} & \sigma_z \end{bmatrix} \quad (3.48)$$

Alle in dieser Dissertation betrachteten Körper werden als isotrop und homogen angenommen. Somit gilt aufgrund des Momentengleichgewichts

$$\tau_{ij} = \tau_{ji} \quad i, j = x, y, z \quad (3.49)$$

Somit lässt sich der Spannungszustand in jedem beliebigen Punkt eines Festkörpers durch die sechs Variablen  $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \tau_{12}, \tau_{13}$  und  $\tau_{23}$  beschreiben.

Die Verschiebung in die drei Raumrichtungen aufgrund des Spannungszustands wird mit dem Verschiebungsvektor  $\mathbf{u}$  mit der Einheit m beschrieben

$$\mathbf{u} = \begin{pmatrix} u_x \\ u_y \\ u_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix} \quad (3.50)$$

Folglich ergeben sich die Dehnungen ( $\varepsilon$ ) und die Scherungen ( $\gamma$ ) in den drei Raumrichtungen zu [205, S. 7]

$$\varepsilon_x = \frac{\partial u}{\partial x} \quad \varepsilon_y = \frac{\partial v}{\partial y} \quad \varepsilon_z = \frac{\partial w}{\partial z} \quad (3.51)$$

$$\gamma_{xy} = \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \quad \gamma_{xz} = \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \quad \gamma_{yy} = \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \quad (3.52)$$

Diese sechs Komponenten werden auch als „Dehnungskomponenten“ bezeichnet [205, S. 8]. Die Umrechnung von mechanischen Spannungen in eine geometrische Verformung erfolgt über das Hook'sche Gesetz. Die Dehnung bei einem linear elastischen Spannungs-Dehnungs-Verhalten in einem eindimensionalen Spannungszustand (in  $x$ -Richtung) ergibt sich durch

$$\varepsilon_x = \frac{\sigma_x}{E} \quad (3.53)$$

wobei  $E$  der Elastizitäts- oder E-Modul ist. Diese Materialkonstante beschreibt die Steigung im linearen Bereich des Spannungs-Dehnungs-Diagramms [206]. Die Ausdehnung eines Materials in eine Raumrichtung bedeutet zugleich eine Kontraktion in die anderen Raumrichtungen. Dieses Verhältnis wird über die Querkontraktionszahl oder Poisson-Zahl  $\nu$  definiert, welche definiert ist zu [207]

$$\nu = -\frac{\varepsilon_{\text{quer}}}{\varepsilon_{\text{längs}}} \quad (3.54)$$

Daraus ergeben sich die Dehnungen in die verbleibenden Raumrichtungen zu

$$\varepsilon_y = -\nu \frac{\sigma_x}{E} \quad \varepsilon_z = -\nu \frac{\sigma_x}{E} \quad (3.55)$$

Der Wert der Poisson-Zahl liegt in der Regel bei 0,25, bei Metallen wird üblicherweise ein Wert von 0,3 verwendet [205, S. 8].

Liegen mechanische Spannungen in allen drei Raumrichtungen vor, ergeben sich die zugehörigen Dehnungen zu

$$\begin{aligned} \varepsilon_x &= \frac{1}{E} [\sigma_x - \nu(\sigma_y + \sigma_z)] \\ \varepsilon_y &= \frac{1}{E} [\sigma_y - \nu(\sigma_x + \sigma_z)] \\ \varepsilon_z &= \frac{1}{E} [\sigma_z - \nu(\sigma_x + \sigma_y)] \end{aligned} \quad (3.56)$$

Die Scherungen werden über den Schubmodul  $G$  berechnet

$$G = \frac{E}{2(1 + \nu)} \quad (3.57)$$

und ergeben sich zu

$$\gamma_{xy} = \frac{\tau_{xy}}{G} \quad \gamma_{xz} = \frac{\tau_{xz}}{G} \quad \gamma_{yz} = \frac{\tau_{yz}}{G} \quad (3.58)$$

Anhand der vorgestellten Gleichungen lässt sich für jeden Punkt des Festkörpers folgende Beziehung aufstellen

$$\boldsymbol{\sigma} = \mathbf{C} \cdot (\boldsymbol{\varepsilon} - \boldsymbol{\varepsilon}_0) \quad (3.59)$$

Dabei ist  $\boldsymbol{\sigma}$  der Spannungstensor und  $\mathbf{C}$  der Elastizitätstensor des Festkörpers, welcher sich aus dem E-Modul und der Poisson-Zahl errechnen lässt [208, S.20 ff]. Der Dehnungstensor wird durch  $\boldsymbol{\varepsilon}$  angegeben und  $\boldsymbol{\varepsilon}_0$  ist der initiale Dehnungstensor, welcher thermischer oder chemischer Natur sein kann [209].

Da die Auswertung jeder einzelnen Spannung überaus aufwendig ist, wird oftmals die von Mises-Spannung oder Vergleichsspannung als Ausgangsgröße herangezogen. Diese berechnet sich zu

$$\sigma_V = \sqrt{\sigma_x^2 + \sigma_y^2 + \sigma_z^2 - (\sigma_x\sigma_y + \sigma_y\sigma_z + \sigma_x\sigma_z) + 3(\tau_{xy}^2 + \tau_{yz}^2 + \tau_{xz}^2)} \quad (3.60)$$

wobei  $\sigma_V$  die von Mises-Spannung ist [208, S. 341].

### 3.3.2 Mechanische Spannungen im sphärischen Partikel

Bei Dehnungen aufgrund chemischer Prozesse wie der Interkalation wird üblicherweise eine Analogie zur thermischen Ausdehnung verwendet [25, 26, 92, 191, 210–215]. Diese Annahme beruht auf den Untersuchungen von Prussin [216] und Li [209]. Prussin ermittelte experimentell die Gitter-Veränderung von Silizium, wenn Bor und Phosphorverbindungen in Silizium-Wafer eingebracht werden [216]. Li präsentierte im Jahre 1978 erstmalig eine exakte Lösung des von Prussin vorgestellten mathematischen Problems und beschrieb zusätzlich die Lösung für die Berechnung bei sphärischen Partikeln [209]. Im allgemeinen Fall setzt sich die Dehnung aus mechanischer Dehnung  $\varepsilon_{ij}^{\text{me}}$ , chemischer Dehnung  $\varepsilon_{ij}^{\text{c}}$  und thermischer Dehnung  $\varepsilon_{ij}^{\text{th}}$  zusammen [217, 218].

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ij}^{\text{me}} + \varepsilon_{ij}^{\text{c}} + \varepsilon_{ij}^{\text{th}} \quad (3.61)$$

Die thermische Ausdehnung wird berechnet über

$$\varepsilon_{ij}^{\text{th}} = \alpha_{\text{th}} (T - T_0) \delta_{ij} \quad (3.62)$$

Der thermische Ausdehnungskoeffizient ist  $\alpha_{\text{th}}$  mit der Einheit 1/K,  $T$  ist die aktuelle Temperatur und  $T_0$  ist die Anfangstemperatur.  $\delta_{ij}$  ist das Kronecker Delta. Dieses ist 0 bei  $i \neq j$  und 1 für  $i = j$  [25]. Da einzelne Partikel Radien von weniger als 100  $\mu\text{m}$  aufweisen, ist der Temperaturgradient innerhalb der Partikel sehr klein und wird im Folgenden nicht weiter betrachtet [209]. Somit ergibt sich die Spannungs-Dehnungs-Beziehung bei Konzentrationsgradienten in linear-elastischen Festkörpern nach Yang et al. [210] im allgemeinen Fall zu

$$\varepsilon_{ij} = \underbrace{\frac{1}{E} [(1 + \nu)\sigma_{ij} - \nu\sigma_{kk}\delta_{ij}]}_{\varepsilon_{ij}^{\text{me}}} + \underbrace{\frac{\Delta c_s \Omega}{3} \delta_{ij}}_{\varepsilon_{ij}^{\text{c}}} \quad (i, j, k = x, y, z) \quad (3.63)$$

wobei  $\Delta c_s = c_s - c_{s,0}$  die Konzentrations-Änderung verglichen mit dem spannungsfreien Zustand und  $\Omega$  das partielle molare Volumen ist. Der Dehnungstensor wird mit der Verschiebung  $\mathbf{u}$  über die linearisierten Verzerrungs-Verschiebungsgleichungen ins Verhältnis gesetzt [219]

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (3.64)$$

Da Volumenkräfte vernachlässigt werden und sich das mechanische Gleichgewicht deutlich schneller einstellt als das des Diffusionsprozesses, wird in jedem Zeitpunkt von einem quasi-statischen mechanischen Gleichgewicht ausgegangen [210]

$$\sum_{i=x}^z \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial i} = 0 \quad (i, j = x, y, z) \quad (3.65)$$

Jeder Partikel wird als linear elastisch, isotrop und sphärisch angenommen. Somit lassen sich die Gleichungen (3.63)-(3.65) in Spannungs-Dehnungs-Beziehungen in Kugelkoordinaten umformen

$$\varepsilon_r = \frac{1}{E} [(1 + \nu) \sigma_r - \nu \sigma_t] + \frac{c_s \Omega}{3} \quad (3.66)$$

$$\varepsilon_t = \frac{1}{E} [(1 - \nu) \sigma_t - \nu \sigma_r] + \frac{c_s \Omega}{3} \quad (3.67)$$

Die Dehnungen werden in radialer Richtung durch  $\varepsilon_r$  und in tangentialer Richtung durch  $\varepsilon_t$  beschrieben. Dabei sind  $\sigma_r$  die Radialspannung und  $\sigma_t$  die Tangentialspannung und  $c_s$  ist die Lithium-Konzentration in der festen Phase.

Die Abhängigkeit des E-Moduls von der Konzentration interkalierter Spezies wird in der Literatur stark diskutiert [67, 220, 221]. Berechnungen mit den Methoden der Dichtefunktionaltheorie (*engl.* density functional theory, DFT) deuten auf eine Abhängigkeit des E-Moduls von der Lithium-Konzentration hin. Da die grundlegenden Zusammenhänge jedoch bisher unzureichend verstanden sind, um allgemeingültige Modelle daraus abzuleiten, wird dieser Effekt in dieser Arbeit nicht weiter betrachtet. Zusätzlich wird angenommen, dass keine externen Kräfte auf die Partikeloberfläche wirken, sodass sich für die Spannungen in radialer und tangentialer Richtung folgende Gleichgewichtsbeziehung ergibt [222]:

$$\frac{\partial \sigma_r}{\partial r} + \frac{2(\sigma_r - \sigma_t)}{r} = 0 \quad (3.68)$$

Aufgrund der radialen Symmetrie erfolgt die Verschiebung ausschließlich in radialer Richtung  $r$ . Zwischen Spannungstensor und radialer Verschiebung liegt folgende Beziehung vor [205]

$$\varepsilon_r = \frac{\partial u}{\partial r} \quad (3.69)$$

$$\varepsilon_t = \frac{u}{r} \quad (3.70)$$

wobei  $u$  die Verschiebung in radialer Richtung und  $r$  die radiale Koordinate darstellt. Durch das Einsetzen der Beziehungen aus Gleichung (3.69) und (3.70) in Gleichung (3.66) und (3.67) und dem Ersetzen von  $\sigma_r$  und  $\sigma_t$  in Gleichung (3.68) ergibt sich die partielle Differentialgleichung

$$\frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \left( \frac{\partial u}{\partial r} \right) - 2 \frac{u}{r^2} = \frac{1 + \nu}{1 - \nu} \frac{\Omega}{3} \frac{dc_s}{dr} \quad (3.71)$$

Es werden insgesamt zwei Randbedingungen gesetzt. An der Partikeloberfläche ergibt sich die Gleichgewichtsbedingung zu [223]

$$\sigma_r = - \frac{2\sigma_t^{\text{surf}}}{r} \Big|_{r=R_p} \quad (3.72)$$

wobei  $R_p$  der Partikelradius ist. Für große Partikel wird der Term  $\sigma_t^{\text{surf}}/R_p \rightarrow 0$ , sodass sich die Randbedingung an der Partikeloberfläche entsprechend vereinfacht [25, 26, 213, 224, 225]. Cheng et al. [211] untersuchten den Einfluss der Oberflächenspannungen und ermittelten, dass sich diese für  $R_p \gtrsim 0,1 \mu\text{m}$  vernachlässigen lassen. Für das Zentrum des Partikels findet keine Verschiebung statt:

$$u \Big|_{r=0} = 0 \quad (3.73)$$

Wird die Oberflächen-Spannung vernachlässigt und die Randbedingungen eingesetzt, lassen sich über die Finite-Differenzen-Methode nach Zhang et al. [213] in Abhängigkeit der radialen Position  $r$  im sphärischen Partikel die Spannungen  $\sigma_r$  und  $\sigma_t$  sowie die Verschiebung  $u$  berechnen:

$$\sigma_r(r) = \frac{2E\Omega}{9(1-\nu)} [c_{s,\text{av}}(R_p) - c_{s,\text{av}}(r)] \quad (3.74)$$

$$\sigma_t(r) = \frac{E\Omega}{9(1-\nu)} [2c_{s,\text{av}}(R_p) + c_{s,\text{av}}(r) - 3c_s(r)] \quad (3.75)$$

$$u = \frac{r\Omega}{9} \left[ \frac{2(1-2\nu)}{(1-\nu)} \cdot c_{s,\text{av}}(R_p) + \frac{(1+\nu)}{(1-\nu)} \cdot c_{s,\text{av}}(r) \right] \quad (3.76)$$

Dabei ist  $c_{s,\text{av}}(r)$  die durchschnittliche Lithium-Konzentration zwischen dem Partikelzentrum und der Position  $r$  in radialer Richtung

$$c_{s,\text{av}}(r) = \frac{3}{r^3} \int_0^r r'^2 c_s(r') dr' \quad (3.77)$$

Als repräsentativer Wert für die mechanische Spannung im Partikel wird die hydrostatische Spannung  $\sigma_h$  verwendet. Für sphärische Partikel errechnet sich dieser aus Zhang et al. [213] zu

$$\sigma_h(r) = \frac{\sigma_r(r) + 2\sigma_t(r)}{3} \quad (3.78)$$

Die hydrostatische Spannung beeinflusst auch das chemische Potential einer Spezies [191]. Soll der Einfluss der hydrostatischen Spannung auf die Diffusion mit berücksichtigt werden, wird diese in der Diffusionsgleichung mit berücksichtigt.

### 3.3.3 Spannungsinduzierte Diffusion in der festen Phase

Zur Modellierung der spannungsinduzierten Diffusion (*engl.* pressure induced diffusion, PID) wird das chemische Potential zusätzlich in Abhängigkeit der hydrostatischen Spannung definiert [209, 210]

$$\mu = \mu^\theta + RT \ln c_s - \sigma_h \Omega \quad (3.79)$$

Somit ergibt sich für den Diffusionsfluss [213, 226]

$$j_n = -D_0 \left( \nabla c_s - \frac{\Omega c_s}{RT} \nabla \sigma_h \right) \quad (3.80)$$

wobei  $D_0$  die Diffusionskonstante im spannungsfreien Zustand darstellt. Die Massenerhaltung ergibt

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} + \nabla j_n = 0 \quad (3.81)$$

Einsetzen von Gleichung (3.80) in (3.81) ergibt die Grundgleichung für den Diffusionsprozess [199]

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = D_0 \left( \nabla^2 c_s - \frac{\Omega}{RT} \nabla c \cdot \nabla \sigma_h - \frac{\Omega}{RT} \nabla^2 \sigma_h \right) \quad (3.82)$$

und für sphärische Partikel

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = D_0 \left[ \frac{\partial^2 c_s}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c_s}{\partial r} - \frac{\Omega}{RT} \frac{\partial c_s}{\partial r} \frac{\partial \sigma_h}{\partial r} - \frac{\Omega c_s}{RT} \left( \frac{\partial^2 \sigma_h}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \sigma_h}{\partial r} \right) \right] \quad (3.83)$$

Die Randbedingung an der Partikeloberfläche lautet [213]

$$j_n = -D_0 \left( \nabla c_s - \frac{\Omega c_s}{RT} \nabla \sigma_h \right) = \frac{i_n}{F} \quad (3.84)$$

Für die detaillierte Lösung dieser Gleichung sei auf die Publikation von Zhang et al. [213] verwiesen.

In zahlreichen Publikationen wurde über die vorgestellte Herangehensweise die Diffusionsgleichung um die hydrostatischen Spannungen erweitert [199, 215, 217, 227–243]. Obwohl die hydrostatische Spannung einen Einfluss auf den Konzentrationsverlauf sowie die resultierende mechanische Spannung im Partikel hat, resultiert deren Berücksichtigung in der Festkörper-Diffusion lediglich in einem geringen Einfluss auf die Klemmenspannung der Zelle [191, 227]. So ermittelte Fu et al. bei einer Entladerate von 7C einen Unterschied der Klemmenspannung von 10 mV. Die Begründung liegt in der verhältnismäßig geringen Volumenänderung der aktuell gängigen Aktivmaterialien (siehe Kap. 2). Bei der Betrachtung von Aktivmaterialien mit größerer Volumenänderung von ca. 310 % bei Silizium (Si) oder 260 % bei Antimon (Sn) [244] wurde ein deutlich höherer Einfluss der hydrostatischen Spannung sowie Änderungen der Porosität und Schichtdicke der Elektroden auf das Verhalten der Zelle ermittelt [241, 245–247].

Bezogen auf die Partikelebene hat die Berücksichtigung von PID zwar einen Einfluss auf den zeitlichen Verlauf der Spannungen im Partikel, jedoch aufgrund der Trägheit des Prozesses einen lediglich geringen Einfluss auf die maximal auftretenden Spannungen.

Aufgrund dessen wird PID im Rahmen dieser Arbeit vernachlässigt. Zur Veranschaulichung der Auswirkung von PID sind im Anhang in Abb. 72 der Vergleich der Zellspannung bei einer 7C-Entladung sowie der Verlauf der mechanischen Spannungen im Partikel mit und ohne PID gegeben.

### 3.3.4 Auswirkung der Volumenänderung einzelner Partikel auf Elektrodenebene

Die bisher beschriebenen Volumenänderungs-Effekte führen zu einer Ausdehnung der einzelnen Aktivmaterial-Partikel. Im Fokus dieser Dissertation steht die Nachbildung des Verhaltens der gesamten Zelle, wodurch der Schritt von der Ausdehnung einzelner Partikel auf die Ausdehnung der Elektrode ein wichtiger Zwischenschritt ist. Dieser Übergang wurde in der Literatur bisher lediglich geringfügig untersucht. Dabei wurden verschiedene Ansätze verfolgt. Xiao et al. [248] und Wu et al. [249] verwendeten eine 2D-Mikrostruktur mit dicht gepackten sphärischen Partikeln, welche über Randbedingungen direkt aneinander „gefügt“ waren. Dabei wurde festgestellt, dass sich die Elektrode anisotrop verhält und die resultierende Ausdehnung in Dickenrichtung größer ist, als in die Richtung der Ableiterfolien [248, 249]. Allerdings wurde bei diesen Veröf-

fentlichungen lediglich eine sehr geringe Anzahl an Partikeln betrachtet. Gomadam und Weidner [250] erstellten ein mathematisches Modell für die Ausdehnung der Elektrode.

$$\frac{V}{V_0} = \left( \frac{V_p}{V_{p0}} \right)^g \quad (3.85)$$

$V$  ist das Volumen der Elektrode nach der Volumenänderung und  $V_0$  ist das Volumen der Elektrode im initialen Zustand.  $V_{p0}$  ist das initiale Volumen der Aktivmaterial-Partikel,  $V_p$  ist das Volumen nach deren Volumenänderung und  $g$  ist der sogenannte „swelling coefficient“. Dieser wird im Folgenden als „Ausdehnungskoeffizient“ bezeichnet und beschreibt das Verhältnis, inwiefern die Volumenänderung der Partikel auch die Porosität der Elektrode verändert. Bei  $g = 1$  bleibt die Porosität der Elektrode konstant, wohingegen für  $g < 1$  ein Teil der Volumenänderung in den Poren aufgenommen wird und somit die Porosität abnimmt [250]. Bei anisotropem Verhalten der Elektrode wird dieser Zusammenhang in die einzelnen Raumrichtungen aufgeteilt.

$$\frac{L_x}{L_{x0}} = \left( \frac{V_p}{V_{p0}} \right)^{g_x g} \quad (3.86)$$

$$\frac{L_y}{L_{y0}} = \left( \frac{V_p}{V_{p0}} \right)^{g_y g} \quad (3.87)$$

$$\frac{L_z}{L_{z0}} = \left( \frac{V_p}{V_{p0}} \right)^{g_z g} \quad (3.88)$$

Wobei  $L_n$  die Abmessungen der Elektrode in die jeweilige Raumrichtung nach der Volumenänderung beschreibt,  $L_{n0}$  ist die initiale Dimension der Elektrode. Die Ausdehnungskoeffizienten in die entsprechenden Raumrichtungen summieren sich über

$$g_x + g_y + g_z = 1 \quad (3.89)$$

Der Ausdehnungskoeffizient  $g$  wurde für eine  $\text{LiSOCl}_2$ -Zelle zu 0,108 bestimmt [250]. Dieses Ergebnis ist jedoch nicht als allgemeingültig anzusehen, da der Ausdehnungskoeffizient stark von der Porosität der Elektrode, der Partikel-Anordnung und weiteren Parametern wie den Binder-Eigenschaften oder dem Gehäuse abhängt [191, 246]. So ermittelten Mendoza et al [251] einen großen Einfluss der Steifigkeit der Elektrode auf den Anteil der Volumenänderung der Partikel, welcher zu einer Volumenänderung der Elektrode führt.

Ein Fokus dieser Arbeit liegt auf der Ermittlung einer Korrelation zur Abschätzung der Elektrodenausdehnung basierend auf Volumenänderung im Aktivmaterial, da diese Information zur Darstellung des mechanischen Verhaltens aus elektrochemischen Modellen benötigt wird und bisher erst wenig erforscht ist.

### 3.3.5 Auswirkungen der Volumenänderung einzelner Partikel auf Zellebene

Soll mit der physikochemischen Simulation das Verhalten der Vollzelle abgebildet werden, ist die Übertragung von der Partikel ausdehnung auf die Ausdehnung der Elektrode elementarer Bestandteil. Basierend auf dem Newman-Modell ist die Modellierung der Dickenänderung der Vollzelle in lediglich einer Veröffentlichung zu finden [191]. Dabei wurde ein Ausdehnungskoeffi-

zient von  $g = 1$  und  $g_x = 1$  angenommen, wobei die  $x$ -Richtung die Dickenrichtung der Elektrode darstellt. Zudem wurde mit konstanten molaren Volumina sowohl für die Anode (Graphit) als auch für die Kathode ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) gerechnet. Die resultierende Dickenänderung der Zelle ist in Abb. 16 dargestellt.

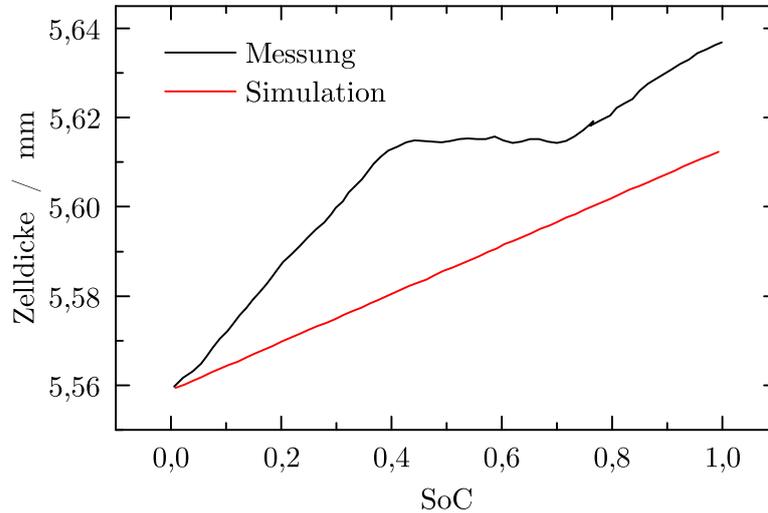


Abbildung 16: Simulierter und gemessener Dickenverlauf einer LMO/Graphit-Zelle aus der Literatur [191].

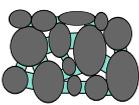
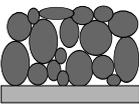
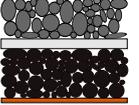
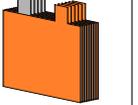
Durch die Annahme der konstanten molaren Volumina ergibt sich in der Simulation eine lineare Dickenänderung der Zelle, wohingegen in der Messung eine Plateau-Region erkennbar ist. Da die Volumenänderung im Graphit stärker ausfällt als die in der Gitterstruktur des  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  [89, 252], nimmt die simulierte Dicke der Zelle mit steigendem SoC zu. Für eine akkurate Nachbildung der experimentellen Ergebnisse fehlt eine präzisere Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten, sowie eine ladezustandsabhängige Volumenänderung in den Aktivmaterialien.

In den Veröffentlichungen von Oh et al. [253, 254] wurde die Dickenänderung einer prismatischen Zelle bei geringem Strom gemessen (Interkalations-Dickenänderung) und die thermische Ausdehnung der Zelle ermittelt. Im Anschluss daran wurde der Anteil an thermischer Ausdehnung an der Dickenänderung der Zelle bei höheren Stromraten simuliert und es wurde eine gute Übereinstimmung mit der Messung erreicht, da die Plateau-Region sich so auch in der Dickenänderung bei höheren Strömen nachweisen ließ. Der Einfluss von Konzentrationsgradienten durch die Elektrode auf die Dickenänderung von Lithium-Ionen-Zellen lässt sich mit diesem Ansatz jedoch nicht nachbilden, da die Autoren ausschließlich ein thermisches Modell zur Berechnung der Temperatur und somit der thermischen Ausdehnung verwendeten. Diese wurde mit einer rein SoC-abhängigen Dickenänderung zusammengerechnet.

### 3.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde ein Überblick über die verschiedenen elektrochemischen, thermischen und mechanischen Grundlagen zur Simulation von Lithium-Ionen-Zellen gegeben. Die damit modellierbaren mechanischen Aspekte lassen sich in unterschiedliche Größenskalen einteilen. In Tabelle 5 ist ein Überblick über die in der Literatur zu findenden modellierten Größenskalen gegeben.

Tabelle 5: Literatur-Überblick über die Simulation mechanischer Effekte auf unterschiedlichen Größenskalen.

Quelle	Partikel 	Partikel-Interaktion 	Elektrode 	Vollzelle 1D 	Vollzelle 3D 
Xiao et al. (2010) [248]	• a	• c	• c		
Mendoza et al. (2016) [251]	• a	• d			
Rahani et al. (2013) [255]	• b	• c			
Fu et al. (2013) [191]	• a		• e	• e	
Roberts et al. (2014) [256]	• b	• c			
Shi et al. (2011) [257]	• a	• c			
Wu et al. (2014) [249]	• b	• d	• c		
Wu et al. (2014) [218]	• b	• c	• c		
Laresgoiti et al. (2015) [214]	• b,f				
Christensen et al. (2010) [227]	• a,f				
Referenzen [199, 215, 217, 228–243, 258–260]	• a				
Referenzen [212, 220, 222, 224, 261–271]	• b				
<b>Ziel der Dissertation</b>	• b	• d	• d	• f	• f

<sup>a</sup> Mit spannungsinduzierter Diffusion

<sup>b</sup> Ohne spannungsinduzierte Diffusion

<sup>c</sup> Keine mechanische Modellierung des Binders

<sup>d</sup> Mit mechanischer Modellierung des Binders

<sup>e</sup> Lineare Volumenänderung im Graphit

<sup>f</sup> Nicht-lineare Volumenänderung im Graphit

Dabei fällt auf, dass sich die meisten Modelle auf Effekte in der Partikelebene beschränken. Auf das Verhalten der Elektrode wurde lediglich in den Referenzen [191, 248, 249] geschlossen, jedoch ohne die Simulationen zu validieren. Ein variables partielles molares Volumen ist in verschiedenen Veröffentlichungen aufzufinden, jedoch wurde bei keiner gefundenen Veröffentlichung das Verhalten der Zelle abgebildet [214, 227]. Diese Lücke soll im Rahmen der vorgestellten Dissertation geschlossen werden. Ziel der Dissertation ist zunächst die Nachbildung des Verhaltens der Vollzelle im eindimensionalen Fall basierend auf dem Newman-Modell. Im Anschluss wird der Ansatz zur Simulation des mechanischen Verhaltens auf ein ortsaufgelöstes Modell im Ableiter appliziert, um Gradienten im mechanischen Verhalten aufgrund des Potentialabfalls in der Ableiterfolie zu simulieren.



# Kapitel 4

## Ansatz zur Simulation des mechanischen Verhaltens von Lithium-Ionen-Zellen

In diesem Kapitel werden die Grundlagen erarbeitet, um die Simulation des mechanischen Verhaltens von Lithium-Ionen-Zellen aus elektrochemischen Modellen zu ermöglichen. Die Vorgehensweise hierfür ist in Abb. 17 veranschaulicht.

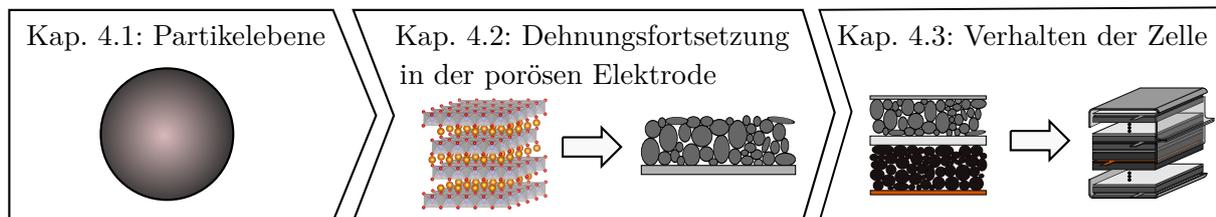
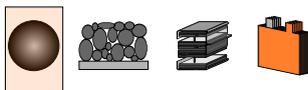


Abbildung 17: Aufbau dieses Kapitels.

Dabei wird zunächst das Verhalten auf Partikelebene modelliert, um den Einfluss von Konzentrationsgradienten im Partikel auf dessen Ausdehnung zu untersuchen. Im nächsten Schritt wird die Fortsetzung der Volumenänderung von Aktivmaterial-Partikeln auf die Elektrode analysiert, da diese Korrelation bisher unzureichend untersucht ist und für die Umrechnung der lokalen Lithium-Konzentration im elektrochemischen Modell auf eine Ausdehnung der Elektrode benötigt wird. Zusätzlich wird zur Definition weiterer benötigter Parameter und Randbedingungen das mechanische Verhalten der Zelle untersucht von der Elektrodenoberfläche bis hin zur dreidimensionalen Deformation.

### 4.1 Vorbetrachtung auf Partikelebene



Die Herleitung der Volumenänderung auf Partikelebene ergab einen Zusammenhang zwischen der Lithium-Konzentration im Partikel und der Verschiebung (Gleichung 3.76). Für das Verhalten

der Elektrode und somit der Vollzelle ist die Größenänderung des Partikels relevant. Einsetzen von  $r = R_p$  in Gleichung (3.76) ergibt

$$u(R_p) = \frac{1}{3} R_p \Omega c_{s,av}(R_p) = \frac{1}{3} R_p \Delta V(\bar{c}_s) \quad (4.1)$$

wobei  $\bar{c}_s = c_{s,av}(R_p)$  die durchschnittliche Lithium-Konzentration im Partikel und  $u$  die Verschiebung in radialer Richtung ist. Die von der durchschnittlichen Lithium-Konzentration abhängige Volumenänderung ist  $\Delta V(\bar{c}_s)$ . Dieser Zusammenhang deutet an, dass die Ausdehnung des Partikels ausschließlich von dessen durchschnittlicher Lithium-Konzentration abhängt, wodurch Konzentrationsgradienten im Partikel auf die Geometrieänderung des Partikels keinen Einfluss haben. Dieser Zusammenhang soll in einem einfachen Modell überprüft werden. Zusätzlich wird das Produkt aus partiellem molarem Volumen und Lithium-Konzentration durch die Volumenänderung ersetzt, da die in Kapitel 3 vorgestellten mechanischen Korrelationen für konstante partielle molare Volumina gelten [272].

### 4.1.1 Modellaufbau

Hierzu wird eine ladezustandsabhängige Volumenänderung für Graphit aus der Veröffentlichung von Ohzuku et al. [38] verwendet. Es wird folgender Zusammenhang bei ladezustandsabhängiger Volumenänderung überprüft

$$u(R_p) \stackrel{?}{=} R_p \sqrt[3]{\Delta V} \quad (4.2)$$

In Abb. 18 ist der Modellaufbau des Partikelmodells skizziert.

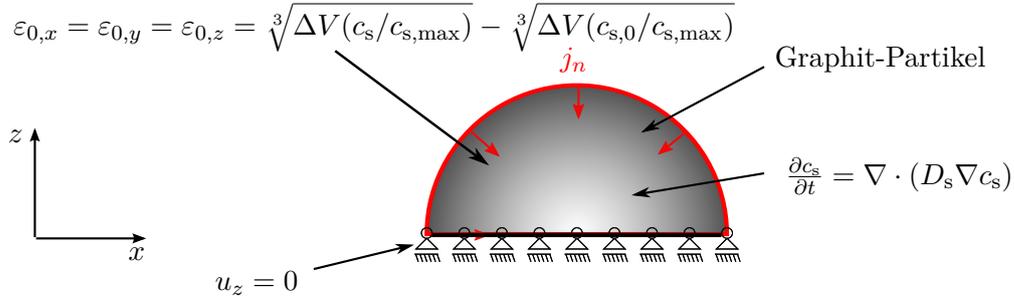


Abbildung 18: Aufbau des Partikelmodells.

Die Simulation wird im dreidimensionalen Fall durchgeführt. An der gesamten Partikeloberfläche wird eine konstante Durchtrittsströmungsdichte  $j_n$  angenommen. Der Partikel wird als isotroper Festkörper angenommen und die Diffusion wird über das Fick'sche Gesetz beschrieben.

$$N_s = -D_s \nabla c_s \quad (4.3)$$

Zusätzlich ergibt sich die zeitliche Konzentrationsänderung zu

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = \nabla \cdot (D_s \nabla c_s) \quad (4.4)$$

Der Verschiebungs-Vektor  $u$  ist definiert zu

$$\mathbf{u} = \begin{pmatrix} u_x \\ u_y \\ u_z \end{pmatrix} \quad (4.5)$$

Die statische Bestimmtheit wird über eine Symmetrie-Bedingung an der mittigen, horizontalen Querschnittsfläche des Partikels erreicht

$$u_z = 0 \quad (4.6)$$

wobei  $u_z$  die Verschiebung des Partikels in  $z$ -Richtung ist. Zusätzlich sind auf dieser Fläche auf den Symmetrieachsen  $x$  und  $y$  jeweils zwei Punkte mit einer vorgeschriebenen Verschiebung ausschließlich in Richtung der zugehörigen Symmetrieachse definiert

$$\text{Punkte entlang der } x\text{-Achse: } \mathbf{u} = \begin{pmatrix} u_x \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{Punkte entlang der } y\text{-Achse: } \mathbf{u} = \begin{pmatrix} 0 \\ u_y \\ 0 \end{pmatrix} \quad (4.7)$$

Die interkalationsbedingte initiale Dehnung  $\boldsymbol{\varepsilon}_0$  im Partikel erfolgt isotrop

$$\boldsymbol{\varepsilon}_0 = \begin{bmatrix} \varepsilon_0 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_0 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_0 \end{bmatrix} \quad \text{mit } \varepsilon_0 = \sqrt[3]{\Delta V \left( \frac{c_s}{c_{s,\max}} \right)} - \sqrt[3]{\Delta V \left( \frac{c_{s,0}}{c_{s,\max}} \right)} \quad (4.8)$$

wobei  $c_{s,0}$  die anfängliche Lithium-Konzentration im Partikel und  $c_{s,\max}$  die maximale Lithium-Konzentration im Partikel ist. Die in der Simulation verwendeten Parameter sind in Tabelle 6 aufgeführt.

Tabelle 6: Konstante Parameter im Partikelmodell.

Bezeichnung	Symbol	Wert
E-Modul	$E$	10 GPa [273]
Poisson-Zahl	$\nu$	0,3 [248]
Anfangs-Lithiumkonzentration	$c_{s,0}$	28 700 mol m <sup>-3</sup>
maximale Lithiumkonzentration	$c_{s,\max}$	28 700 mol m <sup>-3</sup> [181]
Partikelradius	$R_p$	5 $\mu\text{m}$
Durchtrittsströmdichte	$j_n$	1,282 A m <sup>-2</sup>

Die verwendete ladezustandsabhängige Volumenänderung sowie die Diffusionskoeffizienten sind in Abb. 19 dargestellt. Die Volumenänderung in Abb. 19a wurde aus Ohzuku et al. [38] abgeleitet. Diese Veröffentlichung eignet sich sehr gut, da der durchschnittliche Gitterabstand im Graphit über dessen kompletten Lithiierungs-Bereich abgebildet ist (vgl. Abb. 7a). Eine intensivere Diskussion der Ableitung von Volumenänderungen aus Literaturquellen erfolgt in Kapitel 5. Für die hier durchgeführte Voruntersuchung wird die Verwendung eines einzigen exemplarischen Profils als ausreichend empfunden.

In der Literatur existiert eine überaus große Schwankung der Werte für den Diffusionskoeffizient im Graphit [274–282]. Aufgrund dessen werden die Ergebnisse der Simulation für fünf verschiedene Diffusionskoeffizienten verglichen. Dabei werden drei konstante Diffusionskoeffizienten  $D_s$

von  $1 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $5 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$  und  $1 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  verwendet und zwei ladezustandsabhängige Parameter. Diese sind aus dem Datensatz für „natural graphite“ aus Takami et al. [276] entnommen (Parameter  $D_{s,4}$ ). Dieser wurde gewählt, da auch aktuellere Untersuchungen eine deutlich bessere Diffusion im Graphit bei Lithierungsgraden unter  $x = 0,5$  in  $\text{Li}_x\text{C}_6$  zeigten [59, 154]. Zusätzlich wurde für die Integration eines sehr schwachen ladezustandsabhängigen Diffusionskoeffizienten dieses Profil mit dem Faktor 0,1 multipliziert, um  $D_{s,5}$  zu erhalten. Ein Vergleich der gewählten Werte zu Literaturwerten ist in Abb. 19b veranschaulicht.

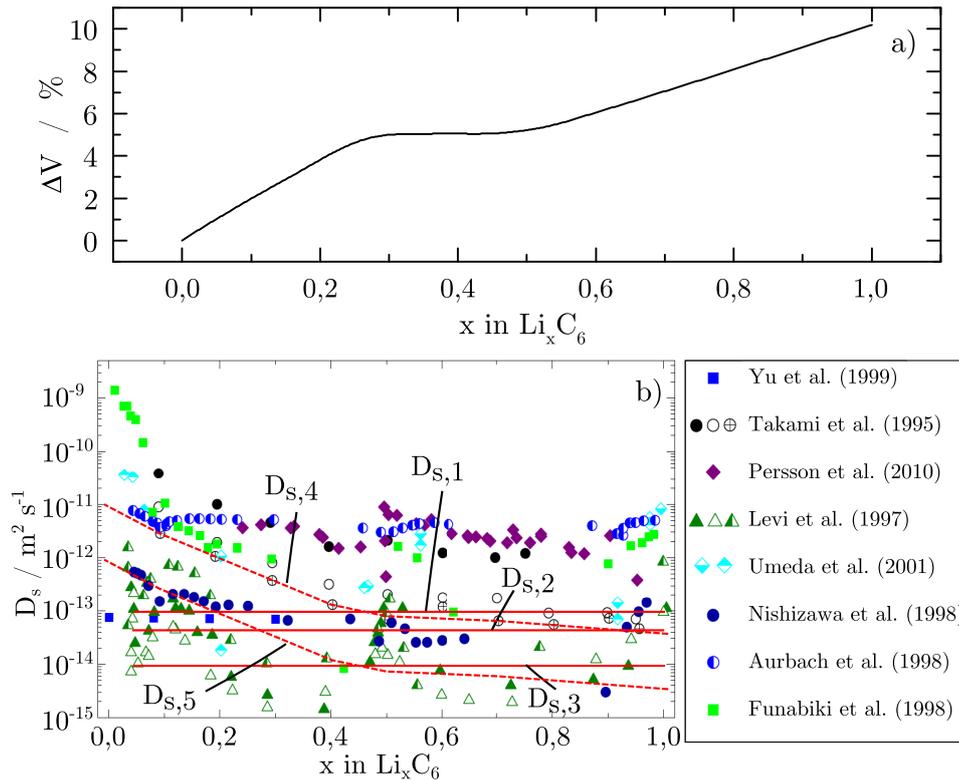


Abbildung 19: Verwendete Parameter im Partikelmodell. a) Volumenänderung im Graphit (extrahiert aus Ohzuku et al. [38]). b) Einordnung der verwendeten Werte für die Diffusionskoeffizienten in Messungen aus der Literatur. Die Aufstellung der Diffusionskoeffizienten stammt aus Ender et al. [274] basierend auf Literaturwerten [275–282].

Die ladezustandsabhängigen Diffusionskonstanten sind mit gestrichelten Linien gekennzeichnet. Es fällt auf, dass bei einigen Messungen der Diffusionskoeffizient deutlich höher liegt als  $1 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ . Dies gilt für Persson et al. [277], Aurbach et al. [281], Funabiki et al. [282], Takami et al. [276] und Umeda et al. [279]. Die durchgeführte Parameterstudie steht somit für pessimistisch angenommene Diffusionskonstanten, wobei  $D_{s,3}$  und  $D_{s,5}$  die „worst case“-Szenarien darstellen.

### 4.1.2 Ergebnisse

Der Vergleich der simulierten Ausdehnung des Partikels in  $z$ -Richtung bei einer 2C-Entladung bei verschiedenen Diffusionskonstanten mit der aus Gleichung (4.1) berechneten Ausdehnung

ist in Abb. 20 aufgezeigt. Lediglich für  $D_{s,3}$  und  $D_{s,5}$  ist eine leichte Abweichung zwischen der über Gleichung (4.1) berechneten Ausdehnung und der simulierten Ausdehnung des Partikels zu erkennen. Diese tritt im Bereich des Plateaus der Volumenänderung im Graphit auf und resultiert aus dem stärkeren Konzentrationsgradienten im Partikel bei niedrigeren Diffusionskonstanten.

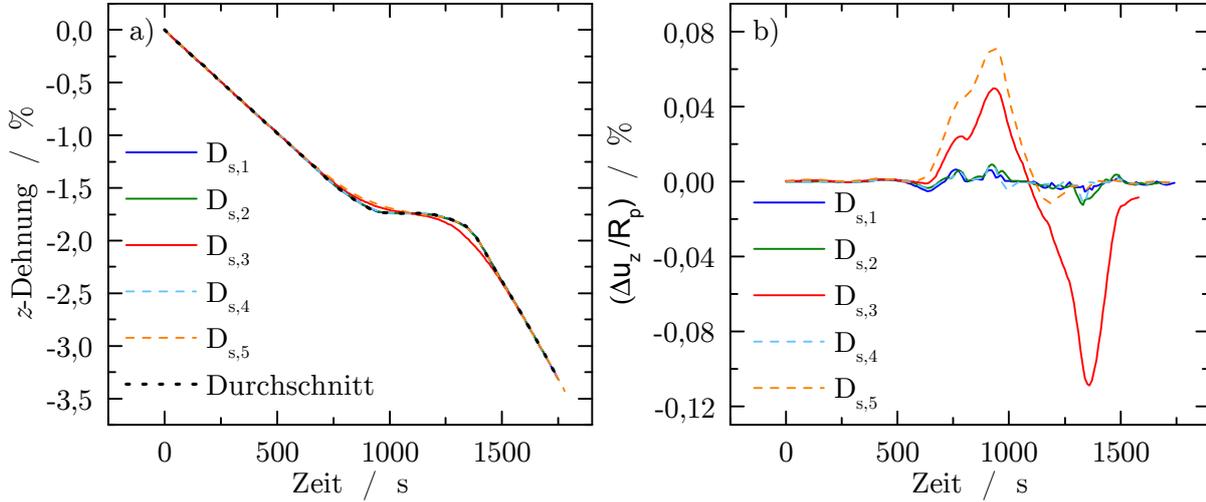


Abbildung 20: Vergleich der Partikel ausdehnung bei einer 2C-Entladung und verschiedenen Diffusionskonstanten mit der berechneten Ausdehnung aus Gleichung (4.1). a) Relative Verschiebung. b) Abweichung der relativen Verschiebung von der berechneten Verschiebung.

Am Ende des Plateaus liegt  $D_{s,5}$  bereits wieder auf der Linie mit der berechneten durchschnittlichen Ausdehnung des Partikels und ausschließlich  $D_{s,3}$  zeigt eine geringe Abweichung. Dies ist mit dem schnell zunehmenden Diffusionskoeffizienten bei  $D_{s,5}$  zu begründen, welcher am Ende des Graphit-Plateaus bei  $x = 0,3$  in  $\text{Li}_x\text{C}_6$  bei ca.  $3 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  liegt. Es lässt sich schlussfolgern, dass der Konzentrationsgradient im Partikel einen vernachlässigbaren Einfluss auf dessen Ausdehnung hat, sofern Diffusionskonstanten von  $>1 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  für  $x < 0,5$  in  $\text{Li}_x\text{C}_6$  verwendet werden. Der Fokus in dieser Dissertation liegt auf der Nachbildung des Zellverhaltens bei Entladevorgängen, sodass in dieser Vorbetrachtung keine Aussage für die Lithiierung getroffen wird. Obwohl aus mathematischer Sicht von gleichen Werten für „kritische Diffusionskoeffizienten“ auszugehen ist, könnte eine Abweichung von experimentellen Ergebnissen durch strukturelle Hysterese im Graphit [74, 81, 283], Phasenwechsel-Reaktionen mit Keimbildung und -Fortpflanzung [284] oder der „schrumpfende Ringe“-Mechanismus entstehen, welcher von Heß et al. [59] als Erklärung für die Unterschiede bei Graphit bezüglich der Stromtragfähigkeit zwischen Laden und Entladen verwendet wird.“

Die maximalen von Mises-Spannungen im Partikel bei den unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten und die Verteilung der mechanischen Spannungen in tangentialer und radialer Richtung sind in Abb. 21 zu sehen. Da der Konzentrationsgradient im Partikel direkt die internen mechanischen Spannungen beeinflusst, ist ein signifikanter Einfluss der gewählten Diffusionskonstanten auf die maximalen von Mises-Spannungen im Partikel in Abb. 21a erkennbar. Für alle gewählten Parameter reduziert sich die von Mises-Spannung bei ca. 1000 s aufgrund des Volumenänderungs-Plateaus. Bei  $D_{s,1}$ ,  $D_{s,2}$  und  $D_{s,3}$  ist nach einem relativ steilen Anstieg eine nahezu konstante Spannung vor und nach dem Plateau erkennbar. Die maximale Spannung tritt bei  $D_{s,3}$  am Ende

der Entladung auf, da bei diesem Lastfall der Konzentrationsgradient am stärksten ausgeprägt und die Steigung im Verlauf der Volumenänderung des Graphits größer für Lithierungsgrade von  $> 0,5$  in  $\text{Li}_x\text{C}_6$  ist. Die Spannungen bei  $D_{s,4}$  und  $D_{s,5}$  sind zunächst aufgrund der schwachen Diffusion hoch, reduzieren sich aber mit fortschreitender Entladung aufgrund der ansteigenden Diffusionskonstante und somit der Reduktion des Konzentrationsgradienten. Die Zugfestigkeit von Graphit liegt bei ca. 30-50 MPa [285]. Diese wird für  $D_{s,3}$  und  $D_{s,5}$  überschritten, was sich mit den überaus niedrigen Werten für die Diffusionskonstanten begründen lässt.

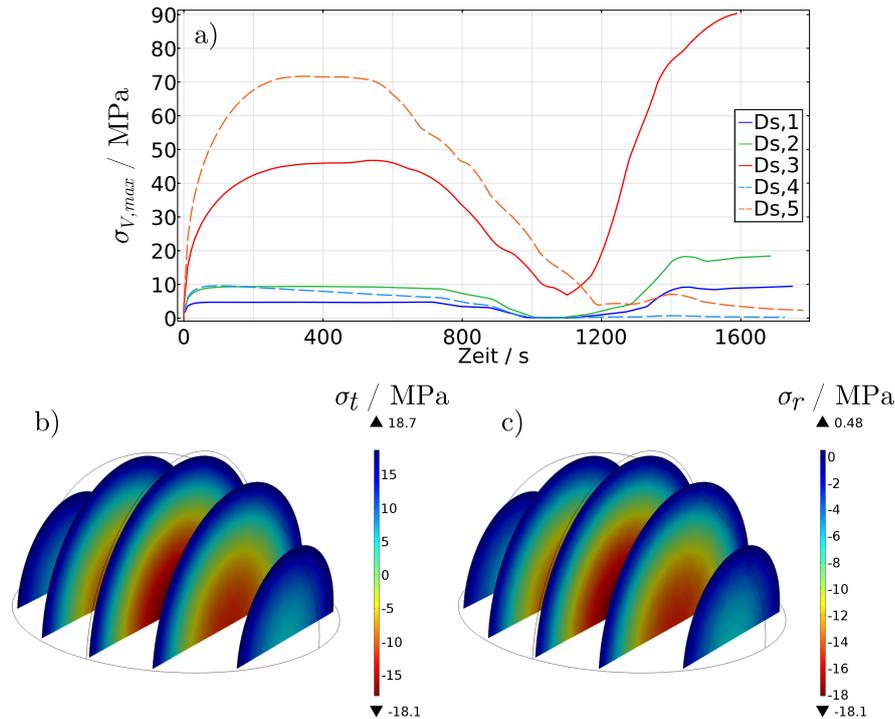


Abbildung 21: Mechanische Spannungen bei einer 2C-Entladung für unterschiedliche Diffusionskonstanten. a) maximale von Mises-Spannung in gesamten Partikel. b) Verteilung der Tangentialspannung im Partikel bei  $D_{s,2}$  am Ende der Entladung. c) Verteilung der Radialspannung im Partikel bei  $D_{s,2}$  am Ende der Entladung.

Fokus dieser Arbeit sind jedoch nicht die Versagenskriterien in den Partikeln, zumal das Brechen von Partikeln in der negativen Elektrode in realen Belastungsszenarien nicht zu erwarten ist [285].

Die tangentialen und radialen Spannungen sind in Abb. 21b und Abb. 21c zum Entladeschluss bei  $D_{s,2}$  dargestellt. Die tangentiale Spannung zeigt positive Werte (Zugbelastung) nahe der Partikeloberfläche und negative Werte (Druckspannung) im Partikelzentrum. Die radiale Spannung ist an der Oberfläche sehr gering. Somit ist die Randbedingung, dass keine Radialspannung an der Partikeloberfläche auftritt, gerechtfertigt. Im Partikelzentrum entspricht die Radialspannung der Tangentialspannung.

Durch diese Voruntersuchung konnte gezeigt werden, dass die Ausdehnung des Partikels auch bei ladezustandsabhängiger Volumenänderung von dessen durchschnittlichem Lithierungsgrad abhängig ist und dass die Auswirkung von Konzentrationsgradienten im Partikel auf dessen Ausdehnung vernachlässigbar gering ist.

## 4.2 Dehnungsfortsetzung von der Partikel- auf die Elektrodenenebene



Die im Folgenden vorgestellten Inhalte stammen, sofern nicht anders referenziert, aus der im Rahmen dieser Dissertation angefertigten Veröffentlichung „Strain Propagation in Lithium-Ion Batteries from the Crystal Structure to the Electrode Level“ [286].

Zur effizienten Beschreibung des mechanischen Verhaltens von Lithium-Ionen-Zellen ist eine direkte Korrelation zwischen Volumenänderung im Partikel (Gleichung 4.1) und der Deformation der Elektrode notwendig. Zur Aufstellung einer solchen Korrelation ist die Kenntnis der Volumenänderung in der Gitterstruktur des Aktivmaterials und die Messung der daraus resultierenden Deformation der Elektrode notwendig. Die Dickenänderung einzelner Elektroden wird zu meist in einem sogenannten elektrochemischen Dilatometer gemessen [287–297]. Dessen Funktionsprinzip basiert auf der mechanischen Fixierung des Separators, sodass sich in einer Vollzellenkonfiguration die Dickenänderung der zu untersuchenden Elektrode (Arbeits Elektrode) isoliert messen lässt. Weitere Möglichkeiten zur Messung der Dickenänderung einzelner Elektroden ist die Messung der Dickenänderung einer Zelle mit einer Anode aus Lithium-Titanat ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , LTO) [298]. Da LTO bei Lithium-Interkalation lediglich vernachlässigbare Volumenänderung aufweist [299–303] und damit die Elektrode nicht zur Dickenänderung der Zelle beiträgt, lässt sich die Dickenänderung der Zelle vollständig auf die der Kathode zurückführen.

Bisher wurde eine kombinierte Messung der Volumenänderung im Kristallgitter und die Messung der Dickenänderung der Elektrode lediglich durch Hantel et al. [292] bei der Aktivierung von partiell reduziertem Graphitoxid untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass die Ausdehnung der Elektrode deutlich geringer als die Volumenänderung in der Gitterstruktur ist. Dieser Effekt wurde jedoch nicht weiter untersucht. Die teils signifikante Variation der Literaturwerte für Volumenänderungen bei Lithium-Interkalation in Elektrodenmaterialien auch bei gleichen Materialien war der Anlass für eine experimentelle Untersuchung des Zusammenhangs zwischen Volumenänderung im Kristallgitter und daraus resultierender Deformation der Elektrode.

### 4.2.1 Methodik

Die zur Untersuchung dieses Zusammenhangs entwickelte Methodik ist in Abb. 22 dargestellt. Diese gliedert sich in einen experimentellen und einen simulativen Teil. Im experimentellen Teil werden auf drei unterschiedlichen Größenskalen jeweils eine Messtechnik zur Untersuchung der Volumenänderungs-Effekte eingesetzt. Als Material wurde LCO ausgewählt, da es ein umfangreich untersuchtes Material ist und signifikante Volumenänderung bei der Lithium-Interkalation aufweist [96]. Durch die Verwendung der gleichen Zelle und somit der gleichen Materialien auf allen Größenebenen wird die Vergleichbarkeit der Ergebnisse ermöglicht. Dabei wurde die Zelle Enertech SPB655060 aufgrund der hohen Beschichtungsdicke der Elektroden und des hohen Aktivmaterial-Anteils der Kathode ausgewählt. Dieser ist vorteilhaft für die Vergleichbarkeit mit einer dichtest gepackten Partikelanordnung in mechanischen 2D Mikrostrukturmodellen. Detaillierte Daten zur verwendeten Pouchzelle sind in Tabelle 7 aufgeführt. Die Porositäten wurden durch Quecksilber-Porosimetrie ermittelt, die Bestandteile des Elektrolyten durch Gas-Chromatographie und Massenspektrometrie (GC-MS) und die Bestandteile der Kathode wurden durch Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) bestimmt.

Die Determinierung der Volumenänderung in der Gitterstruktur erfolgt über *in operando* XRD.

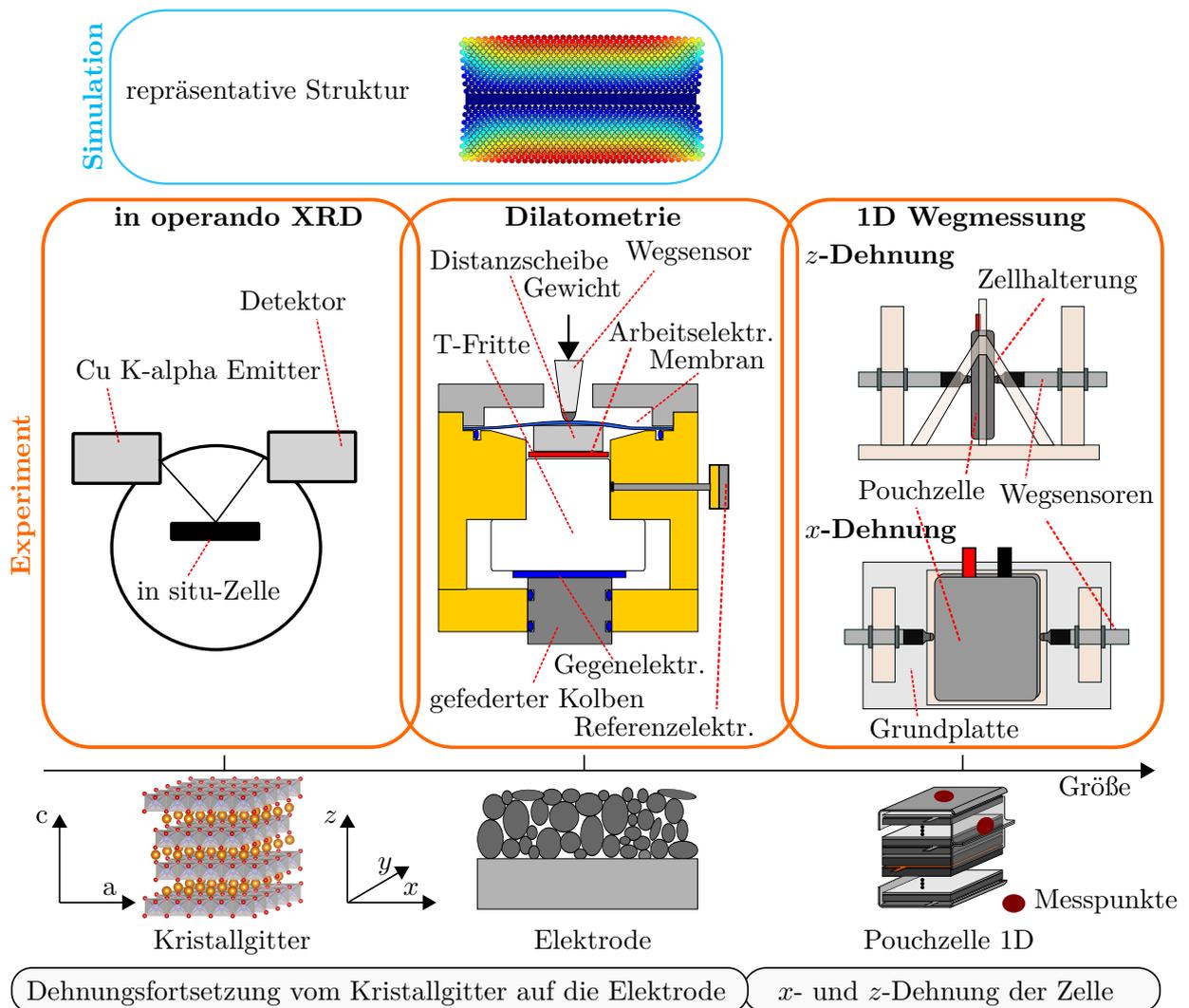


Abbildung 22: Angewandte Methodik zur Untersuchung der Dehnungsfortsetzung von der Kristallstruktur- auf die Elektrodenenebene.

Die Messung der vertikalen Ausdehnung der Elektrode ( $z$ -Richtung) erfolgt über die bereits erwähnte elektrochemische Dilatometrie. Zum Nachweis möglicher Anisotropie bei der Elektrodenausdehnung wurde die eindimensionale Wegmessung bei der kompletten Pouchzelle angewendet. Dabei wird die Dickenänderung der Zelle sowohl in  $z$ -Richtung als auch in  $x$ -Richtung gemessen. Zur Interpretation der Ergebnisse wurden zwei mechanische Mikrostruktur-Modelle verwendet. Zunächst wurde im sogenannten „Repräsentativen sphärischen Partikelmodell“ (RSPM) eine Elektrode aus sphärischen Partikeln aufgebaut und der Einfluss verschiedener E-Module des Binders sowie der Elektrodenbreite auf die Dickenänderung der Elektrode untersucht. Zusätzlich werden Parametervariation für die Binder-Charakteristik und die Partikelanordnung durchgeführt, um grundsätzliche Korrelationen zwischen den Eigenschaften der Elektrode, wie beispielsweise Porosität oder Aktivmaterialanteil und Deformation der Elektrode zu ermitteln. Überdies erfolgte die Nachbildung einer realistischen Mikrostruktur aus einer Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme des Querschnitts der Elektrode zur Evaluierung der Unterschiede einer idealisierten

Tabelle 7: Details der untersuchten Zelle [304].

<b>Pouchzelle</b>	
Nenn-Kapazität	2,28 Ah
Dicke	6,5 mm
Länge	60 mm
Breite	50 mm
Spannungsfenster im Betrieb	3,0 - 4,2 V
Maximale Laderrate	1C
Maximale Entladerate	2C
Gravimetrische Energiedichte	198 Wh kg <sup>-1</sup>
Inhaltsstoffe des flüssigen Elektrolyten	EC, DMC, EMC, PC, DC <sup>a</sup>
<b>Kathode</b>	
Doppelt beschichtete Sheets	16 <sup>a</sup>
Einseitig beschichtete Sheets	2 <sup>a</sup>
Beschichtungsdicke	68 ± 0,5 µm <sup>a</sup>
Hauptmaterial	LiCoO <sub>2</sub> <sup>a</sup>
Additiv 1	2,2 ± 1,3 % Ni <sup>a</sup>
Additiv 2	4,3 ± 1,2 % Mn <sup>a</sup>
Porosität	33 ± 0,5 % <sup>a</sup>
Aktivmaterialanteil	62 ± 0,5 % <sup>b</sup>
<b>Anode</b>	
Doppelt beschichtete Sheets	17 <sup>a</sup>
Einseitig beschichtete Sheets	0 <sup>a</sup>
eschichtungsdicke	77 ± 0,5 µm <sup>a</sup>
Material	Graphite <sup>a</sup>
Porosität	32 ± 1 % <sup>a</sup>
Aktivmaterialanteil	61 ± 1 % <sup>b</sup>
<b>Polymer-Separator</b>	
Dicke	25 ± 0,5 µm <sup>a</sup>
Porosität	50 % <sup>b</sup>

<sup>a</sup> gemessener Wert<sup>b</sup> abgeschätzter Wert

homogenen Struktur und einer realistischen Mikrostruktur.

Vor jedem Experiment wurde die verwendete Zelle für 15 Zyklen mit konstantem Strom (constant current, CC) zwischen 3,0 und 4,2 V zyklisiert, um irreversible Volumenänderung in den Experimenten durch verzögerte Formierungsprozesse zu reduzieren [305]. Im Anschluss erfolgte eine Entladung der Zelle auf 2,8 V und die Zerlegung in einer Glovebox unter Argon-Atmosphäre bei einem Wasser- und Sauerstoffgehalt von unter 1 ppm. Die zu untersuchenden Elektroden wurden für 10 min in Dimethylcarbonat (DMC) ausgeschwenkt und für 60 min unter Vakuum getrocknet, bevor die Halbzellen für die *in operando* XRD und Dilatometrie-Experimente aufgebaut wurden.

### In operando XRD

Für das *in operando* XRD-Experiment wurde das Aktivmaterial der Kathode vom Stromableiter unter Zuhilfenahme von N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) abgekratzt. Anschließend wurden 60 mg mit 10 mg Leitruf (Super P, Alpha Aesar, USA) in einem Mörser vermischt, bis ein homoge-

nes Gemisch vorlag. Nachfolgend wurden 5 mg Polytetrafluorethylen (PTFE) zugegeben und ein Pellet mit einem Durchmesser von ca. 20 mm wurde geformt. Dieser wurde mit einer hydraulischen Handpresse mit einer Kraft von 50 kN auf ein 0,25 mm dickes Edelstahlgitter (Goodfellow, UK) gepresst. Die Elektrode wurde für 24 h bei 120 °C unter Vakuum in einem Buchi-Ofen getrocknet und im Anschluss in die Glovebox transferiert. In dieser wurde eine Spezialzelle der Firma Rigaku (Japan) assembliert, welche mit einem Fenster aus Aluminium-beschichteten Kapton (Goodfellow, UK) versehen ist.

Die LCO-Kathode wurde in einer Halbzellenkonfiguration gegen Lithium als Gegenelektrode gemessen. Als Elektrolyt wurde 1 M LiPF<sub>6</sub> in EC:DEC (1:1) (Sigma Aldrich, USA) verwendet. Als Separator diente ein Glasfaser-Separator (Whatman, Sigma Aldrich, USA). Die Zelle wurde mit einer Stromrate von C/20 von 2,9 bis 4,2 V mit einer anschließenden CV-Phase von 2 h unter Verwendung eines CTS Zelltesters (BaSyTec GmbH, Deutschland) geladen. Die XRD-Muster wurden alle 7 min in einem Winkelbereich von 17° bis 75° 2θ mit einer Schrittweite von 0,000 02° mit einem Rigaku SmartLab 9 kW (Cu Kα-Strahlung) Röntgendiffraktionsgerät aufgenommen. Zur Determinierung der Gitterparameter des LCO wurde sequentielles „Rietfeld Refinement“ unter Verwendung des Fullprof Softwarepakets durchgeführt [306].

## Dilatometrie

Die Dickenänderung der Elektrode wurde mit einem Elektrochemischen Dilatometer (ECD-1, El-Cell GmbH, Deutschland) gemessen. Die Struktur ist aus Abbildung 22 ersichtlich. Änderungen der Dicke der Gegenelektrode werden durch den Separator abgefangen, welcher als T-Fritte konstruiert und dadurch in seiner Position fixiert ist. Die Dickenänderung der zu untersuchenden Elektrode (Arbeitselektrode) wird über eine Distanzscheibe und eine Dichtungsmembran auf einen induktiven Wegsensor übertragen (*eng.* Linear Variable Differential Transformer, LVDT). Dieser besitzt eine Auflösung von 50 nm, was 0,07 % der initialen Dicke der Arbeitselektrode entspricht. In der verwendeten Konfiguration wird die Genauigkeit eines LVDT mit 0,2 μm angegeben [307].

Eine Elektrode mit 9 mm wurde mit Hilfe einer Hebelstanze in der Glovebox aus der gewaschenen, einseitig beschichteten Elektrode ausgestanzt. Als Elektrolyt werden 3 ml des gleichen Elektrolyten aus dem XRD-Experiment verwendet.

Nach dem Zusammenbau wird das Dilatometer 4 h zur mechanischen und elektrochemischen Relaxation stehen gelassen. Die LCO-Elektrode wird in einem CC-CV Protokoll zwischen 3,3 und 4,3 V zyklisiert. Die CV-Phase wird beendet, wenn der Strom unter C/50 gesunken ist. Nach der CV-Phase wurde eine Pause von 2 h durchgeführt. Für eine möglichst schnelle Zyklisierung wird eine Stromrate von C/5 verwendet. Dieser ist zwar höher als der im XRD-Experiment, jedoch wird der Strom als gering genug angenommen, um keine signifikanten Konzentrationsgradienten in der Elektrode zu erzeugen, welche die Dickenmessung beeinflussen könnten. Die obere Grenze des Potentialfensters wurde bei 4,3 V gesetzt, da dies dem maximalen Potential der LCO-Elektrode entspricht, ohne die Gitterstruktur signifikant zu destabilisieren [93]. Dieses Potential ist höher gewählt als das beim XRD-Experiment, jedoch entsteht in der Dilatometerzelle durch den großen Abstand der Referenzelektrode von 500 μm ein großes Überpotential. Das Potential der Arbeitselektrode relaxierte in der Pause nach dem Ladevorgang auf 4,25 V, sodass sich von einer vernachlässigbaren zusätzlich delithiierten Kapazität ausgehen lässt. Zur Zyklisierung und zum Einlesen des LVDT wird ein VMP3-Potentiostat (Bio-Logic SAS, Frankreich) verwendet. Die Messwerte für die Verschiebung werden alle 10 s eingelesen und durch das geringe Signal-zu-Rausch-Verhältnis mit einem gleitenden Mittelwert von 100 Messwerten

geglättet. Das Vollzellenpotential (Gegenelektrode gegenüber Arbeitselektrode) wird zur Regelung verwendet. Der Aufbau wird in einer Temperatorkammer bei 25 °C betrieben und der erste Zyklus wird aufgrund irreversibler Dickenänderungen nicht ausgewertet [293].

### 1D-Wegmessung der Pouchzelle

Das anisotrope Anschwellen der Elektroden wird detektiert, indem die  $z$ -Ausdehnung der Zelle mit der  $x$ -Ausdehnung der Zelle verglichen wird. Die Annahme ist hierbei, dass sich Anode und Kathode bezüglich anisotroper Effekte gleich verhalten. Die Positionen der Sensoren sowie die Fixierung der Pouchzelle sind in Abb. 22 dargestellt. Zur Wegmessung werden zwei Präzisions-Wegsensoren vom Typ GT2 P12-K (Keyence, Japan) verwendet. Diese besitzen eine Auflösung von 0,1  $\mu\text{m}$  und eine Genauigkeit von 1  $\mu\text{m}$ . Die Messdaten werden zur Vermeidung von Signalrauschen digital über eine RS232-Schnittstelle ausgelesen. Die Pouchzelle wird mit einem konstanten Strom von  $C/10$  zwischen 3,0 und 4,2 V bei einer konstanten Temperatur von 30 °C zyklisiert. Bei der um 5 °C höheren Temperatur verglichen mit den Dilatometrie-Messungen wird von einem geringfügigen Einfluss auf das Ergebnis ausgegangen, da in der Literatur lediglich ein merklicher Temperatureinfluss bei sehr niedrigen Temperaturen gezeigt wurde [308]. Der Daten des Wegsensors wurden alle 10 s ausgelesen und nicht geglättet.

## 4.2.2 Modellierung

Alle Domänen werden als linear-elastisches Material im stationären Zustand modelliert, wodurch sich die Grundgleichung ergibt zu

$$0 = \nabla \boldsymbol{\sigma} + \mathbf{f} \quad (4.9)$$

wobei  $\boldsymbol{\sigma}$  der Spannungstensor ist und  $f$  die Volumenkräfte in  $\text{Nm}^{-3}$  darstellt [256]. Für eine kleine und endliche Deformation wird eine Lagrange Formulierung verwendet

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \frac{1}{2} (\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T) \quad (4.10)$$

wobei  $\mathbf{u}$  der Verschiebungsgradient und  $\boldsymbol{\varepsilon}$  der Dehnungstensor ist. Der Verschiebungsvektor wird definiert als

$$\mathbf{u} = \begin{pmatrix} u_x \\ u_z \end{pmatrix} \quad (4.11)$$

Hierbei ist  $u_x$  die Verschiebung in  $x$ -Richtung und  $u_z$  die Verschiebung in  $z$ -Richtung. Der Spannungstensor lässt sich über den Dehnungstensor berechnen über

$$\boldsymbol{\sigma} = \mathbf{C} : (\boldsymbol{\varepsilon} - \boldsymbol{\varepsilon}_0) \quad (4.12)$$

wo  $\mathbf{C}$  den Elastizitätstensor in MPa darstellt und  $\boldsymbol{\varepsilon}_0$  ist der initiale Dehnungstensor. Letzterer wird analog zur thermischen Ausdehnung auf die Partikel appliziert [213]

$$\boldsymbol{\varepsilon}_0 = \begin{bmatrix} \varepsilon_{0x} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{0y} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{0z} \end{bmatrix} \quad (4.13)$$

wobei  $\varepsilon_{0x}$ ,  $\varepsilon_{0y}$  und  $\varepsilon_{0z}$  die initialen Dehnungen in die korrespondierenden Raumrichtungen darstellen.

Obwohl die Gitterstruktur des LCO eine anisotrope Volumenänderung bei Lithiierung / Delithiierung erfährt [76, 93], wird die initiale Dehnung in den Partikeln isotrop appliziert. Dies wird mit der Annahme begründet, dass eine große Menge zufällig orientierter Partikel in der Elektrode den Effekt sich anisotrop ausdehnender Partikel aufhebt. Zusätzlich wurde durch Park et al. [233] isotrope Ausdehnung bei LCO-Partikeln durch atomare Kraftmikroskopie (*engl.* atomic force microscopy, AFM) detektiert.

Bei drei Raumrichtungen wird die initiale Dehnung über

$$\varepsilon_{0x} = \varepsilon_{0y} = \varepsilon_{0z} = \sqrt[3]{\Delta V} \quad (4.14)$$

berechnet, wobei  $\Delta V$  die Volumenänderung in der Gitterstruktur des Materials kennzeichnet. Für alle Berechnungen wird eine stationäre Analyse durchgeführt, wobei eine einheitliche Lithium-Konzentration in den Partikeln angenommen wird. In Kapitel 4.1 wurde bereits gezeigt, dass Lithium-Konzentrationsgradienten im Partikel hauptsächlich die internen mechanischen Spannungen beeinflussen, nicht jedoch die von der durchschnittlichen Lithium-Konzentration abhängende Ausdehnung des Partikels. In jeder Simulation wird die maximale Volumenänderung der LCO-Partikel impliziert, um den Unterschied in der Elektrodendicke zwischen lithiiertem und delithiiertem Zustand darzustellen. Der Binder zwischen den Partikeln wird als ideal verbunden angenommen, wodurch ein kontinuierliches Netz für die Rechenpunkte der FEM-Simulation verwendet wird [249]. Diese Annahme wird für die durchgeführten Simulationen als ausreichend angenommen, da nicht die Belastung des Binders, sondern das mechanische Verhalten der gesamten Elektrode im Rahmen der Simulation von Interesse ist.

Die  $z$ -Dehnung der Elektrode berechnet sich zu

$$\varepsilon_z = \frac{u_z}{et} \quad (4.15)$$

wobei  $u_z$  die maximale Verschiebung der Elektrodenpartikel in  $z$ -Richtung ist und  $et$  die initiale Beschichtungsdicke der Elektrode bezeichnet. Die  $x$ -Dehnung der Elektrode wird durch

$$\varepsilon_x = \frac{u_x}{ew} \quad (4.16)$$

berechnet. Hierbei ist  $u_x$  die maximale Verschiebung der Elektrodenpartikel in  $x$ -Richtung und  $ew$  ist die initiale Elektrodenbreite.

### Einfluss der Elektrodenlänge

Da die Elektrodenbreite in der Regel um ein Vielfaches größer ist als die Beschichtungsdicke, wird in einem ersten Schritt der Einfluss der Elektrodenbreite auf die Dickenänderung der Elektrode untersucht. Zu diesem Zweck wird das RSPM verwendet. Die Modell-Geometrie ist in Abb. 23 dargestellt. Die einzelnen Komponenten des Modells werden im Folgenden kurz beschrieben.

**Binder** Die Integration des Binders in mechanische Mikrostrukturmodelle ist lediglich in einer geringen Anzahl an Publikationen zu finden [249, 251, 255]. Bei Mendoza et al. [251] und Wu et al. [249] wurde der Binder als homogene, dünne Deckschicht auf den Aktivmaterial-Partikeln angenommen. Rahani et al. [255] verglich diese Annahme mit der Integration des Binders als Brücken zwischen Partikeln und zeigte, dass sich vergleichbare Ergebnisse für die Spannungen im Binder ergeben. Indrikova et al. [309] untersuchten die Verteilung des Binders in der Elektrode und fanden heraus, dass die homogen die Partikel umhüllende Bindermenge vernachlässigbar zu der sich als Brücken zwischen den einzelnen Partikeln

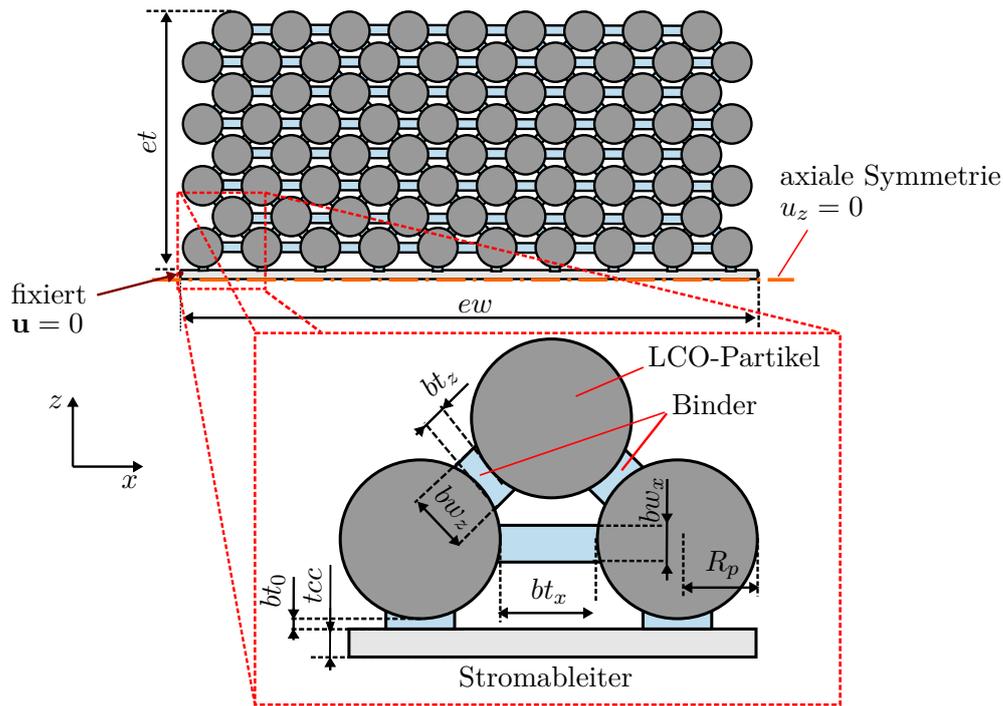


Abbildung 23: Setup des repräsentativen 2D sphärischen Partikel-Modells (RSPM).

ausbildende Menge ist. Dieses Ergebnis deckt sich mit den Beobachtungen von Dadkhah und Tsotsas [310], welche die Agglomeration und Morphologie von erstarrtem Binder in Partikel-Agglomeraten untersuchten.

Aufgrund der genannten Aspekte wird der Binder als Brücke zwischen benachbarten Partikeln modelliert. Die Binderdicke in  $x$ -Richtung ist  $bt_x$  und die diagonale Binderdicke ist  $bt_z$ . Die Breite der Binderbrücke in  $x$ -Richtung ist  $bw_x$  und in diagonaler Richtung  $bw_z$ . Zwei Festlager ( $\mathbf{u} = 0$ ) werden als Randbedingung zur geometrischen Bestimmtheit am linken Ende der Elektrode am Stromableiter appliziert.

**Partikel** Der durchschnittliche Partikelradius der untersuchten Elektrode wurde anhand von SEM-Bildern manuell mit der Software ImageJ bestimmt. Das SEM-Bild des Elektrodenquerschnitts und die ermittelte Partikelradienverteilung sind in Abb. 24 dargestellt. Der durchschnittliche Partikelradius wurde zu  $3\ \mu\text{m}$  errechnet. Im RSPM haben alle Partikel den gleichen Radius  $R_p$  und sind dichtest gepackt angeordnet, um eine hohe Packungsdichte zu erreichen.

**Verbindung von Partikel zur Ableiterfolie** Eine Binderbrücke verbindet die Aktivmaterialpartikel und den Stromableiter. Diese hat die Länge von  $bt_0$  und die Breite von  $bw_z$ .

**Elektrodendicke und -breite** Die Beschichtungsdicke  $et$  der Elektrode ist  $68\ \mu\text{m}$  und die Elektrodenbreite ist  $ew$ .

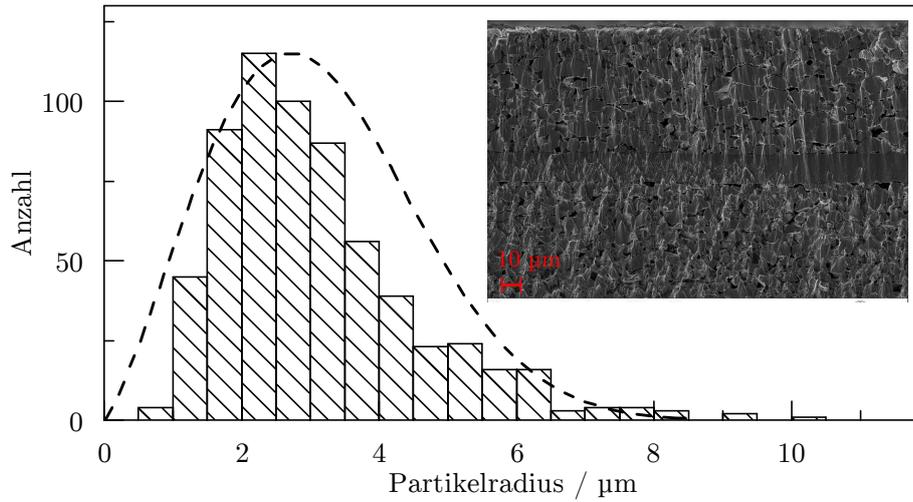


Abbildung 24: Querschnittsaufnahme der untersuchten LCO-Elektrode und abgeleitete Partikelradienverteilung.

Die im RSPM verwendeten mechanischen Parameter sind in Tabelle 8 aufgeführt.

Tabelle 8: Im RSPM verwendete Parameter.

<b>Mechanische Kennwerte</b>		
Bezeichnung	$E$ / GPa	$\nu$
LiCoO <sub>2</sub> Partikel	370 [311]	0,2 [311]
Binder	0,0011 bis 2	0,3 [249]
Stromableiter	70 [249]	0,34 [249]
<b>Geometrische Eigenschaften</b>		
Bezeichnung	Symbol	Wert
Partikelradius	$R_p$	3 $\mu\text{m}$
Halbe Dicke des Stromableiters	$t_{cc}$	7,5 $\mu\text{m}$
Beschichtungsdicke	$et$	68 $\mu\text{m}$
Diagonale Binderdicke	$bt_z$	0,2 $\mu\text{m}$
Diagonale Binderbreite	$bw_z$	2 $\mu\text{m}$
Binderdicke in $x$ -Richtung	$bt_x$	3,5 $\mu\text{m}$
Binderbreite in $x$ -Richtung	$bw_x$	1 $\mu\text{m}$
Dicke der unteren Binderbrücke	$bt_0$	0,2 $\mu\text{m}$

Für  $bt_0$  und  $bt_z$  wurden geringe Werte gewählt, da die Partikel bei der Kalandrierung zusammengedrückt werden [309], wodurch ein geringer Partikelabstand in  $z$ -Richtung angenommen wird. Für den Binder wird eine linear-elastische Spannungs-Dehnungs-Relation verwendet. Die in der Literatur verfügbaren Werte für den E-Modul des Binders variieren sehr stark [199, 249, 255, 312], sodass für die Simulation drei verschiedene E-Module verwendet werden: 1,1 MPa, 183 MPa [249], und 2000 MPa [255]. Das linear-elastische Verhalten des Binders wird angewendet, da diese Annahme in der Literatur als geeignet zur Simulation des mechanischen Verhaltens der gesamten Elektrode ermittelt wurde [251]. Zur detaillierten Untersuchung der

mechanischen Spannungen und Verformungen im Binder wäre plastische Deformation im Binder zusätzlich zu betrachten [249, 255]. In der Simulation wird die Elektrodenbreite  $ew$  zwischen 50 und 2000  $\mu\text{m}$  variiert, um den Effekt einer Elektrode mit weitaus größerer Breite verglichen mit der Beschichtungsdicke zu untersuchen.

## Parametervariation

Zur Identifizierung relevanter Parameter, welche die Ausdehnung der Elektrode beeinflussen, wird eine Parametervariation mittels des RSPM durchgeführt. Die Parameter für die Bindergeometrie werden bei einer konstanten Elektrodenbreite von 400  $\mu\text{m}$  variiert, um verschiedene Materialanteile und Partikelanordnungen einzustellen. Die drei verwendeten Faktorstufen der entsprechenden Parameter sind in Tabelle 9 aufgeführt.

Tabelle 9: Verwendete Parameter für die Bindergeometrie.

Parameter	Stufe 1	Stufe 2	Stufe 3
$bt_z$	0,2 $\mu\text{m}$	1 $\mu\text{m}$	2 $\mu\text{m}$
$bw_z$	1 $\mu\text{m}$	1,5 $\mu\text{m}$	2 $\mu\text{m}$
$bt_x$	2,5 $\mu\text{m}$	3,5 $\mu\text{m}$	4,5 $\mu\text{m}$
$bw_x$	0,5 $\mu\text{m}$	1 $\mu\text{m}$	1,5 $\mu\text{m}$

Die Parameter  $bt_z$  und  $bt_x$  beeinflussen direkt die Anordnung der Partikel, wohingegen sich über die Parameter  $bw_z$  und  $bw_x$  der Binderanteil einstellen lässt, ohne die Anordnung der Partikel zu verändern. Alle anderen verwendeten Parameter lassen sich aus Tabelle 8 entnehmen. Zur Reduzierung der benötigten Simulationen werden die Methoden des Design of Experiments angewendet. Eine zentrale zusammengesetzte Versuchsmatrix (*engl.* central composite face-centered, CCF) wurde mit der Software Matlab erstellt. Diese ermöglicht die Integration von drei Faktorstufen für jeden Parameter [313]. Die aus der Versuchsmatrix resultierenden Parameterkonfigurationen sowie die Ergebnisse für die Dickenänderung  $\Delta h$  der Elektrode sind im Anhang A.3 aufgelistet.

### 4.2.3 Versuchsergebnisse

#### *In operando* XRD

Für eine detaillierte Diskussion der Ergebnisse des XRD-Experiments sei auf die zugehörige Publikation verwiesen [286]. Im Folgenden wird ausschließlich auf die Veränderung der Gitterparameter und die damit einhergehende Volumenänderung eingegangen. Die durch Rietfeld Refinement ermittelten Gitterparameter bei der Delithierung des LCO sind in Abb. 25 dargestellt. Zur Auswertung wurde eine Kristallstruktur mit einer  $R\bar{3}m$ -Raumgruppe (basierend auf ICSD Nr. 51182) verwendet [314].

Zwei hexagonale Phasen, O3I und O3II koexistieren bei LCO [96]. Im Gegensatz zu den Beobachtungen von Reimers et al. [96] und Ohzuku et al. [95] durchläuft das untersuchte Material keinen Phasenwechsel von der monoklinischen zur hexagonalen Phase. Dieser Effekt lässt sich durch das Vorhandensein von Mn und Ni als Additive in der Kathodenstruktur erklären, welche die Phasenumwandlung womöglich unterdrücken [315].

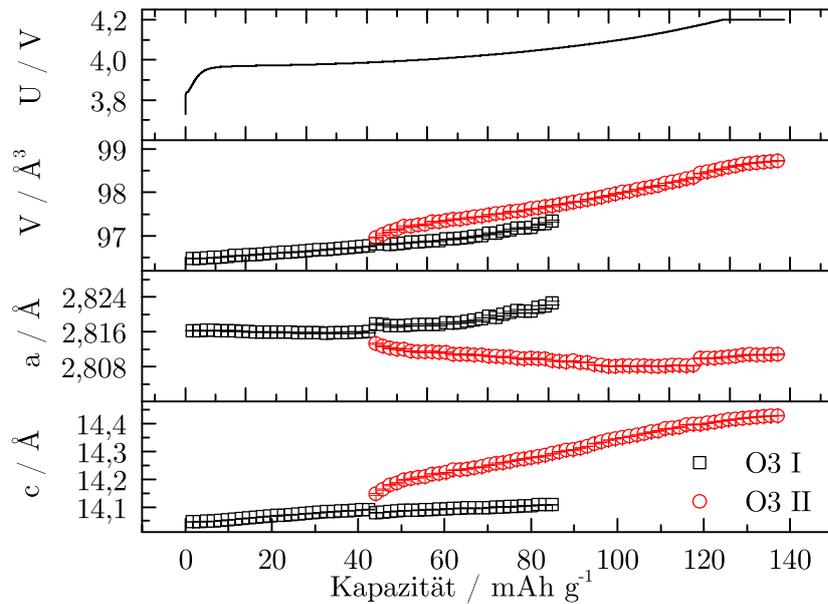


Abbildung 25: Ergebnis des *in operando* XRD-Experiments: Zellspannung, Volumen der Einheitszelle sowie abgeleitete Gitterparameter der Einheitszelle für die Phasen O3I und O3II während des Ladevorgangs.

Während der Delithiierung ist eine leichte Abnahme des  $a$ -Parameters zu beobachten, wohingegen der  $c$ -Parameter signifikant von  $14,05 \text{ \AA}$  zu  $14,4 \text{ \AA}$  zunimmt. Das Volumen der Kristallstruktur erhöht sich nahezu linear von  $96,48 \text{ \AA}^3$  auf  $98,72 \text{ \AA}^3$ , was einer Volumenänderung von ca. 2,32% entspricht. Diese Beobachtungen sind gut mit bereits publizierten Untersuchungen der Gitterstruktur des LCO vergleichbar [65, 76, 93, 96, 109].

## Dilatometrie

In Abb. 26 ist das Resultat einer Dilatometrie-Messung an der LCO-Kathode dargestellt. Die Dickenänderung und die flächenspezifische Kapazität sind in Abb. 26a dargestellt. Der Kapazitätsverlust während des Experiments betrug ca. 7% pro Vollzyklus, was für *in situ*-Experimente ein akzeptabler Wert ist. Eine gute Korrelation von Dickenänderung und spezifischer Kapazität ist erkennbar. Das Potential der LCO-Elektrode gegenüber der Referenzelektrode ist in Abb. 26b dargestellt. Es ist ein hohes Überpotential erkennbar, welches sich mit dem geometrischen Aufbau des Dilatometers erklären lässt. Dabei beträgt der Abstand zwischen Referenzelektrode und Arbeitselektrode  $500 \mu\text{m}$ .

Der Zusammenhang zwischen spezifischer Kapazität und Dickenänderung der Elektrode ist in Abb. 26c dargestellt. Dabei zeigt die Elektrode bei Delithiierung eine nahezu vollständig reversible Dickenänderung von 1,86%, welche linear mit der delithiierten Kapazität erfolgt. Zusätzlich liegen die Verläufe für Delithiierung und Lithiierung nahezu übereinander, wodurch sich Hysterese-Effekte in der Elektrodendicke und die Deckschichtbildung vernachlässigen lassen.

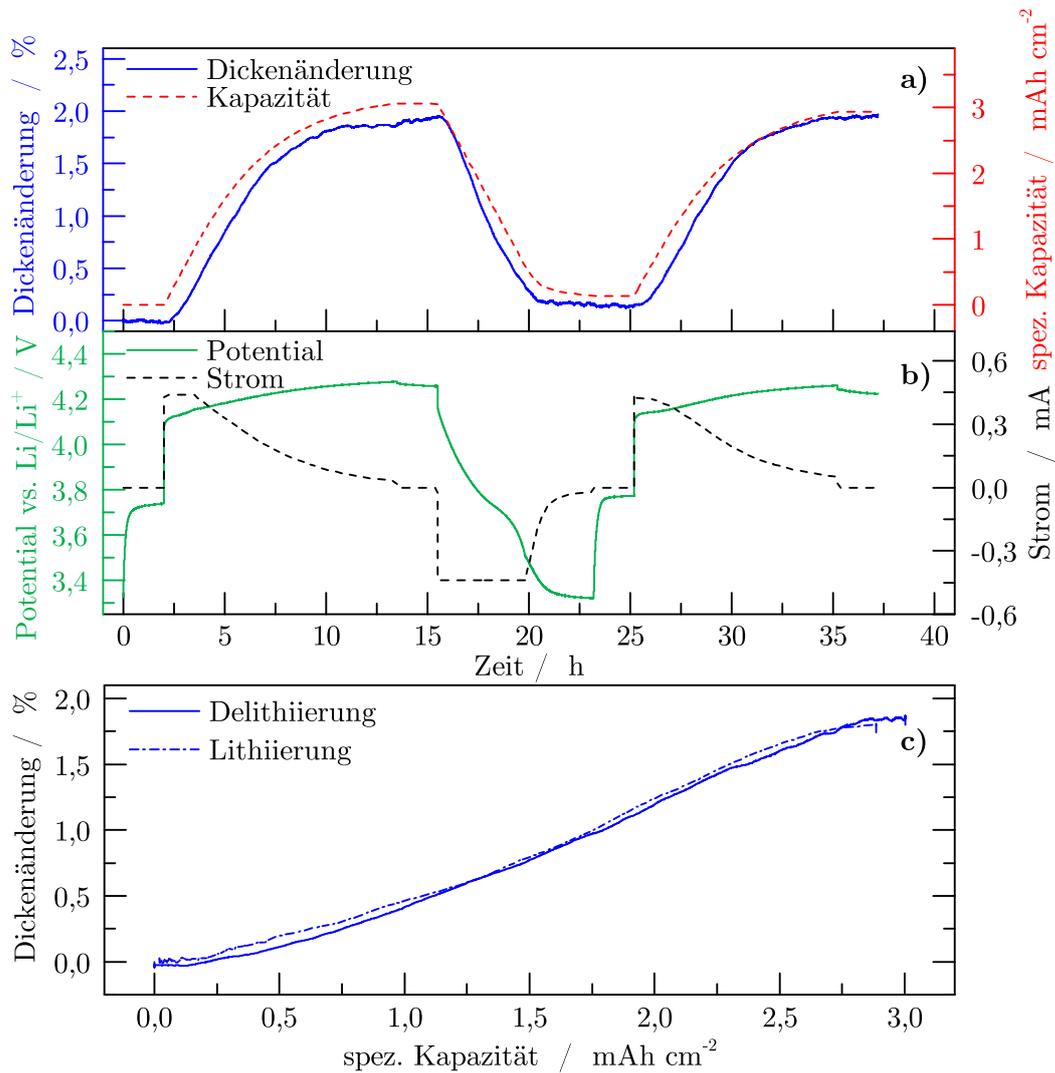


Abbildung 26: Resultat der Dilatometrie-Messung an der LCO-Kathode. a) Zeitlicher Verlauf der Dickenänderung und der spezifischen Kapazität. b) Zeitlicher Verlauf des Potentials der LCO-Kathode und des Stroms. c) Dickenänderung der LCO-Kathode in Abhängigkeit der Lithiierten / Delithiierten Kapazität.

Nun lassen sich die Ergebnisse der Dilatometrie und der XRD-Messung zusammenführen, um die direkte Auswirkung der Volumenänderung im Kristallgitter auf die Dickenänderung der Elektrode zu veranschaulichen. Die Volumenänderung in der Kristallstruktur des LCO ist zusammen mit der Dickenänderung der Elektrode bei der Delithiierung in Abb. 27 aufgetragen. Die Dilatometrie wurde zwei Mal durchgeführt und die resultierenden Kurven sind als obere und untere Grenze der Fehlerbalken dargestellt. Die Dickenänderung der Elektrode liegt zwischen 1,74 und 1,86 %. Der vergleichbare Verlauf der Dickenänderung der Elektrode und der Volumenänderung in der Gitterstruktur deuten auf eine direkte Weitergabe von Volumenänderungen im Aktivmaterial zu einer Dickenänderung der Elektroden hin. Die Dickenänderung der Elektrode ist geringer als die Volumenänderung im Aktivmaterial, aber deutlich größer als 0,77 %, die bei einer isotropen Elektrodenausdehnung zu erwarten wären (Gleichung 4.14).

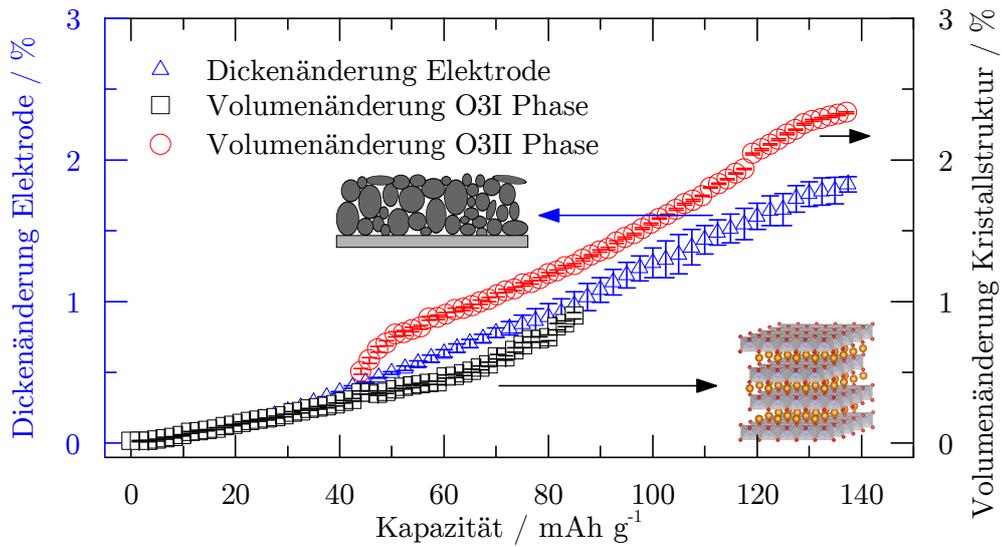


Abbildung 27: Kombinierte Darstellung der Dickenänderung der Elektrode und der Volumenänderung im Kristallgitter bei Delithiierung des LCO.

Anhand der kombinierten XRD- und Dilatometrie-Untersuchung konnte somit erstmals die Fortsetzung der Volumenänderung von der Kristallstruktur- auf die Elektrodenoberfläche untersucht werden. Dabei zeigte sich, dass die Elektrode sich anisotrop ausdehnt. Dieser Effekt wird im Folgenden anhand von 1D-Wegmessung an Pouchzellen sowie mechanischer Mikrostruktur-Simulation untersucht.

### 1D Wegmessung

Die Ergebnisse der 1D-Wegmessung sind in Abb. 28 zusammengefasst.

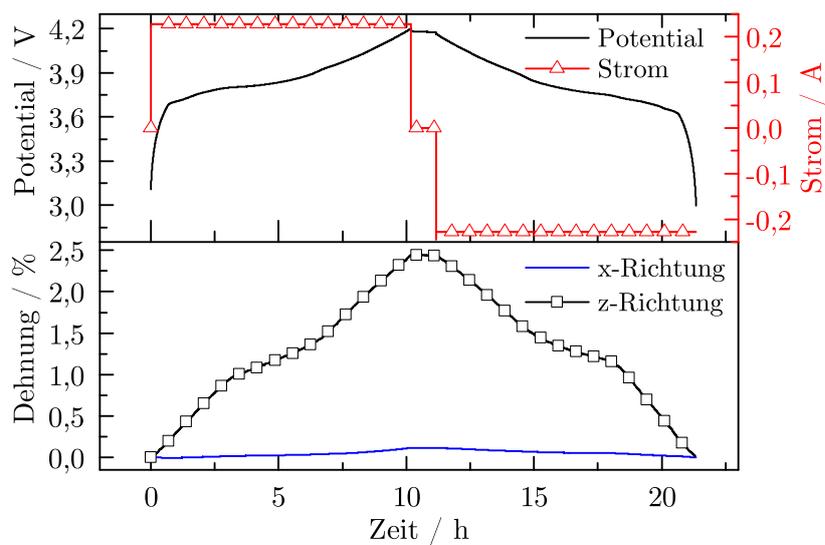


Abbildung 28: Aus den 1D-Wegmessungen resultierende Dehnungen in  $x$ - und  $z$ -Richtung.

Die Dehnung der Pouchzelle in  $x$ -Richtung hat einen vergleichbaren Verlauf wie die Dehnung in  $z$ -Richtung, fällt jedoch ungefähr um den Faktor 20 geringer aus. Dabei liegt der maximale Wert der Dehnung in  $x$ -Richtung bei ca. 0,12 %, wohingegen der maximale Wert der Dehnung in  $z$ -Richtung ca. 2,5 % beträgt. Dieses Ergebnis lässt sich mit dem anisotropen Anschwellen der Elektroden begründen [316]. Als Begründung für diesen Effekt wird zunächst die unendlich große Breite der Elektrode verglichen mit ihrer Beschichtungsdicke sowie die hohe Dehnsteifigkeit des Stromableiters im Vergleich zu der des Binders vermutet. Diese Effekte werden im Folgenden durch mechanische Mikrostruktur-Modelle untersucht. Der experimentelle Teil lässt sich mit dem Ergebnis zusammenfassen, dass die Geometrieänderung der untersuchten LCO-Elektrode bei Lithium-Deinterkalation anisotrop ausfällt. Dabei ist die resultierende Ausdehnung in  $x$ -Richtung vernachlässigbar verglichen mit der Ausdehnung in  $z$ -Richtung.

#### 4.2.4 Ergebnisse der Modellierung

Die beim *in operando* XRD-Experiment ermittelte Volumenänderung von 2,32 % wird als Eingangsparameter für die Simulationen verwendet. Durch Gleichung (4.14) ergibt sich eine initiale Dehnung von  $\varepsilon_{0z} = \varepsilon_{0x} = 0,77$  %. Zunächst wird im zweidimensionalen Fall der Einfluss der Elektrodenbreite auf die Deformation der Elektrode untersucht.

##### Einfluss der Elektrodenbreite

Die Ergebnisse der Simulation des RSPM mit variierender Elektrodenbreite  $ew$  und unterschiedlichen E-Modulen des Binders  $Eb$  sind in Abb. 29 zusammengefasst. Die maximal auftretende Elektrodenausdehnung in  $x$ - und  $z$ -Richtung ist in Abb. 29a dargestellt. Für alle simulierten Binder-Dehnsteifigkeiten ( $Eb$ ) ist die  $x$ -Dehnung signifikant geringer als die Dehnung in  $z$ -Richtung. Zusätzlich ist eine Zunahme der maximalen  $z$ -Dehnung mit steigender Elektrodenbreite zu beobachten. Die maximale  $x$ -Dehnung sinkt mit steigender Elektrodenbreite. Der E-Modul des Binders hat lediglich beim höchsten simulierten Wert einen signifikanten Einfluss auf das Ergebnis. Bei Wu et al. [249] wird der E-Modul von 183 MPa bereits als hoher Wert angenommen, sodass die Simulation von  $Eb = 2000$  MPa voraussichtlich plastische Deformation berücksichtigen müsste, um akkurate Ergebnisse zu liefern. Für nachfolgende Simulationen wird ausschließlich ein Wert von  $Eb = 183$  MPa verwendet, da bei der geringeren Dehnsteifigkeiten des Binders diese lediglich einen geringen Einfluss auf die Ergebnisse hat. Beginnend bei einer Elektrodenbreite von ca. 300  $\mu\text{m}$  stagniert der Anstieg der  $z$ -Dehnung der Elektrode bei ca. 1,2 % für den geringsten Wert von  $Eb$  und ca. 1,16 % für den mittleren Wert. Somit wird angenommen, dass eine weitere Vergrößerung von  $ew$  im Modell keinen signifikanten Einfluss auf die Dickenänderung der Elektrode hat.

Im Gegensatz dazu nimmt die  $x$ -Dehnung der Elektrode kontinuierlich mit steigender Elektrodenbreite ab. Die  $x$ -Dehnung ist bei  $ew = 2$  mm um Faktor 10 kleiner als die  $z$ -Dehnung der Elektrode. Eine Vergrößerung dieses Unterschieds wird mit steigender Elektrodenbreite erwartet, was im Einklang mit den experimentellen Daten aus Abb. 28 ist. Die simulierte Dickenänderung der Elektrode ist geringer als die experimentell determinierten Werte zwischen 1,74 % und 1,86 %. Dieser Effekt wird in den folgenden Simulationen adressiert und diskutiert.

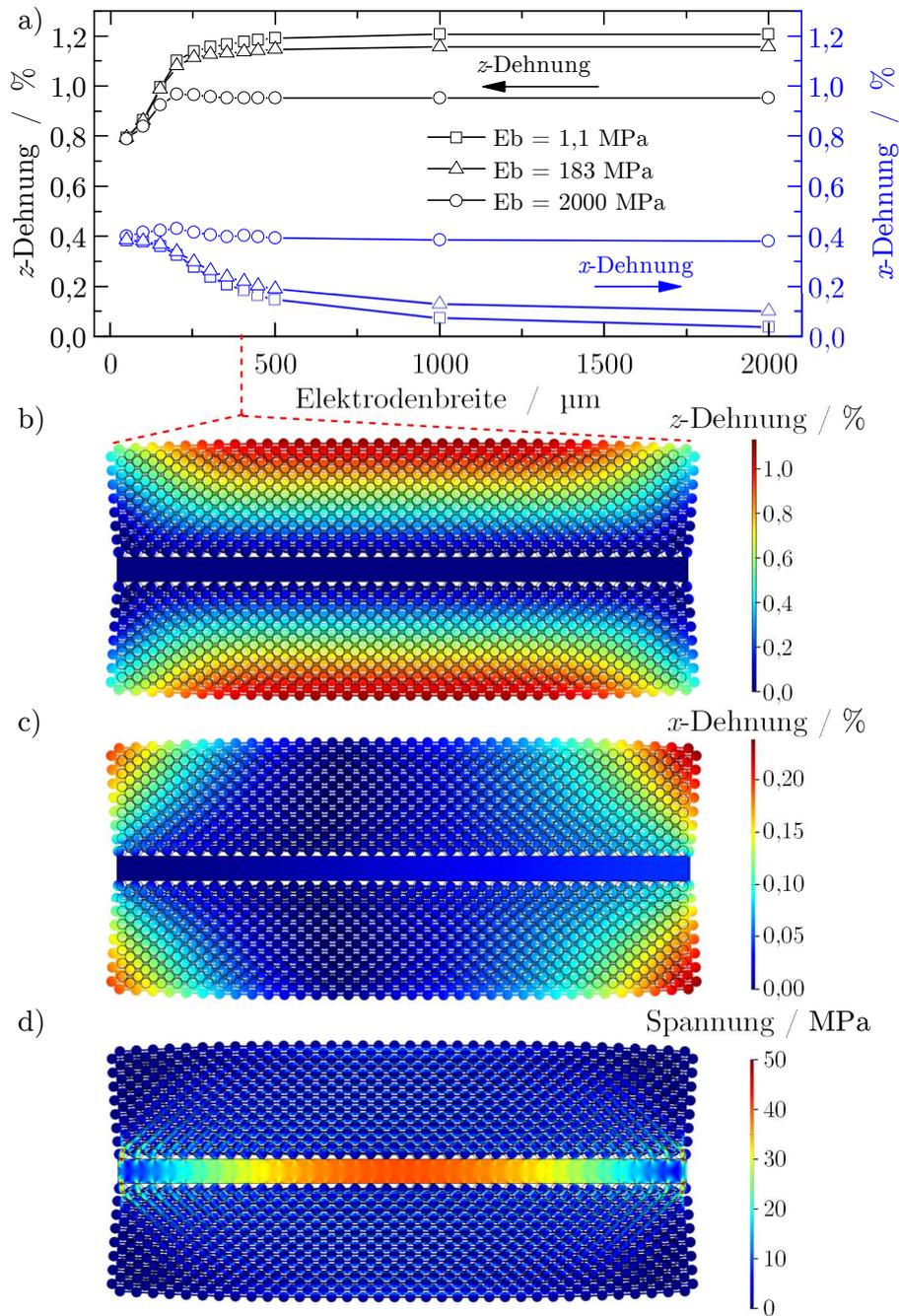


Abbildung 29: Einfluss der Elektrodenbreite und der Dehnsteifigkeit des Binders auf die Dehnungen in  $x$ - und  $z$ -Richtung der Elektrode. a) maximale Dehnung der Elektrodenpartikel in  $x$ - und  $z$ -Richtung. b) Verteilung der  $z$ -Dehnung in der Elektrode bei  $ew = 350 \mu\text{m}$  und  $E_b = 183 \text{ MPa}$ . c) Verteilung der  $x$ -Dehnung bei  $ew = 350 \mu\text{m}$  und  $E_b = 183 \text{ MPa}$ . d) Verteilung der von Mises-Spannungen bei  $ew = 350 \mu\text{m}$  und  $E_b = 183 \text{ MPa}$ .

Die Verteilungen der  $z$ -Dehnung,  $x$ -Dehnung und von Mises-Spannungen in der Elektrode mit  $ew = 350 \mu\text{m}$  und  $E_b = 183 \text{ MPa}$  ist in Abb. 29b-d dargestellt. Die Verschiebung ist zur Bes-

seren Veranschaulichung um den Faktor 10 erhöht dargestellt, ohne die angegebenen Werte zu beeinflussen. Zunächst wird auf der Verteilung der  $z$ -Dehnung in Abb. 29b eingegangen. Abgesehen von den seitlichen Rändern der Elektrode ist eine homogene Verteilung zu beobachten, was in Übereinstimmung mit der Literatur ist [257]. Die Verteilung der  $x$ -Dehnung für die gleiche Elektrode ist in Abb. 29c zu sehen.

Auch bei dieser zeigt sich eine homogene Verteilung im Großteil der Elektrode. Die  $x$ -Dehnung ist in diesem Bereich der Elektrode vernachlässigbar, welcher bei ca. 100  $\mu\text{m}$  Entfernung zu den seitlichen Rändern beginnt. Lediglich an den Rändern der Elektrode ist eine geringe  $x$ -Dehnung erkennbar. Da kommerzielle Elektroden eine Breite von deutlich mehr als 2 mm aufweisen, lässt sich die Verschiebung und Dehnung in  $x$ -Richtung der Elektrode zur Modellierung des mechanischen Verhaltens der gesamten Elektrode vernachlässigen.

Im Einklang mit Referenz [251] wird die von Mises-Spannung zur Quantifizierung der mechanischen Spannungen verwendet. Deren Verteilung in der Elektrode ist in Abb. 29d aufgezeigt. Am Übergang zum Stromableiter an den seitlichen Rändern der Elektrode ergeben sich hohe Spannungen für Partikel und Binder, wohingegen im Großteil der Elektrode die Belastungen moderat sind. Die Regionen mit den höchsten auftretenden  $x$ -Dehnungen zeigen die geringsten Spannungen, da die Verformung in diesen Regionen nicht unterdrückt wird. Im Stromableiter treten hohe mechanische Spannungen auf, da die Verschiebung in  $x$ -Richtung durch die Interaktion von Partikeln, Binder und Stromableiter unterdrückt wird.

Zur Verdeutlichung des Effekts von  $x$ -Dehnung auf Partikelebene auf die  $z$ -Dehnung der Elektrode wird eine weitere Simulation mit variierender Elektrodenbreite durchgeführt. Dabei werden drei unterschiedliche initiale Dehnungen auf die Partikel appliziert. Die unterschiedlichen Konfigurationen sind in Tabelle 10 aufgeführt.

Tabelle 10: Konfigurationen für die initialen Dehnungen im Partikel.

Konfiguration	$\varepsilon_{0z}$	$\varepsilon_{0x}$
1	0,0077	0,0077
2	0,0077	0
3	0	0,0077

Die Parameter sind in Tabelle 8 aufgelistet und die Elektrodenbreite  $ew$  wird zwischen 50 und 500  $\mu\text{m}$  variiert. Die Ergebnisse sind in Abb. 30 dargestellt. Isotrope Partikel ausdehnung resultiert im gleichen Ergebnis wie in Abb. 29a. Erfolgt die initiale Partikel ausdehnung ausschließlich in  $z$ -Richtung (Konfiguration 2,  $\varepsilon_{0x} = 0$ ), bleiben sowohl die  $z$ -Dehnung als auch die  $x$ -Dehnung der Elektrode bei steigender Elektrodenlänge konstant (Abb. 30a). Beim Aufbringen einer initialen Partikel ausdehnung ausschließlich in  $x$ -Richtung (Konfiguration 3,  $\varepsilon_{0z} = 0$ ) nimmt die  $z$ -Dehnung mit zunehmender Elektrodenlänge zu, wohingegen die  $x$ -Dehnung der Elektrode leicht abnimmt.

Die maximale Verschiebung der Elektrode in  $x$ -Richtung ist in Abb. 30b zu sehen. Diese nimmt für Konfigurationen 1 und 3 zu, wohingegen diese bei Konfiguration 2 ( $\varepsilon_{0x} = 0$ ) konstant bei einem Wert von 0 bleibt.

Die vorgestellten Resultate implizieren, dass die Partikel ausdehnung in Stromkollektor-Richtung ( $x$ -Richtung) durch eine Ausdehnung der Elektrode in  $z$ -Richtung aufgenommen wird, wenn die Elektrode eine gewisse Größe überschreitet. Diese „Sättigungsgröße“ der Elektrode liegt bei der vorgestellten Modell-Konfiguration bei ca. 300  $\mu\text{m}$ . Dies entspricht dem ca. 4.5-fachen der Elektrodenbreite.

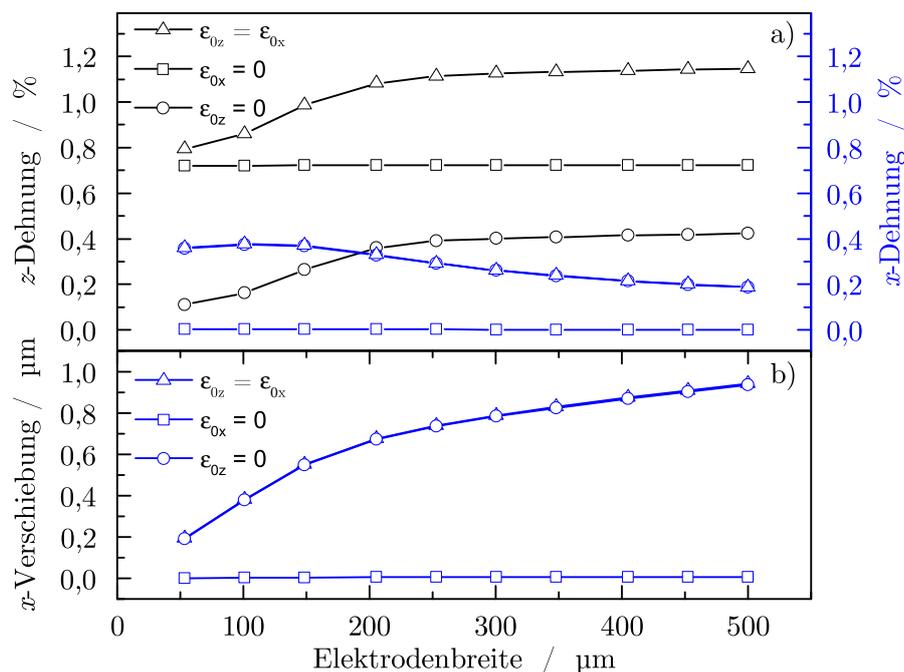


Abbildung 30: Elektrodenausdehnung und Verschiebung bei unterschiedlichen Partikelausdehnungen mit  $E_b = 183$  MPa. a) Maximale  $z$ -Dehnung und  $x$ -Dehnung. b) Maximale Verschiebung in  $x$ -Richtung.

## Parametervariation

Für die Parametervariation wurde eine Elektrodenbreite von  $400 \mu\text{m}$  gewählt. Die Veränderung der geometrischen Binder-Parameter resultiert in unterschiedlichen Materialanteilen, welche sich folgendermaßen definieren

$$\epsilon_{AM} + \epsilon_b + \epsilon_l = 1 \quad (4.17)$$

wobei  $\epsilon_{AM}$  für Aktivmaterialanteil steht,  $\epsilon_b$  ist der Binderanteil und  $\epsilon_l$  ist die Porosität. Der Einfluss dieser Parameter sowie ausgewählter Parameter für die Bindergeometrie auf die  $z$ -Dehnung der Elektrode ist in Abb. 31 dargestellt. Die einzelnen Kombinationen und Ergebnisse sind im Anhang in Tabelle 21 aufgelistet. Der Aktivmaterialanteil  $\epsilon_{AM}$  hat einen signifikanten Einfluss auf die Dickenänderung der Elektrode, was in Abb. 31a zu sehen ist. Die starke Abweichung der Werte für die  $z$ -Dehnung beim höchsten Wert für  $\epsilon_{AM}$  resultiert aus der Überlappung der horizontalen Binderbrücke und den Partikeln aufgrund eines hohen Werts für  $bw_x$ , was eine erhöhte Elektrodensteifigkeit zur Folge hat und somit die Dickenänderung der Elektrode reduziert [251]. Die Einflüsse von Binderanteil und Porosität sind in Abb. 31b und c dargestellt. Trotz der hohen Variation der Ausgangsgröße ist der Trend einer abnehmenden  $z$ -Dehnung der Elektrode mit zunehmender Porosität  $\epsilon_l$  erkennbar. Eine leichte Abnahme der  $z$ -Dehnung der Elektrode mit steigendem Binderanteil ist zu beobachten. Dies lässt sich mit einer erhöhten Steifigkeit der Elektrode durch höheren Binderanteil erklären, welcher zu geringerer Ausdehnung führt [251]. Der Einfluss des geometrischen Binder-Parameters  $bt_z$  ist in Abb. 31 dargestellt. Die Ausdehnung in  $z$ -Richtung der Elektroden nimmt mit steigendem  $bt_z$  ab, da dieser Parameter direkt den Aktivmaterialanteil der Elektrode ( $\epsilon_{AM}$ ) beeinflusst. Ein klarer Einfluss der Parameter  $bt_x$  und  $bw_x$  auf die Dickenänderung lässt sich aufgrund der hohen Variation der Ausgangswerte aus

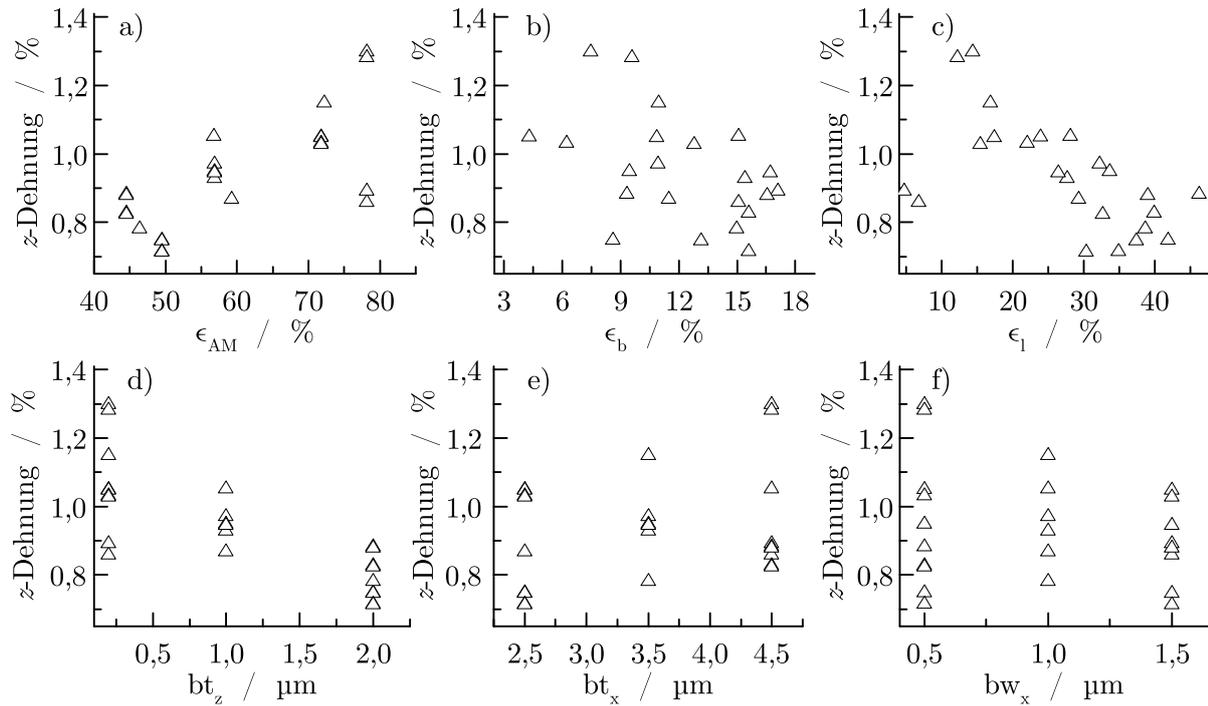


Abbildung 31: Auswirkung unterschiedlicher Parameter auf die  $z$ -Dehnung der Elektrode bei  $ew = 400 \mu\text{m}$  und  $Eb = 183 \text{ MPa}$ . a) Aktivmaterialanteil  $\epsilon_{AM}$ . b) Binderanteil  $\epsilon_b$ . c) Porosität  $\epsilon_1$ . d) Diagonale Binderdicke  $bt_z$ . e) Binderdicke in  $x$ -Richtung  $bt_x$ . f) Binderbreite in  $x$ -Richtung  $bw_x$ .

Abb. 31e-f nicht ableiten. Trotzdem nimmt die maximale Dickenänderung mit  $bt_x$  zu, was sich auf den steigenden Aktivmaterial-Anteil zurückführen lässt. Kein direkter Einfluss des Parameters  $bw_x$  lässt sich auf Abb. 31f aufgrund der großen Varianz der Ausgangsgröße schlussfolgern. Aus den in Abb. 31 vorgestellten Simulationsergebnissen lässt sich ein Einfluss des Aktivmaterial-Anteils auf die Dickenänderung der Elektrode schlussfolgern. Zusätzlich zeigte sich verglichen mit dem Binderanteil ein größerer Einfluss der Partikelanordnung und der Bindergeometrie auf die Dickenänderung der Elektrode.

### Vergleich der Simulation mit experimentellen Daten

Die 2D-Modelle haben gezeigt, dass die Ausdehnung der Elektrode in  $x$ -Richtung durch die Wechselwirkung von Binder, Partikeln und der Elektrode unterdrückt wird. Bei der Verwendung von 2D-Modellen wird jedoch die Ausdehnung der Partikel in  $y$ -Richtung berücksichtigt, was einen Vergleich mit experimentellen Daten erschwert. Aus diesem Grund wird die Modell-Geometrie des RSPM in 3D aufgebaut. Die Ausdehnung der Elektrode an den Rändern ist durch Symmetrie-Randbedingungen unterdrückt und die initiale Ausdehnung in den Partikeln ist isotrop ( $\epsilon_{0x} = \epsilon_{0y} = \epsilon_{0z} = 0,0077$ ). Eine fixierte Randbedingung ( $\mathbf{u} = 0$ ) wird auf dem Untergrund des Stromsammlers vorgegeben. Die verwendeten Parameter sind identisch zu den aus dem 2D-RSPM (Tabelle 8). Die Geometrie des 3D RSPM ist so aufgebaut, dass ein Querschnitt durch die Elektrode das gleiche Bild ergibt wie das 2D RSPM. Die resultierende  $z$ -Ausdehnung des 3D RSPM wird mit der des 2D RSPM für eine Elektrodenbreite von  $350 \mu\text{m}$  in Abb. 32 vergli-

chen. Die Verteilung der  $z$ -Ausdehnung beim 3D RSPM ist homogen und hat einen Wert von  $\Delta h_{3D} = 1,16\%$ , was nahezu der gleiche Wert ist wie beim 2D RSPM.

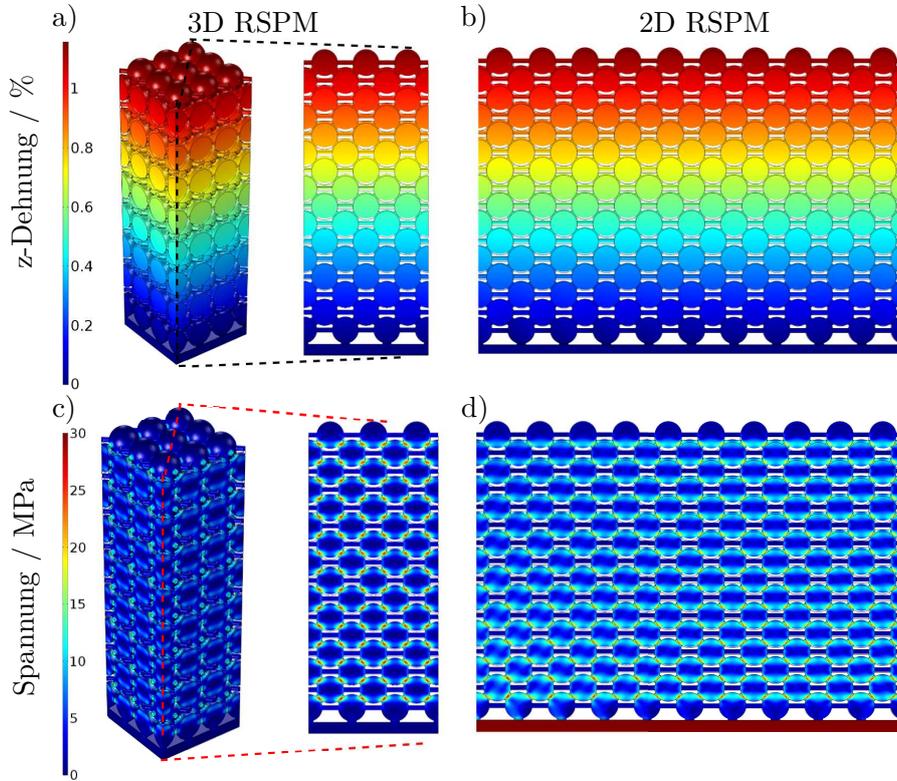


Abbildung 32: Ausdehnung in  $z$ -Richtung und mechanische Spannungen beim 3D RSPM. Der Querschnitt verdeutlicht die Vergleichbarkeit mit dem 2D RSPM. a)  $z$ -Ausdehnung im 3D RSPM. b)  $z$ -Ausdehnung im 2D RSPM. c) Spannungen im 3D RSPM. d) Spannungen im 2D RSPM.

Auch die mechanische Spannung im 3D RSPM ist mit der im 2D-Modell vergleichbar. Die hohen Spannungen im Stromableiter sind beim 3D RSPM durch die Verwendung der Symmetrie-Randbedingungen nicht zu beobachten.

Der Volumenanteil des Aktivmaterials sowie die Porosität vor ( $\epsilon_{AM0}, \epsilon_{i0}$ ) und nach der Ausdehnung ( $\epsilon_{AM}, \epsilon_1$ ) sowie die Dickenänderung  $\Delta h$  für beide Modelle sind in Tabelle 11 aufgelistet.

Tabelle 11: Vergleich von 3D RSPM und 2D RSPM.

Parameter	3D RSPM	2D RSPM
$\Delta h$	1,16 %	1,15 %
$\epsilon_{AM0}$	60,77 %	72,18 %
$\epsilon_{AM}$	61,48 %	72,47 %
$\epsilon_{i0}$	33,58 %	16,87 %
$\epsilon_1$	33,01 %	16,86 %

Die nahezu identische Dickenänderung der beiden Modelle impliziert, dass das 2D RSPM das 3D-Verhalten der Elektrode im Fall von sphärischen, regulär angeordneten Partikeln abbildet.

Die Werte der anfänglichen Volumenanteile der beiden Modelle unterscheiden sich, was mit der Stapelung der Partikel zu begründen ist. Die Porosität beim 3D RSPM nimmt stärker ab als der Aktivmaterialanteil zunimmt. Dies deutet an, dass sich die Volumenänderung der Partikel eher in eine Dickenänderung in  $z$ -Richtung der Elektrode fortsetzt, als die Poren zu füllen. Dieses Ergebnis ist im Einklang mit Beobachtungen aus der Literatur [251]. Der gleiche Trend lässt sich auch beim 2D RSPM beobachten, jedoch bleibt die Porosität nahezu konstant. Zur simulativen Untersuchung des Ausdehnungskoeffizienten sind somit mechanische 3D-Modelle von Elektroden notwendig [250].

Aufgrund der unterschiedlichen Volumenanteile bei 2D RSPM und 3D RSPM werden im Folgenden die Ergebnisse aus Abb. 31a auf die Volumenanteile im 3D-Modell angepasst. Dabei werden die Aktivmaterial-Anteile  $\epsilon_{AM}$  mit denjenigen aus dem 3D RSPM ( $\epsilon_{AM,3D}$ ) ersetzt. Die Werte für die Dickenänderung werden nicht verändert, da in Tabelle 11 und Abb. 32 die Vergleichbarkeit mit den 3D-Werten nachgewiesen wurde. Die angepassten Aktivmaterialanteile und deren zugehörige Dickenänderung sind in Abb. 33 gezeigt.

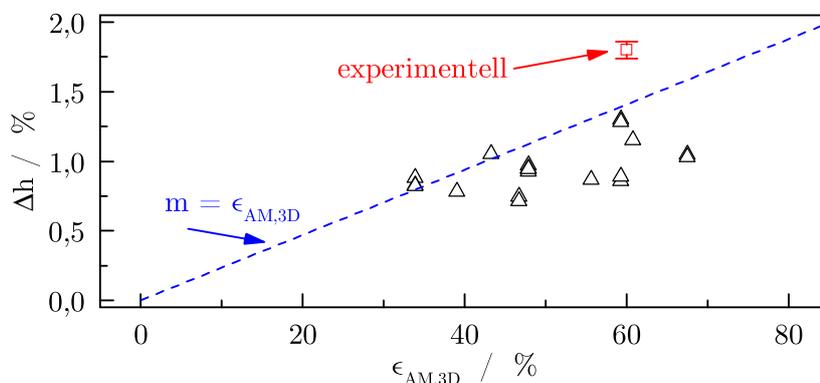


Abbildung 33: Auf die Aktivmaterialanteile im 3D RSPM angepasste Darstellung der Parametervariation aus Abb. 31a.

Eine Linie mit einer Steigung von  $\epsilon_{AM}$  ist zusätzlich zu den Dilatometrie-Ergebnissen zur Orientierung in die Abbildung integriert. Trotz der Varianz der simulierten Werte für  $\Delta h$  ist ein Einfluss des Aktivmaterial-Anteils erkennbar. Die angesprochene Varianz wird der gewählten Methode zur Nachbildung der Mikrostruktur mit regulär angeordneten sphärischen Partikeln sowie der begrenzten Elektrodenlänge zugeschrieben. Zur detaillierten Untersuchung der zugrundeliegenden Wirkmechanismen wird eine Modellierung einer Partikelradienverteilung in 3D benötigt. Dabei wird eine Reduzierung der Varianz der Ausgangsgrößen aufgrund von begünstigten Homogenisierungseffekten auf Elektrodenebene erwartet.

In Abb. 34 wird die simulierte Dickenänderung  $\Delta h$  der Elektrode aus den unterschiedlichen RSPM-Konfigurationen (Abb. 31) mit den Dilatometrie-Daten verglichen. Dabei wurde eine lineare Korrelation zwischen Kapazität und Volumenänderung für die initiale Dehnung in den Partikeln angenommen. Eine Volumenänderung von  $\Delta V = 2,32\%$  entspricht dabei einer Kapazität von  $140 \text{ mAh g}^{-1}$ . Zudem ist der geometrische Aufbau für die maximale und die minimale  $z$ -Dehnung der Elektrode abgebildet. Der bereits festgestellte Einfluss des Parameters  $bt_z$  ist in dieser Abbildung veranschaulicht. Die Abweichung der simulierten und gemessenen Werte lässt sich durch das Modell-Setup erklären. Die gleichmäßige Anordnung der Partikel, welche zusätzlich alle den gleichen Radius haben, verhindert die Ausbildung von Lastpfaden. Diese führen zu

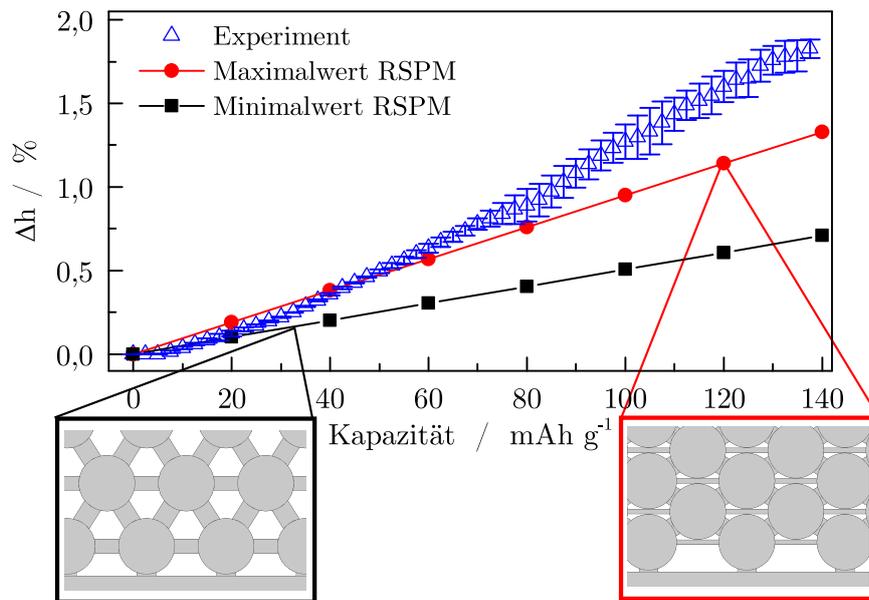


Abbildung 34: Vergleich der unterschiedlichen Geometrien des RSPM mit den experimentellen Daten.

hohen Spannungs-Peaks und vermutlich zu einer größeren Ausdehnung der Elektrode. Zukünftig wird voraussichtlich die Integration von plastischer Verformung im Binder, sowie die Integration einer Partikelradienverteilung eine bessere Vergleichbarkeit mit experimentellen Daten liefern. Die resultierenden Volumen- und Dickenänderungen in der vorgestellten Untersuchung sind in Tabelle 12 zusammengefasst.

Tabelle 12: Zusammenfassung der gemessenen und simulierten Volumenänderungs-Effekte auf unterschiedlichen Größenskalen.

<b>Kristallstruktur</b>	
Methode	Volumenänderung
<i>In operando</i> XRD	2,32 %
<b>Elektrodenebene</b>	
Methode	Dickenänderung
Dilatometrie	1,74-1,86 %
Repräsentative Mikrostruktur (RSPM)	0,71-1,30 %

#### 4.2.5 Approximation der Dickenänderung der Elektrode

Die vorgestellte Studie deutet eine direkte Abhängigkeit der Dickenänderung der Elektrode vom Aktivmaterialanteil an. Bisher wurde die Fortsetzung von Volumenänderung im Kristallgitter auf eine Dickenänderung der Elektrode durch den Ausdehnungskoeffizienten  $g$  beschrieben [250]. Zur Abschätzung der Elektrode wird davon ausgegangen, dass die Volumenänderung der Partikel ausschließlich in Dickenrichtung ( $z$ -Richtung) der Elektrode propagiert und dass die Geome-

trieänderung in  $x$ - und in  $y$ -Ebene vernachlässigbar ist. Darauf ergibt sich  $g_x = 0$ ,  $g_y = 0$  und  $g_z = 1$  (vgl. Gleichung 3.89). Somit errechnet sich der Ausdehnungskoeffizient zu

$$g = \frac{\ln \frac{L_z}{L_{z0}}}{\ln \frac{V_p}{V_{p,0}}} = \frac{\ln(1 + \Delta h)}{\ln(1 + \Delta V)} \quad (4.18)$$

wobei  $\Delta h$  die Dickenänderung der Elektrode und  $\Delta V$  die relative Volumenänderung in der Gitterstruktur des Aktivmaterials ist. Für die vorgestellte Untersuchung der LCO-Elektrode liegt der Ausdehnungskoeffizient zwischen 0,75 und 0,80. Dies unterscheidet sich von den oft verwendeten Annahmen mit  $g = 1$  [191] oder  $g = 0$  [251, 256].

Aufgrund der überaus geringen Verfügbarkeit an Werten und Abhängigkeiten für den Ausdehnungskoeffizienten wird im Rahmen dieser Arbeit eine Vereinfachung zur Abschätzung der Elektrodenausdehnung vorgeschlagen. Dabei wird angenommen, dass insbesondere der Aktivmaterial-Anteil die Elektrodenausdehnung beeinflusst. Somit lässt sich die Ausdehnung der Elektrode abschätzen über

$$\Delta h_{\text{theor}} = \epsilon_{\text{AM}} \cdot \Delta V \quad (4.19)$$

wobei  $\epsilon_{\text{AM}}$  der Aktivmaterial-Anteil der Elektrode ist. Zur Bewertung dieser Korrelation sind in Tabelle 13 die gemessene Dickenänderung  $\Delta h_{\text{exp}}$  und die errechnete Dickenänderung  $\Delta h_{\text{theor}}$  für beide Elektroden der untersuchten Zelle verglichen.

Tabelle 13: Errechnete und gemessene Dickenänderung verschiedener Elektroden und zugehörige Ausdehnungskoeffizienten.

Material	$\Delta V$	$\Delta h_{\text{theor}}$	$\Delta h_{\text{exp}}$	$g_{\text{exp}}$
LCO	2,32 %	1,44 %	1,74-1,86 %	0,75-0,80
Graphit	10-12,8 % [67, 87]	6,1-6,9 %	7,0 % [304]	0,70-0,55

Bei der LCO-Elektrode liegt der errechnete Wert der Dickenänderung unter dem experimentell bestimmten. Bei der Graphit-Anode mit  $\epsilon_{\text{AM}} = 0,61$  ist die Abweichung zwischen berechneter und experimentell bestimmter Elektrodenausdehnung deutlich geringer. Der Ausdehnungskoeffizient  $g$  liegt bei den betrachteten Elektroden zwischen 0,55 und 0,80. Eine weitere Methode zur Abschätzung der Elektrodenausdehnung wäre die Integration des Aktivmaterialanteils in den Ausdehnungskoeffizienten anhand einer Konstante  $k$ .

$$g = k \cdot \epsilon_{\text{AM}} \quad (4.20)$$

Der Wert für  $k$  liegt bei den Größen aus Tabelle 13 bei ungefähr 1,2. Zur detaillierten Beschreibung des Ausdehnungskoeffizienten  $g$  wäre jedoch eine deutlich größere Versuchsmatrix mit mehreren experimentellen Parametervariationen sowie begleitender Simulation mit der Diskreten Elemente-Methode erforderlich, sodass im Rahmen dieser Dissertation mit der Korrelation aus Gleichung (4.19) fortgefahren wird.

### 4.3 Verhalten der Zelle

Bisher wurde die Fortsetzung von Volumenänderung im Kristallgitter auf die Dickenänderung der Elektrode untersucht. Im Folgenden sollen zwei weitere wichtige Punkte adressiert werden, um die Rahmenbedingungen für die modellgestützte Beschreibung der Dickenänderung von

Lithium-Ionen-Zellen zu schaffen. Dabei wird zunächst experimentell untersucht, welchen Anteil die Anode und die Kathode an der Dickenänderung der gesamten Pouchzelle haben. In einem zweiten Schritt wird der Einfluss der Pouchfolie auf die Verteilung der Dickenänderung untersucht. Die Inhalte stammen aus der im Rahmen dieser Dissertation entstandenen Publikation „Multi-scale investigation of thickness changes in a commercial pouch type lithium-ion battery“ [304].

### 4.3.1 Methodik

Die Methodik zur Untersuchung dieser beiden Aspekte ist in Abb. 35 dargestellt.

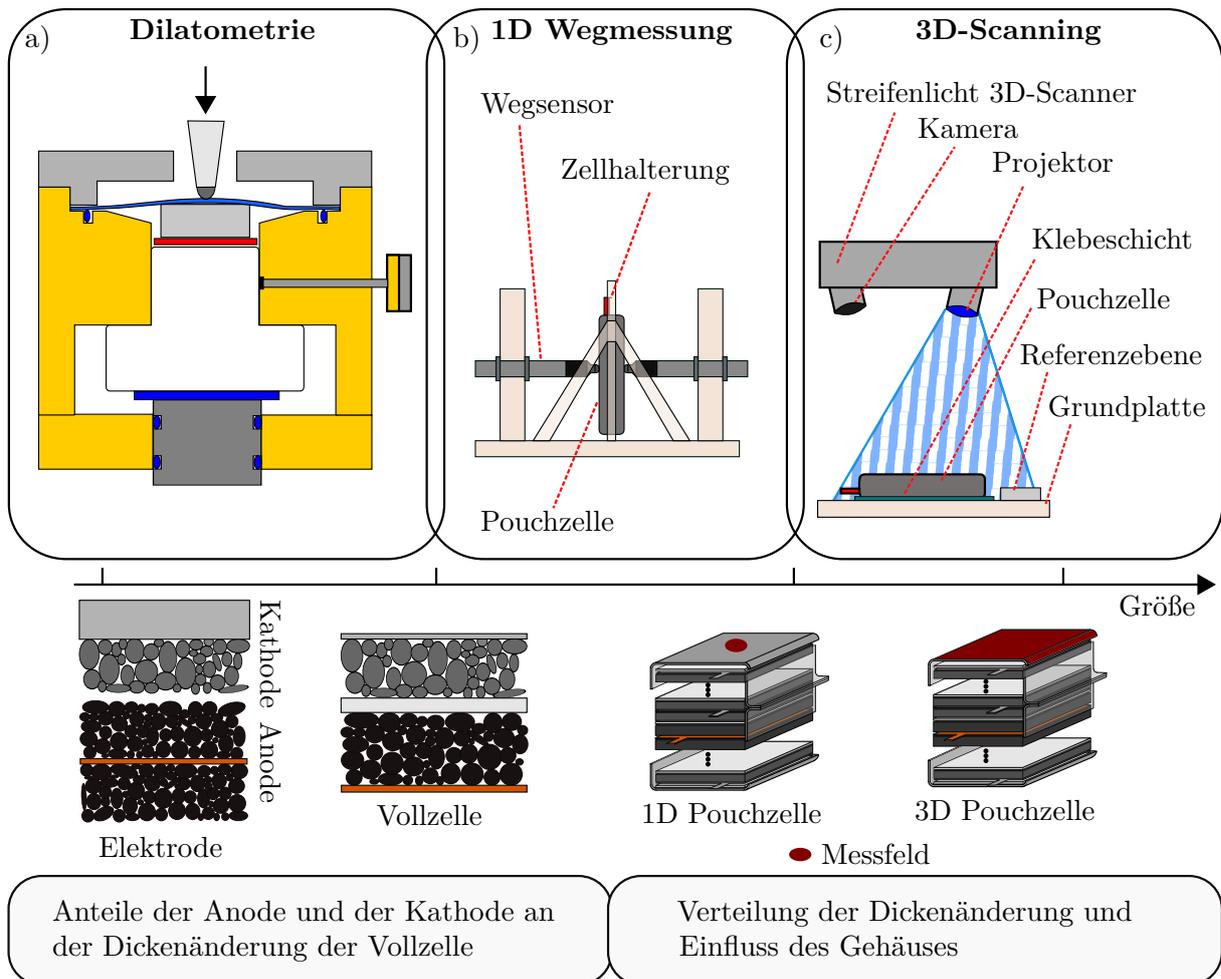


Abbildung 35: Vorgehen zur Untersuchung der Anteile von Anode und Kathode an der Dickenänderung der Vollzelle und des Einflusses der Pouchfolie.

Mit der Dilatometrie (Abb. 35a) wird die Ausdehnung der einzelnen Elektrode untersucht. Mit der 1D-Wegmessung wird die Dickenänderung der gesamten Pouchfolie gemessen und mit den Ergebnissen der Dilatometrie verglichen. Beim 3D-Scanning wird die Zelle mit einem Streifenlicht-Scanner bei unterschiedlichen SoCs gescannt und die Geometrieänderung ausgewertet. Im Folgenden werden die einzelnen Messverfahren und Prozeduren genauer erläutert.

## Dilatometrie der Graphit-Anode

Das Funktionsprinzip eines Dilatometers wurde bereits in der vorangegangenen Untersuchung erläutert. Die Messung der Dickenänderung der Graphit-Anode der Zelle erfolgte mit einem ECD-3 nano (El-Cell GmbH, Deutschland), welches verglichen mit dem bisher verwendeten ECD-1 eine verbesserte Dichtigkeit und eine höhere Auflösung des Wegsensors aufweist. Der kapazitive Wegsensor hat eine Auflösung von 5 nm, was ca. 0,006 % der initialen Elektrodendicke von 77  $\mu\text{m}$  entspricht. Die Genauigkeit des Sensors wird über dessen Linearität definiert, welche bei 125 nm liegt. Die Experimente wurden bei der Firma El-Cell GmbH in Hamburg durchgeführt. Die Pouchzelle wurde in der Glovebox zerlegt und eine runde Elektrode mit einem Durchmesser von 10,4 mm wurde ausgestanzt und direkt in das Dilatometer eingesetzt. Die Elektrode ist beidseitig beschichtet. Trotzdem wird kein Einfluss der Rückseite auf die Dickenänderung erwartet, da die Distanzscheibe einen geringeren Durchmesser als die Elektrode hat und somit Randeffekte keinen signifikanten Einfluss auf das Signal der Dickenmessung haben sollten. Als Elektrolyt wird 1 ml 1 M  $\text{LiPF}_6$  in EC:DMC (1:1) (BASF, Deutschland) verwendet. Trotz der Verwendung eines anderen Elektrolyten verglichen mit Messungen der LCO-Kathode wird kein signifikanter Einfluss auf das Ergebnis erwartet, da Nebenreaktionen im Elektrolyt hauptsächlich die irreversible Dickenänderung beeinflussen [148]. Als Gegenelektrode wird metallisches Lithium verwendet, wodurch die Graphitelektrode die positive Elektrode ist.

Eine Pause von 4 h wird nach dem Zusammenbau zur mechanischen und elektrochemischen Relaxation des Systems ausgeführt. Im Anschluss daran wird eine CC-Entladung (Lithiierung) mit 0,067C bis zu einem Referenzelektrodenpotential von 10 mV durchgeführt. Daraufhin erfolgt eine Lithiierung mit 0,067C bis 1 V. Der niedrigere Strom lässt sich aufgrund der verbesserten Zyklenstabilität des Messgeräts verglichen mit den LCO-Messungen applizieren. Der Zyklentest wird drei mal wiederholt. Die Zyklisierung erfolgt über einen VMP3-Potentiostaten (Biologic SAS, Frankreich) und die Wegmess-Daten werden über den zugehörigen Datenlogger der Firma El-Cell eingelesen. Eine Glättung der Wegmess-Daten wurde aufgrund des guten Signal zu Rausch-Verhältnisses des Wegsensors nicht durchgeführt. Der erste Zyklus wurde für die Auswertung ignoriert.

## 1D Wegmessung

Der Versuchsaufbau bei der 1D Wegmessung entspricht der Messung der  $z$ -Ausdehnung der Zelle in der vorangegangenen Untersuchung. Zusätzlich wurde das Zellpotential mit einer analogen 24-bit Messkarte (NI9219, National Instruments, USA) gemessen. Mit dieser Messkarte wurden auch zwei Thermoelemente zur Messung der Zelltemperatur eingelesen. Die Pouchzelle wird mit einem Strom von 0,1C zwischen 3,0 V und 4,2 V bei einer konstanten Temperatur von 25 °C für fünf Zyklen zyklisiert. Die maximale Erwärmung der Zelle lag bei 0,2 °C, was ausreichend gering zur Vernachlässigung thermischer Ausdehnung ist [253].

## Steifenlicht 3D-scanning

Für das 3D-Scanning der Zelle wurde ein kommerzieller Streifenlicht-Scanner (Comet L3D 2M, Steinbichler GmbH, Deutschland) verwendet. Dieser verfügt über eine Auflösung in Dickenrichtung der Zelle von 2  $\mu\text{m}$  und einen 3D-Punktabstand von 60  $\mu\text{m}$ . Die Versuchsanordnung ist in Abb. 35c dargestellt. Der Scanner besteht aus einem Projektor, welcher verschiedene Linienstrukturen auf das Objekt projiziert. Eine Kamera detektiert die Krümmung und die Position dieser Linien. Dadurch lässt sich eine 3D-Geometrie berechnen, welche aus einer Vielzahl an

Punkten im Raum (Punktwolke) besteht. Diese Punktwolke wird durch die Scanner-Software in ein Gitternetz umgerechnet. Die Pouchzelle ist auf eine 8 mm dicke Kunststoffplatte geklebt. Zwei Referenzebenen sind neben der Pouchzelle angebracht, um eine mögliche Verschiebung des Prüfstücks relativ zum Scanner auszugleichen.

Ein Zelltester vom Typ „CTS“ (BaSyTec GmbH, Deutschland) wird zur Zyklisierung verwendet und das Experiment bei einer Temperatur von 25 °C durchgeführt. Zur Reduzierung der Messzeit wird eine Stromrate von 0,5C verwendet. Trotzdem können die Ergebnisse mit denen geringerer Stromraten verglichen werden, da die Erwärmung lediglich maximal 0,4 °C betrug. Dies würde bei einem thermischen Ausdehnungskoeffizienten von  $1,2 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  [253] in einer thermischen Ausdehnung von ca. 3,1 µm resultieren, was im Bereich der Sensor-Auflösung liegt. Nach einer Relaxationszeit von 10 min fiel die Erwärmung auf 0,1 °C, was einer thermischen Ausdehnung von 0,8 µm entspricht.

Die entladene Zelle wird mit CC auf einen SoC von 79 % aufgeladen, gefolgt von einer Pause von 30 min. Ein 3D-Scan wird bei SoCs von 0, 17, 33 und 54 % während des Ladevorgangs und bei 79 % nach 10-minütiger Relaxation aufgenommen. Die Aufnahmezeit für einen einzelnen Scan beträgt ca. 3 s, sodass sich eine Geometrieänderung der Zelle innerhalb eines Scans vernachlässigen lässt. Die Nachbearbeitungs-Prozedur zum Erreichen einer hohen Genauigkeit ist in Abb. 36 veranschaulicht.

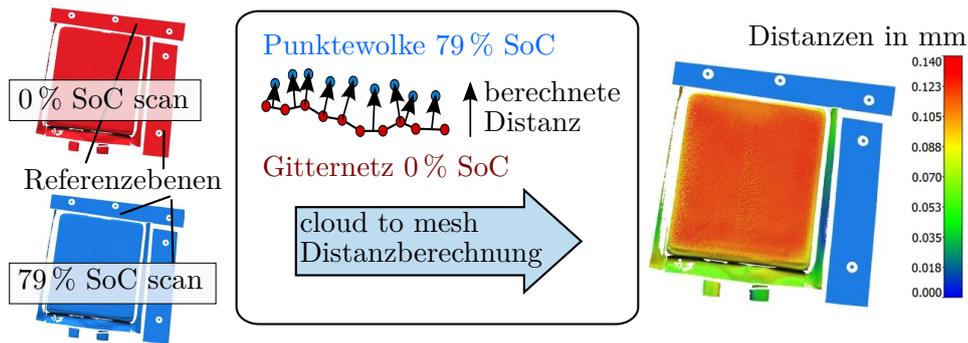


Abbildung 36: Lokale Distanzberechnung zwischen zwei SoCs.

Alle Nachbearbeitungs-Schritte wurden mit der Software Cloudcompare durchgeführt [317]. Zunächst werden die Referenzebenen von der Zellgeometrie separiert. Die Zellgeometrie im entladenen Zustand wird als Referenzgeometrie gesetzt. Zur Minimierung des Messfehlers werden die Referenzebenen zweier zu vergleichender Scans aneinander ausgerichtet. Dies erfolgt über den *Iterative Closest Point*-Algorithmus (ICP) [318]. Dabei wird eine Transformationsmatrix  $T$  für die ausrichtende Referenzebene ermittelt. Diese wird auf die Punktwolke der Zellgeometrie appliziert über

$$\mathbf{v}' = \mathbf{T} \cdot \mathbf{v} \quad (4.21)$$

Dabei ist  $\mathbf{T}$  die Transformationsmatrix,  $\mathbf{v}'$  ist der Vektor der transformierten 3D-Koordinaten und  $\mathbf{v}$  ist der Vektor mit den ursprünglichen 3D-Koordinaten. Die Koordinaten sind folgendermaßen definiert:

$$\underbrace{\begin{bmatrix} v'_x \\ v'_y \\ v'_z \\ 1 \end{bmatrix}}_{\mathbf{v}'} = \underbrace{\begin{bmatrix} a_1 & b_1 & c_1 & d_1 \\ a_2 & b_2 & c_2 & d_2 \\ a_3 & b_3 & c_3 & d_3 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}}_{\mathbf{T}} \cdot \underbrace{\begin{bmatrix} v_x \\ v_y \\ v_z \\ 1 \end{bmatrix}}_{\mathbf{v}} \quad (4.22)$$

In der Transformationsmatrix sind  $a_1\dots c_3$  die Rotationsfaktoren und  $d_1\dots d_3$  die Translationsfaktoren. Die Möglichkeit zur Skalierung des Objekts wurde deaktiviert. Nach der beschriebenen Ausrichtung der Zellgeometrien zueinander wird das Verschiebungsfeld zwischen beiden Geometrien berechnet. Dabei wird eine Hausdorff-Distanzberechnung durchgeführt [319, 320]. Wie in Abb. 36 dargestellt, wird die orthogonale Distanz zum Gitternetz der Referenzgeometrie (0% SoC) für jeden Punkt der Vergleichsgeometrie (17, 33, 54 und 79% SoC) berechnet. Das daraus resultierende Skalarfeld lässt sich über eine Falschfarbendarstellung visualisieren. Für die durchgeführte statistischen Analyse werden ausschließlich das Aktivmaterial bedeckende Bereiche auf der Pouchfolie analysiert.

Da die erreichbare Genauigkeit beim 3D-Scanning stark von Faktoren wie dem Ausrichten der Scans, der Kalibrierung und der Reflexions-Eigenschaften des Objekts abhängt [318, 321], wurde der gleiche Versuch mit dem 1D-Versuchsaufbau wiederholt. Dies ermöglicht einen direkten Vergleich der beiden Messverfahren.

### 4.3.2 Anteile der Anode und Kathode an der Dickenänderung der Pouchzelle

In diesem Auswertungs-Teil werden die Dilatometrie-Ergebnisse der einzelnen Elektroden diskutiert und mit den Ergebnissen der 1D-Wegmessung an der Pouchzelle zusammengeführt.

#### Dilatometrie der Graphit-Anode

Die Dilatometrie der LCO-Elektrode wurde bereits in der vorangegangenen Untersuchung ausgewertet, weshalb direkt mit der Auswertung der Dilatometrie der Graphit-Elektrode fortgefahren wird. Die Dickenänderung, der Strom sowie die spezifische Kapazität und das Potential der Arbeitselektrode gegenüber der Referenzelektrode sind über der Zeit in Abb. 37 dargestellt.

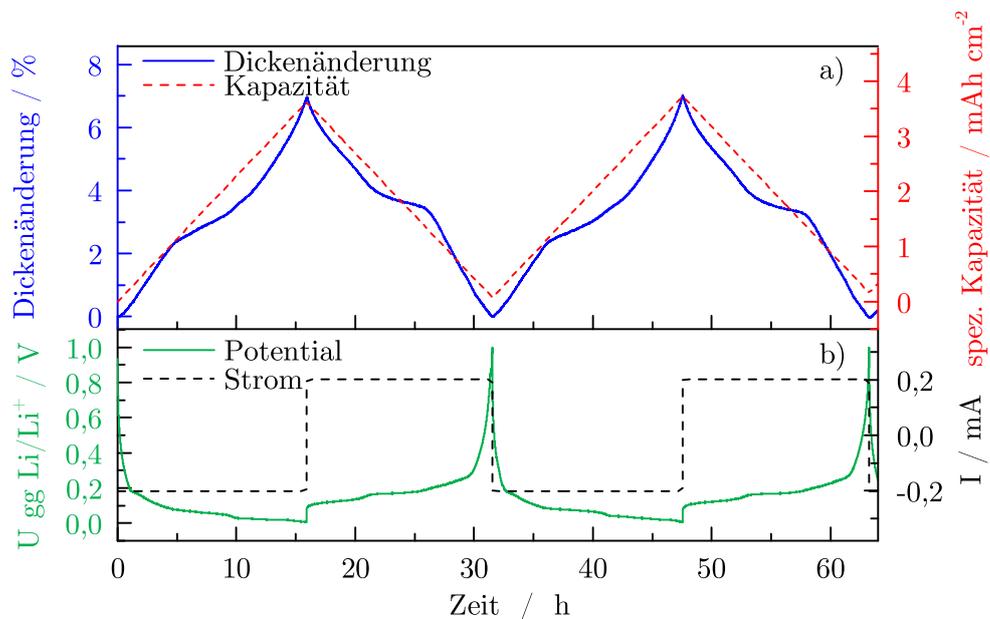


Abbildung 37: Ergebnisse der Dilatometrie-Messung der Graphit-Elektrode. a) Spezifische Kapazität und Dickenänderung. b) Potential der Arbeitselektrode und Strom.

Es zeigt sich bei der Dickenänderung und beim Potential eine gute Wiederholbarkeit. Der Kapazitätsverlust beträgt ca. 2 % pro Zyklus und die reversible Dickenänderung der Elektrode beträgt 7 %, was vergleichbar mit anderen Publikationen ist [289, 293]. Bei Hahn et al. betrug die Ausdehnung der Graphit-Elektrode zwischen 4,3 und 6,0 % [289], bei Yoo et al. waren es ca. 7,5 %. Der Einfluss der SEI wird vernachlässigt, da die Dickenänderung nahezu vollständig reversibel ist und die SEI hauptsächlich die irreversible Dickenänderung beeinflusst [19]. Die detaillierte Auswertung für einen Zyklus ist in Abb. 38 zu sehen.

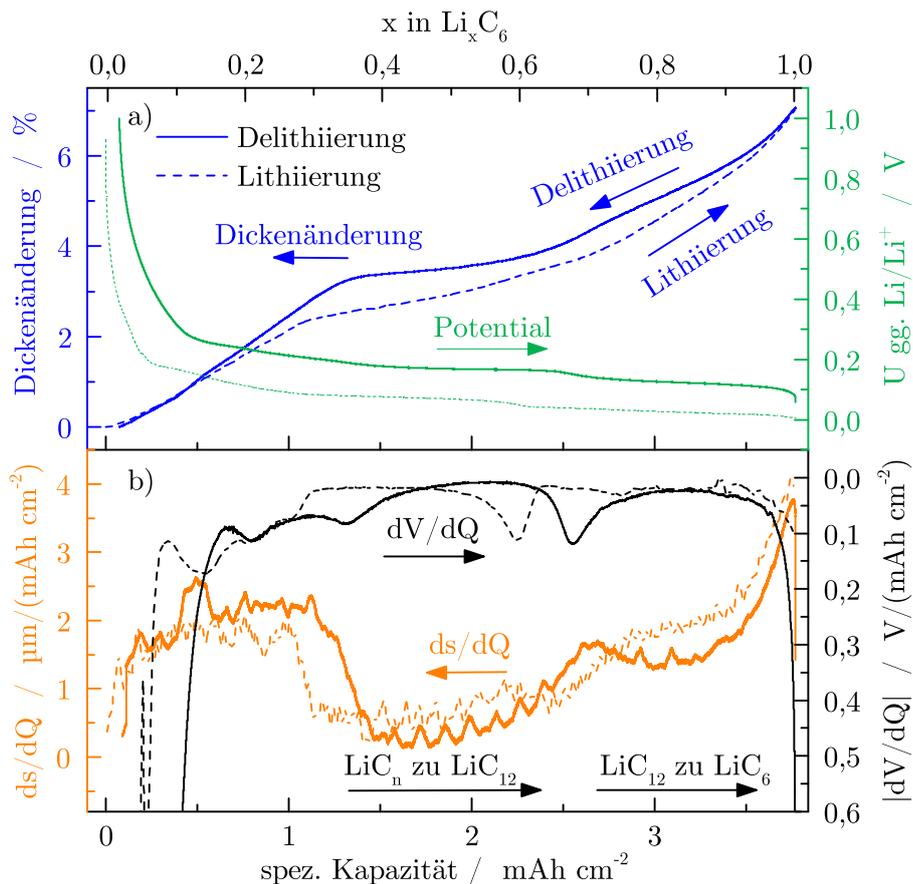


Abbildung 38: Auswertung der Dilatometrie bei einem Vollzyklus. a) Dickenänderung und Potential bei Lithiierung (gestrichelte Linie) und Delithiierung (durchgezogene Linie). b) Differentielle Kurven für die Dickenänderung und das Potential für die Lithiierung (gestrichelte Linie) und Delithiierung (durchgezogene Linie).

Die Dickenänderung und das Potential der Arbeitselektrode ist in Abb. 38a über der flächenspezifischen Kapazität dargestellt. Während der Lithiierung zeigt die Dickenänderung der Elektrode einen nahezu linearen Anstieg bis ca. 1 mAh cm<sup>-2</sup>. Zwischen 1 mAh cm<sup>-2</sup> und 2,5 mAh cm<sup>-2</sup> zeigt der Verlauf der Dickenänderung eine geringere Steigung, was sich durch die Bildung der LiC<sub>12</sub>-Phase (*stage 2*) erklären lässt [65]. Dies ist auch am Potential-Plateau erkennbar. Mit weiterer Lithiierung verläuft die Dickenänderung steiler, was auf die Bildung der LiC<sub>6</sub>-Phase hindeutet [38, 80]. Kurz vor dem Ende der Lithiierung bei 3,3 mAh cm<sup>-2</sup> nimmt die Steigung der Dickenänderung signifikant zu. Dieses Verhalten ist auch bei der Delithiierung zu beobachten. Bei der Delithiierung zeigt die Dickenänderung eine nahezu konstante Steigung zwischen

3,5 und 2,5 mAh cm<sup>-2</sup> und zwischen 1,5 und 0 mAh cm<sup>-2</sup>. Zwischen 2,5 und 1,5 mAh cm<sup>-2</sup> ist ein Plateau sowohl bei der Dickenänderung als auch bei dem Potential zu beobachten.

Das Verhalten der Elektrode in den unterschiedlichen Bereichen lässt sich mit der Gitterstruktur des Graphits und den durchschnittlichen Gitterabständen begründen: Das Plateau ist durch den nahezu konstanten Gitterabstand im Graphit-Gitter zwischen  $x \approx 0,3$  und  $x \approx 0,5$  zu erklären, welcher bereits in Abb. 7 gezeigt wurde [38, 64, 80, 81]. Aufgrund des deutlich höheren Gitterabstands der LiC<sub>6</sub>-Phase verglichen mit dem der LiC<sub>12</sub>-Phase [64] verläuft die Dickenänderung der Elektrode deutlich steiler, sobald die LiC<sub>6</sub>-Phase vorhanden ist. Die leichte Biegung des Verlaufs der Dickenänderung bei 0,5 mAh cm<sup>-2</sup> wird der LiC<sub>48</sub>-Phase zugeschrieben [74].

Die Hysterese in der Dickenänderung wird dem Einhalten unterschiedlicher kristallographischer Pfade bei Interkalation oder Deinterkalation zugeschrieben [81].

Die nach der spezifischen Kapazität abgeleiteten Dickenänderungs- und Potentialverläufe sind in Abb. 38b angezeigt. Dies ermöglicht die Korrelation von Veränderungen in der Steigung der Dickenänderung der Elektrode und von Phasenänderungen im Aktivmaterial, welche sich durch Peaks im differentiellen Potentialverlauf zeigen [322]. Die Tatsache, dass die differentiellen Spannungspeaks nicht bei einem Lithiierungsgrad von 0,5 vorliegen und ein Unterschied in dessen Position zwischen Lithiierung und Delithiierung vorherrscht, wird dem ungünstigen Aufbau des Dilatometers bezüglich der Potentialmessung sowie dem möglichen Einfluss der Elektrodenrückseite zugeschrieben. Trotzdem ist die Kapazität sowie der Potentialverlauf mit dem der in der folgenden Abbildung gezeigten Knopfzellen vergleichbar. Für weiterführende Versuche wird jedoch empfohlen, ausschließlich einseitige Elektroden im Dilatometer zu verwenden. Die Positionen der Peaks in der differentiellen Spannung, welche die LiC<sub>12</sub>-Region umgeben, korrelieren mit Änderungen in der Steigung der Dickenänderung der Elektrode. Somit wirken sich die Phasenwechsel nicht nur auf den Potentialverlauf der Elektrode, sondern auch auf die Dickenänderung der Elektrode aus.

## Zusammenführung der Dilatometrie- und der 1D-Wegmessungen

Die Ergebnisse der Dilatometrie an den einzelnen Elektroden lassen sich nun mit den 1D-Wegmessungen an der Pouchzelle zusammenführen, um die Anteile von Anode und Kathode an der Dickenänderung der Vollzelle zu determinieren. Dabei wird die Dickenänderung der Pouchzelle durch die Anzahl an Elektrodenpaaren  $n=34$  (jeweils eine Anoden- und Kathodenschicht) geteilt.

$$\Delta t'_{\text{Pouchzelle}} = \Delta t_{\text{Pouchzelle}}/n \quad (4.23)$$

Wobei  $\Delta t'_{\text{Pouchzelle}}$  die Dickenänderung eines einzelnen Anoden/Kathoden-Paars (Vollzelle) der Pouchzelle in  $\mu\text{m}$  ist. Die gesamte Dickenänderung der Pouchzelle ist  $\Delta t_{\text{Pouchzelle}}$ . Die Dickenänderung der Vollzelle aus den Dilatometrie-Messungen errechnet sich zu

$$\Delta t_{\text{Vollzelle}} = \Delta t_{\text{neg}} + \Delta t_{\text{pos}} \quad (4.24)$$

wobei  $\Delta t_{\text{Vollzelle}}$  die zusammengerechnete Dickenänderung einer einlagigen Vollzelle ist. Die Dickenänderungen aus den Dilatometrie-Messungen sind  $\Delta t_{\text{neg}}$  bei der Graphit-Anode und  $\Delta t_{\text{pos}}$  bei der LCO-Kathode. Der Separator wird bei dieser Betrachtung nicht berücksichtigt, da von diesem keine Dickenänderung bei normalen Betriebsbedingungen erwartet wird. Für Alterungsexperimente, vor allem bei mechanisch verspannten Zellen, ist jedoch das Verhalten des Separators zu berücksichtigen [23]. In Abb. 39 sind die zusammengeführten Ergebnisse aufgestellt.

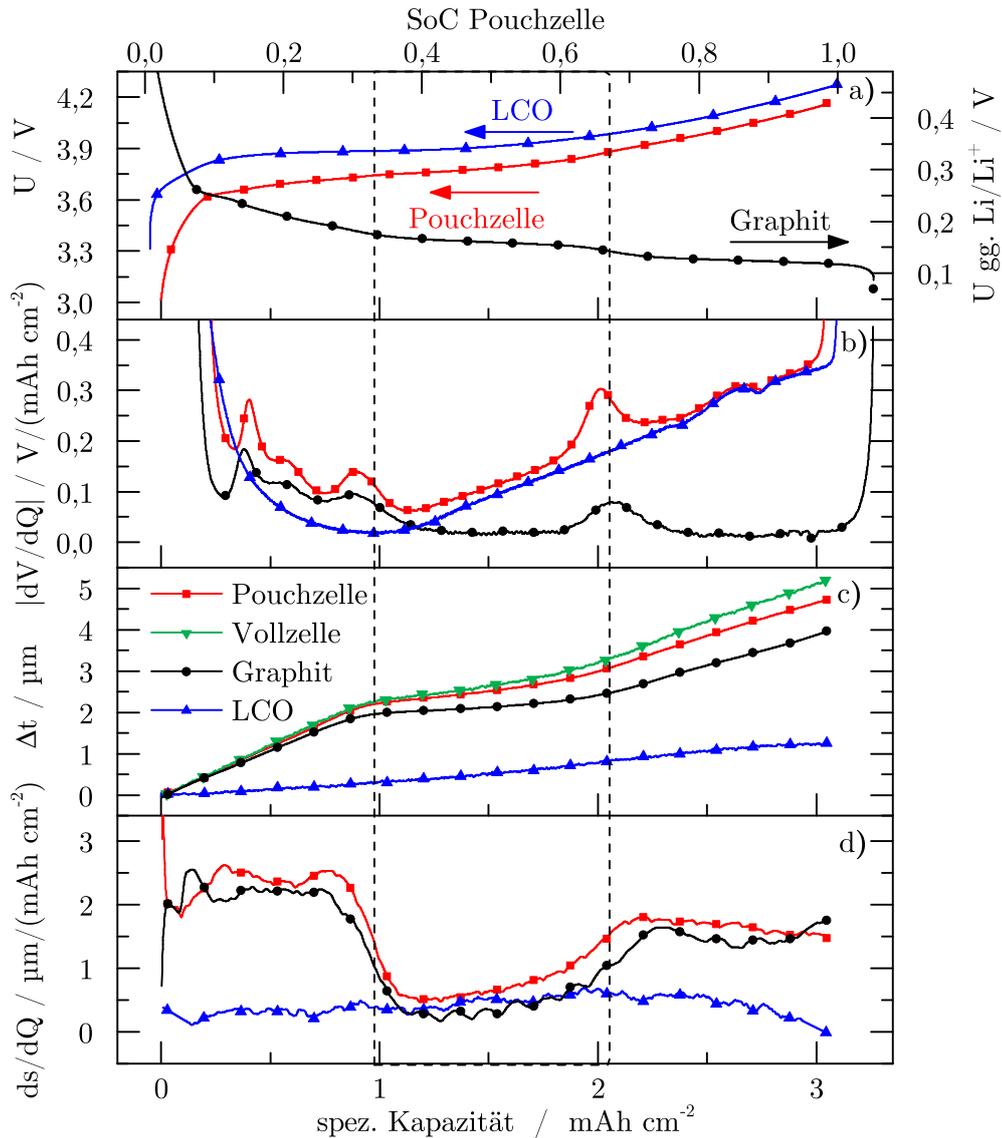


Abbildung 39: Beitrag der Anode und der Kathode zur Dickenänderung der Pouchzelle. a) Potentialverläufe der Halbzellen und der Pouchzelle. b) Differentielle Potentialverläufe der Halbzellen und der Pouchzelle. c) Verläufe der Dickenänderungen für LCO, Graphit, Vollzelle und Pouchzelle. d) Differentielle Dickenänderungen für LCO, Graphit und die Pouchzelle.

Das Elektrodenbalancing wird erreicht, indem die Graphit-Daten um  $-0,32 \text{ mAh cm}^{-2}$  in horizontaler Richtung verschoben wurden, sodass die  $\text{LiC}_{12}$ -Peaks der differentielle Potentialkurve mit denen der Pouchzelle übereinstimmen. Dieser Schritt ist notwendig, da die Graphit-Elektrode in der Dilatometrie vollständig lithiiert wurde. In kommerziellen Zellen wird die Anode jedoch zur Vermeidung von Lithium Plating überdimensioniert [84]. Durch diesen Schritt wird der Anteil des nicht verwendeten Graphits herausgenommen. In Abb. 39a sind die Potentialverläufe der einzelnen Elektroden und der Pouchzelle für eine Entladung mit 0.1C (Delithiierung des Graphits und Lithiierung des LCO) gezeigt. Das Graphit-Potential ist auf einer separaten  $y$ -Achse

zur Visualisierung der Potential-Plateaus dargestellt. Die zugehörigen nach der spezifischen Kapazität abgeleiteten differentiellen Potentialverläufe sind in Abb. 39b zu sehen. Alle Peaks im Verlauf der Pouchzelle lassen sich auf die Graphit-Anode zurückführen, da die Phasenwechsel in der LCO-Elektrode offensichtlich keine starke Signatur aufweisen [323]. Dies lässt sich auch mit der Beimischung von Ni und Mn als Gitterstabilisatoren erklären [315]. Die Peaks im differentiellen Potentialverlauf der Anode lassen sich durch Phasenwechsel im Material erklären [284]. Die Dickenänderungen der einzelnen Elektroden (LCO und Graphit), der Vollzelle (aus Gleichung 4.24) und der Pouchzelle (aus Gleichung 4.23) sind in Abb. 39c dargestellt. Die Dickenänderung der Vollzelle korreliert sehr gut mit der Dickenänderung der Pouchzelle. Die LCO-Kathode hat zudem einen signifikanten Anteil an der Dickenänderung der Vollzelle. Dies wurde auch in anderen Publikationen erwähnt, konnte jedoch aufgrund fehlender Messungen der einzelnen Elektroden nicht bestimmt werden [85, 307]. Der Anteil der Kathode ist hauptsächlich im Bereich zwischen 1 und 2 mAh cm<sup>-2</sup> sichtbar (hervorgehoben durch die gestrichelte Box), wo die Dicke der Graphit-Elektrode nahezu konstant bleibt. Die Dickenänderung der Graphit-Elektrode im Betriebsbereich beträgt ca. 5,2% oder 4 µm. Die Ableitungen der Dickenänderungs-Kurven nach der spezifischen Kapazität sind in Abb. 39d zu sehen. Die reduzierte Steigung zwischen 1 und 2 mAh cm<sup>-2</sup> ist sowohl für die Graphit-Elektrode als auch für die Pouchzelle zu sehen, wohingegen die Steigung der LCO nahezu über den gesamten SoC-Bereich der Pouchzelle konstant bleibt.

### 4.3.3 Einfluss der Pouchfolie auf die Dickenänderung der Zelle

Die Ergebnisse des 3D-Scannings sind in Abb. 40 zusammengefasst. Der Geometrie-Vergleich erfolgte jeweils zum entladenen Zustand (0% SoC). Der mögliche Einfluss von Gasbildung wird in diesem Versuch vernachlässigt, da bei dieser geringen Zyklenanzahl und bei den untersuchten Betriebsbedingungen (niedrige Laderate, Raumtemperatur) in der Regel keine signifikante Gasbildung auftritt [324]. Die digitalisierte Geometrie der Pouchfolie besteht aus 800 000 Punkten. Für jeden Punkt wird die Verschiebung (wie in Abb. 36 dargestellt) berechnet, wodurch sich ein Verschiebungsfeld mit 800 000 Werten ergibt.

In Abb. 40a ist der Vergleich der 1D-Wegmessung mit den Ergebnissen des 3D-Scannings zu sehen. Dabei wurden zur Vergleichbarkeit der Mittelwert und der Median des Verschiebungsfeldes beim jeweiligen SoC berechnet. Die Median-Werte zeigen eine gute Korrelation mit den Werten aus der 1D-Wegmessung. Der Unterschied zwischen dem 3D Mittelwert und dem 3D Median nimmt mit steigendem SoC der Zelle zu. Dies lässt sich mit den Rändern der Pouchfolie erklären, welche nur eine geringe Verschiebung zeigen und somit den Mittelwert beeinflussen. Somit lässt sich der Unterschied zwischen 3D Mittelwert und 3D Median vermutlich als Kenngröße für den mechanischen Einfluss des Gehäuses von Lithium-Ionen-Zellen verwenden. Weitere mögliche Ursachen für einen Gradienten in der Dickenänderung der Zelle wie SoC- oder Temperaturinhomogenität lassen sich aufgrund des niedrigen Ladestroms und der geringen Erwärmung der Zelle ausschließen.

Die Histogramme der Verschiebungsfelder bei unterschiedlichen SoCs sind in Abb. 40b dargestellt. Die Peaks bei 79% SoC und 54% SoC sind verglichen mit denen bei 33% SoC und 17% SoC weniger scharf, was auf eine heterogenere Verteilung der Verschiebung hindeutet. In Abb. 40c ist die Verteilung der Verschiebung bei den unterschiedlichen SoC in einem Falschfarben-Diagramm dargestellt. Bei 17% SoC und 33% SoC zeigt sich eine überaus homogene Verteilung der Dickenänderung, was die Ergebnisse einer ähnlichen Untersuchung in der Literatur bestätigt [316]. Bei 54% SoC und 79% SoC lässt sich ein geringer Einfluss der Pouchfolie an den Rändern

des Aktivmaterials durch eine geringere Verschiebung in dieser Region erkennen. Zusätzlich ist eine steigende Verschiebung am Falz und an den Anschlusspolen erkennbar. Diese Bereiche sind nicht an der Grundplatte festgeklebt, sodass diese durch das Aktivmaterial angehoben wurden.

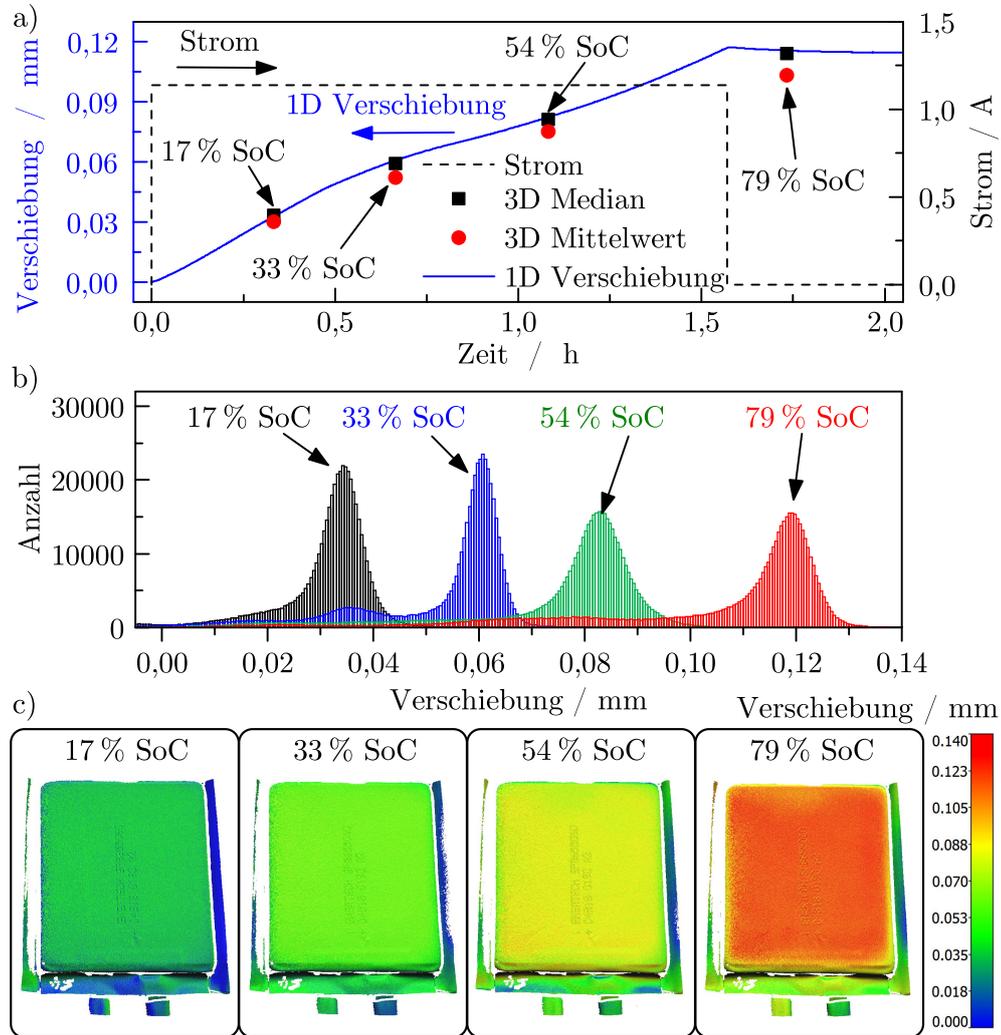


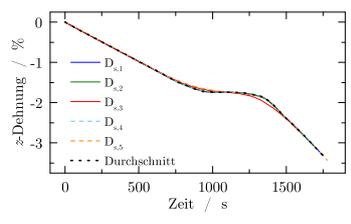
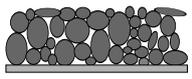
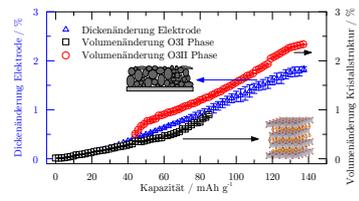
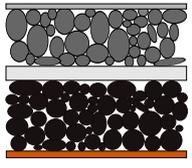
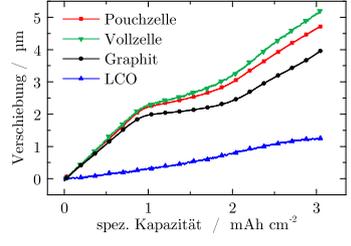
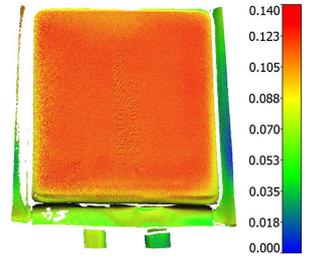
Abbildung 40: Auswertung des 3D-Scanning-Experiments. a) Vergleich der 1D-Wegmessung mit den Median- und Mittelwerten des 3D Verschiebungsfeldes. b) Statistische Analyse der Verschiebungsfelder beim jeweiligen SoC. c) Verteilung der Dickenänderung auf der gescannten Pouchzelle verglichen mit dem entladenen Zustand.

Die Verteilung der Dickenänderung auf dem Bereich, welcher die Aktivmaterialien bedeckt, sowie der Einfluss des Gehäuses ist geringer als in ähnlichen Untersuchungen in der Literatur [254, 316, 322, 325]. Bei Oh et al. [254, 322] wurde eine prismatische Hardcase-Zelle verwendet, bei der das Gehäuse eine deutlich größere Steifigkeit aufweist. Bei Leung et al. [316] wurde die Pouchfolie vor dem Versuch entfernt, um den Einfluss dieser zu eliminieren. Siegel et al. [325] verwendete eine nicht tiefgezogene Pouchfolie, sodass diese einen starken Einfluss auf die Verteilung der Dickenänderung der Zelle hatte. Bei kommerziell erhältlichen Zellen wird die Pouchfolie zur Sicherstellung einer gleichmäßigen Druckverteilung tiefgezogen, was eine homogene Verteilung der Dickenänderung zur Folge hat.

## 4.4 Zusammenfassung

Kapitel 4 diente zur Schaffung der Grundlagen, um die Simulation des mechanischen Zellverhaltens zu ermöglichen. Die wichtigsten Erkenntnisse sind in Tabelle 14 zusammengefasst.

Tabelle 14: Zusammenfassung der Ergebnisse aus Kapitel 4.

Ebene	Kapitel	Aussage	Veranschaulichung
<b>Partikel</b> 	4.1	<p>Die Ausdehnung des Partikels ist abhängig von der <i>durchschnittlichen</i> Lithium-Konzentration.</p> <p>Der Einfluss von Konzentrationsgradienten im Partikel auf dessen Ausdehnung ist vernachlässigbar.</p> $u(R_p) = R_p \sqrt[3]{\Delta V}$	
<b>Elektrode</b> 	4.2	<p>Die Ausdehnung der Elektrode erfolgt anisotrop.</p> <p>Die Ausdehnung der Elektrode ist abhängig vom Aktivmaterial-Anteil.</p> $\Delta h = \epsilon_{AM} \cdot \Delta V$ $g_x = g_y = 0; g_z = 1$	
<b>Vollzelle</b> 	4.3	<p>Die LCO-Kathode weist eine <i>lineare</i> Dickenänderung mit der Kapazität auf.</p> <p>Die Dickenänderung der Graphit-Anode verläuft <i>nicht linear</i> mit der Kapazität.</p> <p>Anode und Kathode tragen zur Dickenänderung der Vollzelle bei.</p> $\Delta t_{Vollzelle} = \Delta t_{pos} + \Delta t_{neg}$	
<b>Pouchzelle</b> 	4.3.3	<p>Der Einfluss der Pouchfolie auf die Deformation der Zelle ist vernachlässigbar.</p> $\Delta t_{zelle}(x, y, t, SoC, T) =$ $\Delta t_{zelle}(t, SoC, T)$	<p>Verschiebung / mm</p> 

In der Vorbetrachtung in Kapitel 4.1 wurde die Ausdehnung eines sphärischen Partikels bei einem Lithium-Konzentrationsgradienten untersucht. Hierbei wurde eine ladezustandsabhängige Volumenänderung verwendet. Dabei wurde festgestellt, dass bei sehr niedrig gewählten Diffusionskonstanten ein Lithium-Konzentrationsgradient die Ausdehnung des Partikels beeinflussen

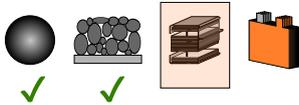
kann. Für realistisch gewählte Werte bei der Diffusionskonstante lässt sich jedoch die Ausdehnung des Partikels anhand der durchschnittlichen Lithium-Konzentration berechnen. In Kapitel 4.2 wurde der Schritt von Volumenänderung der Aktivmaterial-Partikel auf die Deformation der Elektrode untersucht. Dabei wurde gezeigt, dass sich die Elektrode aufgrund der Interaktion zwischen Partikeln, Binder und Ableiterfolie hauptsächlich in  $z$ -Richtung ausdehnt und dass der Aktivmaterialanteil in der Elektrode einen signifikanten Einfluss hat.

In Kapitel 4.3 wurde das mechanische Verhalten der Zelle analysiert. Es wurde gezeigt, dass sowohl Anode als auch Kathode zur Dickenänderung der Zelle beitragen, wobei die Anode den signifikanteren Anteil ausmacht. Dabei wurde eine nicht-lineare Dickenänderung der Graphit-Elektrode detektiert. Der Einfluss der Pouchfolie auf die Verteilung der Dickenänderung bei einer Pouchzelle wurde in Kapitel 4.3.3 analysiert. Ein Einfluss wurde lediglich an den äußersten Rändern der Pouchzelle detektiert, sodass sich der mechanisch Einfluss der Pouchfolie auf die Dickenänderung der Aktivmaterialien vernachlässigen lässt.

Die gewonnen Erkenntnisse werden nun im folgenden Kapitel angewendet, um die Dickenänderung einer Lithium-Ionen-Zelle im eindimensionalen Fall zu simulieren.

# Kapitel 5

## Eindimensionale Simulation der Zelldicke



In diesem Kapitel wird die eindimensionale Simulation der Zelldicke bei verschiedenen Entladeraten beschrieben. Dabei werden die in Kapitel 4 gewonnenen Erkenntnisse zusammengeführt und erstmalig aus einem physiko-chemischen Modell die Dickenänderung einer kommerziellen Zelle mit hoher Genauigkeit nachgebildet, was den Kern dieser Dissertation darstellt. Sofern nicht anders referenziert, stammen die Informationen aus der Veröffentlichung „A New Method to Model the Thickness Change of a Commercial Pouch Cell during Discharge“ [326].

In der Literatur ist lediglich eine Publikation verfügbar, bei welcher die Dickenänderung einer Lithium-Ionen-Zelle basierend auf einem elektrochemischen Modell simuliert wurde [191]. Bei dieser wurde jedoch lediglich eine geringe Vergleichbarkeit mit experimentellen Daten erreicht, da zum einen eine lineare Volumenänderung sowohl im Anodenmaterial, als auch im Kathodenmaterial angenommen wurde. Zum anderen wurde die Expansion der Elektrode mit einem Ausdehnungskoeffizienten von  $g = 1$  berechnet. Diese beiden Effekte wurden in Kapitel 4 untersucht und die dabei ermittelten Erkenntnisse werden im Folgenden angewendet.

### 5.1 Modellansatz

In Abb. 41 ist der verwendete Modellaufbau sowie der experimentelle Aufbau zur Modellvalidierung dargestellt. Für die Modellierung der Zelldicke werden drei Modelle verwendet. Diese werden im Folgenden genauer erläutert.

#### 5.1.1 Physiko-chemisches Modell in den porösen Elektroden

Für das physiko-chemische Modell in den porösen Elektroden und im Separator wird das pseudo zweidimensionale Modell nach Newman, Doyle und Fuller verwendet [24, 27, 169, 327]. Da bereits in Kapitel 3.1.4 eine Beschreibung dieses Modells erfolgte, wird in diesem Teil der Arbeit von einer erneuten Erklärung der Modellgleichungen abgesehen. Die verwendeten Parameter für alle Domänen sind in Tabelle 15 aufgelistet.

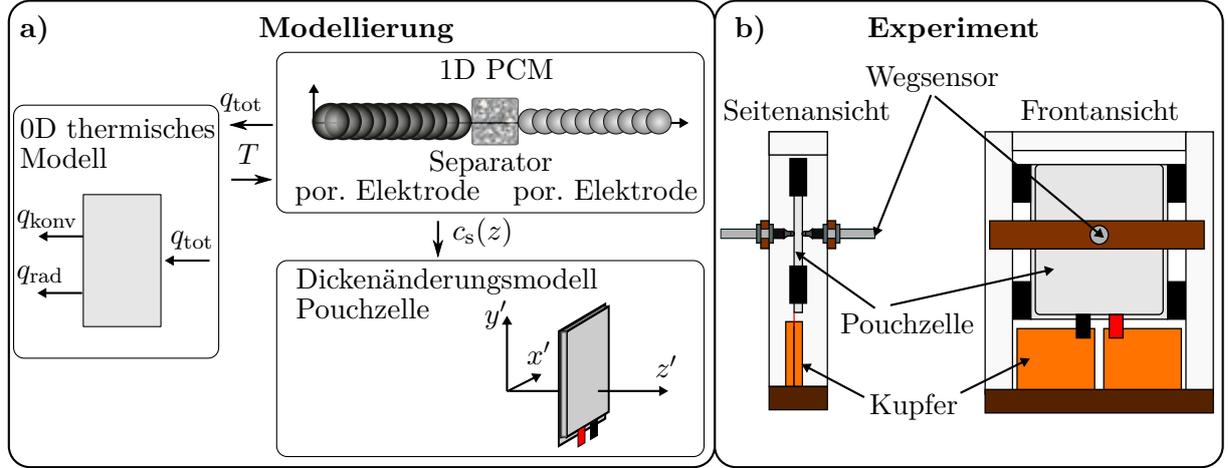


Abbildung 41: Modellaufbau zur eindimensionalen Simulation der Zelldicke und dessen Validierung. a) Physiko-chemisches Modell in der Elektroden- und Separator-domäne. b) Aufbau für die Validierungsmessung.

### 5.1.2 Berechnung der Zelldicke

Die Verwendung einer ladezustandsabhängigen, nichtlinearen Volumenänderung ist in den Referenzen [214] und [284] zu finden, jedoch wurde in diesen Arbeiten keine Umrechnung auf die Zelldicke vorgenommen. In dieser Untersuchung wird ein ladezustandsabhängiges partielles molares Volumen  $\Omega(c_s)$  verwendet als [214]

$$\Omega(c_s) \cdot c_{s,av}(r) = \frac{3}{r^3} \int_0^r r^2 dr \int_0^{c_s} \Omega(c_s) dc_s \quad (5.1)$$

Dabei ist  $c_{s,av}(r)$  die durchschnittliche Lithium-Konzentration im Partikel vom Zentrum bis zum Radius  $r$

$$c_{s,av}(r) = \frac{3}{r^3} \int_0^r r^2 c_s(r) dr \quad (5.2)$$

Die mechanischen Spannungen in den Partikeln werden in dieser Arbeit nicht betrachtet. Zudem wurde durch Takahashi et al. gezeigt, dass bei Graphit-Partikeln die mechanischen Spannungen unter normalen Betriebsbedingungen nicht zum Brechen der Partikel ausreichen [285]. Die Verschiebung der Partikel am Punkt  $r = R_p$  wird über Gleichung (3.76) berechnet, was folgenden Ausdruck ergibt

$$u(R_p) = \frac{1}{3} R_p \Omega(\bar{c}_s) \cdot \bar{c}_s = \Delta R_p \quad (5.3)$$

Mit  $\bar{c}_s = c_{s,av}(R_p)$ . In Kapitel 4.2 wurde die Dehnungsfortsetzung von der Partikel- auf die Elektrodenoberfläche untersucht [286]. Dabei wurde folgende Korrelation zwischen Volumenänderung im Partikel und Dickenänderung der Elektrode als grobe Abschätzung ermittelt

$$\frac{\Delta t_e}{t_{e,0}} = \epsilon_s \cdot \Delta V \quad (5.4)$$

Tabelle 15: Parameter im 1D PCM. Indikator  $m$  bedeutet gemessene Werte,  $a$  kennzeichnet angenommene Werte.

Parameter	Kathode ( $\text{Li}_y\text{CoO}_2$ )	Separator	Anode ( $\text{Li}_x\text{C}_6$ )
<b>Geometrie</b>			
Dicke $t$	68 $\mu\text{m}$ [304]	25 $\mu\text{m}$ [304]	76,5 $\mu\text{m}$ [304]
Partikelradius $R_p$	3 $\mu\text{m}$ [286]		5 $\mu\text{m}^a$
Aktivmaterial-Anteil $\epsilon_s$	0,62 [304]		0,61 [304]
Porosität $\epsilon_1$	0,32 [304]	0,5 [304]	0,33 [304]
Spezifische Oberfläche $a_s$	$a_s = \epsilon_s \frac{3}{R_p}$		$a_s = \epsilon_s \frac{3}{R_p}$
Porositäts-Tortuositäts-Koeff. $\alpha_B$	1,830 [328]		2,914 [328]
<b>Thermodynamik</b>			
Gleichgewichtsspannung $U_{OCV}$	Abb. 42d <sup>m</sup>		Abb. 42c [323]
Maximale Li-Konzentration $c_{s,max}$	49 943 mol/m <sup>3</sup> [181]		28 700 mol/m <sup>3</sup> [329]
Anfangs-Ladezustand $\frac{c_{s,0}}{c_{s,max}}$	0,435 <sup>a</sup>		0,84 <sup>a</sup>
End-Ladezustand $\frac{c_{s,1}}{c_{s,max}}$	0,9651 <sup>a</sup>		0,0065 <sup>a</sup>
<b>Kinetik</b>			
Reaktionsratenkonstante $k_{ref}$	$1 \times 10^{-11} \text{ m s}^{-1}$ <sup>a</sup>		$1 \times 10^{-11} \text{ m s}^{-1}$ <sup>a</sup>
Anod. Ladungsdurchtritts-Koeff. $\alpha_a$	0,5 [330]		0,5 [330]
Kathod. Ladungsdurchtritts-Koeff. $\alpha_c$	0,5 [330]		0,5 [330]
<b>Transport</b>			
Diffusionskoeffizient Festkörper $D_s$	$5,387 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ [331]		$3,9 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ [227]
Leitfähigkeit Festkörper $\sigma_s$	10 S m <sup>-1</sup> [331]		100 S m <sup>-1</sup> [227]
Parameter		Elektrolyt	
Diffusivität $D_1$		Gl. 5.22 [332]	
Leitfähigkeit $\kappa$		Gl. 5.23 [332]	
Aktivitäts-Abhängigkeit $\frac{\partial \ln f_{\pm}}{\partial \ln c_1}$		Gl. 5.24 [332]	
Transferenzzahl $t_+$		0,38 [332]	

wobei  $\epsilon_s$  der Aktivmaterial-Anteil der Elektrode und  $\Delta V$  die Volumenänderung in der Gitterstruktur ist. In Kapitel 4.1 wurde gezeigt, dass bei der gewählten Diffusionskonstante die Volumenänderung des Partikels von dessen durchschnittlicher Lithium-Konzentration abhängig ist und nicht durch Konzentrationsgradienten beeinflusst wird. Folglich lässt sich  $\Delta V$  durch  $\Delta V_p$  ersetzen. Aufgrund der geringen Volumenänderung der Partikel und der Proportionalität des Partikelvolumens zu  $R_p^3$  kann deren Korrelation mit der Taylor-Reihe linearisiert werden [191]. Daraus ergibt sich

$$\Delta V_p = 3V_0 \frac{\Delta R_p}{R_p} \quad (5.5)$$

Das Einsetzen von Gleichung (5.3) und Gleichung (5.5) in Gleichung (5.4) ergibt

$$\frac{\Delta t_e}{t_{e,0}} = \epsilon_s \Omega(\bar{c}_s) \cdot \bar{c}_s = \epsilon_s \cdot \Delta V_p(\bar{c}_s) \quad (5.6)$$

wobei  $t_{e,0}$  die anfängliche Beschichtungsdicke der Elektrode ohne interkalierte Spezies ist. Wenn Konzentrations-Gradienten in  $z$ -Richtung berücksichtigt werden, ergibt sich die Dickenänderung der Elektrode zu

$$\frac{\Delta t_e}{t_{e,0}} = \frac{\epsilon_s}{t_{e,0}} \int_0^{t_{e,0}} \Delta V_p(\bar{c}_s) dz \quad (5.7)$$

Für die beiden Elektroden ergeben sich somit folgende Gleichungen für die Berechnung der Dickenänderung

$$\Delta t_{\text{neg}} = \epsilon_{s,\text{neg}} \int_0^{t_{\text{neg}}} \Delta V_{p,\text{neg}} \left( \frac{\bar{c}_{s,\text{neg}}}{c_{s,\text{max,neg}}} \right) dz - \epsilon_{s,\text{neg}} t_{\text{neg}} \Delta V_{p,\text{neg}} \left( \frac{c_{s,1,\text{neg}}}{c_{s,\text{max,neg}}} \right) \quad (5.8)$$

$$\Delta t_{\text{pos}} = \epsilon_{s,\text{pos}} \int_0^{t_{\text{pos}}} \Delta V_{p,\text{pos}} \left( \frac{\bar{c}_{s,\text{pos}}}{c_{s,\text{max,pos}}} \right) dz - \epsilon_{s,\text{pos}} t_{\text{pos}} \Delta V_{p,\text{pos}} \left( \frac{c_{s,1,\text{pos}}}{c_{s,\text{max,pos}}} \right) \quad (5.9)$$

Hierbei sind  $c_{s,1,\text{neg}}$  und  $c_{s,1,\text{pos}}$  die Lithium-Konzentrationen nach einer Entladung mit 0,1C bis 3,0V in der negativen bzw. positiven Elektrode. Dieser Zustand wird hier als der entladene Zustand definiert. Die Volumenänderung ist hier zur besseren Nachvollziehbarkeit mit Abb. 42 in Abhängigkeit des Lithiierungsgrades angegeben. Die Parameter  $\epsilon_{s,\text{neg}}$  und  $\epsilon_{s,\text{pos}}$  sind die Aktivmaterial-Anteile der negativen und der positiven Elektrode und  $t_{\text{neg}}$  und  $t_{\text{pos}}$  sind die initialen Schichtdicken der negativen und der positiven Elektrode.

In Kapitel 4.3.3 wurde gezeigt, dass der Einfluss der Pouchfolie auf die Verteilung der Dickenänderung auf Zellebene vernachlässigbar ist [304]. Somit ergibt sich ausschließlich eine zeitliche Abhängigkeit der interkalationsabhängigen Dickenänderung der Zelle, welche sich durch die Ausdehnung der Anode und der Kathode berechnen lässt.

$$\Delta t_{\text{int}} = (\Delta t_{\text{neg}} + \Delta t_{\text{pos}}) \cdot n \quad (5.10)$$

Die Anzahl der Elektroden-Schichten in der Zelle wird durch die Variable  $n$  beschrieben. Die komplette Dickenänderung der Zelle  $\Delta t_{\text{tot}}$  setzt sich aus der thermischen Ausdehnung  $\Delta t_{\text{th}}$  und der durch Interkalationsprozesse hervorgerufenen Ausdehnung  $\Delta t_{\text{int}}$  zusammen [253]

$$\Delta t_{\text{tot}} = \Delta t_{\text{int}} + \Delta t_{\text{th}} \quad (5.11)$$

Die thermische Ausdehnung der Zelle berechnet sich zu

$$\Delta t_{\text{th}} = \alpha_{\text{Zelle}}(T - T_0) \quad (5.12)$$

wobei  $\alpha_{\text{Zelle}}$  der thermische Ausdehnungskoeffizient der Zelle in  $\mu\text{m K}^{-1}$  ist. Die Zelltemperatur ist  $T$  und die Anfangstemperatur ist  $T_0$ . In der gesamten Untersuchung ist die Anfangstemperatur gleich der Umgebungstemperatur  $T_\infty$ .

### 5.1.3 Thermisches Modell

Aufgrund der geringen Zellgröße ist die Methode der Blockkapazität der effiziente Weg, die Zelltemperatur zu berechnen. Zur Rechtfertigung der Anwendung dieser Methode werden zunächst die Biot-Zahlen in Dickenrichtung und in Längsrichtung der Zelle berechnet

$$\lambda_{\parallel} = \frac{\sum \lambda_i t_i}{\sum t_i} = \lambda_{y'} \quad (5.13)$$

$$\lambda_{\perp} = \frac{\sum t_i}{\sum \frac{t_i}{\lambda_i}} = \lambda_{z'} \quad (5.14)$$

Wobei  $\lambda_{\parallel}$  die Wärmeleitfähigkeit in Längsrichtung der Zelle ( $y'$ -Richtung) und  $\lambda_{\perp}$  die Wärmeleitfähigkeit der Zelle in Dickenrichtung ( $z'$ -Richtung) beschreiben. Die Wärmeleitfähigkeiten und Dicken der einzelnen Schichten  $i$  (Beschichtung, Stromableiter, Separator) sind  $\lambda_i$  und  $t_i$ . Die Wärmeleitfähigkeiten der einzelnen Schichten sind aus Chen et al. [189] entnommen. Die Biot-Zahlen ergeben sich zu

$$Bi_{\parallel} = \frac{\alpha_{\text{konv}} \cdot L_{\parallel}}{2\lambda_{\parallel}} = Bi_{y'} \quad (5.15)$$

$$Bi_{\perp} = \frac{\alpha_{\text{konv}} \cdot L_{\text{Zelle}}}{2\lambda_{\perp}} = Bi_{z'} \quad (5.16)$$

wobei  $Bi_{\parallel}$  die Biot-Zahl in  $y'$ -Richtung und  $Bi_{\perp}$  die Biot-Zahl in  $z'$ -Richtung bedeuten. Der konvektive Wärmeübergangskoeffizient ist  $\alpha_{\text{konv}}$ , die Länge der Zelle ist  $L_{\parallel}$  und die Zelldicke ist  $L_{\text{Zelle}}$ . In Tabelle 16 sind die thermischen Parameter jeder Domäne sowie die resultierenden Biot-Zahlen aufgelistet. Da die maximale Biot-Zahl ca. 0,1 beträgt, lässt sich ein thermischer Gradient in der Zelle vernachlässigen [185]. Für oft im automotive-Bereich verwendete dickere Zellen wäre der thermische Gradient in  $z'$ -Richtung zu berücksichtigen [253, 333]. Dieser bildet sich vorzugsweise senkrecht zu den Stromableitern aus. Die Wärmebilanz für die Zelle ergibt sich zu

$$(\rho c_p V)_{\text{Zelle}} \frac{\partial T}{\partial t} + q_{\text{konv}} + q_{\text{rad}} = q_{\text{tot}} V_{\text{Zelle}} \quad (5.17)$$

Hierbei bedeutet  $q_{\text{rad}}$  die durch Strahlung abgeführte Wärme und  $q_{\text{konv}}$  die durch Konvektion abgeführte Wärme und  $V_{\text{Zelle}}$  das Zellvolumen. Die über  $L_{\text{Zelle}}$  gemittelte Wärmegenerationsrate im 1D PCM im Separator und den porösen Elektroden ist  $q_{\text{tot}}$ . Die durch Konvektion abgeführte Wärme ist

$$q_{\text{konv}} = \alpha_{\text{konv}} \cdot A_{\text{Zelle}} (T - T_{\infty}) \quad (5.18)$$

Wobei  $A_{\text{Zelle}}$  die Oberfläche der Zelle ist. Der Wärmeaustausch mit der Umgebung durch Strahlung berechnet sich zu

$$q_{\text{rad}} = \epsilon_{\text{rad}} \cdot \sigma_B \cdot A_{\text{Zelle}} (T^4 - T_{\infty}^4) \quad (5.19)$$

wobei  $\sigma_B$  die Boltzmann-Konstante und  $\epsilon_{\text{rad}}$  der Emissionsgrad ist. Die Wärmegeneration in der Domäne der porösen Elektrode errechnet sich zu [160]

$$q_{\text{tot}} = \frac{\chi}{t_{\text{Zelle}}} \int_0^{t_{\text{Zelle}}} \left( i_s \nabla \phi_s + i_l \nabla \phi_l + a_s F j_n \left( \eta + T \frac{\partial U_{\text{OCV}}}{\partial T} \right) \right) dx \quad (5.20)$$

Wobei  $\chi$  den Anteil wärmeerzeugender Materialien im PCM bedeutet [160]. Dieser errechnet sich zu

$$\chi = \frac{n \cdot t_{\text{Zelle}}}{\frac{n-2}{2}t_{\text{CC,pos}} + \frac{n}{2}t_{\text{CC,neg}} + 2t_{\text{CC,pos,o}} + n \cdot t_{\text{Zelle}}} \quad (5.21)$$

Wobei  $t_{\text{CC,pos}}$  die Dicke des Aluminium-Stromableiters an der positiven Elektrode und  $t_{\text{CC,neg}}$  die Dicke des Kupfer-Stromableiters an der negativen Elektrode ist. Die Wärmeerzeugung in den Stromableitern wird in dieser Untersuchung vernachlässigt. Aufgrund der geringen Zellgröße (51 x 47 mm) wird eine geringe Wärmeerzeugung aus den Stromableitern erwartet, wodurch die Wärmeerzeugung in den porösen Elektroden und im Separator das thermische Verhalten voraussichtlich dominieren wird [334]. Bei der Simulation großformatiger Zellen ist diese Vereinfachung aufgrund des wachsenden Einflusses der Wärmeentwicklung in den Stromableiter-Folien und an den Kontakten zu überdenken.

Tabelle 16: Für die Determinierung der Biot-Zahl verwendete Parameter. Index  $m$  kennzeichnet gemessene Werte aus Quelle [304], oberer Index  $l$  kennzeichnet Werte aus Chen et al. [189] und oberer Index  $a$  steht für abgeschätzte Werte.

Parameter	Wert
<b>Geometrie</b>	
Elektrodenpaare $n$	34 <sup><i>m</i></sup>
Dicke Kupfer Stromableiter $t_{\text{CC,neg}}$	10 $\mu\text{m}$ <sup><i>m</i></sup>
Thermische Leitfähigkeit Kupfer $\lambda_{\text{CC,neg}}$	398 W/(mK) <sup><i>l</i></sup>
Dicke Aluminium Stromableiter $t_{\text{CC,pos}}$	15 $\mu\text{m}$ <sup><i>m</i></sup>
Dicke äußere Aluminium Stromableiter $t_{\text{CC,pos,o}}$	50 $\mu\text{m}$ <sup><i>m</i></sup>
Thermische Leitfähigkeit Aluminium $\lambda_{\text{CC,pos}}$	238 W/(mK) <sup><i>l</i></sup>
Dicke Separator $t_{\text{sep}}$	25 $\mu\text{m}$ <sup><i>m</i></sup>
Thermische Leitfähigkeit Separator $\lambda_{\text{sep}}$	0,334 W/(mK) <sup><i>l</i></sup>
Beschichtungsdicke Anode $t_{\text{neg}}$	76,5 $\mu\text{m}$ <sup><i>m</i></sup>
Wärmeleitfähigkeit Anode $\lambda_{\text{neg}}$	1,04 W/(mK) <sup><i>l</i></sup>
Beschichtungsdicke Kathode $t_{\text{pos}}$	68 $\mu\text{m}$ <sup><i>m</i></sup>
Thermische Leitfähigkeit Kathode $\lambda_{\text{pos}}$	1,58 W/(mK) <sup><i>l</i></sup>
Volumenanteil wärmeerzeugender Materialien $\chi$ (Gleichung 5.21)	0,92
Dicke Einzelzelle $t_{\text{Zelle}}$	169,5 $\mu\text{m}$ <sup><i>m</i></sup>
Elektrodelänge $L_{\parallel}$	51 mm <sup><i>m</i></sup>
Elektrodenbreite $w_{\text{stack}}$	47 mm <sup><i>m</i></sup>
Dicke der Pouchzelle $L_{\text{Zelle}}$	6,4 mm <sup><i>m</i></sup>
<b>Thermodynamik &amp; Wärmetransport</b>	
Thermische Leitfähigkeit parallel $\lambda_{\parallel}$ (Gleichung 5.13)	21,8 W/(mK)
Thermische Leitfähigkeit senkrecht $\lambda_{\perp}$ (Gleichung 5.14)	0,95 W/(mK)
Wärmeübergangskoeffizient $\alpha_{\text{konv}}$	35 W/(m <sup>2</sup> K) [188]
Spezifische Wärmekapazität Zelle $c_{p,\text{Zelle}}$	1080,2 J/(kgK) <sup><i>m</i></sup>
Dichte der Zelle $\rho_{\text{Zelle}}$	2,47 g/cm <sup>3</sup> <sup><i>a</i></sup>
Thermischer Ausdehnungskoeffizient Zelle $\alpha_{\text{Zelle}}$ (Gleichung 5.25)	1,1 $\mu\text{m K}^{-1}$
Emissionsgrad $\epsilon_{\text{rad}}$	0,95 <sup><i>a</i></sup>
<b>Resultierende Biot-Zahlen</b>	
$Bi_{\parallel}$ (Gleichung. 5.15)	0,037
$Bi_{\perp}$ (Gleichung. 5.16)	0,114

### 5.1.4 Parameter

Die bereits in Kapitel 4 charakterisierte Zelle (Enertech SPB655060) wurde für die Untersuchung verwendet, da die geringe Größe nur geringe Temperaturgradienten erwarten lässt. Weiterführende Informationen über die Zelle sind in Tabelle 7 gegeben. Für die Transport-Parameter in der flüssigen Phase  $D_l$ ,  $\kappa$  und  $f_{\pm}$  werden temperatur- und konzentrationsabhängige Werte aus der Literatur verwendet [332]. Die Diffusionskonstante in der flüssigen Phase  $D_l$  errechnet sich zu

$$D_l(c_1, T) = 10^{-0,22c_1 - 8,43 - \frac{54}{T - 229 - 5c_1}} \quad (5.22)$$

Die temperatur- und konzentrationsabhängige Leitfähigkeit des Elektrolyten errechnet sich zu

$$\begin{aligned} \kappa(c_1, T) = & \frac{c_1}{10} (-10,5 + 0,074T - 6,96 \cdot 10^{-5}T^2 + 0,668c_1 - 0,0718c_1T \\ & + 2,8 \cdot 10^{-5}c_1T^2 + 0,494c_1^2 - 8,86 \cdot 10^{-4}c_1^2T)^2 \end{aligned} \quad (5.23)$$

und die Abhängigkeit der Aktivität wird dargestellt über

$$\frac{\partial \ln f_{\pm}}{\partial \ln c_1}(c_1, T) + 1 = \frac{0,601 - 0,24c_1^{\frac{1}{2}} + 0,982[1 - 0,0052(T - T_0)]c_1^{\frac{2}{3}}}{1 - t_+} \quad (5.24)$$

Alle Beziehungen wurden in Quelle [332] für LiPF<sub>6</sub> in PC/EC/DMC experimentell ermittelt. Die untersuchte Zelle hat einen Elektrolyt bestehend aus LiPF<sub>6</sub> in EC, DMC, EMC, PC und DC [304]. Trotz der anderen Zusammensetzung wird von einer ausreichenden Beschreibung der Transportparameter mit den vorgestellten empirisch ermittelten Beziehungen ausgegangen.

In Kapitel 4.2 wurde die Volumenänderung im Kristallgitter experimentell zu 2,32 % bestimmt und ein linearer Zusammenhang mit der delithiierten Kapazität wurde festgestellt [286]. Somit wird der delithiierte Zustand als  $y = 0,43$  in Li<sub>y</sub>CoO<sub>2</sub> mit  $\Delta V_{p, \text{pos}} = 0,0232$  und der lithiierte Zustand bei  $y = 1$  mit  $\Delta V_{p, \text{pos}} = 0$  definiert.

Wie bereits in Kapitel 2.2.2 beschrieben, zeigten zahlreiche Untersuchungen der Gitterstruktur des Graphits eine nicht-lineare Volumenänderung der Gitterstruktur [38, 64, 74, 80, 81]. Dadurch wird eine ladezustandsabhängige Volumenänderung in der negativen Elektrode verwendet. Dabei wird angenommen, dass ausschließlich eine Änderung der  $d$ -Abstände im Kristallgitter zu einer Volumenänderung führt, da diese um eine Größenordnung höher als die Veränderung der  $a$ -Abstände ausfällt [214]. Zur Zusammenfassung und zum Vergleich verschiedener Literaturquellen werden fünf Verläufe für die ladezustandsabhängige Volumenänderung in der Gitterstruktur des Graphits aus der Literatur generiert. Die Quellen und die Zusammensetzung der Gitterparameter für die einzelnen Profile sind in Tabelle 17 zusammengefasst.

Tabelle 17: Quellen für die durchschnittlichen  $d$ -Abstände in Graphit.

	$x$ in Li <sub>x</sub> C <sub>6</sub>	Profil Nummer				
		1	2	3	4	5
$d / \text{\AA}$	0	3,36 [80]	3,3606 [64]	3,3495 [74]	3,3609 [38]	3,349 [81]
$d / \text{\AA}$	$0 < x < 0,5$	Abb. 5 in [80]	Abb. 12 in [64]	Abb. 2 in [74]	Abb. 7 in [38]	Abb. 4 in [81]
$d / \text{\AA}$	1	3,703 [71]	3,700 [60]	3,700 [60]	3,703 [38]	3,700 [60]

Nicht alle herangezogenen Quellen lieferten Messwerte für den Gitterabstand des LiC<sub>6</sub>. In diesem Falle wurden Werte für den Gitterabstand bei LiC<sub>6</sub> aus anderen Quellen entnommen, um insgesamt auf eine Volumenänderung von ca. 10 % zu kommen. Zwischen  $x = 0,5$  und  $x = 1$  in Li<sub>x</sub>C<sub>6</sub> wurde eine lineare Volumenzunahme angenommen, da bisherige Untersuchungen eine

Phasenkoexistenz von  $\text{LiC}_{12}$  und  $\text{LiC}_6$  für  $0,5 < x < 1$  nachwies [65, 77, 84, 109, 335]. Für Lithierungsgrade zwischen 0 und 0,2 in  $\text{Li}_x\text{C}_6$  wurde eine lineare Trendlinie verwendet. Die ladezustandsabhängigen Parameter in der festen Phase bei beiden Elektroden sind in Abb. 42 gezeigt.

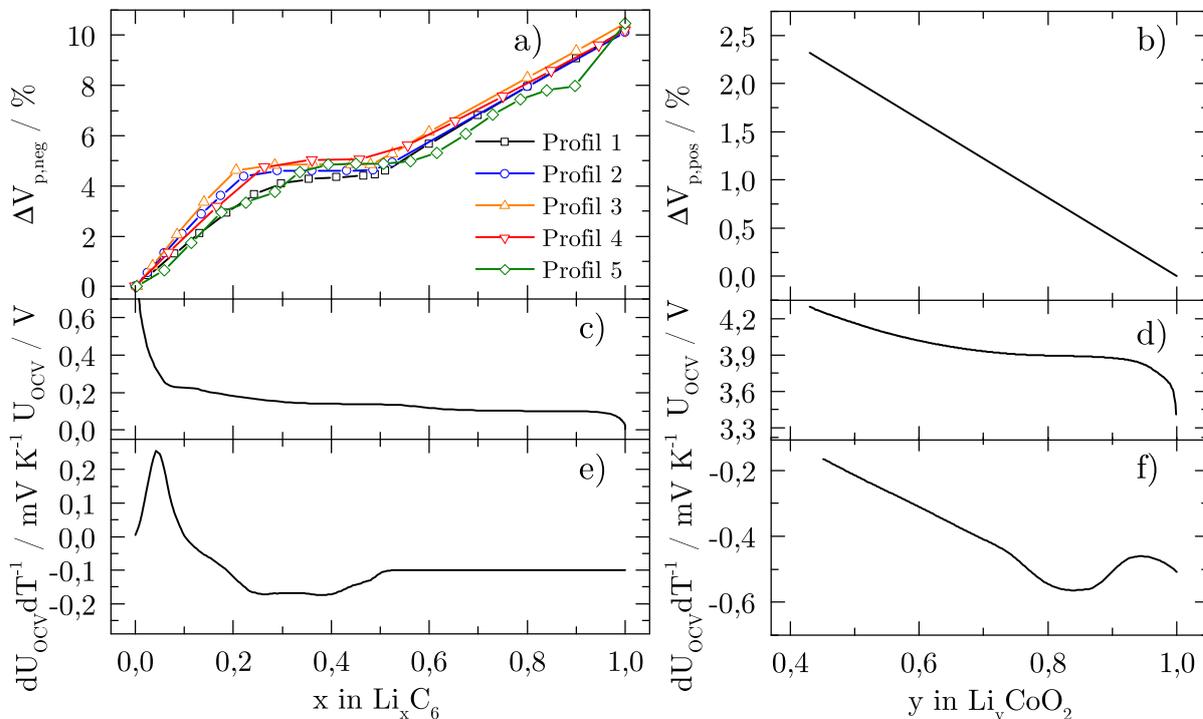


Abbildung 42: In der Simulation verwendete Parameter. a) Volumenänderung in der Gitterstruktur des Graphits [38, 60, 64, 74, 80, 81]. b) Volumenänderung in der Kristallstruktur des LCO [286]. c) Gleichgewichts-Potential für die negative Elektrode aus Quelle [323] für Graphit bei einer Delithierung mit 0,05C. d) Ruhespannungskennlinie der positiven Elektrode aus eigenen Halbzellen-Messungen. e) Zur Entropie korrelierter Spannungsverlauf der negativen Elektrode [181]. f) Zur Entropie korrelierter Spannungsverlauf der positiven Elektrode, übernommen und angepasst aus Quelle [336] für kommerzielles LCO der Firma LICO Corp.

Die Verläufe für die ladezustandsabhängige Volumenänderung in Graphit sind in Abb. 42a zu sehen. Alle Verläufe zeigen ein Plateau für  $\Delta V_{p,neg}$  im Bereich von  $0,35 < x < 0,5$  in  $\text{Li}_x\text{C}_6$ . Trotzdem bestehen zum Teil große Unterschiede bei  $0,0 < x < 0,5$  in  $\text{Li}_x\text{C}_6$ . Der Grund hierfür liegt voraussichtlich in unterschiedlichen Versuchsbedingungen und Graphit-Zusammensetzungen, da diese sich bei der Mikrostruktur sowie der Kristallinität unterscheiden können [61].

## 5.2 Versuchsdurchführung

Vor den Experimenten wurde die Zelle mit einem Strom von 0,5C für 15 Zyklen zwischen 3,0 V und 4,2 V vorzykliert, um den Einfluss verzögerter Formierungs-Prozesse auf die Dickenänderung zu reduzieren [305]. Der Versuchsaufbau ist in Abb. 41b gezeigt. Dieser ist bezüglich des Messprinzips mit dem in Kap. 4.2 beschriebenen Aufbau identisch. Die Messungen entstanden

im Rahmen der Bachelorarbeit von Daniel Beike [337].

Die Oberflächentemperatur der Pouchzelle wird über einen Infrarot-Temperatursensor (CS, Optris GmbH, Deutschland) erfasst. Der Sensor hat eine Auflösung von  $0,1\text{ }^\circ\text{C}$ , eine Reproduzierbarkeit von  $\pm 0,5\text{ }^\circ\text{C}$  sowie eine Genauigkeit von  $\pm 1,5\text{ }^\circ\text{C}$ . Der Temperaturgradient auf der Oberfläche der Pouchfolie wurde experimentell mit einem vorgezogenen Thermographie-Experiment auf unter  $0,5\text{ }^\circ\text{C}$  bestimmt. Daraus wird geschlossen, dass die Messung der Zelltemperatur an einer Position durch den Infrarot-Sensor im Rahmen der vorgestellten Untersuchung ausreichend ist. Überdies wird die Varianz der Temperatur in  $z'$ -Richtung als vernachlässigbar angenommen, was sich mit der Kontaktierung über massive Kupferblöcke als Wärmesenke begründen lässt. Zusätzlich ist die Dicke der Zelle verhältnismäßig gering, sodass Temperaturgradienten in Dickenrichtung nicht begünstigt werden. Der Aufbau wird in einer Temperaturkammer bei einer konstanten Temperatur von  $25\text{ }^\circ\text{C}$  betrieben. Die Temperaturregelung erfolgt über eine Peltier-Kühlung sowie eine resistive Heizung, was einen vibrationsarmen Betrieb ermöglicht.

Die thermische Ausdehnung der Zelle wird durch die Erwärmung der Zelle bei konstantem Ladezustand ermittelt. Dies wird über eine Puls-Anregung erreicht. Dabei wird die Zelle für  $2,5\text{ h}$  abwechselnd mit einem Lade- und einem Entladestrom von  $2\text{ C}$  belastet. Die Periodendauer beträgt dabei  $1\text{ s}$ , somit ist die Dauer des Ladepulses  $0,5\text{ s}$  und die des Entladepulses  $0,5\text{ s}$ . Im Anschluss folgt eine Pause von  $2\text{ h}$  zur thermischen und elektrochemischen Relaxation. Obwohl die Stromstärke beim Ladepuls mit  $2\text{ C}$  doppelt so hoch wie die maximale Laderate von  $1\text{ C}$  beträgt, wird keine Schädigung des Aktivmaterials erwartet. Dies wird mit der kurzen Pulsdauer sowie den SoCs von unter  $80\%$  begründet, da bei niedrigen SoCs die Diffusionsprozesse in Graphit schneller ablaufen [59]. Zur Berechnung der thermischen Ausdehnung wird der letzte Wert für die Dickenänderung und die Temperatur der Zelle während der Puls-Belastung sowie die jeweiligen Werte nach  $2\text{ h}$  Relaxation verwendet

$$\alpha_{\text{Zelle}} = \frac{t_{2,5\text{h Puls}} - t_{\text{Ruhe}}}{T_{2,5\text{h Puls}} - T_{\text{Ruhe}}} \quad (5.25)$$

wobei  $\alpha_{\text{Zelle}}$  die thermische Ausdehnung der Zelle ist und  $t_{2,5\text{h Puls}}$  die Dicke der Zelle nach  $2,5\text{ h}$  Pulsbelastung darstellt. Die Dicke der Zelle  $2\text{ h}$  nach der Pulsbelastung ist  $t_{\text{Ruhe}}$ . Eine Veranschaulichung der Berechnung ist im Anhang in Abb. 73 gezeigt. Die Temperaturen an diesen Zeitpunkten sind mit  $T$  gekennzeichnet. Die thermische Ausdehnung der Wegsensoren wird nicht betrachtet, da diese in Referenz [253] bei den gleichen Wegsensoren als vernachlässigbar eingestuft wurde. Das Experiment wird bei SoCs von  $0\%$ ,  $25\%$ ,  $50\%$  und  $75\%$  SoC mit jeweils fünf Wiederholungen durchgeführt. Der geladene Zustand der Zelle wird in dieser Untersuchung über einen CC-CV-Ladevorgang mit  $0,5\text{ C CC}$  und  $0,05\text{ C}$  als Abbruchkriterium definiert.

## 5.3 Ergebnisse und Diskussion

Im Folgenden werden die Ergebnisse aus Experiment und Simulation vorgestellt und diskutiert. Dabei wird zunächst bei einer Entladung mit geringem Strom ein geeignetes Graphit-Profil ausgewählt. Mit diesem wird das Verhalten der Zelle bei höheren Entladeraten untersucht.

### 5.3.1 Dickenänderung der Zelle bei geringem Strom

Zunächst werden die fünf aus der Literatur abgeleiteten Profile für die Volumenänderung im Graphit mit experimentellen Daten verglichen. Hierzu wird eine Entladung der Zelle mit  $0,1\text{ C}$  herangezogen, um thermische Ausdehnung und Konzentrationsgradienten zu vernachlässigen

[304]. Die experimentellen und simulierten Verläufe für das Vollzellen-Potential sowie die Dickenänderung sind in Abb. 43 zu sehen.

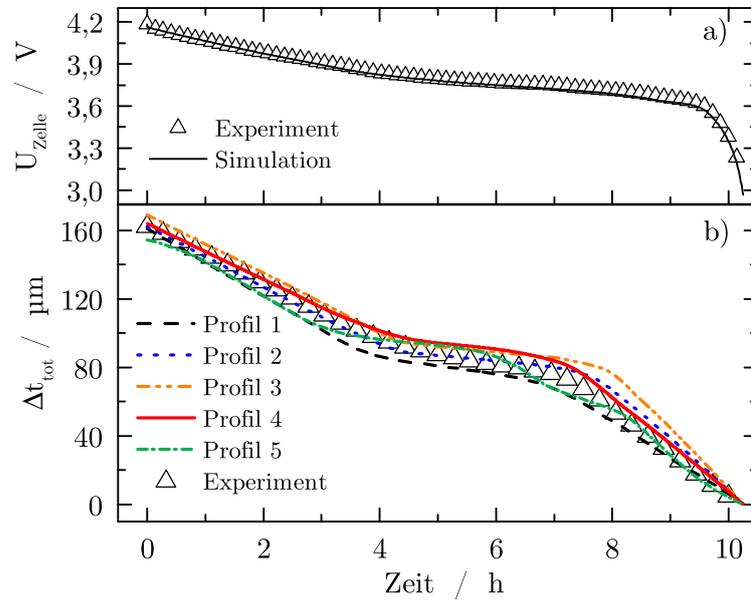


Abbildung 43: Simulation und Validierung einer Entladung mit 0,1C. a) Potential der Zelle. b) Dickenänderung der Zelle.

Die simulierten Verläufe für das Potential (Abb. 43a) sind für den kompletten Entladevorgang in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Die berechneten Dickenänderungsverläufe aus Abb. 43b zeigen eine gute Übereinstimmung beim Startwert der Entladung. Zusätzlich wird das Plateau zwischen 5 h und 7 h qualitativ bei allen Graphit-Profilen abgebildet. Die Untersuchung wird mit dem Profil aus Ohzuku et al. [38] (Profil 4) fortgeführt, da der daraus resultierende Verlauf der Dickenänderung der Pouchzelle an beiden Rändern des Plateaus das gleiche Verhalten wie die Messung zeigt.

### 5.3.2 Thermische Ausdehnung

Die Ergebnisse des Puls-Experiments sind in Abb. 44 dargestellt.

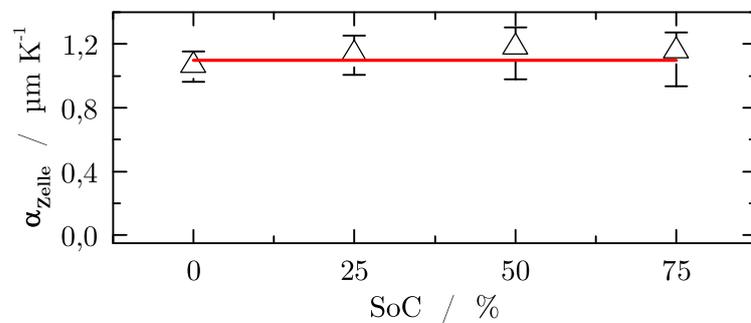


Abbildung 44: Thermische Ausdehnung der Zelle bei verschiedenen SoCs.

Die Fehlerbalken deuten den maximalen und den minimalen Messwert bei fünf Messungen an und das Symbol den Mittelwert. Der SoC scheint einen geringen Einfluss auf die thermische Ausdehnung der Zelle zu haben. Für die Simulation und die Interpretation der experimentellen Daten wird eine thermische Ausdehnung der Zelle von  $1,1 \mu\text{m K}^{-1}$  verwendet. Dieser Wert ist durch die horizontale rote Linie in Abb. 44 gekennzeichnet.

### 5.3.3 Verhalten der Zelle bei Stromraten von 0,5C bis 2C

Die simulierten und gemessenen Verläufe für das Zellpotential und die Erwärmung der Zelle  $\Delta T$  sind in Abb. 45 verglichen.

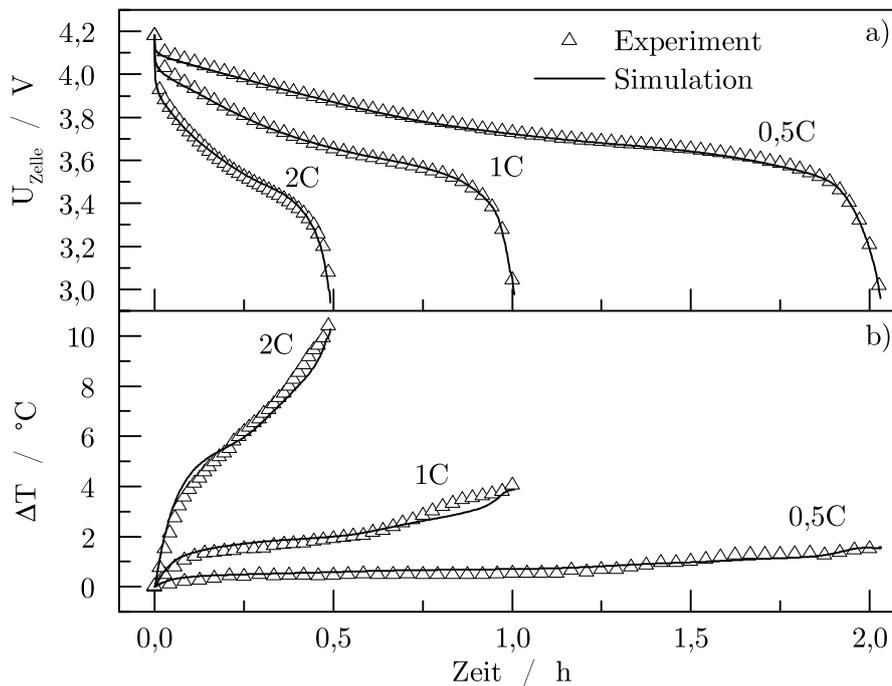


Abbildung 45: Vergleich zwischen Simulation und Messung bei verschiedenen Entladeraten. a) Potential. b) Erwärmung der Zelle.

Beide Ausgangsgrößen werden gut durch das elektrochemisch-thermische Modell beschrieben. Das simulierte Zellpotential in Abb. 45a zeigt vor allem bei C-Raten von 0,5C und 1C eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Bei der Erwärmung der Zelle, dargestellt in Abb. 45b, kommt es zu geringen Abweichungen zwischen Simulation und Messung. Dies wird der begrenzten Verfügbarkeit von zur Entropie korrelierten Spannungsverläufen für die untersuchten Elektroden zugeschrieben. Hervorzuheben ist dabei die mit Ni und Mn versetzte LCO-Kathode, da die Materialzusammensetzung einen starken Einfluss auf die Phasenwechsel und somit die Entropie hat [336, 338]. Trotzdem wird der gemessene Temperaturverlauf durch das Modell mit ausreichender Präzision nachgebildet, sodass ein Vergleich der thermischen Ausdehnung und der interkalations-induzierten Dickenänderung ermöglicht wird.

Da die Validität des elektrochemisch-thermischen Modells in Abb. 45 nachgewiesen wurde, erfolgt nun die Auswertung der simulierten und gemessenen Dickenänderung der Zelle. Diese sind in Abb. 46 für die unterschiedlichen C-Raten dargestellt.

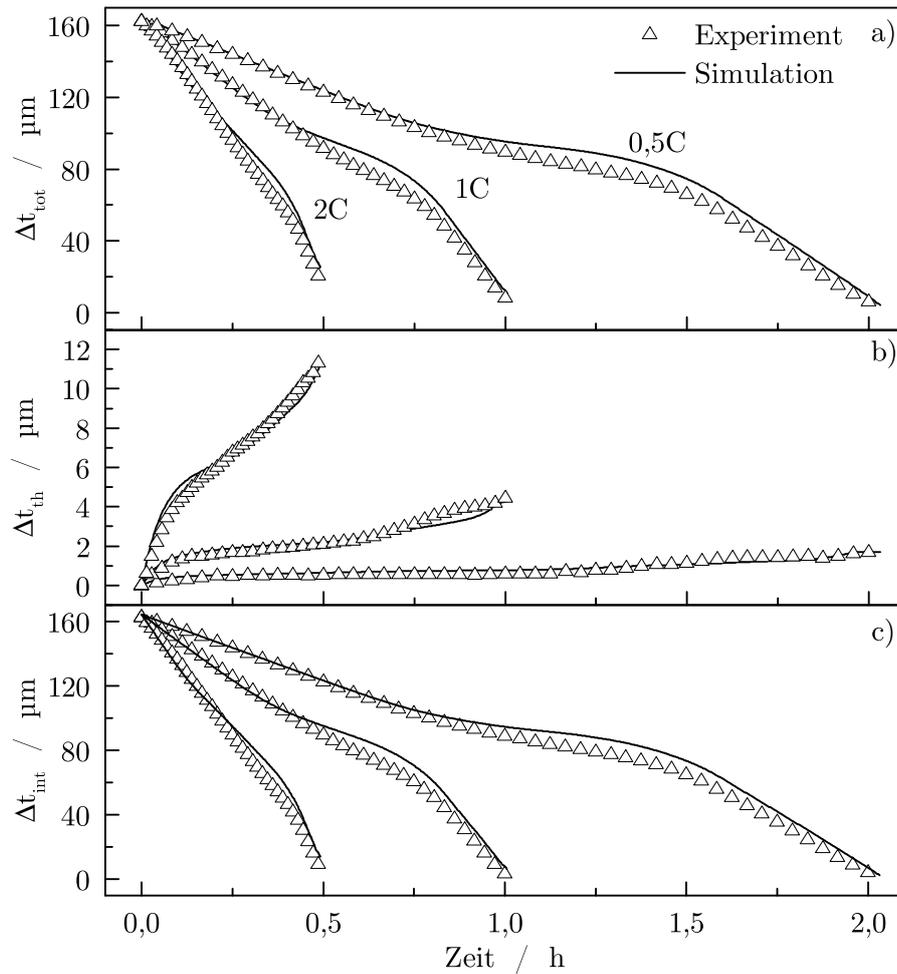


Abbildung 46: Simulierte und gemessene Dickenänderungs-Verläufe bei verschiedenen Entladeraten. a) Gesamte Dickenänderung  $\Delta t_{\text{tot}}$ . b) Thermische Ausdehnung  $\Delta t_{\text{th}}$ . c) Interkalations-Ausdehnung  $\Delta t_{\text{int}}$ .

Die gesamte Dickenänderung der Zelle  $\Delta t_{\text{tot}}$  ist in Abb. 46a zu sehen. Vor allem am Anfang und am Ende der Entladung sind die simulierten und gemessenen Verläufe für alle C-Raten sehr gut vergleichbar. Die Abweichung zwischen ca. 50 % SoC und 25 % SoC ist auch für die Entladung mit 0,1C zu beobachten und wird der Wahl des Profils für die Volumenänderung im Graphit zugeschrieben.

Der Verlauf der thermischen Ausdehnung ist in Abb. 46b dargestellt. Die experimentelle thermische Ausdehnung wird dabei aus der Oberflächentemperatur der Zelle und dem experimentell ermittelten Wert für  $\alpha_{\text{Zelle}}$  berechnet. Temperaturgradienten in  $z'$ -Richtung werden dabei vernachlässigt, was aufgrund der Biot-Zahl zulässig ist. Für dickere Zellen, wie beispielsweise prismatische Zellen, ist dieser Temperaturgradient jedoch zu berücksichtigen [253]. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung von Simulation und Messung, da für beide Verläufe der gleiche Wert von  $\alpha_{\text{Zelle}}$  verwendet wurde.

Die Interkalations-Ausdehnung  $\Delta t_{\text{int}}$  ist in Abb. 46c zu sehen. Diese wurde im experimentellen Fall über Gleichung (5.11) bestimmt. Bei  $\Delta t_{\text{tot}}$  und  $\Delta t_{\text{int}}$  ist mit steigender C-Rate ein zunehmendes Verschwinden des Plateaus im Verlauf der Dickenänderung zu erkennen. Da die Partikel-

Ausdehnung ausschließlich von der durchschnittlichen Lithium-Konzentration  $\bar{c}_s$  im Partikel abhängt und nicht von Konzentrations-Gradienten im Partikel beeinflusst wird (Gleichung 5.3), ist die Reduzierung des Dicken-Plateaus bei der Pouchzelle auf Konzentrationsgradienten in der Elektrode in  $z$ -Richtung zurückzuführen.

### 5.3.4 Analyse des Relaxationsverhaltens

Zur Validierung des vermuteten Konzentrationsgradienten in  $z$ -Richtung wird das Relaxationsverhalten der Zelle untersucht. Dabei wird zunächst das Verhalten der Zelle nach dem Ende der Entladungen bei unterschiedlichen C-Raten in Abb. 47 analysiert.

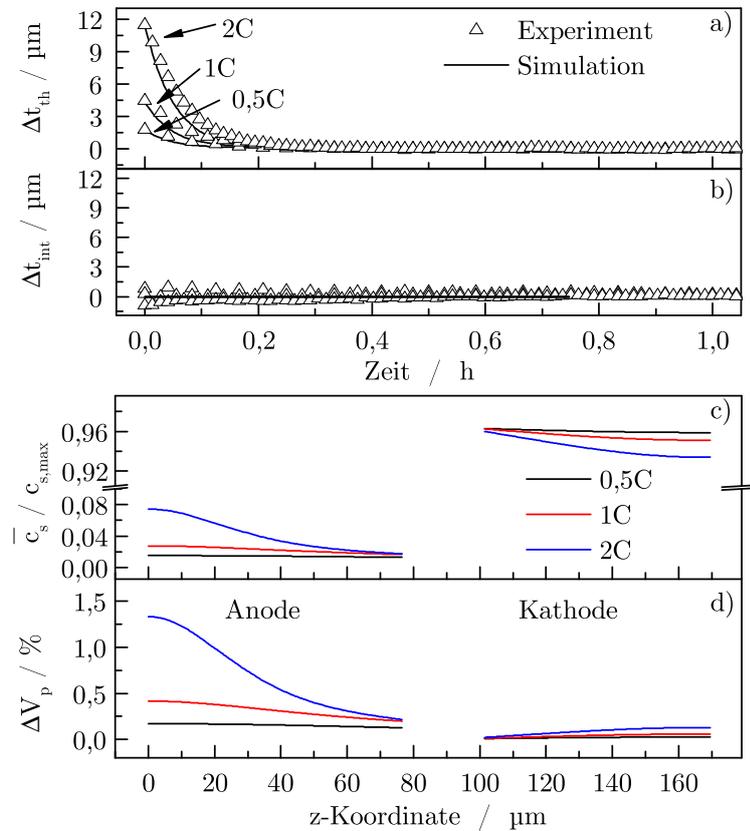


Abbildung 47: Verhalten der Zelle nach dem Ende der Entladung bei unterschiedlichen Entladeraten. a) Thermische Ausdehnung  $\Delta t_{th}$ . b) Interkalations-Ausdehnung  $\Delta t_{int}$ . c) Normalisierte durchschnittliche Lithium-Konzentration in der porösen Elektroden-Domäne beim Ende der Entladung. d) Interkalations-induzierte Volumenänderung  $\Delta V_p$  in den Elektroden-Partikeln vor der Relaxation.

Zur besseren Lesbarkeit wird die Zeit am Ende der Entladung auf 0 gesetzt. Zusätzlich werden die Werte für die Dickenänderung vertikal verschoben, sodass nach 1 h Relaxationszeit ein Wert von 0 μm vorliegt. Die thermische und die Interkalations-Ausdehnung sind in Abb. 47a und 47b zu sehen. Die Interkalations-Ausdehnung ist vernachlässigbar verglichen mit der thermischen Ausdehnung, was in Übereinstimmung mit anderen Publikationen ist [253, 339]. Der Grund für die konstante Interkalations-Dicke der Zelle ist im durchschnittlichen Lithiierungsgrad  $\bar{c}_s / c_{s,max}$

der Partikel und der resultierenden Volumenänderung  $\Delta V_p$  zu finden. Beide Parameter sind in Abb. 47c und 47d zum Entladeschluss dargestellt. Bei allen aufgebrauchten C-Raten ist  $\bar{c}_s/c_{s,max}$  in der Region linearer Volumenänderung in der Graphit-Elektrode. Dadurch beeinflusst die Konzentrationsangleichung durch die Elektrode während der Relaxation nicht die Dickenänderung der Zelle, da diese vom durchschnittlichen Wert von  $\Delta V_p$  abhängig ist (Gleichung 5.8). Zur Untersuchung des verschwindenden Dicken-Plateaus bei der 2C-Entladerate wird die Entladung in einem weiteren Versuch nach 1200 s gestoppt. Die Ergebnisse dieses Experiments sind in Abb. 48 dargestellt.

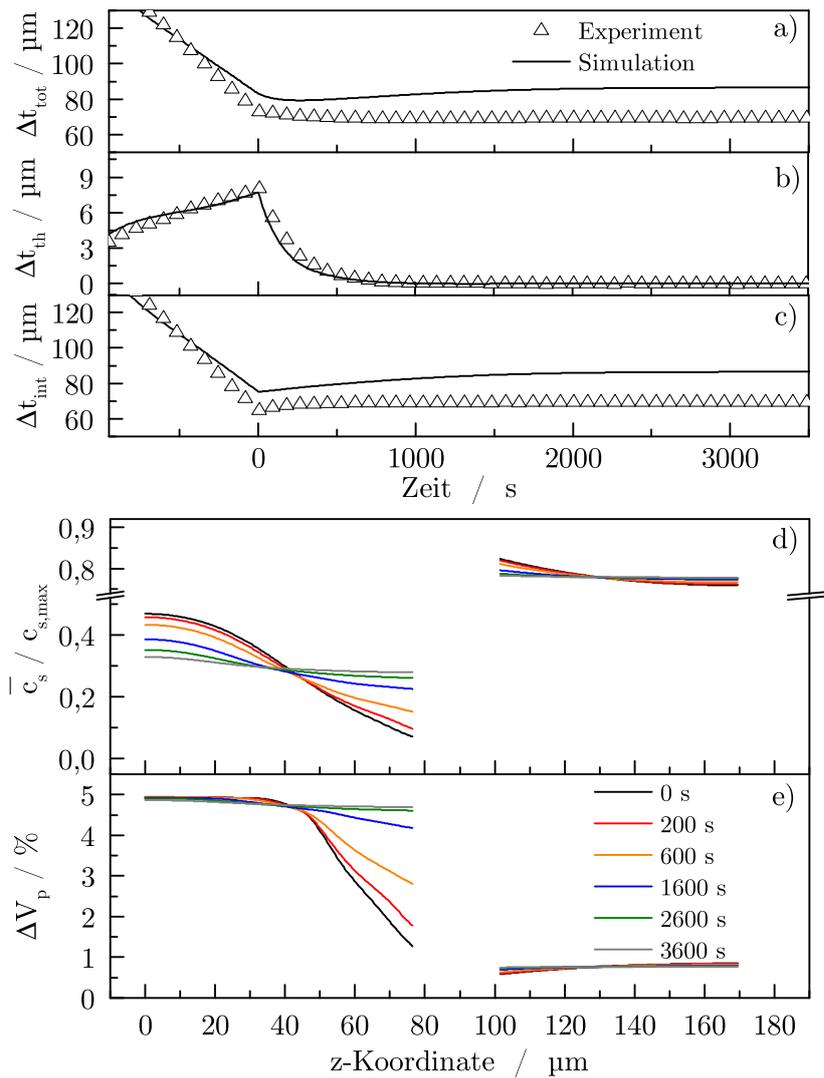


Abbildung 48: Messung und Simulation des Zellverhaltens bei einer nach 1200 s gestoppten 2C-Entladung. a) Gesamte Dickenänderung der Zelle  $\Delta t_{tot}$ . b) Thermische Ausdehnung  $\Delta t_{th}$ . c) Interkalations-Ausdehnung  $\Delta t_{int}$ . d) Normalisierte durchschnittliche Lithium-Konzentration in der porösen Elektroden-Domäne nach unterschiedlichen Relaxationszeiten. e) Interkalations-induzierte Volumenänderung  $\Delta V_p$  in den Elektroden-Partikeln nach unterschiedlichen Relaxationszeiten.

Die Zeit wird zu Beginn der Relaxationsphase auf 0 gesetzt. Der Entladezeitpunkt bei 1200 s entspricht einem Zell-SoC von 32 % und einem durchschnittlichen Lithiierungsgrad in der negativen Elektrode von  $x \approx 0,3$  in  $\text{Li}_x\text{C}_6$ . Dieser Punkt liegt in der Plateau-Region von  $\Delta V_{p,\text{neg}}$  kurz vor der linearen Region bei niedrigeren Lithiierungsgraden (Abb. 42a). Die simulierten und experimentellen Werte für  $\Delta t_{\text{tot}}$  aus Abb. 48a stimmen bei Beginn der Relaxationsphase gut überein. Der experimentelle Wert bleibt jedoch nach 500 s konstant, wohingegen der simulierte Wert bis zu einem Zeitpunkt von 2000 s zunimmt. Die Simulation der thermischen Ausdehnung  $\Delta t_{\text{th}}$  ist in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Nach ca. 1000 s Relaxationszeit ist die thermische Ausdehnung abgeklungen. Im Gegensatz zur Relaxations-Messung am Ende der Entladung ist eine Zunahme der Interkalations-Ausdehnung zu beobachten (Abb. 48c). Diese nähert sich im Experiment verglichen mit der Simulation schneller einem konstanten Wert an. Dieser Effekt wird der begrenzten Zuverlässigkeit des gewählten elektrochemischen Modellierungsansatzes zugeschrieben, da die eigentlich komplexe poröse Mikrostruktur der Elektroden auf einen einzigen charakteristischen Partikelradius reduziert wird. Vor allem bei hohen Konzentrationsgradienten durch die Elektrode werden durch diese Vereinfachung voraussichtlich überlagerte Relaxationspfade bezüglich Temperatur, Volumenänderung oder lokale elektrochemische Variablen verzerrt. Die Zunahme der Interkalations-Ausdehnung lässt sich aus den Abbildungen 48d und 48e begründen. Da für die Volumenänderung der Kathoden-Partikel ein linearer Zusammenhang besteht, beeinflussen ausschließlich Konzentrationsgradienten durch die negative Elektrode die Ausdehnung der Zelle während der Relaxation. Zu Beginn der Relaxationsphase liegt der durchschnittliche Lithiierungsgrad  $\bar{c}_s/c_{s,\text{max}}$  der Partikel in der negativen Elektrode zwischen 0,07 und 0,47. Dieser deutliche Gradient reduziert sich während der Relaxation. Die resultierende Partikelausdehnung  $\Delta V_p$  in den Elektroden ist in Abb. 48e dargestellt. Bis zu einer Position in  $z$ -Richtung von ca. 40  $\mu\text{m}$  ist der Lithiierungsgrad während der kompletten Relaxationszeit im Bereich des Graphit-Plateaus für die Volumenänderung. Partikel zwischen 40  $\mu\text{m}$  und 76,5  $\mu\text{m}$  zeigen eine geringere Volumenänderung, da deren Lithiierungsgrad in der linearen Region des Graphit-Profiles liegt. Während der Relaxation gleicht sich der Lithiierungsgrad der negativen Elektrode auf einen Wert von ca. 0,3 in  $\text{Li}_x\text{C}_6$  an und die Volumenänderung der Partikel nahe des Separators nimmt wieder zu.

## 5.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde eine präzise Modellierung der Dickenänderung einer Lithium-Ionen-Zelle im Entladefall durchgeführt. Dabei wurden die Ergebnisse aus Kapitel 4 für die Umrechnung der lokalen Lithium-Konzentration auf eine Dickenänderung der gesamten Zelle genutzt. Aufgrund der vorangegangenen Untersuchung der Dehnungsfortsetzung von der Partikel- auf die Elektrodenebene und der Verwendung einer ladezustandsabhängigen Volumenänderung in der negativen Elektrode ließ sich eine sehr gute Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen erreichen, was verglichen mit dem Stand der Technik in der Modellierung eine Neuheit darstellt. In der vorgestellten Methodik zur Simulation der Zelldicke wird ein 1D PCM, ein 0D thermisches Modell und eine Berechnung der Dickenänderung einer Pouchzelle verwendet.

Zunächst wurden die Biot-Zahlen in Dickenrichtung und Längsrichtung der Zelle berechnet, um die Verwendung des 0D thermischen Modells zu rechtfertigen. Die gesamte Verschiebung (Dickenänderung) der Zelle wurde durch die Superposition von Interkalations-Ausdehnung und thermischer Ausdehnung berechnet. Mit allen abgeleiteten Profilen wurde zusammen mit den in Kapitel 4 hergeleiteten Randbedingungen für eine 0,1C-Entladung verglichen mit der Literatur eine signifikant bessere Nachbildung experimenteller Daten erreicht [191].

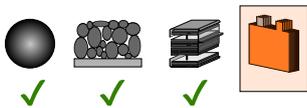
Für die Untersuchung des Verhaltens bei höheren Stromraten wurde das am besten passende Graphit-Profil ausgewählt. Zusätzlich wurde die thermische Ausdehnung der Zelle durch Puls-Anregungs-Versuche ermittelt. Das vorgestellte Modell ist in der Lage, den Verlauf der Dickenänderung der Pouchzelle auch bei höheren C-Raten akkurat abzubilden. Sowohl in der Simulation, als auch in der Messung war ein Verschwinden des charakteristischen Dicken-Plateaus bei höheren C-Raten zu erkennen, was auf Konzentrationsgradienten durch die negative Elektrode zurückgeführt werden könnte. Somit lassen sich anhand der Simulation und Messung der Dickenänderung Konzentrationsgradienten durch die Elektrode validieren.

Die Dickenänderung während der Relaxation konnte am Ende der Entladung allein auf thermische Relaxation zurückgeführt werden, wohingegen ein Abbruch der 2C-Entladung bei 1200 s einen Anstieg der Interkalations-Zelldicke während der Relaxation zeigte. Dieser resultiert aus Konzentrationsgradienten in der negativen Elektrode, welche einen breiteren Lithiierungsbereich abdecken als die Plateauregion in der Volumenänderung des Graphits. Um die Relaxationseffekte in physiko-chemischen Modellen detailliert darzustellen, bedarf es jedoch präziserer temperaturabhängiger Transportparameter in der flüssigen und festen Phase, sowie einer detaillierteren Darstellung der Mikrostruktur durch die Integration mehrerer charakteristischer Partikelradien. Das vorgestellte Modell lässt sich unkompliziert auf bestehende elektrochemisch-thermische Modelle von Lithium-Ionen-Zellen anwenden.

In dieser Dissertation erfolgte somit bisher konsequent die experimentelle und / oder simulative Untersuchung von Volumenänderungs-Effekten von der Kristallstruktur-Ebene auf die Elektrodenoberfläche bis zur eindimensionalen, validierten Simulation einer Pouchzelle. Dabei zeigte sich, dass die Übertragung von Lithiierungsgraden im Partikel auf die Dicke der Elektroden und damit der Vollzelle möglich ist und sehr gut mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmt. Als nächstes stellt sich die Frage, wie sich bei großformatigen Zellen die mechanischen Effekte (Dickenänderung und mechanische Spannungen) verhalten. Um dies zu untersuchen, wird im folgenden Kapitel der eindimensionale Modellierungsansatz in ein multi-dimensionales Modell integriert, sodass sich Zelldesigns zusätzlich zu den thermischen und den ladezustands- Inhomogenitäten [168, 340] nun auch anhand der mechanischen Inhomogenitäten bewerten lassen.

# Kapitel 6

## Simulation großformatiger Zellen



In diesem Kapitel wird der Ansatz der eindimensionalen Simulation der Zelldicke (Kapitel 5) um ein 2D-Ableitermodell erweitert, um mechanische Gradienten auch bei großformatigen Zellen zu simulieren. Sofern nicht anders referenziert, orientiert sich dieses Kapitel an der im Rahmen dieser Dissertation angefertigten Publikation „Multi-Dimensional modeling of the influence of cell design on temperature, displacement and stress inhomogeneity in large-format lithium-ion cell“ [341]. Ziel ist dabei die Etablierung eines weiteren Bewertungskriteriums für unterschiedliche Zelldesigns in Ergänzung zu konventionellen Kriterien wie der Temperatur-Homogenität und der SoC-Homogenität [158, 186, 340, 342–347]. Dieses Kriterium ist die mechanische Homogenität, welche sich in zwei Aspekte aufteilen lässt:

Der erste Aspekt ist die räumliche Verteilung der Dickenänderung der Zelle im Betrieb. Aus Inhomogenitäten bei dieser resultiert eine uneinheitliche mechanische Druckverteilung, welche zu beschleunigter Zellalterung führen kann [200]. Als Grund hierfür wird die lokale Porenverengung im Separator vermutet, was durch die ungleiche Ausnutzung des Aktivmaterials Lithium Plating begünstigt [201, 203]. Zudem können mechanische Inhomogenitäten im Zellwickel das Knicken und somit die Beschädigung der Elektroden hervorrufen [56, 197].

Die zweite zu bewertende Ausgangsgröße ist die mechanische Spannung in den Aktivmaterial-Partikeln. Dieser kann zum Brechen der Partikel führen und somit die Alterung beschleunigen, da SEI neu ausgebildet werden muss und dadurch Lithium konsumiert wird [222, 348]. Zudem kann die Beschädigung von Partikeln in deren elektronischer Dekontaktierung resultieren, wodurch sich deren Kapazität nicht mehr zur Zyklisierung nutzen lässt [285].

### 6.1 Modellierung

Zunächst wird der Modellierungsansatz und die Kopplung der einzelnen verwendeten Modelle erklärt. Im Anschluss wird auf die wichtigsten Modellgleichungen sowie die untersuchten Zelldesigns eingegangen.

### 6.1.1 Modellierungsansatz

Es wird das in Kapitel 5 vorgestellte Modell anhand eines multi-dimensionalen Modells erweitert, um lokale Stromdichten, Temperaturen, Dickenänderungen und mechanische Spannungen im Partikel zu berechnen. Der grundsätzliche Modellaufbau ist in Abb. 49 dargestellt.

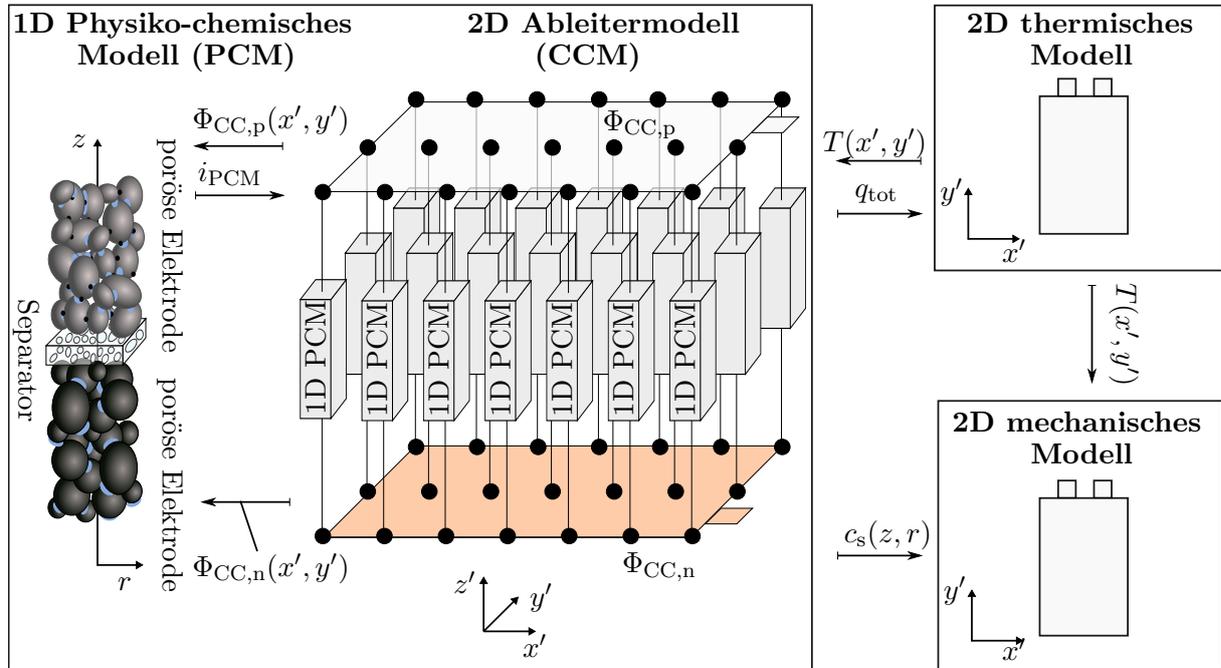


Abbildung 49: Modellierungsansatz: 1D physiko-chemische Modelle (PCM) werden über ein 2D Ableitermodell (CCM) miteinander gekoppelt. Die thermische Kopplung erfolgt über ein 2D thermisches Modell und die lokale Dicken- und mechanische Spannungsberechnung über ein 2D mechanisches Modell.

Das 1D PCM bildet die Basis des multi-dimensionalen Modells. Aufgrund des elektrischen Widerstands der Ableiterfolie erfolgt ein Potentialabfall, sobald Strom an den Anschlussstabs angelegt wird. Dieser wird im 2D Ableitermodell (*engl.* current collector model, CCM) berechnet. Auf der 2D CCM-Geometrie sind 21 Knotenpunkte mit 1D Physiko-chemischen Modellen platziert, welche das lokale elektrochemische Verhalten der Zelle repräsentieren. Das lokale Potential aus dem 2D CCM wird an der jeweiligen Position für das 1D als Eingangsparameter verwendet und dieses übergibt den daraus resultierenden Strom an das 2D CCM. Somit ist das 1D PCM mit dem 2D CCM elektrochemisch gekoppelt.

Die Erwärmung wird über ein 2D thermisches Modell berechnet, welches vom 2D CCM die Wärmegenerationsrate  $q_{tot}$  als Eingangsparameter besitzt und die lokale Temperatur an das 2D ECM für die temperaturabhängigen Parameter des 2D CCM und des 1D PCM übergibt.

Die lokale Berechnung der Dickenänderung und der mechanischen Spannungen erfolgt über ein 2D Dickenänderung- und Spannungsmodell. Dieses greift auf die Lithium-Konzentration in der festen Phase aus dem 1D PCM, sowie auf die Temperatur des thermischen Modells zu.

Die lokalen Variablen werden im 2D CCM zwischen den einzelnen 1D PCM linear interpoliert, was sowohl die Konvergenz als auch die Präzision erhöht.

### 6.1.2 Untersuchte Zelldesigns

Es werden zwei Zelldesigns untersucht. Zum einen das Zelldesign mit nebeneinander liegenden Anschlussstabs (Reguläres Design, RD) und zum anderen das Design mit gegenüberliegenden Anschlussstabs (*engl.* Counter Tab Design, CT). Beide Designs sind zusammen mit den thermischen Randbedingungen in Abb. 50 zu sehen.

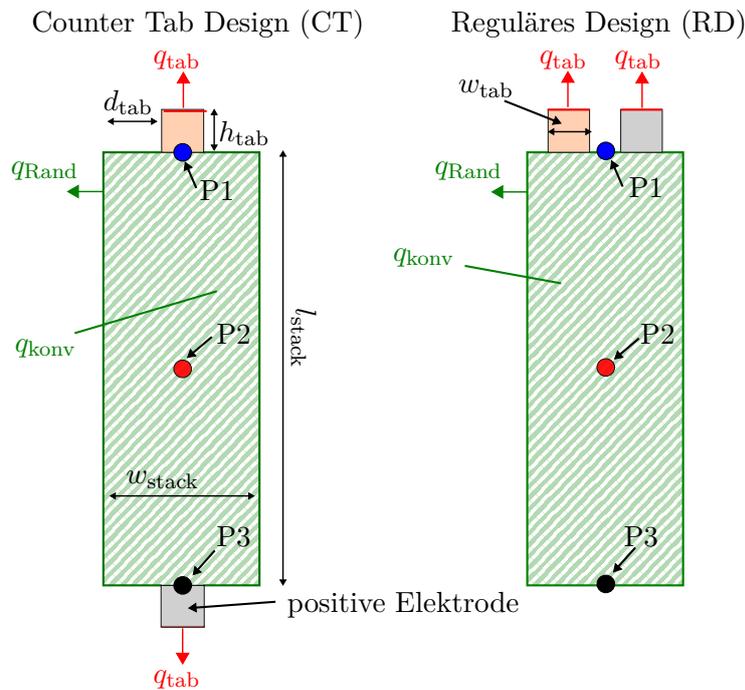


Abbildung 50: Miteinander verglichene Zelldesigns und thermische Randbedingungen.

Die geometrischen Daten der beiden Designs sind in Tabelle 6.1.2 zusammengefasst.

Parameter	Beschreibung	RD	CT
$d_{\text{tab}}$	Abstand des Tabs zum Rand	35 mm	10 mm
$w_{\text{tab}}$	Tabbreite	30 mm	30 mm
$h_{\text{tab}}$	Tabhöhe	30 mm	30 mm
$l_{\text{stack}}$	Länge Elektrodenstack	300 mm	300 mm
$w_{\text{stack}}$	Breite Elektrodenstack	100 mm	100 mm
$L_{\text{Zelle}}$	Dicke des Elektrodenstapels	6,4 mm	6,4 mm

### 6.1.3 Thermische Simulation

Die lokale Determinierung der Zelltemperatur erfolgt über eine zweidimensionale Energiebilanz. Dabei wird die lokale Wärmegenerationsrate der einzelnen 1D PCMs verwendet. Die Wärmeleitung erfolgt in  $x$ - und  $y$ -Richtung und als Wärmeaustausch mit der Umgebung wird auf der Oberfläche des Elektrodenstacks sowie an den Ränder der Pouchfolie ein konvektiver Wärme-

übergang verwendet. In Kapitel 5 wurde bereits gezeigt, dass sich Temperaturgradienten in  $z$ -Richtung vernachlässigen lassen. Die Wärmegeneration aus dem 1D PCM ergibt sich zu:

$$q_{\text{PCM}} = \frac{\chi}{t_{\text{Zelle}}} \int_0^{t_{\text{Zelle}}} \left( \mathbf{i}_s \nabla \phi_s + \mathbf{i}_l \nabla \phi_l + a_s F j_n \left( \eta + T \frac{\partial U_0}{\partial T} \right) \right) dx \quad (6.1)$$

Wobei der Parameter  $\chi$  in diesem Modell sich errechnet zu

$$\chi = \frac{t_{\text{Zelle}}}{t_{\text{CC,neg}} + t_{\text{CC,pos}} + t_{\text{Zelle}}} \quad (6.2)$$

Um den wärmeableitenden Effekt der Zuleitung und der Kontaktierung mit zu berücksichtigen, wird außen an den Tabs ein weiterer konvektiver Wärmeübergang definiert:

$$q_{\text{tab}} = \alpha_{\text{tab}} (T - T_{\infty}) \quad (6.3)$$

wobei  $q_{\text{tab}}$  der aus den Tabs abgeführte Wärmestrom ist und  $\alpha_{\text{tab}}$  den Wärmeübergangskoeffizienten darstellt, welcher die Wärmeleitung der Kontaktierung beinhaltet. Die in den Ableiterfolien generierte Wärme ist auf das Volumen bezogen

$$q_{\text{CC}} = i_{\text{CC}} \nabla \Phi_{\text{CC}} \quad (6.4)$$

wobei  $i_{\text{CC}}$  die Stromdichte in der Ableiterfolie und  $\Phi_{\text{CC}}$  das Potential in der Ableiterfolie ist. Der Potentialabfall im Ableiter resultiert aus dem Ohm'schen Widerstand. Dieser wird mit einer Temperaturabhängigkeit modelliert, welche sich aus

$$\sigma_{\text{CC}}(T) = [\rho_{\text{R}}(1 + \alpha_{\text{T}}(T - T_0))]^{-1} \quad (6.5)$$

errechnet. Hierbei ist  $\sigma_{\text{CC}}$  die Leitfähigkeit der Ableiterfolie und  $\rho_{\text{R}}$  der spezifische Widerstand. Der Temperaturkoeffizient ist  $\alpha_{\text{T}}$  und  $T$  ist die lokale Zelltemperatur.

An der Oberseite und Unterseite der gesamte Zelle wird ein konvektiver Wärmeübergang definiert. Diese Wärmesenke errechnet sich zu

$$q_{\text{konv}} = 2 \cdot \alpha_{\text{konv}} (T - T_{\infty}) \quad (6.6)$$

An den Rändern erfolgt der Wärmeübergang mit dem gleichen Wärmeübergangskoeffizienten

$$q_{\text{Rand}} = \frac{\alpha_{\text{konv}}}{L_{\text{Zelle}}} (T - T_{\infty}) \quad (6.7)$$

Die Wärmebilanz ergibt sich insgesamt zu

$$(\rho c_p)_{\text{stack}} = \nabla \cdot (\lambda \nabla T) + q_{\text{tot}} - \frac{q_{\text{konv}}}{L_{\text{Zelle}}} \quad (6.8)$$

Wobei  $q_{\text{tot}}$  die aus dem Ableitermodell übergebene Wärmegeneration ist, welche sich aus der Wärmegeneration im 1D PCM und in den Ableitern ergibt

$$q_{\text{tot}} = q_{\text{PCM}} + q_{\text{CC,n}} + q_{\text{CC,p}} \quad (6.9)$$

### 6.1.4 Lokale Dickenänderung und mechanische Spannungen im Partikel

Als mechanische Bewertungskriterien werden zum einen die lokale Dickenänderung der Zelle sowie die Differenz dieser Größe über die Zelloberfläche, sowie die mechanischen Spannungen in den Aktivmaterial-Partikeln verwendet. Die Bestimmung dieser Größen aus dem Modell wird im Folgenden erläutert.

#### Lokale Dickenänderung der Zelle

Die Dickenänderung der Zelle erfolgt analog zu Kapitel 5. Diese setzt sich aus der thermischen Ausdehnung  $\Delta t_{\text{th}}$  und der Ausdehnung durch Interkalation  $\Delta t_{\text{int}}$  zusammen

$$\Delta t_{\text{tot}} = \Delta t_{\text{int}} + \Delta t_{\text{th}} \quad (6.10)$$

Die thermische Ausdehnung berechnet sich über

$$\Delta t_{\text{th}} = \alpha_{\text{Zelle}}(T - T_0) \quad (6.11)$$

wobei  $T$  die lokale Temperatur der Zelle ist und  $T_0$  die Anfangstemperatur. Als thermischer Ausdehnungskoeffizient  $\alpha_{\text{Zelle}}$  wird wie auch im Kapitel zuvor ein konstanter Wert von  $1,1 \mu\text{m K}^{-1}$  verwendet. Die Interkalations-Ausdehnungen der einzelnen Elektroden berechnen sich zu

$$\Delta t_{\text{neg}} = \epsilon_{\text{s,neg}} \int_0^{t_{\text{neg}}} \Delta V_{\text{p,neg}} \left( \frac{\bar{c}_{\text{s,neg}}}{c_{\text{s,max,neg}}} \right) dz - \epsilon_{\text{s,neg}} t_{\text{neg}} \Delta V_{\text{p,neg}} \left( \frac{c_{\text{s,1,neg}}}{c_{\text{s,max,neg}}} \right) \quad (6.12)$$

$$\Delta t_{\text{pos}} = \epsilon_{\text{s,pos}} \int_0^{t_{\text{pos}}} \Delta V_{\text{p,pos}} \left( \frac{\bar{c}_{\text{s,pos}}}{c_{\text{s,max,pos}}} \right) dz - \epsilon_{\text{s,pos}} t_{\text{pos}} \Delta V_{\text{p,pos}} \left( \frac{c_{\text{s,1,pos}}}{c_{\text{s,max,pos}}} \right) \quad (6.13)$$

Diese wird zur Interkalations-Ausdehnung der gesamten Zelle umgerechnet

$$\Delta t_{\text{int}} = (\Delta t_{\text{neg}} + \Delta t_{\text{pos}}) \cdot n \quad (6.14)$$

#### Mechanische Spannungen in Partikeln

Verschiedene Untersuchungen zur Berechnung der mechanischen Spannungen im Partikel haben gezeigt, dass die maximalen Spannungen entweder im Zentrum des Partikels oder an der Oberfläche auftreten [191, 212, 272]. Dies wurde auch bei der Verwendung einer ladezustandsabhängigen Volumenänderung der Graphit-Partikel in der Literatur beobachtet [214] und in Kapitel 4.1 anhand eines Einpartikel-Modells nachgewiesen. Aufgrund dessen werden im Rahmen der vorgestellten Untersuchungen lediglich die mechanischen Spannungen an der Partikeloberfläche und im Zentrum berechnet. Basierend auf Gleichungen (3.74)-(3.76) ergeben sich an der Oberfläche und im Partikelzentrum folgende Zusammenhänge:

$$\sigma_r(0) = \frac{2E}{9(1-\nu)} [s(\bar{c}_s) - s(c_{\text{s,r=0}})] \quad (6.15)$$

$$\sigma_t(0) = \frac{2E}{9(1-\nu)} [s(\bar{c}_s) - s(c_{s,r=0})] \quad (6.16)$$

$$\sigma_t(R_p) = \frac{E}{3(1-\nu)} [s(\bar{c}_s) - s(c_{s,r=R_p})] \quad (6.17)$$

Hierbei ist  $\bar{c}_s$  die durchschnittliche Lithium-Konzentration im Partikel. Im Partikelzentrum entspricht die Radialspannung der Tangentialspannung.

Da die mechanischen Spannungen entlang der Elektrode variieren, werden für beide Elektroden jeweils die maximalen Spannungen errechnet. Dadurch erhält jede Position auf der Zelle einen skalaren Wert für die Maximalspannung, jeweils für die negative und die positive Elektrode:

$$\sigma_{\max,\text{neg}} = \max_{0 \leq z \leq t_{\text{neg}}} (\sigma_t(R_p), \sigma_t(0)) \quad (6.18)$$

$$\sigma_{\max,\text{pos}} = \max_{0 \leq z \leq t_{\text{pos}}} (\sigma_t(R_p), \sigma_t(0)) \quad (6.19)$$

Hierbei ist  $\sigma_{\max,\text{neg}}$  die maximale Spannung in der negativen Elektrode in einem 1D PCM und  $\sigma_{\max,\text{pos}}$  die maximale Spannung in der positiven Elektrode. Die im Modell verwendeten Parameter sind zu den in Kap. 5 verwendeten Parametern identisch. Die ergänzten Parameter sind in Tabelle 18 aufgelistet.

Tabelle 18: Verwendete Parameter in der Simulation. Hochgestellter Buchstabe *a* deutet einen abgeschätzten Wert an.

Bezeichnung	Variable	Wert
<b>Mechanische Parameter</b>		
E-Modul Graphit	$E_{\text{neg}}$	12 GPa [248]
E-Modul LCO	$E_{\text{pos}}$	370 GPa [234]
Poisson-Zahl Graphit	$\nu_{\text{neg}}$	0,3 [26]
Poisson-Zahl LCO	$\nu_{\text{pos}}$	0,2 [234]
<b>Thermische Parameter</b>		
Wärmeübergang an den Tabs	$\alpha_{\text{tab}}$	200 W m <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup> <i>a</i>
Konvektiver Wärmeübergang an Rändern und Oberfläche	$\alpha_{\text{konv}}$	35 W m <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup> [188]
Spezifischer Widerstand Kupfer	$\rho_{\text{R,neg}}$	0,0172 Ωmm <sup>2</sup> /m
Spezifischer Widerstand Aluminium	$\rho_{\text{R,pos}}$	0,0265 Ωmm <sup>2</sup> /m
Temperaturkoeffizient Kupfer und Aluminium	$\alpha_{\text{T}}$	3,9 × 10 <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup> [349]
Halbe Dicke Stromableiter Kupfer	$t_{\text{CC,neg}}$	5 μm [326]
Halbe Dicke Stromableiter Aluminium	$t_{\text{CC,pos}}$	7,5 μm [326]
Dicke einlagige Vollzelle	$t_{\text{zelle}}$	183 μm [326]
Anteil wärmeerzeugender Bestandteile in 1D PCM	$\chi$	0,932

## 6.2 Simulationsergebnisse

Zum Vergleich der beiden Zelldesigns wurden Entladungen mit 1C und 3C Entladerate simuliert. Eine geringere Entladerate wurde aufgrund der geringen auftretenden Gradienten auf der Zelle nicht betrachtet. Die Parameter stammen aus der Zelle vom Typ EnerTech SPB655060, für welche eine maximale Entladerate von 2C angegeben wird [350]. Somit wird eine Entladung mit 3C bereits als starke Belastung angesehen, sodass keine höhere Entladerate verwendet wird.

### 6.2.1 Temperatur- und Stromdichteverteilung

Zur Evaluierung der Eignung der thermischen Randbedingungen werden zunächst die Temperaturverteilungen am Ende der Entladung mit 1C und 3C Entladerate betrachtet. Diese sind in Abb. 51 gezeigt.

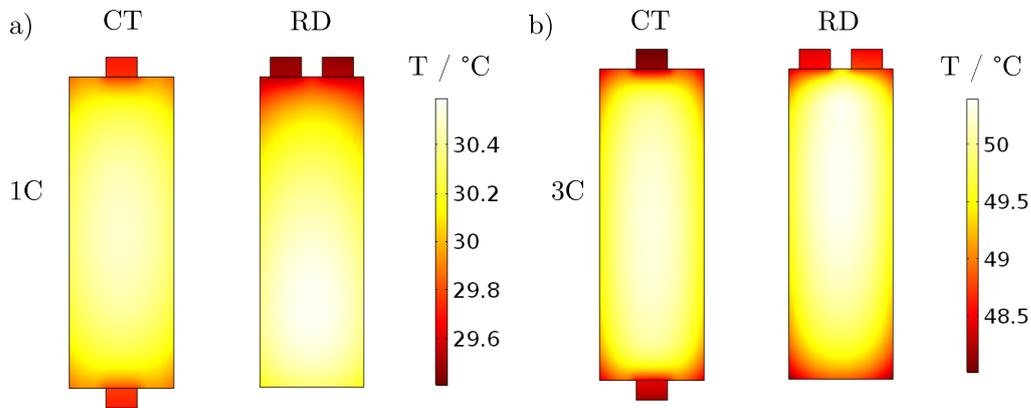


Abbildung 51: Verteilung der Oberflächentemperatur am Ende der Entladung (*engl.* end of discharge, EoD) bei beiden Zelldesigns. a) 1C Entladerate. b) 3C Entladerate.

Der Temperaturgradient ist beim CT-Design bei 1C Entladerate deutlich geringer als der des RD-Designs (Abb. 51a). Die maximale Temperatur liegt beim CT-Design in der Mitte der Zelle vor, wohingegen das Maximum beim RD-Design entfernter von den Tabs liegt. Dies lässt sich mit dem Wärmeübergang an den Anschlussstabs begründen und stimmt mit experimentellen Daten überein [343, 346]. Insgesamt ist der maximale Temperaturunterschied auch beim RD-Design mit einem Wert von ca. 1,5 °C gering.

Auch bei der Entladung mit 3C findet sich das Temperatur-Maximum beim CT-Design in der Mitte der Zelle. Beim RD-Design ist das Temperatur-Maximum etwas näher an den Anschlussstabs, was auch den Messungen und Simulationen aus der Literatur entspricht [184, 340, 346]. Aufgrund der guten Vergleichbarkeit mit Simulationen und Messungen aus der Literatur lässt sich von realistischen thermischen Randbedingungen ausgehen, sodass nun auf das elektrochemische und mechanische Verhalten eingegangen wird. Die Zellspannung, die durchschnittliche totale Dickenänderung  $\Delta t_{\text{tot}}$  sowie die lokalen Stromdichten  $i_{\text{PCM}}$  in  $z'$ -Richtung sind in drei ausgewählten Punkten (P1, P2 und P3) für die Entladungen mit 1C und 3C für beide Zelldesigns in Abb. 52 dargestellt.

Für beide Zelldesigns ist ein weniger ausgeprägtes Plateau in der Dickenänderung zwischen DoDs von 0,3 und 0,6 zu sehen. Dies deutet Konzentrationsgradienten durch die negative Elektrode an, da das Plateau aus der ladezustandsabhängigen Volumenänderung im Graphit resultiert. Der Versatz zwischen den Kurven bei 1C und 3C Entladerate lässt sich durch die größere thermische Ausdehnung bei 3C Entladerate erklären.

Beim CT-Design ist für beide Entladeraten zunächst an den Punkten P1 und P3 die Transferstromdichte geringfügig höher als in der Mitte (P2). Bei einem DoD von ca. 0,7 dreht sich diese Tendenz um und der Punkt in der Mitte hat eine höhere Stromdichte. Bei der höheren Entladerate zeigt sich die gleiche Tendenz. Zu Beginn der Entladung ist die Abweichung der Stromdichten zwischen den einzelnen Punkten mit ca. 3,3% bei 1C und 5,2% bei 3C verhältnismäßig gering. Der maximale Unterschied der Stromdichten tritt kurz vor dem Ende der Entladung auf und beträgt 4,7% bei 1C und 7,6% bei 3C Entladerate.

Beim RD-Design ist die Variation der Stromdichte deutlich höher. Diese fällt mit steigender Entfernung zu den Ableitertabs ab. Auch bei diesem Zelldesign erfolgt bei einem DoD von ca. 0,7 die Angleichung der Ladezustände durch eine höhere Stromdichte mit steigender Distanz zu den Ableitertabs. Dieses Verhalten lässt sich mit dem starken Potentialanstieg für die Graphit-Elektrode begründen [160]. Die maximale Abweichung der Stromdichten beträgt 5,2% bei 1C und 13,5% bei 3C zu Beginn der Entladung. Kurz vor dem Ende der Entladung beträgt die maximale Abweichung 15,9% bei 1C und 28,7% bei 3C.

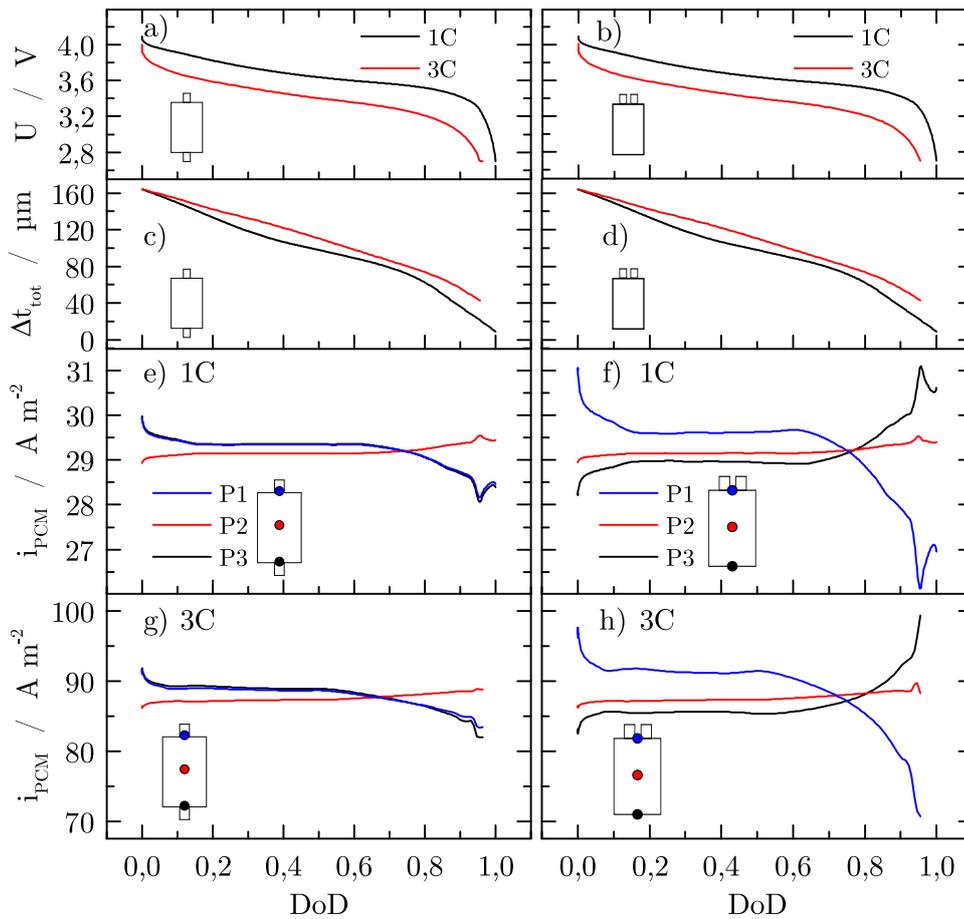


Abbildung 52: Zellpotential, durchschnittliche totale Dickenänderung und Stromdichte in  $z$ -Richtung in 3 ausgewählten Punkten für beide Zelldesigns. a) Zellpotential CT-Design bei 1C und 3C Entladerate. b) Zellpotential RD-Design bei 1C und 3C Entladerate. c) Durchschnittliche totale Dickenänderung CT-Design. d) Durchschnittliche totale Dickenänderung RD-Design. e) Stromdichte CT-Design bei 1C Entladerate. f) Stromdichte RD-Design bei 1C Entladerate. g) Stromdichte RD-Design bei 3C Entladerate. h) Stromdichte RD-Design bei 3C Entladerate.

### 6.2.2 Dickenänderung

In Abb. 53 ist die Auswertung der Dickenänderung für beide Zelldesigns 1C und 3C Entladerate zu sehen. Die totale Dickenänderung  $\Delta t_{\text{tot}}$  in Abb. 53a für die Punkte P1, P2 und P3 zeigt eine äußerst geringe Differenz beim CT-Design.

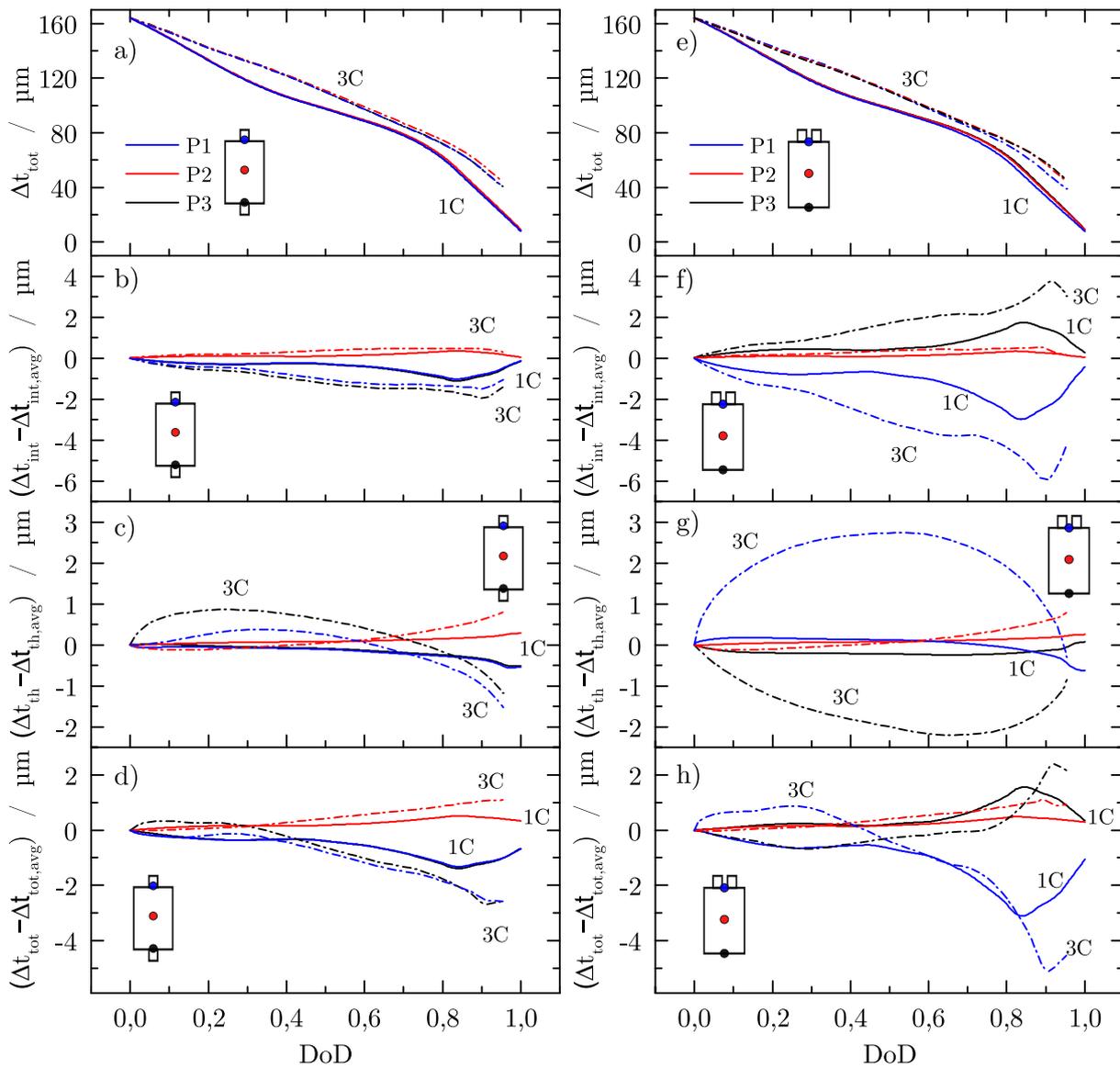


Abbildung 53: Auswertung der Dickenänderung und deren Abweichung an drei Punkten für beide Zelldesigns bei 1C und 3C Entladerate. a) Totale Dickenänderung im CT-Design. b) Abweichung der Interkalations-Dickenänderung im CT-Design. c) Abweichung der thermischen Ausdehnung im CT-Design. d) Abweichung der totalen Dickenänderung im CT-Design. e) Totale Dickenänderung im RD-Design. f) Abweichung der Interkalations-Dickenänderung im RD-Design. g) Abweichung der thermischen Ausdehnung im RD-Design. h) Abweichung der totalen Dickenänderung im RD-Design.

Aufgrund der großen Amplitude der Dickenänderung werden im Folgenden die drei Dickenänderungen ( $\Delta t_{\text{int}}$ ,  $\Delta t_{\text{th}}$  und  $\Delta t_{\text{tot}}$ ) als Abweichung zum durchschnittlichen Wert auf der Zelle betrachtet. Der durchschnittliche Wert ist über die komplette 2D-Geometrie gemittelt und mit dem Index „*avg*“ gekennzeichnet. Die Verläufe bei 1C Entladerate sind in durchgezogenen Linien darstellt und die Verläufe bei 3C Entladerate mit Strich-Punkt-Linien.

Beim CT-Design ist der Unterschied für  $\Delta t_{\text{int}}$  zwischen den Punkten P1 und P3 vernachlässigbar klein (Abb. 53b). Deren Abweichung zum durchschnittlichen Wert auf der Zelle nimmt mit steigendem DoD zu, bis bei einem DoD von 0,82 für 1C und 0,9 für 3C eine Angleichung stattfindet. Dieses Verhalten korreliert gut mit den bereits gezeigten lokalen Stromdichten. Der Unterschied in der thermischen Ausdehnung liegt beim CT-Design bis zu einem DoD von ca. 0,8 für beide Entladeraten bei unter  $1\ \mu\text{m}$  (Abb. 53c). Erst kurz vor dem Ende der Entladung ist bei 3C Entladerate eine Variation von  $2,5\ \mu\text{m}$  zu beobachten. Bei 3C Entladerate zeigen zunächst die Punkte an den Tabs eine höhere thermische Ausdehnung, was sich mit der höheren Stromdichte begründen lässt. Ab einem DoD von 0,7 erwärmt sich die Mitte der Zelle stärker. Dieser Trend ist auch für 1C Entladerate erkennbar, jedoch deutlich weniger ausgeprägt. Es lässt sich zusammenfassen, dass die Abweichungen in der thermischen Ausdehnung in der gleichen Größenordnung sind wie die in der Interkalations-Ausdehnung.

Da die Abweichung der Interkalations- und der thermischen Dickenänderung teilweise entgegengesetzt ist, liegt die Variation der totalen Dickenänderung  $\Delta t_{\text{tot}}$  bei weniger als  $0,5\ \mu\text{m}$  bis zu einem DoD von 0,4 (Abb. 53d). Anschließend ist eine niedrigere Dickenänderung an den Tabs (P1 und P3) verglichen mit der Mitte der Zelle (P2) zu beobachten. Die maximale Abweichung der totalen Dickenänderung ist  $1\ \mu\text{m}$  bei 1C Entladerate und ca.  $2\ \mu\text{m}$  bei 3C Entladerate, was 1,25 % bzw. 2,5 % der absoluten Dickenänderung entspricht.

Beim RD-Design ist eine etwas geringere Dickenänderung bei P1 zwischen DoDs von 0,5 und 0,9 bei beiden Entladeraten in Abb. 53e erkennbar. Es ergeben sich deutlich größere Unterschiede in der Interkalations-Dickenänderung  $\Delta t_{\text{int}} - \Delta t_{\text{int,avg}}$  (Abb. 53f). Diese nimmt mit steigender Distanz zum Tab zu. Der maximale Unterschied tritt beim Schnittpunkt der Verläufe der Stromdichten auf, im Anschluss erfolgt eine Angleichung der Dickenänderungen. Erwartungsgemäß nimmt die Differenz bei höherer Stromrate zu. Bei 1C Entladerate liegt am Ende der Entladung ein Unterschied von unter  $1\ \mu\text{m}$  vor, wobei der maximale Unterschied zwischen P1 und P3 ca.  $4,5\ \mu\text{m}$  beträgt. Bei 3C Entladerate liegt die Abweichung am Ende der Entladung bei ca.  $7\ \mu\text{m}$  und der maximale Unterschied bei ca.  $10\ \mu\text{m}$ . Mit präzisen Wegensensoren mit einer Genauigkeit von  $1\ \mu\text{m}$  und einer Auflösung von  $0,1\ \mu\text{m}$  sollte solch eine Differenz deutlich messbar sein. Jedoch ist auch beim RD-Design eine diesem Verhalten entgegengesetzte Variation in der lokalen thermischen Ausdehnung  $\Delta t_{\text{th}} - \Delta t_{\text{th,avg}}$  zu beobachten (Abb. 53g). So liegt diese bei P1 nahezu über den kompletten 3C Entladevorgang bis zu  $5\ \mu\text{m}$  höher als bei P3, was sich mit der anfangs stärkeren Erwärmung durch die höhere Stromdichte erklären lässt. Dadurch ist der Unterschied in der totalen Dickenänderung  $\Delta t_{\text{tot}} - \Delta t_{\text{tot,avg}}$  bei 3C Entladerate erst zum Ende der Entladung hin signifikant. Die maximale Differenz der totalen Dickenänderung zwischen P1 und P3 beträgt bei 1C Entladerate ca.  $4\ \mu\text{m}$  und bei 3C Entladerate ca.  $7\ \mu\text{m}$ .

Aus der Simulation lässt sich somit schließen, dass die Ladezustandsunterschiede auf großformatigen Pouchzellen mit nebeneinander liegenden Anschlussstabs theoretisch mit der Dickenmessung detektierbar sind, die thermische Ausdehnung jedoch als Störfaktor zu betrachten ist. Diese reduziert die zu messende Abweichung, da niedrigere Ladezustände aus höheren Transferstromdichten und somit höheren Wärmeenergieerzeugungsraten resultieren. Die Determinierung der thermischen Ausdehnung ist ein bisher kaum behandeltes Feld im Bereich der Lithium-Ionen-Zellen und mit großem Messaufwand verbunden. Zudem ist diese ladezustands- und temperaturabhängig und die Belastbarkeit der ermittelten Parameter hängt, ähnlich wie bei den elektrochemischen Parametern, sehr stark von der Messmethode ab [253, 254, 326, 351, 352]. Aufgrund dessen stellen die genaue Kenntnis der thermischen Randbedingungen, sowie die präzise Determinierung der thermischen Ausdehnung der einzelnen Komponenten von Lithium-Ionen-Zellen zwei Herausforderungen für die Zukunft dar, um lokale Ladezustände mit der Dickenmess-Methode

belastbar zu bestimmen.

Die simulierten Gradienten in der Dickenänderung werden mit einem maximalen Gradienten von  $7\ \mu\text{m}$  oder  $4,3\%$  als zu gering für die Erzeugung von inhomogenen Belastungen auf dem Aktivmaterial erachtet, um wie in den Referenzen [200, 201] beobachtet, beschleunigte Alterung hervorzurufen. In Quelle [200] wurde die inhomogene Belastung durch den internen Aufbau der Rundzelle erzeugt und in Quelle [201] wurde der Separator künstlich lokal so stark komprimiert, dass keine ionische Leitfähigkeit mehr vorhanden war. Bei diesen beiden Belastungsfällen liegt somit eine deutlich stärker ausgeprägte inhomogene Belastung vor, als sich durch Gradienten in der Dickenänderung erzeugen lässt.

### 6.2.3 Mechanische Spannungen in den Partikeln

Im Folgenden werden die mechanischen Spannungen in den Partikeln des Aktivmaterials auf beiden Elektroden betrachtet. Zunächst werden die maximal auf der Zelle auftretenden Spannungen bei beiden Zelldesigns miteinander verglichen.

$$\sigma_{2D,\text{max,neg}} = \max_{\substack{0 \leq x' \leq w_{\text{stack}} \\ 0 \leq y' \leq l_{\text{stack}}}} (\sigma_{\text{max,neg}}) \quad (6.20)$$

$$\sigma_{2D,\text{max,pos}} = \max_{\substack{0 \leq x' \leq w_{\text{stack}} \\ 0 \leq y' \leq l_{\text{stack}}}} (\sigma_{\text{max,pos}}) \quad (6.21)$$

Die Differenz der Spannungen in den beiden Zelldesigns ist für die negative Elektrode  $\Delta\sigma_{2D,\text{neg}}$  und errechnet sich zu

$$\Delta\sigma_{2D,\text{neg}} = \sigma_{\text{neg,max,RD}} - \sigma_{\text{neg,max,CT}} \quad (6.22)$$

und analog für die positive Elektrode

$$\Delta\sigma_{2D,\text{pos}} = \sigma_{\text{pos,max,RD}} - \sigma_{\text{pos,max,CT}} \quad (6.23)$$

Die Verläufe für die Maximalspannungen in den beiden Elektroden sind für alle simulierte Lastfälle in Abb. 54 zusammengefasst. Zunächst wird auf die mechanischen Spannungen in der negativen Elektrode eingegangen. Diese sind für die beiden Zelldesigns bei der Entladerate von 1C (Abb. 54a) nahezu identisch. Zunächst ist ein steiler Anstieg der mechanischen Spannung zu beobachten, was in Übereinstimmung mit eindimensionalen Simulationen aus der Literatur steht [191, 265]. Anschließend erfolgt eine Reduktion der mechanischen Spannungen. Hier erreichen die Partikel mit dem höchsten Konzentrationsgradienten bereits das Volumenänderungs-Plateau des Graphits. Dieses Verhalten wurde bereits für einzelne Partikel in Kap. 4.1 nachgewiesen. Die mechanische Spannung steigt wieder an, sobald der Lithierungsgrad der Partikel nahe des Separators in der negativen Elektrode das Plateau in der Volumenänderung passiert hat. Der starke Anstieg zum Ende der Entladung hin korreliert mit dem Verlauf der Stromdichten und erfolgt zusätzlich durch die starke Entladung der Partikel in der Nähe der Ableiterfolie, sodass sich in diesen ein stärkerer Konzentrationsgradient ausbildet. Dies lässt sich auch anhand der Lithierungsgrade der Partikel durch die Elektrode in Abb. 48 aus Kap. 5 nachvollziehen.

Ein Unterschied in den maximalen Spannungen der beiden Zelldesigns ist für die 1C-Entladung bei einem DoD von 0,5 und am Ende der Entladung erkennbar, was sich durch die deutliche Variation der Stromdichten erklären lässt. Bei der Entladung mit 3C Entladerate (Abb. 54b) ergibt sich ein ähnliches Bild, jedoch ist die Differenz bei den ersten zwei Peaks etwas stärker ausgeprägt. Die maximale mechanische Spannungsdifferenz ist  $1,5\ \text{MPa}$  oder  $4\%$  bei 1C und  $7\ \text{MPa}$

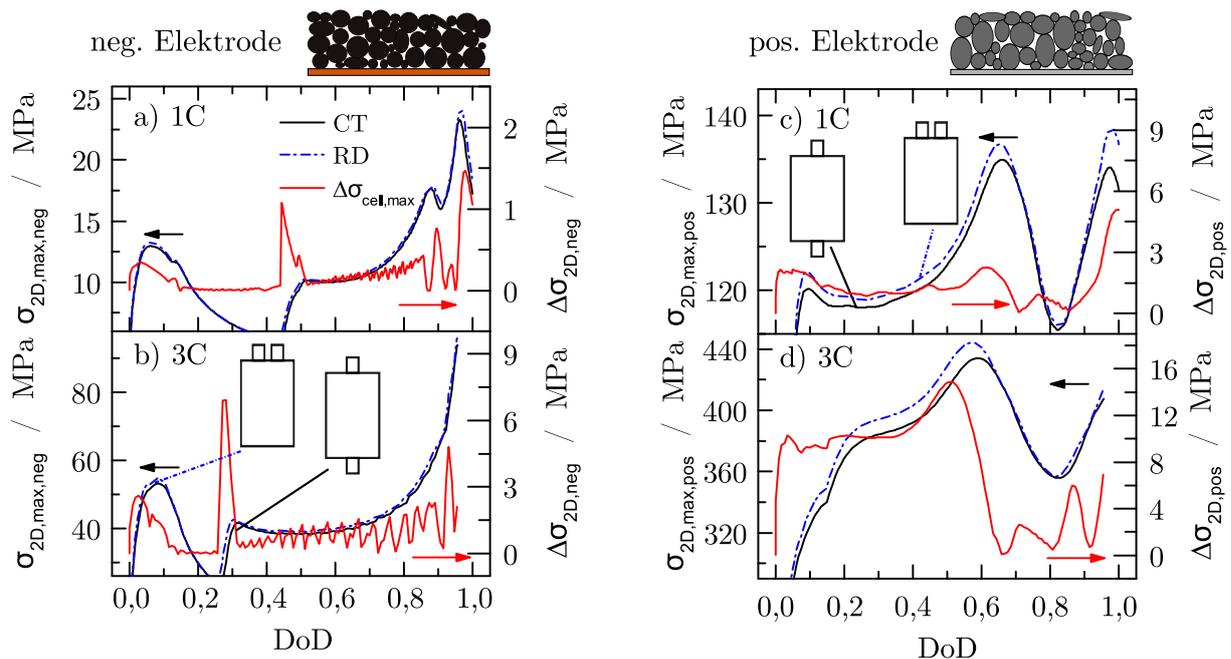


Abbildung 54: Vergleich der maximalen Partikel-Spannungen für die beiden Zelldesigns. a) Negative Elektrode bei 1C Entladerate. b) Negative Elektrode bei 3C. c) Positive Elektrode bei 1C. d) Positive Elektrode bei 3C.

oder 17,5 % bei 3C Entladerate. Trotz der zum Teil deutlich unterschiedlichen Stromdichten ist der Einfluss des Zelldesigns auf die mechanischen Spannungen in der negativen Elektrode gering. Ein anderes Bild zeigt sich jedoch für die mechanischen Spannungen in den Partikeln der positiven Elektrode. Die mechanische Spannung nimmt zunächst bei beiden Zelldesigns stark zu. Zudem ist diese aufgrund des hohen E-Moduls und der niedrigen Diffusionskonstante um eine Größenordnung höher als die in der negativen Elektrode. Aufgrund der linearen Volumenänderung bleibt die Spannung bei einem konstant hohen Wert. Die Oszillation ist mit der Variation der Stromdichten auf der Zelle zu erklären. Bei 1C Entladerate (Abb. 54c) beträgt die Spannungsdifferenz über einen längeren Zeitraum ca. 1,5 MPa und am Ende der Entladung bis zu 5 MPa, wobei die Zelle in der RD-Konfiguration stets die höhere Spannung ausweist. Bei einer Entladerate von 3C, in Abb. 54d zu sehen, beträgt die Spannungsdifferenz zwischen DoDs von 0,1 und 0,5 kontinuierlich 10-14 MPa. Das Maximum in der Differenz tritt jedoch nicht am Ende der Entladung, sondern bei einem DoD von ca. 0,5 auf. Dies ist mit dem frühzeitigen Erreichen der Entladeschlussspannung zu begründen, wodurch sich der maximale Gradient nicht mehr ausbilden kann. Die maximale mechanische Spannungsdifferenz in der positiven Elektrode ergibt sich zu 5 MPa oder 3,7 % bei 1C und 15 MPa oder 3,6 % bei 3C Entladerate.

Die Festigkeit von Graphit wird in der Literatur zwischen 30 und 50 MPa angegeben [273, 285, 353]. Bei der Entladung mit 3C liegen die mechanischen Spannungen deutlich über der Festigkeit des Graphits. Dies ist mit der verhältnismäßig klein gewählten Diffusionskonstante zu begründen. Außerdem würde die Integration von spannungsinduzierter Diffusion das Konzentrationsprofil glätten und die mechanischen Spannungen im Partikel reduzieren [191]. Fokus in dieser Untersuchung ist nicht die Untersuchung der maximalen auftretenden mechanischen Spannungen in den Partikeln der Elektrode, sondern deren räumliche Verteilung auf der Zelle. Somit ist nicht die Amplitude der mechanischen Spannungen relevant, sondern deren Gradient. Das glei-

che gilt auch für die mechanischen Spannungen in den Partikeln der positiven Elektrode, bei der jedoch keine Kennwerte für die Festigkeit dokumentiert sind [354].

Zur Veranschaulichung des Gradienten der mechanischen Spannung sind in Abb. 55 die Spannungen für die Punkten P1, P2 und P3 in der positiven und negativen Elektrode für beide Zelldesigns dargestellt.

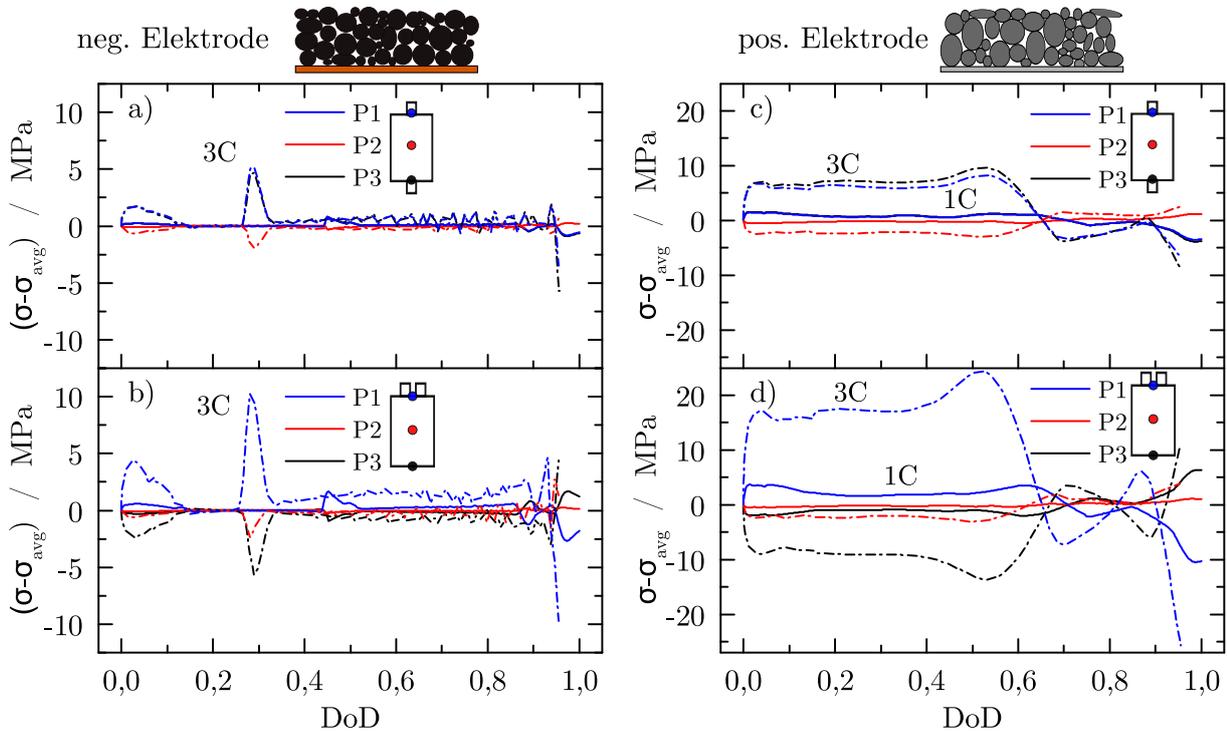


Abbildung 55: Abweichung zur durchschnittlichen Spannungen in den Partikeln bei unterschiedlichen C-Raten und Zelldesigns. a) Negative Elektrode beim CT-Design. b) Negative Elektrode beim RD-Design. c) Positive Elektrode im CT-Design. d) Positive Elektrode im RD-Design.

Für die Graphit-Partikel (Abb. 55a,b) ist bei beiden Zelldesigns ein kleiner Peak bei der 3C-Entladung bei einem DoD von ca. 0,3 zu sehen. Beim CT-Design haben die Punkte P1 und P3 den gleichen Peak nach oben, wohingegen bei RD-Design die Partikel am Punkt P1 eine deutlich höhere mechanische Spannung als der Durchschnitt der Elektrode und die Partikel am Punkt P3 eine niedrigere mechanische Spannung zeigen. Gleiches gilt auch für den Beginn der Entladung. Bei der Entladung mit 1C ist beim CT-Design nahezu keine Variation der mechanischen Spannungen erkennbar, wohingegen sich beim RD-Design ein Peak von ca. 0,5 MPa zu Beginn der Entladung und von ca. 2 MPa bei einem DoD von 0,5 zeigt. Am Ende der Entladung drehen sich die Vorzeichen der Punkte P1 und P3 um, was auf das Verhalten der Stromdichten zurückzuführen ist. Der maximale Unterschied in den mechanischen Spannungen für die negative Elektrode auf der Zelle beträgt ca. 6,6 MPa beim CT-Design und ca. 15,5 MPa beim RD-Design. Allerdings liegt dieser Gradient nur für eine sehr kurze Zeit an, wodurch sich dessen Effekt auf die Alterung vermutlich vernachlässigen lässt.

Ein anderes Bild zeigt sich jedoch bei der positiven Elektrode, wo die mechanischen Spannungen aufgrund der linearen Volumenänderung über einen längeren Zeitraum variieren. So weisen

P1 und P3 beim CT-Design über die Hälfte des 3C-Entladevorgangs eine um ca. 10 MPa höhere Spannung auf als P2. Beim RD-Design beträgt der Unterschied zwischen P1 und P3 sogar 37,9 MPa. Dadurch werden die Elektrodenpartikel an der Position P1 deutlich mehr belastet als an der Position P3, wodurch nicht nur ein schnelleres Einsetzen der Rissbildung, sondern auch ein schnelleres Risswachstum zu erwarten ist.

Das vorgestellte Modell zeigt, dass die mechanischen Spannungen in der positiven Elektrode wohl der kritischste Parameter ist, da die Variationen in den Dickenänderungen und bei den mechanischen Spannungen in der negativen Elektrode gering sind. Zur Veranschaulichung ist die Temperaturverteilung sowie die Verteilung der mechanischen Spannungen in der positiven Elektrode in Abb. 56 zu verschiedenen Zeitpunkten für beide Zelldesigns gezeigt.

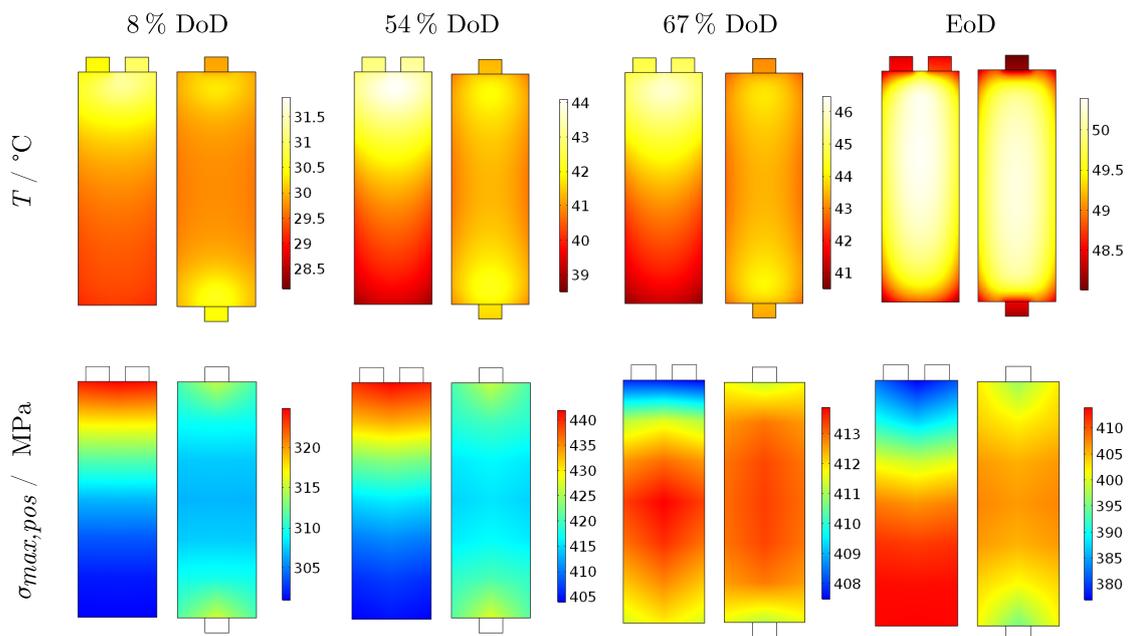


Abbildung 56: Verteilung verschiedener Parameter auf der Zelle bei einer 3C-Entladung bei verschiedenen Zeitpunkten. a) Oberflächentemperatur. b) Mechanische Spannungen in der positiven Elektrode  $\sigma_{max,pos}$ .

Bei 8% und 54% DoD resultiert die Stromdichteverteilung in erhöhten Temperaturen und mechanischen Spannungen in der Nähe der Anschlussstabs. Wie beschrieben, sind die Gradienten beim CT-Design deutlich geringer als beim RD-Design. Bei 67% DoD bewegt sich bei beiden Zelldesigns die Position der maximalen mechanischen Spannungen weg von den Anschlussstabs. Aufgrund der Trägheit der thermischen Prozesse befindet sich die maximale Temperatur nach wie vor an den Anschlussstabs. Bei EoD zeigt sich die umgekehrte Verteilung der mechanischen Spannungen verglichen mit den ersten beiden gezeigten DoD, da diese mit der Distanz zu den Anschlussstabs zunimmt.

Die maximalen Unterschiede auf der Zelle bei den unterschiedlichen Dickenänderungen und den mechanischen Spannungen sind in Abb. 57 zusammengefasst. Über den Diagrammen ist das Zelldesign und die jeweiligen ausgewerteten Punkten gezeigt. Beim CT-Design treten die größten Unterschiede zwischen der Zellmitte und der Position an den Tabs auf, wohingegen bei der RD-Konfiguration die größten Differenzen zwischen den Punkten oben und unten auf der Zelle auftreten.

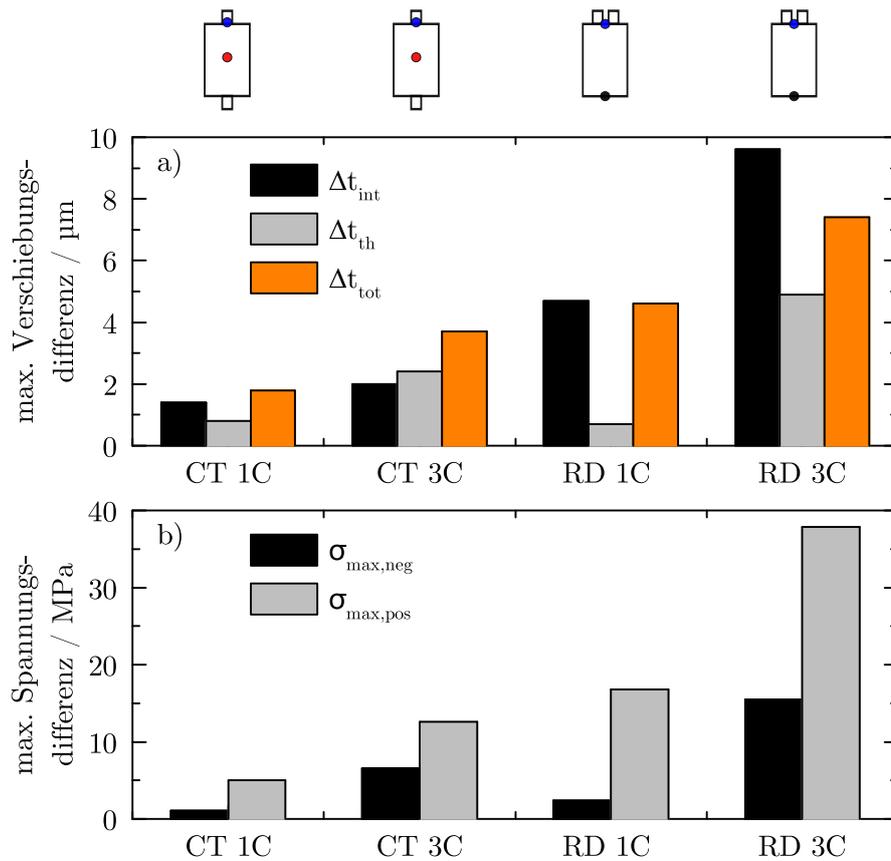


Abbildung 57: Maximale Differenzen verschiedener Parameter für beide Zelldesigns. a) Unterschiedliche Dickenänderungen. b) Mechanische Spannungen in den Elektrodenpartikeln.

Es ist erkennbar, dass die Differenz in der totalen Dickenänderung geringer ausfällt als die Differenz in der Dickenänderung durch Interkalation. Dies lässt sich mit der entgegengesetzt wirkenden thermischen Ausdehnung begründen. Es ist anzumerken, dass die jeweiligen maximalen Differenzen sich nicht auf den gleichen Zeitpunkt beziehen, sodass sich die Differenz in der thermischen Ausdehnung nicht mit der Differenz in der Interkalations-Ausdehnung aufsummiert. Die Differenz der maximalen Spannungen fällt bei der RD-Konfiguration deutlich größer aus als bei dem CT-Design. Ferner ist diese bei der positiven Elektrode höher als bei der negativen Elektrode.

### 6.3 Zusammenfassung

Zusammenfassend wurden in diesem Kapitel zwei neue Kriterien zur Bewertung von unterschiedlichen Zelldesigns eingeführt. Diese Kriterien sind zum einen die Homogenität der Verteilung der Dickenänderung auf der Zelle und die maximalen auftretenden Spannungen in den Aktivmaterial-Partikeln. In der Designstudie zeigte sich, dass die Verteilung der Dickenänderung der Vollzelle maßgeblich durch die thermischen Randbedingungen beeinflusst wird, was eine lokale Ladezustandsbestimmung anhand der Dickenmessung erschwert. Zudem sind die

Gradienten in der Dickenänderung zu gering, um signifikante Inhomogenitäten in der mechanischen Belastung des Aktivmaterials hervorzurufen.

Die Inhomogenitäten bei den mechanischen Spannungen in den Partikeln der negativen Elektrode sind vernachlässigbar. Vor allem beim RD-Design treten signifikante Inhomogenitäten in der mechanischen Belastung auf die Partikel in der positiven Elektrode auf, was zu beschleunigter Alterung führen kann. Vor allem die mechanischen Spannungen in der positiven Elektrode sind somit als kritisch zu bewerten, lassen sich aber anhand des vorgestellten Modells bereits in einem frühen Stadium beim Zellentwicklungs-Prozess berücksichtigen.

# Kapitel 7

## Anwendungsbereiche für die Untersuchung mechanischer Effekte

In diesem Kapitel werden Themenfelder vorgestellt, bei welchen sich die Messung und Interpretation der Zellmechanik anwenden lässt. Dabei wird zunächst auf die zerstörungsfreie Detektion lokaler Alterungseffekte als Alternative zur Neutronendiffraktometrie (ND) eingegangen. Abschließend wird kurz das druckabhängige Verhalten von Lithium-Ionen-Zellen beschrieben.

### 7.1 Zerstörungsfreie Detektion lokaler Alterungseffekte

Bisher wurde in dieser Arbeit ausschließlich auf reversible Volumenänderungseffekte aufgrund von Lithium-Interkalation in die Aktivmaterialien eingegangen. Im Folgenden werden anhand einer Alterungsreihe die bei der Alterung auftretenden Volumenänderungseffekte genauer betrachtet. Die Daten sind zum Teil aus der im Rahmen der Promotion angefertigten Veröffentlichung „Multi-directional laser scanning as innovative method to detect local cell damage during fast charging of lithium-ion cells“ entnommen [355].

Die bei der Alterung anhand der Dickenmessung detektierbaren Effekte sind Lithium Plating und das auch als „SEI-Wachstum“ bezeichnete Anwachsen der Deckschicht auf der Anode. Beim Lithium Plating werden die Lithium-Ionen nicht in die Gitterstruktur des Graphits eingelagert, sondern in metallischer Form auf der Partikeloberfläche abgeschieden. Dabei wird verglichen mit der Interkalation mehr Volumen in Anspruch genommen [356, 357]. Lithium Plating ist teilweise reversibel, da ein Teil des abgeschiedenen Lithiums nach dem Ladevorgang wieder interkaliert [84]. Dies äußert sich in einer stark erhöhten Dickenänderung der Zelle während des Ladevorgangs und in einer Abnahme im Anschluss daran. Nach der Relaxation wurde trotzdem eine nicht reversible Dickenzunahme der Zelle beobachtet [324, 358]. Dieser Effekt wird auch als „irreversible Dickenänderung“ bezeichnet und resultiert aus der Deckschichtbildung auf der Anode, welche der Reaktion von geplatetem Lithium mit dem Elektrolyt zugeordnet wird [359]. Lithium Plating wird durch niedrige Temperaturen und hohe Laderaten begünstigt, was sich auch auf die Deckschichtbildung auswirkt [360, 361]. In unterschiedlichen Publikationen wurde die Dicke dieser Deckschicht auf bis zu 50  $\mu\text{m}$  bestimmt [104, 359, 362], sodass eine deutliche Dickenzunahme der Zelle zu erwarten ist. Die Deckschichtbildung führt somit auch zu einem Anstieg der Kraft bei verspannten Zellen [23, 305].

Zur Untersuchung lokaler Alterungseffekte wurden bisher lediglich post-mortem-Untersuchungen sowie ND angewendet [363, 364]. Dabei ließen sich zwar deutliche Unterschiede zeigen, jedoch zerstört die post-mortem-Untersuchung die Zelle und die ND ist ein überaus aufwendiges und

teures Verfahren. Die lokale Dickenmessung bietet somit das Potential, lokale Alterungseffekte über die Messung der reversiblen und irreversiblen Dickenänderung der Zelle nachzuweisen. Zur lokalen Dickenmessung wurde der sogenannte „Laser-Prüfstand“ aufgebaut. Dieser bietet gegenüber taktilen Wegsensoren den Vorteil, mit einer Vorrichtung eine Vielzahl an lokalen Dickenmessungen durchzuführen. Der Versuchsaufbau ist in Abb. 58 dargestellt.

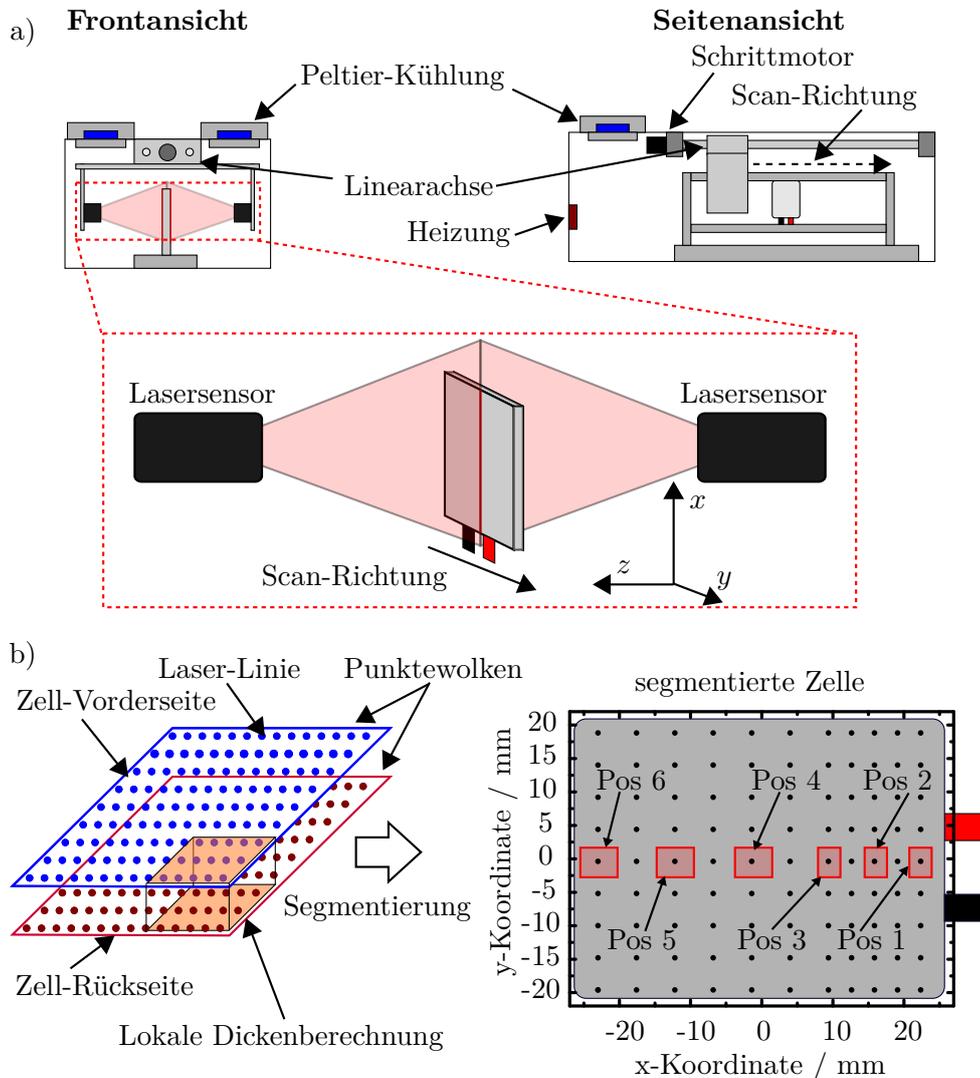


Abbildung 58: Setup des Laser-Prüfstands zur lokalen Dickenmessung. a) Versuchsaufbau in Front- und Seitenansicht. b) Methodik zur Berechnung der lokalen Zelldicke.

Der Prüfraum ist über eine Peltier-Kühlung und Heizelemente temperaturgeregt, um wiederholbare Prüfbedingungen zu gewährleisten. Die Temperatur lässt sich zwischen 17°C und 40°C einstellen. An einer Linearachse sind zwei gegenüberliegende Laser-Liniensensoren (Gocator 2330, LMi3D Technologies, Canada) befestigt, wodurch die Messung robust gegen eine mögliche Verschiebung der Zelle oder Vibrationen ist. Die Laserlinie jedes Sensors besteht aus 1280 Punkten mit einer Auflösung in Dickenrichtung der Zelle von jeweils 6 µm. Im Vorbeifahren wird in einem Abstand von 0,1 mm eine Laserlinie aufgenommen, sodass eine 3D-Punktwolke entsteht. Die Erfassung einer Zelle dauert ca. 5 s, sodass keine signifikante Dickenvariation der

Zelle während einer Messung zu erwarten ist. Die maximale Messrate des Aufbaus beträgt 30 s, wobei im Rahmen dieser Arbeit meistens mit einer Messrate von 60 s gearbeitet wird, um die Belastung der Komponenten und die zusätzliche Erwärmung im Prüfraum gering zu halten.

Zur Datenreduktion werden in der Sensor-CPU integrierte Auswerte-Tools genutzt. Hierbei kommt das Dickenberechnungs-Tool zum Einsatz, dessen Funktionsweise in Abb. 58b erklärt ist. Es wird von einem definierten Bereich der Mittelwert des Abstands zwischen den beiden Punktwolken, welche die Oberseite und die Unterseite der Zelle definieren, bestimmt. Diese Prozedur wird für beliebig viele Bereiche wiederholt, sodass sich die Zelle in Dickenmess-Bereiche diskretisieren lässt. Die für die untersuchte Enertech SPB655060 gewählte Diskretisierung ist im rechten Teil von Abb. 58b dargestellt. Die Punkte im Diagramm deuten den Dickenmesswert des rot gekennzeichneten Bereichs an. Im nächsten Kapitel werden vorwiegend die hier dargestellten Positionen 1-6 entlang der x-Achse der Zelle verglichen, da in dieser Richtung der Potentialabfall über die Ableiterfolien verläuft (siehe Kap. 6). Die Wiederholgenauigkeit bei zwei aufeinanderfolgenden Messungen beträgt in der gezeigten Konfiguration  $\pm 2 \mu\text{m}$ , was um ein Vielfaches geringer ist als die ladezustandsabhängige Ausdehnung der Zelle.

### 7.1.1 Dicken-Inhomogenitäten auf der Zelle beim Schnellladen

Ziel der Laser-Messungen ist die Detektion von Inhomogenitäten in der Ausdehnung während der Zyklisierung. Einzig beim Aufladen mit maximaler Laderate (1C) zeigten sich signifikante Inhomogenitäten in der Dickenänderung, welche im Folgenden genauer untersucht werden. Dazu wurde der Ladevorgang mit 1C im CC-CV-Verfahren bei unterschiedlichen Temperaturen (40 °C, 25 °C und 17 °C) durchgeführt. Die CV-Phase wurde beendet, wenn der Strom unter 0,05C gesunken ist. Die Temperatur von 17 °C ist die minimal erreichbare Temperatur im Laserprüfstand. Die Zelle wurde davor jeweils bei 25 °C mit einem Entladestrom von 1C bis zu einer Spannung von 3,0 V mit anschließender CV-Phase bis zum einem Strom von 0,05C entladen. Es folgte eine Pause von mindestens 1 h zur Relaxation. In Abb. 59 sind die Ergebnisse der Ladevorgänge dargestellt. Das Potential der Zelle sowie der Strom sind in Abb. 59 zu sehen. Das Überpotential der Zelle steigt bei niedrigeren Temperaturen aufgrund des höheren Innenwiderstands an. Dies resultiert in einer kürzeren CC-Phase, aber einer längeren Gesamt-Ladedauer. Die Dickenänderung der Zelle ( $\Delta t_{\text{Zelle}}$ ) an 6 ausgewählten Positionen sowie der Mittelwert aller 99 Positionen werden für 40 °C in Abb. 59b gezeigt. Es zeigt sich für alle dargestellten Positionen und den Mittelwert eine homogene Dickenzunahme. Für den Ladevorgang bei 25 °C, dargestellt in Abb. 59c, ist jedoch eine übermäßige Dickenänderung an Position 1 zu beobachten, welche auch in abgeschwächter Form Position 2 und im Mittelwert erkennbar ist. Dieser Effekt tritt kurz nach dem Beginn der CV-Phase auf.

Bei 17 °C ist dieser Effekt deutlich stärker ausgeprägt, da mehrere Positionen die übermäßige Dickenänderung aufweisen. Dies ist in Abb. 59d zu sehen. Auch bei dieser Temperatur zeigt sich bei Position 1 die stärkste übermäßige Dickenänderung. Nach ca. einer Stunde ist bei den Positionen mit übermäßiger Dickenänderung ein Rückgang der Zelldicke zu beobachten.

Der hier gezeigte Effekt wurde bereits von Sommer et al. [339] beobachtet und den limitierten Diffusionseigenschaften im Graphit bei höheren SoCs zugeschrieben. In der Literatur wurde bisher jedoch keine lokale Messung dieses Effektes durchgeführt. Bei niedrigen Temperaturen wurde eine übermäßige Dickenänderung dem Lithium Plating zugeschrieben [324, 358]. Die abnehmende Zelldicke im vorgestellten Versuch lässt sich mit dem Ladungsausgleich in der Elektrode oder Lithium Plating, welches bei abnehmenden Ladestrom größtenteils wieder in die Graphit-Anode interkaliert, erklären. Das irreversible Dickenwachstum ist nach einem Ladezyklus nicht zu be-

obachten, da die Temperatur deutlich höher als bei vergleichbaren Versuchen in der Literatur ist und somit die Menge des abgeschiedenen Lithiums deutlich geringer ist [324].

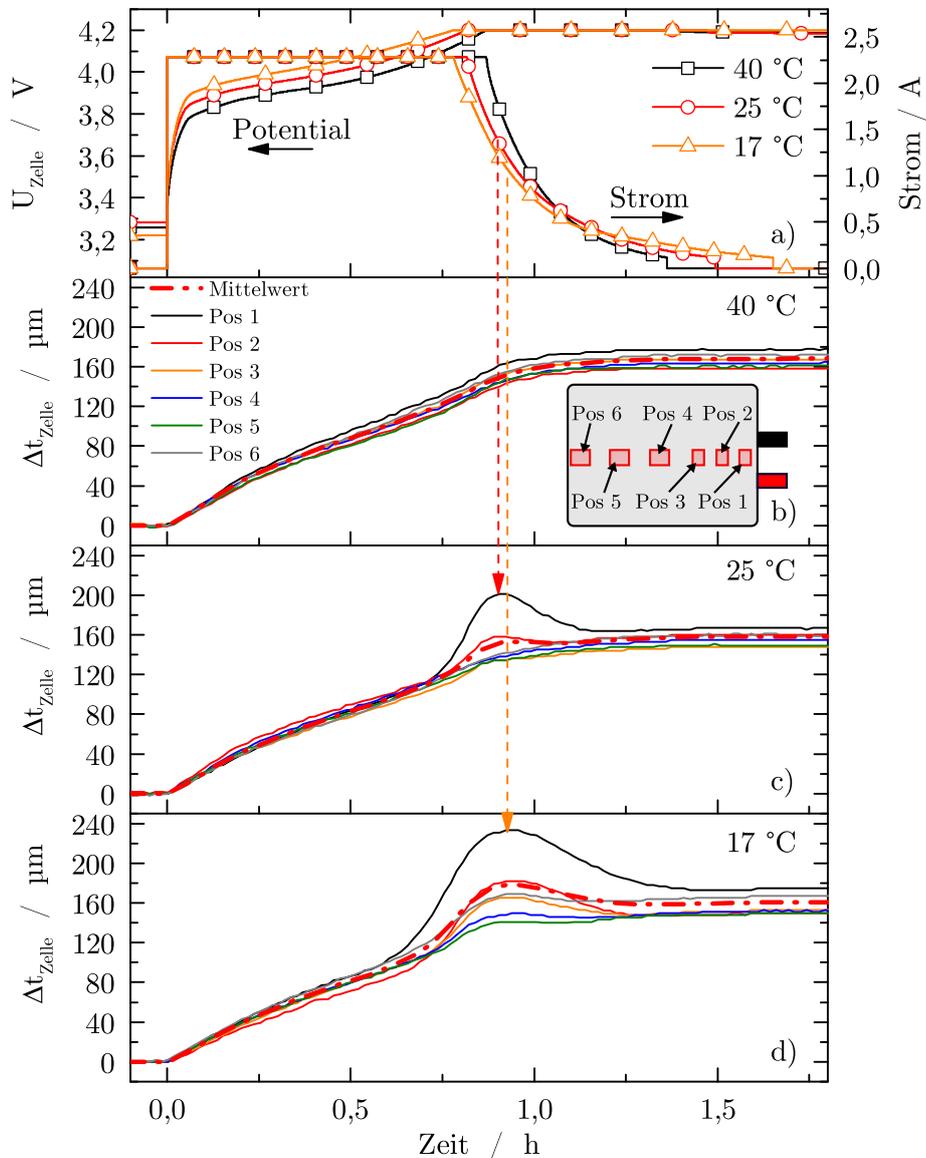


Abbildung 59: Ladevorgänge mit 1C Laderate im Laser-Prüfstand bei unterschiedlichen Temperaturen. a) Potentialverläufe. b) Dickenänderung bei 40 °C. c) Dickenänderung bei 25 °C. d) Dickenänderung bei 17 °C.

Temperaturgradienten werden als Grund für die beobachtete Inhomogenität in der Dickenänderung ausgeschlossen, da ein im Voraus durchgeführter Thermographie-Versuch einen Temperaturgradienten von maximal 0,2 °C ergab (siehe Anhang, Abb. 75). Die sich daraus ergebende Variation in der Dickenänderung mit der in Kap. 5 ermittelten thermischen Ausdehnung liegt somit deutlich unter der Auflösung der Laser-Sensoren.

Zur Visualisierung der Verteilung der übermäßigen Dickenänderung sind in Abb. 60 die Di-

ckenänderungen aller Positionen bei unterschiedlichen SoCs für die Ladevorgänge bei den drei Temperaturen gezeigt.

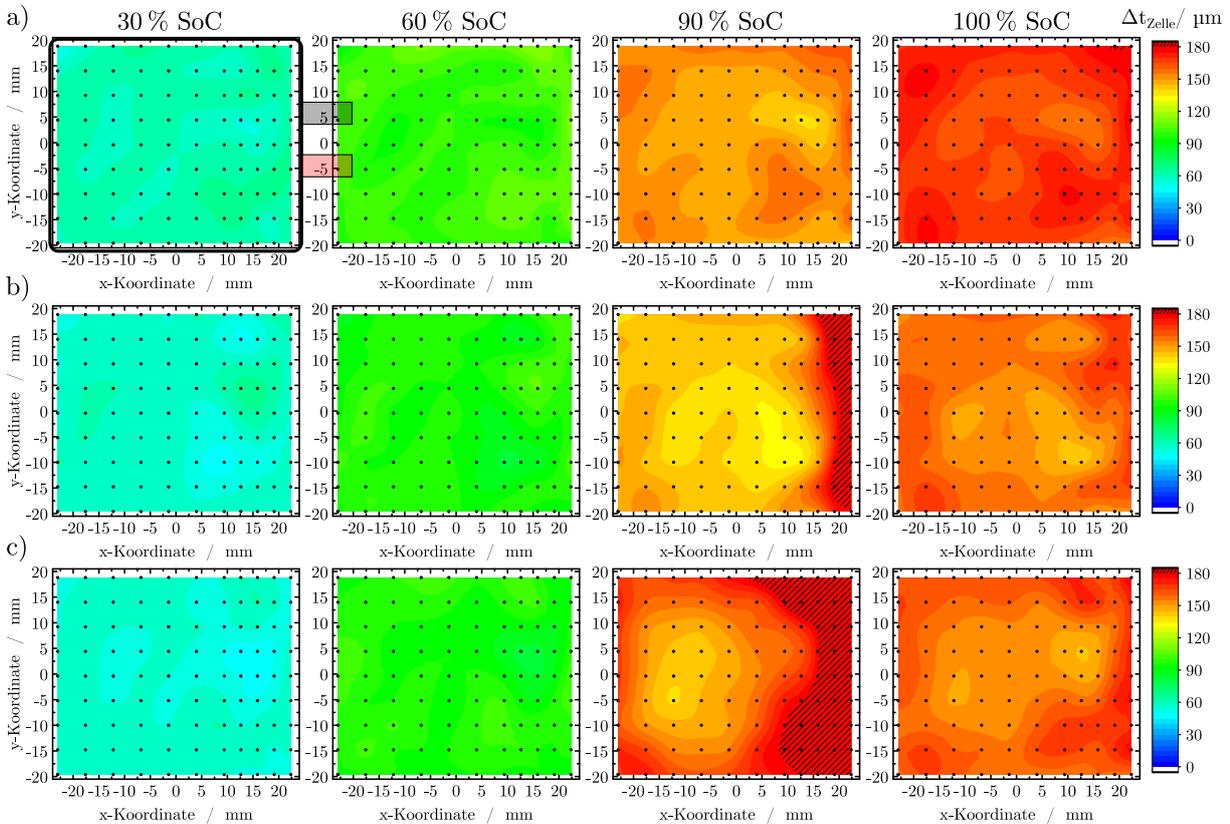


Abbildung 60: Lokale Dickenänderung bei den 1C Ladevorgängen bei unterschiedlichen Temperaturen. a) Dickenänderung bei 40 °C. b) Dickenänderung bei 25 °C. c) Dickenänderung bei 17 °C.

Der Zustand bei 100 % SoC entspricht dem relaxierten Zustand eine Stunde nach dem Ende des Ladevorgangs. Die Verteilung der Dickenänderung für den Versuch bei 40 °C ist in Abb. 60a zu sehen. Es zeigt sich für alle SoCs eine verhältnismäßig homogene Verteilung der Dickenänderung. Bei 25 °C ist eine homogene Verteilung der Dickenänderung bei 30, 60 und 100 % SoC zu erkennen. Eine deutlich stärkere Dickenänderung ist bei 90 % SoC in der Nähe der Anschlussstabs zu erkennen. Der gleiche Trend zeigt sich auch für die Messung bei 17 °C in Abb. 60, jedoch ist der Effekt deutlich stärker ausgeprägt und der betroffene Bereich deutlich größer.

### 7.1.2 Einfluss der Inhomogenitäten auf die lokale Zellalterung

Zur genaueren Untersuchung der beobachteten übermäßigen Dickenänderung nahe der Anschlussstabs bei niedrigeren Temperaturen wurde ein Alterungs-Experiment durchgeführt. Dabei wird die Auswirkung des Effekts auf die reversible Dickenänderung, die irreversible Dickenänderung und die Lebensdauer der Zellen ermittelt. Die Ergebnisse sind im Rahmen der Masterarbeit von Christopher Willmann [365] entstanden. Die gewählten Alterungs-Szenarios sind in Tabelle 19 aufgeführt. Es wurde ein Szenario gewählt, bei welchem eine übermäßige Dickenänderung

Tabelle 19: Gewählte Alterungs-Szenarios.

Temperatur	Laderate	Inhomogenität aufgetreten
25 °C	0,5C	nein
40 °C	1C	nein
25 °C	1C	ja

detektiert wurde und zwei Lastfälle, bei welchen die Dickenänderung der Zelle beim Ladevorgang homogen verlief. Der Ladevorgang während der Zyklisierung erfolgt im CC-CV-Verfahren bis 4,2 V, bis der Strom unter 0,1C abgefallen ist. Die Entladung der Zellen erfolgte bei allen Belastungsszenarios jeweils mit 1C CC bis 3,0 V. Zwischen Laden und Entladen erfolgte jeweils eine Pause von 30 min zur Relaxation. Die Zyklisierung erfolgte außerhalb des Laser-Prüfstands in Temperaturkammern. Alle 100 Zyklen wurde eine Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) und im Anschluss ein Checkup im Laser-Prüfstand durchgeführt. Dabei wurde nach einer Entladung mit 0,5C CC-CV bis 0,05C ein Vollzyklus mit 0,1C CC-CV bis 0,05C durchgeführt und kontinuierlich alle 60 s die Zelle gescannt. Daraus lässt sich die reversible Dickenänderung sowie die irreversible Dickenänderung der Zelle ermitteln. Der Ablauf ist im Anhang in Abb. 74 zur Veranschaulichung grafisch dargestellt. Die reversible Dickenänderung der Zelle wird berechnet über

$$\Delta t_{\text{rev}} = t_{\text{Zelle},100\% \text{SoC},x \text{ Zyklen}} - t_{\text{Zelle},0\% \text{SoC},x \text{ Zyklen}} \quad (7.1)$$

und die irreversible Dickenänderung nach  $x$  Zyklen ergibt sich zu

$$\Delta t_{\text{irrev}} = t_{\text{Zelle},0\% \text{SoC},x \text{ Zyklen}} - t_{\text{Zelle},0\% \text{SoC},0 \text{ Zyklen}} \quad (7.2)$$

Die Ursachen für die irreversible Dickenänderung sind das SEI-Wachstum [359], die Neuordnung von Partikeln [56], die Erhöhung der Porosität durch kontinuierliche Volumenänderung [366], Gasbildung beim Auftreten von Lithium Plating [324, 358] oder von Nebenreaktionen [367] und die Vergrößerung der Partikel durch Hohlräumbildung [368]. Eine Trennung dieser Effekte ist im Rahmen der vorgestellten Untersuchung nicht möglich, da kontinuierlich und zerstörungsfrei gemessen wird.

Vor jedem Laser-Checkup wurde eine Kalibrierung der Sensoren durchgeführt. Die Wiederholgenauigkeit einzelner Messpunkte wurde bei Neukalibrierung auf ca. 10  $\mu\text{m}$  bestimmt. Dieser Wert ist lediglich für die Betrachtung der irreversiblen Dickenänderung ( $\Delta t_{\text{irrev}}$ ) von Belangen, da sich die Zelle bei der Bestimmung von ( $\Delta t_{\text{rev}}$ ) permanent im Laserprüfstand befindet.

## Kapazitätsverlauf

Die in den Checkups gemessenen Kapazitäten sind in Abb. 61 zu sehen. Für die Lastszenarios, in denen keine Inhomogenitäten in der Dickenänderung beobachtet wurden (siehe Tabelle 19), ergibt sich ein annähernd linearer Alterungsverlauf. Für die 1C Laderate und 25 °C resultiert ein deutlich stärkerer Kapazitätsverlust der beiden Zellen sowie ein Einknicken der Kapazität nach ca. 200 bzw. 350 Zyklen. Dadurch lässt sich ableiten, dass die Überhöhung in der Dickenänderung beim Ladevorgang einen Alterungseffekt andeutet. Für das gesamte Alterungsexperiment ist zu erwähnen, dass für die Zyklisierung bei 40 °C ein Defekt auftrat, der die Temperatur in der Klimakammer rund einen Tag lang auf 70 °C hielt. Dies trat zwischen dem 300. und dem 400. Zyklus auf. Anschließend wurde ein Checkup zur Kontrolle durchgeführt, wie in Abb. 61 zu erkennen ist. Aufgrund des lediglich geringen Kapazitätsverlustes wurde die Zyklisierung

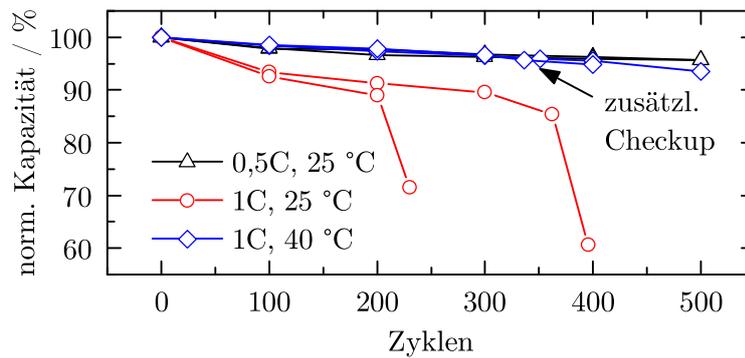


Abbildung 61: Verlauf der normierten Kapazitäten der einzelnen Zellen bei unterschiedlichen Belastungsszenarios.

weitergeführt. Dieser Aspekt ist bei Betrachtung der Ergebnisse für die Zyklisierungen bei 40 °C zu berücksichtigen. Zudem wurde bei einer Zelle bei der Zyklisierung mit 0,5C Laderate bei 25 °C versehentlich zwischen Zyklus 101 und 110 mit 1C geladen. Aufgrund dessen wird die reversible und die irreversible Dickenänderung nur für die ordnungsgemäß zyklisierte Zelle gezeigt.

## Reversible und irreversible Dickenänderung bei einer Laderate von 0,5C

Die reversible Dickenänderung ( $\Delta t_{rev}$ ) der Zelle mit 0,5C Laderate ist in Abb. 62 dargestellt.

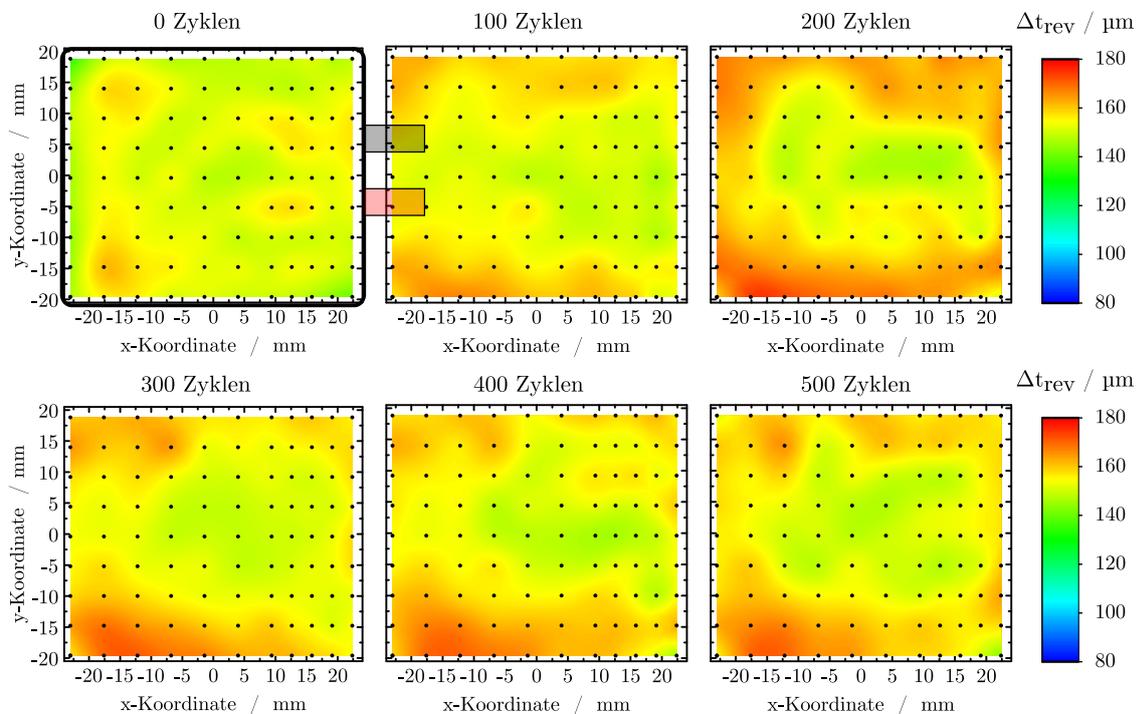


Abbildung 62: Reversible Dickenänderung  $\Delta t_{rev}$  der Zelle bei der Zyklisierung mit 0,5C Laderate bei unterschiedlichen Zyklenzahlen.

Am Anfangszustand bei 0 Zyklen ist eine verhältnismäßig homogene Verteilung der reversiblen Dickenänderung auf der Zelle zu beobachten. Bei 100 Zyklen zeigt sich eine stärkere reversible Dickenänderung an den Rändern der Zelle. Diese Eigenschaft ist auch bei den darauf folgenden Messungen zu beobachten. Bei vielen Lithium-Ionen-Zellen beginnt das Lithium Plating an den Rändern der Elektrode [358, 369]. Zusätzlich wurde in einem Neutronen-Experiment erhöhte Alterung an den Rändern des Aktivmaterials festgestellt [364]. Dies wird Temperaturinhomogenitäten, Fertigungstoleranzen und Randeffekten zugeschrieben. Eine größere reversible Dickenänderung an den Rändern deutet eine erhöhte Lithiierung des Graphits in diesen Regionen an, was das Eintreten von Lithium Plating und somit die Alterung beschleunigen würde. Als Erklärung für die erhöhte reversible Dickenänderung an den Rändern der Elektroden kommen Randeffekte oder die bessere Fixierung des Elektrodenstapels durch die Pouch-Folie in Frage. Die genaue Ursache für diesen Effekte konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden, die Untersuchung des beobachteten Effekts stellt somit eine potentielle Anwendung des Laser-Prüfstands für die Zukunft dar.

Die Entwicklung der irreversiblen Dickenänderung  $\Delta t_{\text{irrev}}$  bei 0,5C Laderate ist in Abb. 63 zu sehen. Die Dicke der Zelle nimmt kontinuierlich zu, und die Dickenzunahme ist homogen verteilt.

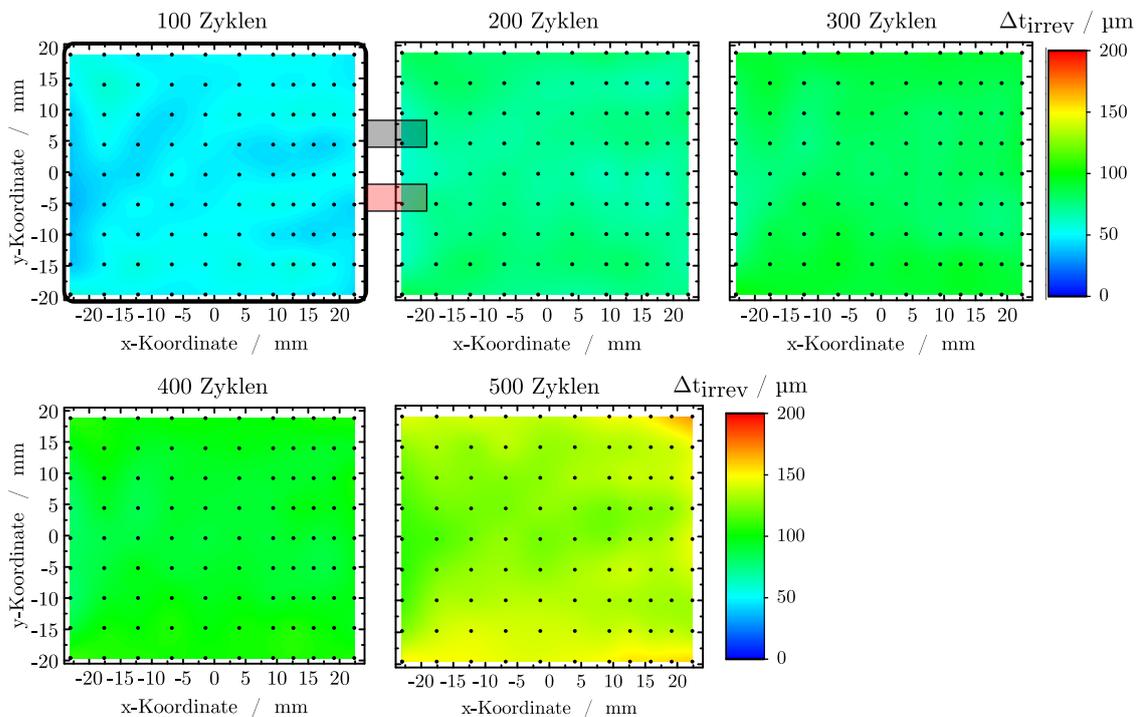


Abbildung 63: Irreversible Dickenänderung  $\Delta t_{\text{irrev}}$  der Zelle bei der Zyklisierung mit 0,5C Laderate bei unterschiedlichen Zyklenzahlen.

Der beobachtete Anstieg der Zelldicke lässt sich mit der allmählichen Ausdehnung der einzelnen Elektroden, hauptsächlich der Anode, erklären [23, 305, 370–373]. Gasbildung lässt sich vernachlässigen, da Pouchzellen mit Schlitz zur Gasableitung (unter Argon-Atmosphäre zyklisiert) in einer vergleichbaren Veröffentlichung das gleiche irreversible Verhalten zeigten wie die verschlossenen Pouchzellen. [305].

Während der ersten 50 Zyklen erfolgt eine irreversible Dickenzunahme von ca. 50  $\mu\text{m}$ . Im Anschluss daran reduziert sich die Dickenzunahme auf ca. 30  $\mu\text{m}$  je 100 Zyklen, sodass nach 500

Zyklen eine Dickenzunahme von ca.  $140\ \mu\text{m}$  vorliegt. Dieses Verhalten wurde bereits in anderen Veröffentlichungen beobachtet und wird dem Anschwellen der polymeren Komponenten in der Elektrode (Separator, Binder) [19] und dem SEI-Wachstum zugeschrieben, welches mit einer Proportionalität von  $\sqrt{N}$  bzw.  $\sqrt{t}$  abläuft [23, 47, 305, 348, 370]. Hierbei ist  $N$  die Zyklenzahl und  $t$  die Zyklisdauer.

Die orts aufgelöste Betrachtung der reversiblen und irreversiblen Dickenänderung bei Lastfällen, in welchen keine Dicken-Inhomogenität beim Ladevorgang beobachtet wurde, lässt sich folgendermaßen zusammenfassen: Bei der reversiblen Dickenänderung  $\Delta t_{\text{rev}}$  ist bereits nach 100 Zyklen eine erhöhte Lithiierung in den Randbereichen der Elektrode zu beobachten. Die irreversible Dickenänderung  $\Delta t_{\text{irrev}}$  ist jedoch homogen auf der Zelle verteilt. Die Zellen aus der Zyklisierung bei  $40^\circ\text{C}$  zeigten eine vergleichbare Tendenz, weshalb auf diese nicht detailliert eingegangen wird. Die zugehörigen Ergebnisse sind im Anhang zu finden.

## Reversible und irreversible Dickenänderung bei einer Laderate von 1C

Die Entwicklung der reversiblen Dickenänderung  $\Delta t_{\text{rev}}$  bei der Zyklisierung mit einer Laderate von 1C bei  $25^\circ\text{C}$  ist in Abb. 64 gezeigt. Die vorgestellten Daten beziehen sich auf die Zelle mit der längeren Lebensdauer in Abb. 61.

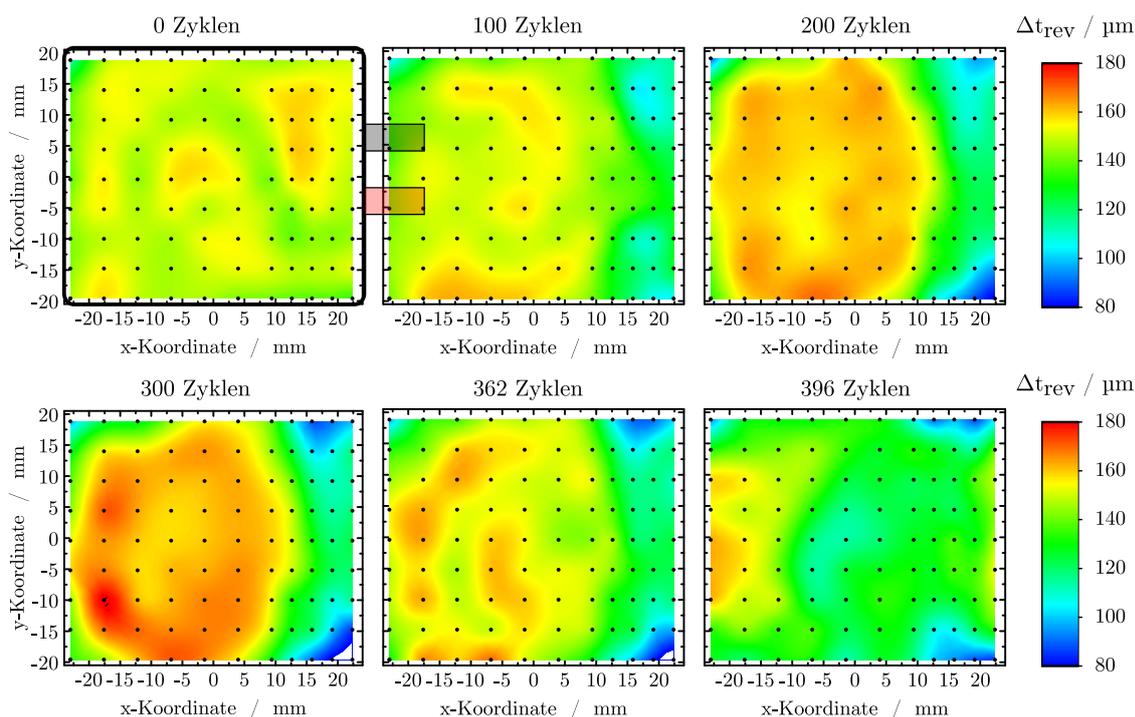


Abbildung 64: Reversible Dickenänderung  $\Delta t_{\text{rev}}$  der Zelle bei der Zyklisierung mit 1C Laderate bei  $25^\circ\text{C}$  bei unterschiedlichen Zyklenzahlen.

Zu Beginn der Zyklisierung ist die reversible Dickenänderung wie zu erwarten annähernd orts-unabhängig verteilt. Bereits bei 100 Zyklen zeigt sich jedoch eine geringere reversible Dickenänderung nahe der Anschlussstabs. Dies ist die Region, bei der die Dicken-Überhöhung während

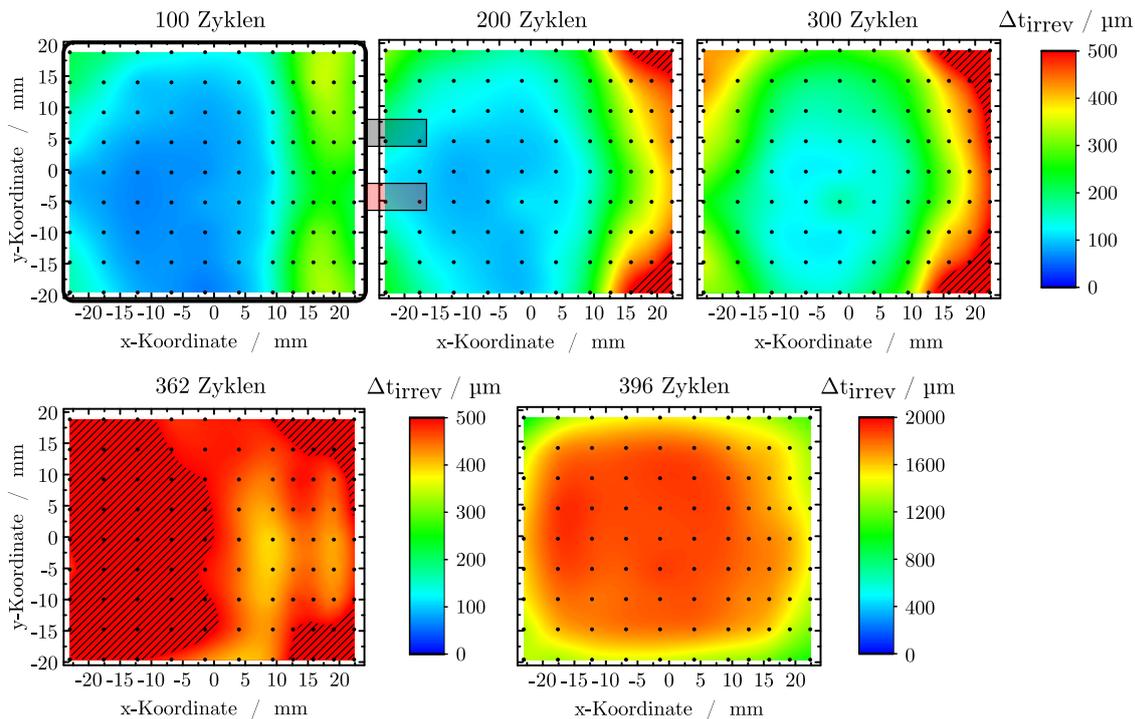


Abbildung 65: Irreversible Dickenänderung  $\Delta t_{\text{irrev}}$  der Zelle bei der Zyklisierung mit 1C Laderate bei 25 °C bei unterschiedlichen Zyklenzahlen.

des Ladevorgangs beobachtet wurde (vgl. Abb. 60b). Dieser Effekt scheint somit eine schädigende Wirkung auf das Aktivmaterial zu haben. Im weiteren Verlauf der Zyklisierung bleibt die reversible Dickenänderung nahe der Tabs näherungsweise konstant, wohingegen diese beim gesamten Rest der Zelle zunimmt. Dies deutet auf eine verstärkte Ausnutzung der nicht geschädigten Bereiche hin. Die Zelle wurde nach 362 Zyklen aus der Zyklisierung entnommen, um nach einem Laser-Checkup die nichtlineare Alterung kontinuierlich im Laser-Prüfstand für 34 Zyklen zu beobachten. Bei 362 und 396 Zyklen nimmt die reversible Dickenänderung in diesen bis dahin stärker ausgesprägten Bereichen wieder ab, da dort bereits ein starker Kapazitätsrückgang eingetreten ist. Als Grund hierfür wird das Auftreten von Lithium Plating angenommen, da die Bereiche bereits eine übermäßig starke reversible Dickenänderung zeigen. Dieses Verhalten wurde bereits bei Studien zur nichtlinearen Alterung von Rundzellen vermutet [200, 202], konnte aber in diesem Experiment zerstörungsfrei belegt werden.

Die irreversible Dickenänderung  $\Delta t_{\text{irrev}}$  der gleichen Zelle ist in Abb. 65 dargestellt. Bereits nach 100 Zyklen ist erkennbar, dass die irreversible Dickenänderung nahe der Anschlussstabs deutlich stärker ausfällt als beim Rest der Zelle. Mit ca. 300  $\mu\text{m}$  hat diese bereits einen höheren Wert, als die mit 0,5C Laderate zyklisierte Zelle nach 500 Zyklen. Der Rest der Zelle weist eine ähnliche irreversible Dickenänderung wie die Zellen mit 0,5C Laderate auf. Nach 200 Zyklen hat die Dickenänderung an den Anschlussstabs weiter zugenommen und liegt bereits zum Teil über 500  $\mu\text{m}$ . Die anderen Positionen zeigen ein moderates Dickenwachstum. Diese Tendenz ist auch nach 300 Zyklen erkennbar. Bei 362 Zyklen zeigt sich allerdings eine massive irreversible Dickenänderung auf der gesamten Zelle, das die Beobachtungen aus Abb. 64 unterstützt und andeutet, dass in den bisher nicht geschädigten Bereiche durch Überbelastung Lithium Plating auftritt. Nach 396 Zyklen ist die Kapazität der Zelle bereits massiv reduziert und die irreversible Dicken-

änderung liegt beim Großteil der Zelle über 1500  $\mu\text{m}$ . Da gerade beim Auftreten von Lithium Plating die Gasbildung nicht als Einflussfaktor auszuschließen ist [324, 358], wurde eine Zelle geöffnet und die Schichtdicken der einzelnen Elektroden gemessen. Dabei handelte es sich um die Zelle mit der geringsten Lebensdauer im Experiment. Die Anoden-Schichten waren allesamt mit einer Deckschicht überzogen und hatten zwischen 15 und 40  $\mu\text{m}$  an Dicke zugenommen, was mit Beobachtungen aus der Literatur vergleichbar ist [359]. Die Messung ist im Anhang zu sehen (Abb. 76). Bei 34 Elektrodenschichten würde ein Dickenanstieg von 30  $\mu\text{m}$  pro Anode eine Dickenzunahme der Zelle von über 1 mm bedeuten. Somit lässt sich das exzessive Dickenwachstum der Zelle hauptsächlich auf die Deckschichtbildung auf der Anode zurückführen.

### 7.1.3 Korrelation der Zell-Impedanz mit den Dickenmessungen

Oftmals werden anhand von Impedanz-Spektren Rückschlüsse auf das SEI-Wachstum geschlossen [150], allerdings wurden bisher noch keine begleitenden Dickenmessungen durchgeführt. Zusätzlich gibt es Untersuchungen, bei welchen der von verspannten Zellen erzeugte Druck zur Abschätzung von SoC [305, 308] und SoH [305, 374] verwendet wird. Es zeigte sich, dass die Verspannkraft der Zelle und der SoH einen linearen Zusammenhang in einem großen Anwendungsfenster besitzen, lediglich bei starker Alterung verändert sich diese Beziehung. Dabei wurde jedoch bisher von einer homogenen Alterung der Zelle ausgegangen. Der Zusammenhang aus Kapazitätsverlust, Innenwiderstandsanstieg und Dickenänderung der Zellen aus dem durchgeführten Alterungsexperiment wird im Folgenden diskutiert. Die Nyquist-Plots der EIS-Messungen sind im Anhang zu finden (Abbildungen 78, 79 und 80). Die herangezogenen Parameter sind in Abb. 66 als relative Größen gezeigt.

Für die Ermittlung von  $\Delta t_{\text{irrev}}$  wird der Mittelwert aller 99 Positionen auf der Zelle herangezogen. Der Kapazitätsverlauf ist aus Abb. 61 übernommen und dient zur Orientierung. Der Kapazitätsverlust der Zellen bei 40 °C ist nahezu identisch zu dem der Zellen bei 25 °C mit 0,5C Laderate. Trotzdem zeigt sich ein größerer Dickenanstieg (Abb. 66b) und zudem ein stärkerer Anstieg der Realteile bei 1 kHz (Abb. 66c) und 45 mHz (Abb. 66d) der Zellen, welche bei 40 °C zyklisiert wurden. Die höhere Dickenzunahme bei 40 °C lässt sich mit dem schnelleren SEI-Wachstum erklären [375], was auch in erhöhten Widerständen resultiert. Allerdings führt in der Regel das SEI-Wachstum zu einem Kapazitätsverlust [376], welcher in dieser Untersuchung allerdings nicht beobachtet wurde.

Bei der irreversiblen Dickenzunahme und der Kapazität besteht eine gute Korrelation für die bei 25 °C zyklisierten Zellen. Je stärker der Kapazitätsverlust ausfällt, desto größer ist die Dickenzunahme. Bei der Auswertung der Realteile aus den Impedanz-Spektren liegen die Zellen aus der Zyklisierung bei 25 °C bis zum 200. Zyklus nahezu übereinander, obwohl bereits deutlich unterschiedliche Kapazitäten vorliegen. Dies lässt sich anhand der reversiblen Dickenänderung  $\Delta t_{\text{rev}}$  aus Abb. 64 erklären, die zeigt dass die Schädigung lediglich lokal auftritt und ein Großteil der Zelle noch ordnungsgemäß funktioniert. Die Aussagekraft der elektrochemischen Impedanz-Spektroskopie ist begrenzt, sobald inhomogene Alterungseffekte vorliegen. Bei Rundzellen erschwert sich zudem je nach Tab-Design die Aussagekraft der EIS aufgrund der begrenzten Eindringtiefe des Anregungssignals [155]. Dadurch liegen zum Teil große Streuungen der Messwerte über den Alterungsverlauf vor [377].

In den Referenzen [305] und [374] wurde eine lineare Korrelation zwischen Druckanstieg und Kapazitätsverlust ermittelt. Da die Dickenzunahme der Zelle ein vergleichbarer Messwert zum mechanischen Druck ist, sind zum Vergleich dieser Ergebnisse in Abb. 67 die irreversible Dickenänderung über dem Kapazitätsverlust und dem Anstieg des Realteils im Impedanzspektrum bei

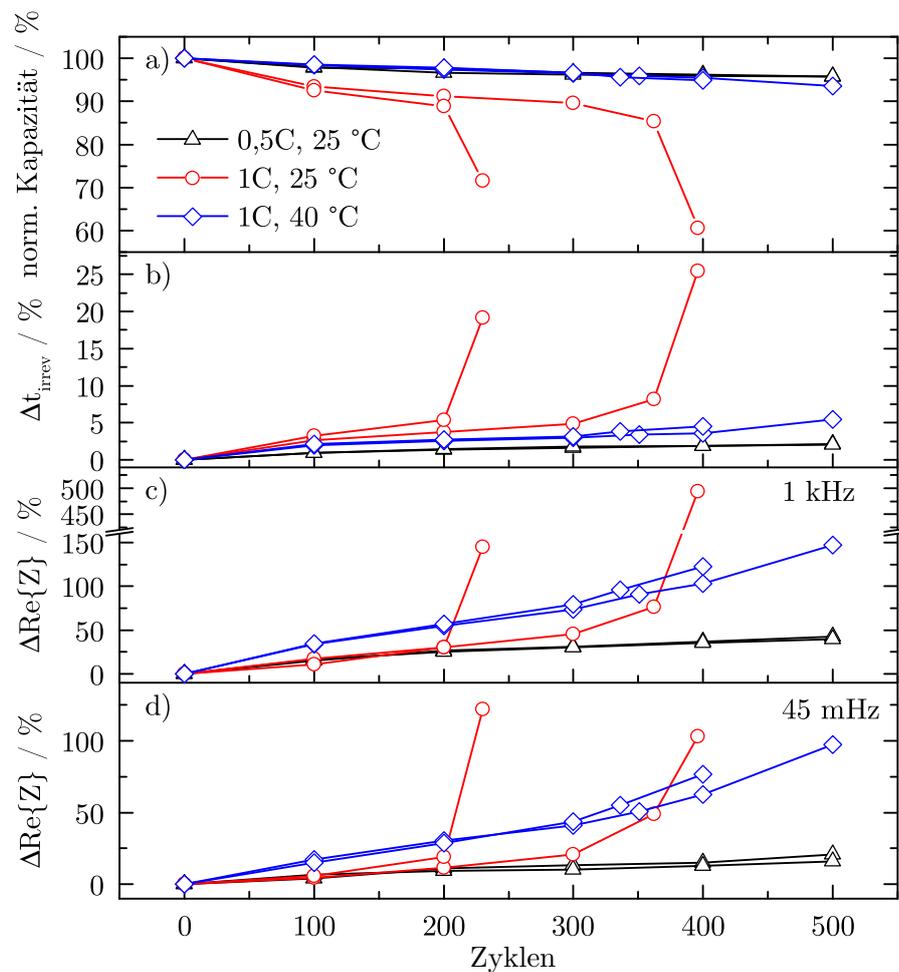


Abbildung 66: Vergleich der Laser-Messwerte mit den elektrochemischen Messwerten. a) Verlauf der Checkup-Kapazitäten. b) relative Zunahme der Zelldicke. c) Zunahme der Realteile im Impedanzspektrum bei 1 kHz. d) Zunahme der Realteile im Impedanzspektrum bei 45 mHz.

45 mHz aufgetragen. Aus Abb. 67a zeigt sich für alle Zellen ein linearer Zusammenhang zwischen Kapazitätsverlust und irreversibler Dickenänderung, lediglich für die Zellen bei 40 °C ergibt sich eine andere Steigung. Zu bemerken ist, dass auch bei sehr starkem Kapazitätsverlust von 30 bzw. 40 % der lineare Trend fortgesetzt wird. Dies spricht für den Konsum von zyklisierbarem Lithium durch die Deckschichtbildung [305]. Der leichte Knick bei einer Zelle mit 0,5C Laderate bei ca. 2,2 % Kapazitätsverlust ist mit der bereits angesprochenen Fehlbedienung zu erklären, wodurch für ca. 10 Zyklen ein zu hoher Ladestrom aufgeprägt wurde. Die höhere Steigung der Zellen bei 40 °C ist nur bedingt mit einer verstärkten SEI-Ausbildung zu erklären, da diese in gleichem Maße Lithium konsumieren würde und somit die gleiche Steigung wie bei 25 °C zu erwarten wäre [376]. Zur Verdeutlichung des Temperatureinflusses ist der Bereich bis 7 % Kapazitätsverlust vergrößert dargestellt. Die irreversible Dickenänderung ist über dem Anstieg des Realteils bei 45 mHz in Abb. 67b zu sehen. Hier zeigt sich ein anderes Bild. Die mit einem schädigenden Ladeverfahren zyklisierten Zellen (rote Linien, 1C bei 25 °C) haben eine deutlich stärkere Steigung, wohingegen die mit einem nicht schädigenden Ladeverfahren zykli-

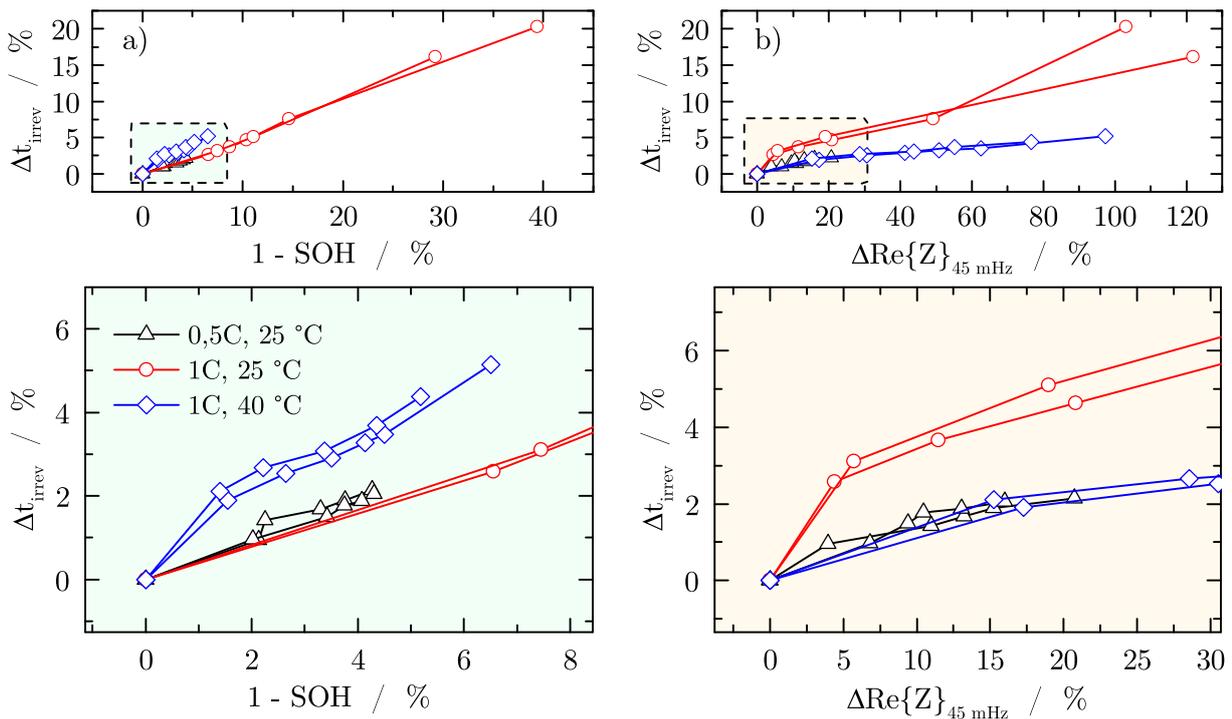


Abbildung 67: Vergleich der irreversiblen Dickenänderung  $\Delta t_{\text{irrev}}$  mit dem Kapazitätsverlust und dem Innenwiderstand der Zelle. a) Relativer Kapazitätsverlust ( $1 - \text{SoH}$ ). b) Relative Zunahme des Realteils im Impedanzspektrum bei einer Frequenz von 45 mHz.

sierten Zellen nahezu deckungsgleiche Verläufe aufweisen. Dies lässt sich mit der Inhomogenität der Schädigung auf der Zelle begründen: Die Region nahe der Anschlussstabs zeigt ein deutlich größeres irreversibles Anschwellen und beeinflusst somit den Messwert für  $\Delta t_{\text{irrev}}$  der gesamten Zelle maßgeblich, wohingegen die dynamische Antwort der Zelle auf die Anregung bei der EIS offensichtlich maßgeblich von den nicht geschädigten Bereichen ausgeglichen wird.

Zusammenfassend wurden in der vorgestellten Messreihe folgende Erkenntnisse gewonnen:

Die lokale Dickenmessung ermöglicht die zerstörungsfreie Detektion lokaler Alterungs- und Schädigungsmechanismen. Dabei tritt an den geschädigten Bereichen eine größere irreversible Dickenänderung ( $\Delta t_{\text{irrev}}$ ) und eine geringere reversible Dickenänderung ( $\Delta t_{\text{rev}}$ ) auf.

Überdies konnte der Grund für den bisher hauptsächlich bei Rundzellen untersuchten, sogenannten „rollover-“ oder „nichtlinearen Alterungseffekt“ zerstörungsfrei an einer Pouchzelle verifiziert werden. Dabei tritt zunächst eine Schädigung eines bestimmten Bereichs auf der Zelle ein (in der vorgestellten Messreihe direkt an den Anschlussstabs). Dadurch werden die übrigen Bereiche auf der Zelle stärker ausgenutzt, bis an diesen Lithium Plating auftritt, womit ein rapider Kapazitätsverlust und exzessives Passivschichtwachstum einhergeht.

Ein Vergleich des Dickenwachstums der Zelle mit Kapazitäts- und EIS-Messungen ergab, dass die in der Literatur gängigen Erklärungen und Korrelationen für Innenwiderstandsanstieg, SEI-bzw. Passivschichtwachstum und Kapazitätsverlust in dem durchgeführten Experiment zwar teilweise, aber nicht ausnahmslos zutrafen. Für zukünftige Experimente wird deshalb die Kombination von Coulometrie-Messungen [376, 378] mit den Laser-Messungen und die genauere Untersuchung des Temperatureinflusses empfohlen.

## 7.2 Druckabhängiges Verhalten von Lithium-Ionen-Zellen

Der Einfluss des mechanischen Drucks auf die elektrochemischen Eigenschaften von Lithium-Ionen-Zellen wurde in der Literatur bisher lediglich in geringem Maße untersucht. Cannarella et al. zeigten, dass geringer Verspann-Druck auf Pouchzellen im Bereich von 0,05 MPa die Lebensdauer verglichen mit dem unverspannten Zustand erhöht, wohingegen ein Anfangsdruck von 0,5 MPa die Lebensdauer reduziert und ein Verspann-Druck von 5 MPa zu einer sehr starken Kapazitätsabnahme führt [23]. Die erhöhte Lebensdauer wurde der Vermeidung der Delamination von Ableiterfolie und Aktivmaterial bzw. der elektrischen Isolation einzelner Partikel zugeschrieben. Die Reduzierung der Lebensdauer wurde bei hohem Druck mit der Deformation des Separators begründet, welche den Verschluss von Poren und somit einen Anstieg des Innenwiderstands zur Folge hat [203, 204]. Trotz des vermeintlich großen Einflusses des Verpress-Drucks auf die Alterung existieren lediglich wenige Veröffentlichungen, bei welchen der Effekt von uniaxialem Druck auf das elektrochemische Verhalten von Pouchzellen untersucht wurde. Bei Barai et al. [379] zeigte sich ein sehr starker Einfluss des Verpress-Drucks auf das Impedanzspektrum und die Entladekapazität. Das Impedanzspektrum zeigte deutlich mit dem Druck zunehmende Realteile bei niedrigen Frequenzen und die Entladekapazität nahm ab. Gnanaraj et al. [380] untersuchten die Kapazität und Kinetik von unkomprimierten Graphit- und LCO Einzelelektroden. Bei Graphit zeigte sich eine höhere Kapazität und bessere Kinetik im ungepressten Zustand, wohingegen für die LCO-Elektrode eine umgekehrte Tendenz ermittelt wurde. Bei LCO wurde dies dem besseren elektrischen Kontakt der Partikel bei höherem Druck zugesprochen, bei Graphit wird die Morphologie-Veränderung als Grund für die Reduzierung der kinetischen Eigenschaften genannt.

Zur Untersuchung des Effekts von uniaxialem Druck auf das elektrochemische Verhalten von Pouchzellen wurde der Verpress-Prüfstand entwickelt, dessen schematischer Aufbau in Abb. 68 gezeigt ist. Aufgrund der sehr starken Temperatur-Sensitivität der EIS [149] wurde der Prüfstand mit einer Temperaturregelung und einer Isolierung versehen.

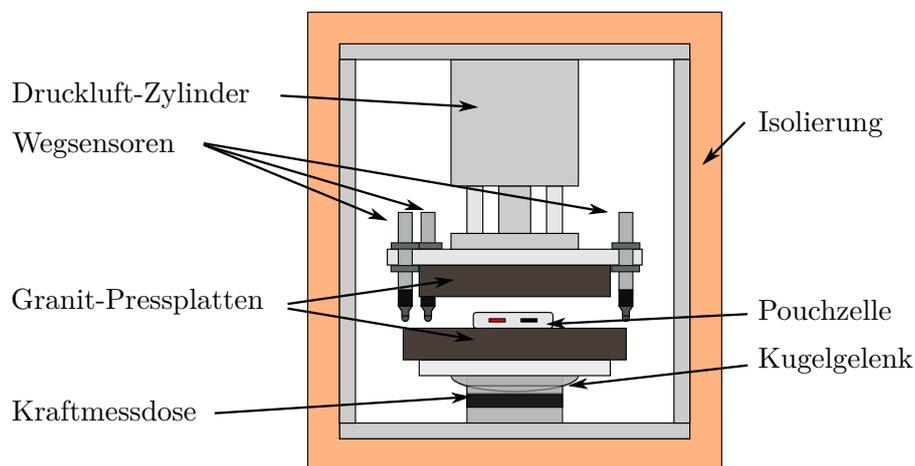


Abbildung 68: Schematischer Aufbau des Verpress-Prüfstands.

Die Zelle wird zwischen zwei plan-geschliffenen Granit-Platten verspannt, wobei die untere Platte über ein Kugelgelenk gelagert ist. Dadurch richten sich die Platten beim Aufpressen derart aus, dass uniaxialer Druck in der Zelle vorherrscht. Die Kraft wird über eine Kraftmessdose unter dem Kugelgelenk gemessen. Zusätzlich wird der Weg des Zylinders über drei Wegsensoren vom

Typ GT-2 P12K (Keyence Corporation, Japan) detektiert. Das Aufpressen erfolgt durch einen linear geführten Pneumatik-Zylinder. Es werden die gleichen Zellen wie in Kapitel 7.1 verwendet. Die wichtigsten Ergebnisse werden im Folgenden vorgestellt, für eine detailliertere Aufstellung sei auf die Bachelorarbeit von David Panev verwiesen [381]. Der Versuchsablauf ist im Anhang beschrieben (Tabelle 23). Zunächst wurde eine neue Zelle verwendet. Zur Auswertung wird sowohl das Nyquist-Diagramm als auch die Änderung des Realteils im Impedanzspektrum bei der definierten Frequenz herangezogen. Diese berechnet sich zu

$$\Delta \operatorname{Re}\{Z\} = \operatorname{Re}\{Z\}_{x \text{ MPa}} - \operatorname{Re}\{Z\}_{\text{davor}} \quad (7.3)$$

wobei der Ausdruck  $\operatorname{Re}\{Z\}_{x \text{ MPa}}$  für den Realteil beim jeweiligen Druck steht und  $\operatorname{Re}\{Z\}_{\text{davor}}$  der Realteil bei der EIS-Messung vor dem ersten Aufpressen ist. Vor Beginn jeder Messreihe wurde mindestens 48 h nach dem Ladevorgang gewartet, um dem Einfluss von elektrochemischen Relaxationseffekten auf das Impedanzspektrum vorzubeugen [382].

Die Ergebnisse für eine Messung mit einer neuen Zelle bei 25 °C bei 100 % SoC sind in Abb. 69 dargestellt. Der Nyquist-Plot in Abb. 69a ist aufgrund der geringen Abweichungen vergrößert.

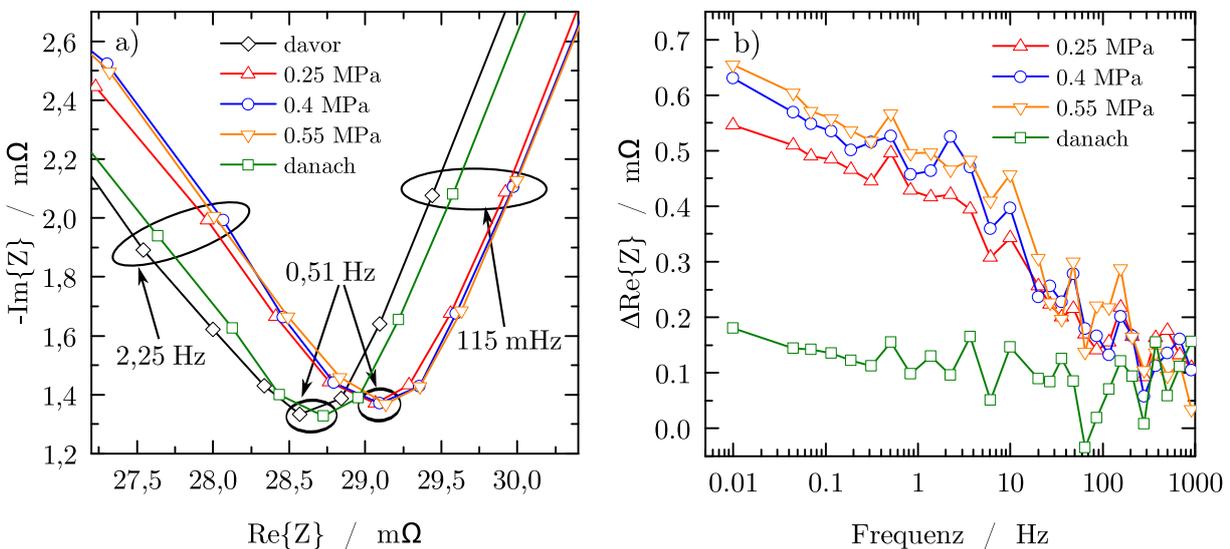


Abbildung 69: Einfluss von uniaxial aufgeprägtem auf das Impedanzspektrum einer neuen Zelle bei 25 °C und 100 % SoC. a) Nyquist-Plot. b) Differenz der Realteile.

Es ist eine Verschiebung des Spektrums hin zu größeren Realteilen bei den aufgedruckten Messungen erkennbar. Die Messung nach dem Hochfahren des Zylinders nähert sich wieder der Messung vor dem Versuch an. Der Einfluss des steigenden Drucks ist lediglich gering. Die Differenzen der Realteile sind in Abb. 69b dargestellt. Dabei ist ein mit dem Druck zunehmender Wert für  $\Delta \operatorname{Re}\{Z\}$  für niedrige Frequenzen erkennbar. Für Frequenzen über 100 Hz ist der Einfluss des Drucks nicht mehr zu erkennen. Die maximale Differenz der Realteile ergibt sich zu ca. 0,65 m $\Omega$  bei einer Frequenz von 10 mHz. Aufgrund des hohen Realteils der untersuchten Zelle von ca. 32 m $\Omega$  hat dieser lediglich einen geringen Einfluss auf das Nyquist-Diagramm. Barai et al. [379] verwendeten eine Zelle (25 Ah Pouchzelle mit NMC/Graphit-Material) mit einem Innenwiderstand von ca. 3 m $\Omega$ , sodass der Effekt auf das Nyquist-Diagramm deutlich größer ausfiel. Ein Einfluss auf das dynamische Verhalten ist bei den in dieser Arbeit untersuchten Hochenergie-Zellen voraussichtlich geringer als bei Leistungszellen. Da der Effekt nicht den kom-

pletten Frequenzbereich des Impedanzspektrums beeinflusst, ist die ausschließliche Begründung über Leitfähigkeits-Effekte im Separator nicht geeignet [204]. Vielmehr könnten druckabhängige elektrochemische Parameter wie die Diffusionskonstante in der festen Phase oder die Reaktionsrate den beobachteten Effekt erklären.

Das Ergebnis des Aufpressens einer Zelle mit einem SoH von ca. 72 % ist in Abb. 70 zu sehen.

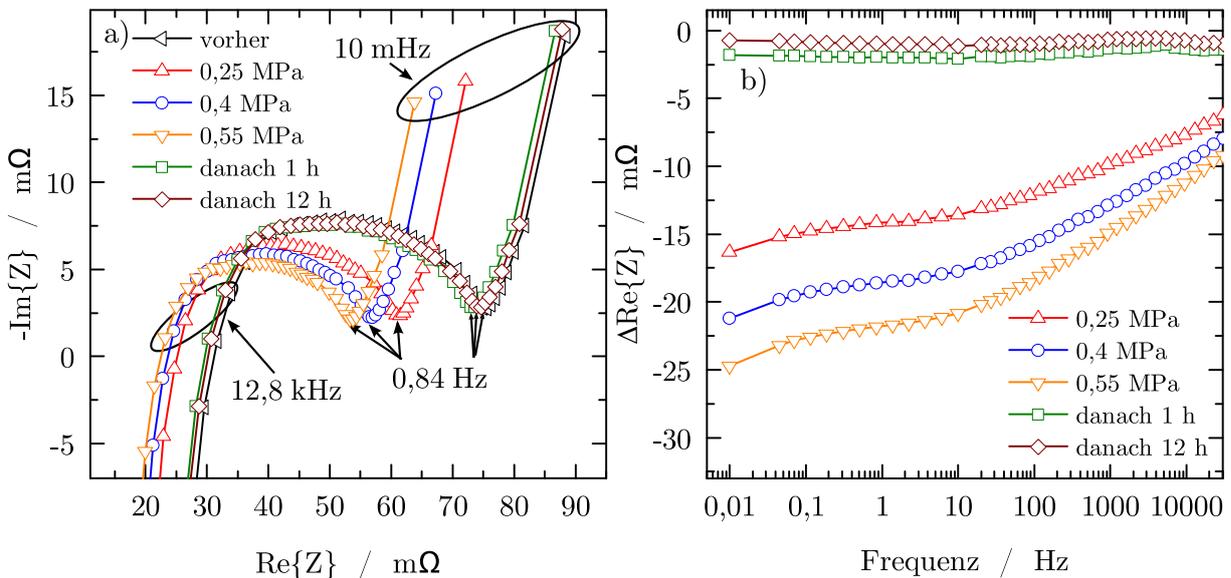


Abbildung 70: Einfluss von uniaxialem auf das Impedanzspektrum einer stark gealterten Zelle mit 72 % SoH bei 25 °C und 100 % SoC. a) Nyquist-Plot. b) Differenz der Realteile.

Die Zelle stammt aus der zuvor beschriebenen Messreihe und wurde über 230 Zyklen mit 1C Laderate bei 25 °C zyklisiert. Aufgrund des massiven Dickenanstiegs der Zelle wird vom Auftreten von Lithium Plating ausgegangen. Der Einfluss des Drucks auf das Nyquist-Diagramm ist in Abb. 70a erkennbar. Steigender Druck resultiert in einer deutlichen Verschiebung des Spektrums hin zu niedrigeren Realteilen. Nach dem Hochfahren des Zylinders verschiebt sich das Impedanzspektrum wieder in die Region des Ausgangszustands. Nach einer Wartezeit von 12 h hat sich das Spektrum weiter dem Ausgangszustand angenähert.

Deutlicher ist dieses Verhalten anhand der Realteil-Differenzen in Abb. 70b zu erkennen. Im Gegensatz zum Neuzustand der Zelle hat sich hier das Vorzeichen umgedreht. Die Kurven der einzelnen Drücke sind klar zu unterscheiden. Die größte Differenz tritt auch bei dieser Messung bei der niedrigsten Frequenz auf. Der Realteil nimmt bei einem Druck von 0,55 MPa um maximal 25 mΩ ab. Der Einfluss des Drucks ist im Unterschied zur Messung mit einer neuen Zelle über den gesamten Frequenzbereich erkennbar. Dies deutet auf eine Reduktion des „Ohm’schen Anteils“ hin und lässt sich mit der Dickenänderung der Zelle während des Versuchs erklären (siehe Anhang, Abb. 84). Dabei fiel die Komprimierung der gealterten Zelle mit ca. 350 μm ungefähr um Faktor 3 stärker aus als die Komprimierung der neuen Zelle. Der Grund hierfür ist womöglich die geringe Steifigkeit der Deckschicht auf der Anode. Wird die Dicke dieser Deckschicht beim Aufpressen reduziert, ergibt sich ein kürzerer Weg für die Ionenleitung und somit ein geringerer Innenwiderstand. Eine weitere Erklärung wäre, dass die Alterung (bzw. Lithium Plating) eine Schädigung der Mikrostruktur hervorruft, infolgedessen einzelne Partikel elektrisch dekon-

taktiert werden. Durch mechanischen Druck wird der elektrische Kontakt wieder hergestellt. Eine mögliche Erklärung für den deutlich kleineren Realteil bei niedrigen Frequenzen mit steigendem Druck wäre die bessere Verteilung des Elektrolyten. Die Zelle wurde nach dem Verpress-Versuch geöffnet. Durch die starke Deckschichtbildung auf der Anode war der Elektrolyt nahezu ausgetrocknet, sodass die Applikation von uniaxialem Druck voraussichtlich hilfreich bei der Verteilung des Elektrolyten in der poröse Elektrode ist.

Für eine genauere Untersuchung der beobachteten Effekte wird eine Alterungsreihe vorgeschlagen, bei welcher in einem definierten Intervall druckabhängige Impedanzen gemessen werden. Somit ließe sich auch die Binder-Degradation und der damit einhergehende Widerstandsanstieg bei „normaler“ Zyklierung (ohne Lithium Plating) untersuchen [383]. Zusätzlich werden Messungen an einzelnen Elektroden empfohlen, um mögliche Mikrostrukturschädigungen klar den einzelnen Elektroden zuordnen zu können. Der entwickelte Prüfstand eignet sich für die Messung von druckabhängigen Impedanzen auf Vollzellen-Ebene. Für eine präzisere Justierung des Anpressdrucks und die Zyklierung mit konstantem Gegendruck wird die Verwendung einer elektromechanischen Presse empfohlen.

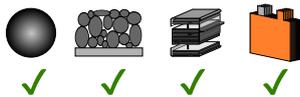


# Kapitel 8

## Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel werden die erzielten Ergebnisse sowie die angewendete Methodik beschrieben. Im Anschluss wird auf die Anwendbarkeit der Ergebnisse auf andere Fragestellungen eingegangen und ein Ausblick auf die Potentiale der in dieser Arbeit entwickelten Modelle und Messmethoden gegeben.

### 8.1 Zusammenfassung



In dieser Arbeit wurde eine Methodik entwickelt, um das mechanische Verhalten von Lithium-Ionen-Zellen bei einer Ladezustandsänderung zu simulieren. Dabei wurde eine deutlich bessere Korrelation der Simulation mit experimentellen Daten erreicht als in bisher publizierten Arbeiten anderer Forschergruppen [191].

In einem ersten Schritt wurde anhand eines Partikelmodells gezeigt, dass die Ausdehnung eines Partikels von dessen durchschnittlichem Lithiierungsgrad abhängig ist und der Einfluss des Konzentrationsgradienten vernachlässigbar ist. Als zweiter Schritt wurde die Dehnungsfortsetzung von der Gitterstruktur auf die Elektrode untersucht. Dabei wurden die Volumenänderungseffekte einer ausgewählten kommerziell erhältlichen Zelle auf unterschiedlichen Größenskalen charakterisiert. Zur Ermittlung der interkalationsbedingten Volumenänderung in der Gitterstruktur am Kathodenmaterial wurde eine *in operando* XRD-Messung durchgeführt. Anhand der Dilatometrie wurde zusätzlich die interkalationsabhängige Ausdehnung der gleichen Elektrode gemessen. Dabei zeigte sich eine anisotrope Ausdehnung der Elektrode, welche auch durch Messungen an der Pouchzelle nachweisbar war. Anhand eines mechanischen Mikrostruktur-Modells wurde ermittelt, dass die Interaktion zwischen Partikeln untereinander und mit der Ableiterfolie durch das Binder-Material die anisotrope Ausdehnung der Elektrode hervorrufen und die Ausdehnung sich anhand des Aktivmaterial-Anteils grob abschätzen lässt. Im Anschluss daran wurden mittels der Dilatometrie auf Einzelelektroden-Ebene die Anteile von Anode und Kathode an der ladezustandsabhängigen Dickenänderung bei der Pouchzelle ermittelt. Dabei zeigte sich, dass die Graphit-Anode aufgrund von Phasenwechseln einen Bereich aufweist, bei welchem trotz Lithium-Deinterkalation nahezu keine Volumenänderung stattfindet. Die Kathode hingegen zeigte eine lineare Dickenänderung über den gesamten Betriebsbereich. Abschließend wurde der mechanische Einfluss der Pouchfolie auf die Deformation der Zelle untersucht. Hierzu wurde erstmals im Batteriesektor das Streifenlicht 3D-Scanning eingesetzt. Es zeigte sich, dass der

mechanische Einfluss der Pouchfolie vernachlässigbar gering ist. Die Verwendung von stets der gleichen Zelle bei allen Versuchen auf unterschiedlichen Größenebenen war dabei überaus wertvoll bei der Interpretation der Ergebnisse.

Basierend auf diesen Erkenntnissen erfolgte die eindimensionale, physikochemisch-thermisch gekoppelte Simulation der Dickenänderung der gleichen Pouchzelle. Dabei wurden für die Volumenänderung im Graphit verschiedene Profile aus der Literatur extrahiert und verglichen. Die Plateau-Region in der Volumenänderung ließ sich in der Simulation nachbilden und korrelierte gut mit den experimentellen Daten. Die Dickenänderung der Zelle konnte durch das Modell in deutlich besserer Genauigkeit reproduziert werden als mit bisherigen in der Literatur veröffentlichten Ansätzen. Ein Verschwinden des Dicken-Plateaus bei höherer Entladerate deutete auf einen Konzentrationsgradienten in der negativen Elektrode hin, was durch Relaxationsmessungen sowohl in der Simulation, als auch in der Messung nachgewiesen wurde.

Als nächstes wurde der eindimensionale Ansatz in ein multi-dimensionales Modell integriert. Motivation hierfür war, unterschiedliche Zell designs nicht nur bezüglich konventioneller Kriterien wie der Temperatur- oder SoC-Homogenität, sondern zusätzlich auch anhand der Homogenität der Dickenänderung oder der Homogenität der mechanischen Spannungen in den Partikeln zu bewerten. Hierzu wurden eine Zellgeometrie mit gegenüberliegenden Anschlussstabs und eine mit nebeneinander liegenden Anschlussstabs bei ansonsten gleichen Parametern miteinander verglichen. Es zeigte sich, dass die Inhomogenität aufgrund der ladezustandsabhängigen Dickenänderung durch die Temperatur-Inhomogenität und die daraus resultierende thermische Ausdehnung reduziert wird. Bei den mechanischen Spannungen zeigte sich jedoch vor allem beim Design mit nebeneinander liegenden Anschlussstabs ein deutlicher Gradient bei den Partikeln der positiven Elektrode, welcher auch zur inhomogenen Alterung führen kann.

Zum Abschluss der Arbeit wurden Anwendungen zur Untersuchung mechanischer Effekte bei Lithium-Ionen-Zellen vorgestellt. Dabei wurde zunächst ein Prüfstand entwickelt, mit welchem sich simultan eine Vielzahl von Dickenmessungen an einer einzelnen Zelle durchführen lassen. Dabei wurden in Abhängigkeit der Laderate starke Inhomogenitäten während eines Ladevorgangs und daraus resultierend im Alterungsverhalten nachgewiesen. Zudem wurde das Verhalten von Zellen unter uniaxialem Druck untersucht. Bei stark gealterten Zellen konnte durch den uniaxialen Druck der Innenwiderstand deutlich reduziert werden, was durch mögliche Schädigungen der Mikrostruktur oder der besseren Verteilung vom Elektrolyt begründet wird.

## 8.2 Ausblick

Durch diese Arbeit wurden einige Grundlagen erarbeitet, um die in der Literatur immer häufiger angewendete Dickenmessung von Lithium-Ionen-Zellen besser verstehen und interpretieren zu können. Als größte Potentiale im Experiment sind die Entwicklung und Qualifizierung von Schnelllade-Strategien sowie die lokale Dickenmessung zur Messung lokaler Ladezustände und Alterungseffekte hervorzuheben.

So wurde in Kapitel 7.1 gezeigt, dass Schädigungen der Zelle beim Schnellladen bereits in einem einzigen Zyklus detektierbar sind und sich somit bei der Entwicklung von Schnellladestrategien die Anzahl an langwierigen und kostspieligen Alterungsexperimenten deutlich reduzieren lassen würde. Der Fokus liegt dabei auf der Untersuchung von Lithium Plating sowie den Auswirkungen dieses Effekts auf die Lebensdauer und andere messbare Größen wie Innenwiderstandsanstieg, Dickenzunahme und den Kapazitätsverlust. Zusätzlich kann der lokale Alterungszustand von Pouchzellen detektiert werden, was bisher zerstörungsfrei ausschließlich mit Neutronenmessungen möglich war [364]. Überdies lassen sich mit dem Laser-Prüfstand das Schichtwachstum über

die Alterung sowie inhomogenes Schichtwachstum charakterisieren. Eine Messreihe mit zusätzlicher postmortem-Untersuchung würde zur besseren Interpretierbarkeit der Laser-Messungen und der irreversiblen Dickenänderung führen.

Mit der kontinuierlichen Dickenmessung wurde zudem eine zusätzliche Kenngröße zur Validierung elektrochemisch-thermischer Modelle eingeführt. So lassen sich mit dieser Methode Konzentrationsgradienten durch die Elektrode und Relaxationsprozesse nachweisen, wie in Kapitel 5 gezeigt wurde. Zusätzlich bietet die lokale Dickenmessung die Möglichkeit, auf lokale Ladezustände der Zelle zu schließen. Um allerdings bei höheren C-Raten aus der lokalen Dickenmessung belastbare Aussagen über den lokalen Ladezustand der Zelle abzuleiten, muss zunächst die thermische Ausdehnung ladezustands- und temperaturabhängig untersucht werden. Hierzu wird empfohlen, die einzelnen Zellmaterialien (beschichtete Anode, beschichtete Kathode, Separator) in separate Pouchfolien einzuschweißen und sowohl trocken als auch mit Elektrolyt befüllt deren thermische Ausdehnung zu determinieren. Somit würden die signifikanten Materialien identifiziert und die Ergebnisse universell anwendbar sein. Zusätzlich muss für eine exakte Bestimmung des lokalen Ladezustands oder elektrochemischer Variablen der Temperaturgradient durch die Zelle mit berücksichtigt werden.

Bei der mechanischen Modellierung einzelner Partikel (Kapitel 4.1) besteht das Potential, das Modell zur Untersuchung von Rissbildung für niedrige Temperaturen zu erweitern [285].

Insgesamt bietet diese Arbeit somit einen Überblick über die Messung von Volumenänderungseffekten auf unterschiedlichen Größenebene, sowie den ersten Schritt zur präzisen Nachbildung der Volumenänderungseffekte auf Zellebene aus physikochemischen Modellen.



# Literaturverzeichnis

- [1] H. Huo, H. Cai, Q. Zhang, F. Liu, und K. He, "Life-cycle assessment of greenhouse gas and air emissions of electric vehicles: A comparison between China and the U.S.," *Atmospheric Environment*, Band 108, S. 107–116, 2015.
- [2] T. Donateo, F. Licci, A. D'Elia, G. Colangelo, D. Laforgia, und F. Ciancarelli, "Evaluation of emissions of CO<sub>2</sub> and air pollutants from electric vehicles in Italian cities," *Applied Energy*, Band 157, S. 675–687, 2015.
- [3] P. Jochem, S. Babrowski, und W. Fichtner, "Assessing CO<sub>2</sub> emissions of electric vehicles in Germany in 2030," *Transportation Research Part A: Policy and Practice*, Band 78, S. 68–83, 2015.
- [4] J. D. Kim und M. Rahimi, "Future energy loads for a large-scale adoption of electric vehicles in the city of Los Angeles: Impacts on greenhouse gas (GHG) emissions," *Energy Policy*, Band 73, S. 620–630, 2014.
- [5] F. Orsi, M. Muratori, M. Rocco, E. Colombo, und G. Rizzoni, "A multi-dimensional well-to-wheels analysis of passenger vehicles in different regions: Primary energy consumption, CO<sub>2</sub> emissions, and economic cost," *Applied Energy*, Band 169, S. 197–209, 2016.
- [6] C. Silva, "Electric and plug-in hybrid vehicles influence on CO<sub>2</sub> and water vapour emissions," *International Journal of Hydrogen Energy*, Band 36, Nr. 20, S. 13225–13232, 2011.
- [7] A. R. Holdway, A. R. Williams, O. R. Inderwildi, und D. A. King, "Indirect emissions from electric vehicles: Emissions from electricity generation," *Energy & Environmental Science*, Band 3, Nr. 12, S. 1825–1832, 2010.
- [8] A. Sternberg und A. Bardow, "Power-to-What? – Environmental assessment of energy storage systems," *Energy Environ. Sci.*, Band 8, Nr. 2, S. 389–400, 2015.
- [9] S. Ramachandran und U. Stimming, "Well to wheel analysis of low carbon alternatives for road traffic," *Energy Environ. Sci.*, Band 8, Nr. 11, S. 3313–3324, 2015.
- [10] E. Ferrero, S. Alessandrini, und A. Balanzino, "Impact of the electric vehicles on the air pollution from a highway," *Applied Energy*, Band 169, S. 450–459, 2016.
- [11] W.-P. Schill und C. Gerbaulet, "Power system impacts of electric vehicles in Germany: Charging with coal or renewables?," *Applied Energy*, Band 156, S. 185–196, 2015.
- [12] M. Noori, Y. Zhao, N. C. Onat, S. Gardner, und O. Tatari, "Light-duty electric vehicles to improve the integrity of the electricity grid through Vehicle-to-Grid technology: Analysis of regional net revenue and emissions savings," *Applied Energy*, Band 168, S. 146–158, 2016.

- [13] R. Sathre, C. D. Scown, O. Kavvada, und T. P. Hendrickson, “Energy and climate effects of second-life use of electric vehicle batteries in California through 2050,” *Journal of Power Sources*, Band 288, S. 82–91, 2015.
- [14] U. Eberle und R. v. Helmolt, “Sustainable transportation based on electric vehicle concepts: A brief overview,” *Energy & Environmental Science*, Band 3, Nr. 6, S. 689–699, 2010.
- [15] K. G. Gallagher, S. Goebel, T. Greszler, M. Mathias, W. Oelerich, D. Eroglu, und V. Srinivasan, “Quantifying the promise of lithium–air batteries for electric vehicles,” *Energy & Environmental Science*, Band 7, Nr. 5, S. 1555–1563, 2014.
- [16] M. Contestabile, G. J. Offer, R. Slade, F. Jaeger, und M. Thoenes, “Battery electric vehicles, hydrogen fuel cells and biofuels. Which will be the winner?,” *Energy & Environmental Science*, Band 4, Nr. 10, S. 3754–3772, 2011.
- [17] M. M. Thackeray, C. Wolverton, und E. D. Isaacs, “Electrical energy storage for transportation—approaching the limits of, and going beyond, lithium-ion batteries,” *Energy & Environmental Science*, Band 5, Nr. 7, S. 7854–7863, 2012.
- [18] G. J. Offer, V. Yufit, D. A. Howey, B. Wu, und N. P. Brandon, “Module design and fault diagnosis in electric vehicle batteries,” *Journal of Power Sources*, Band 206, S. 383–392, 2012.
- [19] J. H. Lee, H. M. Lee, und S. Ahn, “Battery dimensional changes occurring during charge/discharge cycles—thin rectangular lithium ion and polymer cells,” *Journal of Power Sources*, Band 119–121, S. 833–837, 2003.
- [20] X. Wang, Y. Sone, G. Segami, H. Naito, C. Yamada, und K. Kibe, “Understanding Volume Change in Lithium-Ion Cells during Charging and Discharging Using In Situ Measurements,” *Journal of The Electrochemical Society*, Band 154, Nr. 1, S. A14–A21, 2007.
- [21] L. H. Saw, Y. Ye, und A. A. Tay, “Integration issues of lithium-ion battery into electric vehicles battery pack,” *Journal of Cleaner Production*, Band 113, S. 1032–1045, 2016.
- [22] S.-K. Hong, B. I. Epureanu, und M. P. Castanier, “Parametric reduced-order models of battery pack vibration including structural variation and prestress effects,” *Journal of Power Sources*, Band 261, S. 101–111, 2014.
- [23] J. Cannarella und C. B. Arnold, “Stress evolution and capacity fade in constrained lithium-ion pouch cells,” *Journal of Power Sources*, Band 245, S. 745–751, 2014.
- [24] J. S. Newman und K. E. Thomas-Alyea, *Electrochemical systems*. Hoboken, N.J: J. Wiley, 3rd ed ed., 2004.
- [25] J. Christensen und J. Newman, “A Mathematical Model of Stress Generation and Fracture in Lithium Manganese Oxide,” *Journal of The Electrochemical Society*, Band 153, Nr. 6, S. A1019–A1030, 2006.
- [26] J. Christensen und J. Newman, “Stress generation and fracture in lithium insertion materials,” *Journal of Solid State Electrochemistry*, Band 10, Nr. 5, S. 293–319, 2006.

- [27] M. Doyle, T. F. Fuller, und J. Newman, "Modeling of Galvanostatic Charge and Discharge of the Lithium/Polymer/Insertion Cell," *Journal of The Electrochemical Society*, Band 140, Nr. 6, S. 1526–1533, 1993.
- [28] J.-M. Tarascon und M. Armand, "Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries," *Nature*, Band 414, Nr. 6861, S. 359–367, 2001.
- [29] V. Etacheri, R. Marom, R. Elazari, G. Salitra, und D. Aurbach, "Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: A review," *Energy & Environmental Science*, Band 4, Nr. 9, S. 3243–3262, 2011.
- [30] J. M. Tarascon und D. Guyomard, "The  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4/\text{C}$  rocking-chair system: A review," *Electrochimica Acta*, Band 38, Nr. 9, S. 1221–1231, 1993.
- [31] E. Karden, S. Ploumen, B. Fricke, T. Miller, und K. Snyder, "Energy storage devices for future hybrid electric vehicles," *Journal of Power Sources*, Band 168, Nr. 1, S. 2–11, 2007.
- [32] J. B. Goodenough und K.-S. Park, "The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective," *Journal of the American Chemical Society*, Band 135, Nr. 4, S. 1167–1176, 2013.
- [33] K. Xu, "Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries," *Chemical Reviews*, Band 104, Nr. 10, S. 4303–4418, 2004.
- [34] K. Momma und F. Izumi, "VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data," *Journal of Applied Crystallography*, Band 44, Nr. 6, S. 1272–1276, 2011.
- [35] I. Yoshimatsu, "Lithium Electrode Morphology during Cycling in Lithium Cells," *Journal of The Electrochemical Society*, Band 135, Nr. 10, S. 2422–2427, 1988.
- [36] F. Orsini, A. Du Pasquier, B. Beaudoin, J. Tarascon, M. Trentin, N. Langenhuizen, E. d. Beer, und P. Notten, "In situ Scanning Electron Microscopy (SEM) observation of interfaces within plastic lithium batteries," *Journal of Power Sources*, Band 76, Nr. 1, S. 19–29, 1998.
- [37] D. Aurbach, E. Zinigrad, H. Teller, und P. Dan, "Factors Which Limit the Cycle Life of Rechargeable Lithium (Metal) Batteries," *Journal of The Electrochemical Society*, Band 147, Nr. 4, S. 1274–1279, 2000.
- [38] T. Ohzuku, "Formation of Lithium-Graphite Intercalation Compounds in Nonaqueous Electrolytes and Their Application as a Negative Electrode for a Lithium Ion (Shuttlecock) Cell," *Journal of The Electrochemical Society*, Band 140, Nr. 9, S. 2490–2498, 1993.
- [39] R. Bittihn, R. Herr, und D. Hoge, "The SWING system, a nonaqueous rechargeable carbon/metal oxide cell," *Journal of Power Sources*, Band 43, Nr. 1-3, S. 223–231, 1993.
- [40] J. O. Besenhard und G. Eichinger, "High energy density lithium cells," *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, Band 68, Nr. 1, S. 1–18, 1976.
- [41] G. Eichinger und J. O. Besenhard, "High energy density lithium cells," *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, Band 72, Nr. 1, S. 1–31, 1976.

- [42] P. Arora und Z. Zhang, “Battery Separators,” *Chemical Reviews*, Band 104, Nr. 10, S. 4419–4462, 2004.
- [43] W. Haselrieder, B. Westphal, H. Bockholt, A. Diener, S. Höft, und A. Kwade, “Measuring the coating adhesion strength of electrodes for lithium-ion batteries,” *International Journal of Adhesion and Adhesives*, Band 60, S. 1–8, 2015.
- [44] D. Jeong und J. Lee, “Electrode design optimization of lithium secondary batteries to enhance adhesion and deformation capabilities,” *Energy*, Band 75, S. 525–533, 2014.
- [45] M. Park, X. Zhang, M. Chung, G. B. Less, und A. M. Sastry, “A review of conduction phenomena in Li-ion batteries,” *Journal of Power Sources*, Band 195, Nr. 24, S. 7904–7929, 2010.
- [46] D. Zane, A. Antonini, und M. Pasquali, “A morphological study of SEI film on graphite electrodes,” *Journal of Power Sources*, Band 97-98, S. 146–150, 2001.
- [47] M. B. Pinson und M. Z. Bazant, “Theory of SEI Formation in Rechargeable Batteries: Capacity Fade, Accelerated Aging and Lifetime Prediction,” *Journal of The Electrochemical Society*, Band 160, Nr. 2, S. A243–A250, 2012.
- [48] L. Yang, X. Cheng, Y. Ma, S. Lou, Y. Cui, T. Guan, und G. Yin, “Changing of SEI Film and Electrochemical Properties about MCMB Electrodes during Long-Term Charge/Discharge Cycles,” *Journal of The Electrochemical Society*, Band 160, Nr. 11, S. A2093–A2099, 2013.
- [49] J. Vetter, P. Novák, M. Wagner, C. Veit, K.-C. Möller, J. Besenhard, M. Winter, M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler, und A. Hammouche, “Ageing mechanisms in lithium-ion batteries,” *Journal of Power Sources*, Band 147, Nr. 1-2, S. 269–281, 2005.
- [50] R. R. Unocic, X.-G. Sun, R. L. Sacci, L. A. Adamczyk, D. H. Alsem, S. Dai, N. J. Dudney, und K. L. More, “Direct visualization of solid electrolyte interphase formation in lithium-ion batteries with in situ electrochemical transmission electron microscopy,” *Microscopy and microanalysis : the official journal of Microscopy Society of America, Microbeam Analysis Society, Microscopical Society of Canada*, Band 20, Nr. 4, S. 1029–1037, 2014.
- [51] V. Agubra und J. Fergus, “Lithium Ion Battery Anode Aging Mechanisms,” *Materials*, Band 6, Nr. 4, S. 1310–1325, 2013.
- [52] P. Miller, “Automotive Lithium-Ion Batteries,” *Johnson Matthey Technology Review*, Band 59, Nr. 1, S. 4–13, 2015.
- [53] J.-F. Cousseau, C. Siret, P. Biensan, und M. Broussely, “Recent developments in Li-ion prismatic cells,” *Journal of Power Sources*, Band 162, Nr. 2, S. 790–796, 2006.
- [54] C. Daniel und J. O. Besenhard, *Handbook of battery materials*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2nd, completely rev. and enlarged ed ed., 2011.
- [55] X. Wang, Y. Sone, und S. Kuwajima, “In Situ Investigation of the Volume Change in Li-ion Cell with Charging and Discharging,” *Journal of The Electrochemical Society*, Band 151, Nr. 2, S. A273–A280, 2004.

- [56] N. Zhang und H. Tang, "Dissecting anode swelling in commercial lithium-ion batteries," *Journal of Power Sources*, Band 218, S. 52–55, 2012.
- [57] M. Fleckenstein, O. Bohlen, und B. Bäker, "Aging Effect of Temperature Gradients in Li-ion Cells," *World Electric Vehicle Journal*, Band 2012, Nr. 5, S. 322–333, 2012.
- [58] N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee, und G. Yushin, "Li-ion battery materials: Present and future," *Materials Today*, Band 18, Nr. 5, S. 252–264, 2015.
- [59] M. Heß und P. Novák, "Shrinking annuli mechanism and stage-dependent rate capability of thin-layer graphite electrodes for lithium-ion batteries," *Electrochimica Acta*, Band 106, S. 149–158, 2013.
- [60] J. Dahn, R. Fong, und M. Spoon, "Suppression of staging in lithium-intercalated carbon by disorder in the host," *Physical Review B*, Band 42, Nr. 10, S. 6424–6432, 1990.
- [61] M. Winter, J. O. Besenhard, M. E. Spahr, und P. Novák, "Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries," *Advanced Materials*, Band 10, Nr. 10, S. 725–763, 1998.
- [62] O. Dolotko, A. Senyshyn, M. J. Mühlbauer, K. Nikolowski, F. Scheiba, und H. Ehrenberg, "Fatigue Process in Li-Ion Cells: An In Situ Combined Neutron Diffraction and Electrochemical Study," *Journal of The Electrochemical Society*, Band 159, Nr. 12, S. A2082–A2088, 2012.
- [63] K. Kganyago und P. Ngoepe, "Structural and electronic properties of lithium intercalated graphite  $\text{LiC}_6$ ," *Physical Review B*, Band 68, Nr. 20, 2003.
- [64] J. Dahn, "Phase diagram of  $\text{Li}_x\text{C}_6$ ," *Physical Review B*, Band 44, Nr. 17, S. 9170–9177, 1991.
- [65] X.-L. Wang, K. An, L. Cai, Z. Feng, S. E. Nagler, C. Daniel, K. J. Rhodes, A. D. Stoica, H. D. Skorpenske, C. Liang, W. Zhang, J. Kim, Y. Qi, und S. J. Harris, "Visualizing the chemistry and structure dynamics in lithium-ion batteries by in-situ neutron diffraction," *Scientific reports*, Band 2, Nr. 747, S. 1–6, 2012.
- [66] K. C. Woo, W. A. Kamitakahara, D. P. DiVincenzo, D. S. Robinson, H. Mertwoy, J. W. Milliken, und J. E. Fischer, "Effect of In-Plane Density on the Structural and Elastic Properties of Graphite Intercalation Compounds," *Physical Review Letters*, Band 50, Nr. 3, S. 182–185, 1983.
- [67] Y. Qi, H. Guo, L. G. Hector, und A. Timmons, "Threefold Increase in the Young's Modulus of Graphite Negative Electrode during Lithium Intercalation," *Journal of The Electrochemical Society*, Band 157, Nr. 5, S. A558–A566, 2010.
- [68] Y. Imai und A. Watanabe, "Energetic evaluation of possible stacking structures of Li-intercalation in graphite using a first-principle pseudopotential calculation," *Journal of Alloys and Compounds*, Band 439, Nr. 1-2, S. 258–267, 2007.
- [69] S. Konar, U. Häusserman, und G. Svensson, "Intercalation Compounds from LiH and Graphite: Relative Stability of Metastable Stages and Thermodynamic Stability of Dilute Stage I d," *Chemistry of Materials*, Band 27, Nr. 7, S. 2566–2575, 2015.

- [70] B. Vadlamani, K. An, M. Jagannathan, und K. S. R. Chandran, "An In-Situ Electrochemical Cell for Neutron Diffraction Studies of Phase Transitions in Small Volume Electrodes of Li-Ion Batteries," *Journal of The Electrochemical Society*, Band 161, Nr. 10, S. A1731–A1741, 2014.
- [71] D. Billaud, F. Henry, M. Lelaurain, und P. Willmann, "Revisited structures of dense and dilute stage II lithium-graphite intercalation compounds," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Band 57, Nr. 6-8, S. 775–781, 1996.
- [72] D. Billaud und F. Henry, "Structural studies of the stage III lithium-graphite intercalation compound," *Solid State Communications*, Band 124, Nr. 8, S. 299–304, 2002.
- [73] A. H. Whitehead, K. Edström, N. Rao, und J. R. Owen, "In situ X-ray diffraction studies of a graphite-based Li-ion battery negative electrode," *Journal of Power Sources*, Band 63, Nr. 1, S. 41–45, 1996.
- [74] A. Senyshyn, O. Dolotko, M. J. Mühlbauer, K. Nikolowski, H. Fuess, und H. Ehrenberg, "Lithium Intercalation into Graphitic Carbons Revisited: Experimental Evidence for Twisted Bilayer Behavior," *Journal of the Electrochemical Society*, Band 160, Nr. 5, S. A3198–A3205, 2013.
- [75] I. A. Bobrikov, A. M. Balagurov, C.-W. Hu, C.-H. Lee, T.-Y. Chen, S. Deleg, und D. A. Balagurov, "Structural evolution in LiFePO<sub>4</sub>-based battery materials: In-situ and ex-situ time-of-flight neutron diffraction study," *Journal of Power Sources*, Band 258, S. 356–364, 2014.
- [76] N. Sharma, V. K. Peterson, M. M. Elcombe, M. Avdeev, A. J. Studer, N. Blagojevic, R. Yusoff, und N. Kamarulzaman, "Structural changes in a commercial lithium-ion battery during electrochemical cycling: An in situ neutron diffraction study," *Journal of Power Sources*, Band 195, Nr. 24, S. 8258–8266, 2010.
- [77] N. Sharma und V. K. Peterson, "Current-dependent electrode lattice fluctuations and anode phase evolution in a lithium-ion battery investigated by in situ neutron diffraction," *Electrochimica Acta*, Band 101, S. 79–85, 2013.
- [78] D. Guerard und A. Herold, "Intercalation of lithium into graphite and other carbons," *Carbon*, Band 13, Nr. 4, S. 337–345, 1975.
- [79] P. Trucano und R. Chen, "Structure of graphite by neutron diffraction," *Nature*, Band 258, Nr. 5531, S. 136–137, 1975.
- [80] H. He, C. Huang, C.-W. Luo, J.-J. Liu, und Z.-S. Chao, "Dynamic study of Li intercalation into graphite by in situ high energy synchrotron XRD," *Electrochimica Acta*, Band 92, S. 148–152, 2013.
- [81] R. Yazami und Y. Reynier, "Thermodynamics and crystal structure anomalies in lithium-intercalated graphite," *Journal of Power Sources*, Band 153, Nr. 2, S. 312–318, 2006.
- [82] N. Sharma und V. K. Peterson, "Overcharging a lithium-ion battery: Effect on the Li<sub>x</sub>C<sub>6</sub> negative electrode determined by in situ neutron diffraction," *Journal of Power Sources*, Band 244, S. 695–701, 2013.

- 
- [83] A. Senyshyn, M. Mühlbauer, O. Dolotko, und H. Ehrenberg, “Low-temperature performance of Li-ion batteries: The behavior of lithiated graphite,” *Journal of Power Sources*, Band 282, S. 235–240, 2015.
- [84] V. Zinth, C. v. Lüders, M. Hofmann, J. Hattendorff, I. Buchberger, S. Erhard, J. Rebelo-Kornmeier, A. Jossen, und R. Gilles, “Lithium plating in lithium-ion batteries at sub-ambient temperatures investigated by in situ neutron diffraction,” *Journal of Power Sources*, Band 271, S. 152–159, 2014.
- [85] J. Cannarella, C. Z. Leng, und C. B. Arnold, “On the coupling between stress and voltage in lithium-ion pouch cells,” in *SPIE Sensing Technology + Applications*, SPIE Proceedings, S. 91150K, SPIE, 2014.
- [86] H.-J. Noh, S. Youn, C. S. Yoon, und 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,” *Journal of Power Sources*, Band 233, S. 121–130, 2013.
- [87] W. H. Woodford, W. C. Carter, und Y.-M. Chiang, “Design criteria for electrochemical shock resistant battery electrodes,” *Energy & Environmental Science*, Band 5, Nr. 7, S. 8014–8024, 2012.
- [88] G. G. Amatucci, C. N. Schmutz, A. Blyr, C. Sigala, A. S. Gozdz, D. Larcher, und J. M. Tarascon, “Materials’ effects on the elevated and room temperature performance of C/ $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Li-ion batteries,” *Journal of Power Sources*, Band 69, Nr. 1-2, S. 11–25, 1997.
- [89] S. Mukerjee, T. R. Thurston, N. M. Jisrawi, X. Q. Yang, und J. McBreen, “Structural Evolution of  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  in Lithium-Ion Battery Cells Measured In Situ Using Synchrotron X-Ray Diffraction Techniques,” *Journal of The Electrochemical Society*, Band 145, Nr. 2, S. 466–472, 1998.
- [90] H.-Y. Amanieu, D. Rosato, M. Sebastiani, F. Massimi, und D. C. Lupascu, “Mechanical property measurements of heterogeneous materials by selective nanoindentation: Application to  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathode,” *Materials Science and Engineering: A*, Band 593, S. 92–102, 2014.
- [91] J. Hwang und H. Jang, “Evolution of Solid Electrolyte Interphase during Cycling and Its Effect on Electrochemical Properties of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,” *Journal of the Electrochemical Society*, Band 162, Nr. 1, S. A103–A107, 2014.
- [92] Y. Dai, L. Cai, und R. E. White, “Simulation and analysis of stress in a Li-ion battery with a blended  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  and  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  cathode,” *Journal of Power Sources*, Band 247, S. 365–376, 2014.
- [93] G. Amatucci, “Cobalt dissolution in  $\text{LiCoO}_2$ -based non-aqueous rechargeable batteries,” *Solid State Ionics*, Band 83, Nr. 1-2, S. 167–173, 1996.
- [94] E. Levi und D. Aurbach, “Crystal chemistry and valence determinations for Mn, Ni and Co oxides as cathode materials in Li batteries,” *Solid State Ionics*, Band 257, S. 1–8, 2014.
- [95] T. Ohzuku, “Solid-State Redox Reactions of  $\text{LiCoO}_2$  (R3m) for 4 Volt Secondary Lithium Cells,” *Journal of The Electrochemical Society*, Band 141, Nr. 11, S. 2972–2977, 1994.

- [96] J. N. Reimers, "Electrochemical and In Situ X-Ray Diffraction Studies of Lithium Intercalation in  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ ," *Journal of The Electrochemical Society*, Band 139, Nr. 8, S. 2091–2097, 1992.
- [97] J. Hertz, Q. Huang, T. McQueen, T. Klimczuk, J. Bos, L. Viciu, und R. Cava, "Magnetism and structure of  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  and comparison to  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ ," *Physical Review B*, Band 77, Nr. 7, 2008.
- [98] J.-S. Hong und J. R. Selman, "Relationship Between Calorimetric and Structural Characteristics of Lithium-Ion Cells I. Thermal Analysis and Phase Diagram," *Journal of The Electrochemical Society*, Band 147, Nr. 9, S. 3183–3189, 2000.
- [99] Y. Shao-Horn, S. Levasseur, F. Weill, und C. Delmas, "Probing Lithium and Vacancy Ordering in O3 Layered  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  ( $x \approx 0.5$ )," *Journal of The Electrochemical Society*, Band 150, Nr. 3, S. A366, 2003.
- [100] G. G. Amatucci, "CoO<sub>2</sub>, The End Member of the  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  Solid Solution," *Journal of The Electrochemical Society*, Band 143, Nr. 3, S. 1114–1123, 1996.
- [101] M. Osiak, H. Geaney, E. Armstrong, und C. O'Dwyer, "Structuring materials for lithium-ion batteries: Advancements in nanomaterial structure, composition, and defined assembly on cell performance," *Journal of Materials Chemistry A*, Band 2, Nr. 25, S. 9433, 2014.
- [102] A. Cléménçon, A. T. Appapillai, S. Kumar, und Y. Shao-Horn, "Atomic force microscopy studies of surface and dimensional changes in  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  crystals during lithium deintercalation," *Electrochimica Acta*, Band 52, Nr. 13, S. 4572–4580, 2007.
- [103] Z. Chen, Z. Lu, und J. R. Dahn, "Staging Phase Transitions in  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ ," *Journal of The Electrochemical Society*, Band 149, Nr. 12, S. A1604–A1609, 2002.
- [104] D. Burow, K. Sergeeva, S. Calles, K. Schorb, A. Börger, C. Roth, und P. Heitjans, "Inhomogeneous degradation of graphite anodes in automotive lithium ion batteries under low-temperature pulse cycling conditions," *Journal of Power Sources*, Band 307, S. 806–814, 2016.
- [105] T. Ohzuku und Y. Makimura, "Layered Lithium Insertion Material of  $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  for Lithium-Ion Batteries," *Chemistry Letters*, Nr. 7, S. 642–643, 2001.
- [106] N. Yabuuchi und T. Ohzuku, "Novel lithium insertion material of  $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  for advanced lithium-ion batteries," *Journal of Power Sources*, Band 119–121, S. 171–174, 2003.
- [107] N. Y. Kim, T. Yim, J. H. Song, J.-S. Yu, und Z. Lee, "Microstructural study on degradation mechanism of layered  $\text{Li}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  cathode materials by analytical transmission electron microscopy," *Journal of Power Sources*, Band 307, S. 641–648, 2016.
- [108] H. Zheng, L. Tan, G. Liu, X. Song, und V. S. Battaglia, "Calendering effects on the physical and electrochemical properties of  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$  cathode," *Journal of Power Sources*, Band 208, S. 52–57, 2012.

- [109] O. Dolotko, A. Senyshyn, M. Mühlbauer, K. Nikolowski, und H. Ehrenberg, “Understanding structural changes in NMC Li-ion cells by in situ neutron diffraction,” *Journal of Power Sources*, Band 255, S. 197–203, 2014.
- [110] J. Choi und A. Manthiram, “Role of Chemical and Structural Stabilities on the Electrochemical Properties of Layered  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  Cathodes,” *Journal of The Electrochemical Society*, Band 152, Nr. 9, S. A1714–A1718, 2005.
- [111] H. Liu, J. M. Foster, A. Gully, S. Krachkovskiy, M. Jiang, Y. Wu, X. Yang, B. Protas, G. R. Goward, und G. A. Botton, “Three-dimensional investigation of cycling-induced microstructural changes in lithium-ion battery cathodes using focused ion beam/scanning electron microscopy,” *Journal of Power Sources*, Band 306, S. 300–308, 2016.
- [112] I. Buchberger, S. Seidlmayer, A. Pokharel, M. Piana, J. Hattendorff, P. Kudejova, R. Gilles, und H. A. Gasteiger, “Aging Analysis of Graphite/ $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  Cells Using XRD, PGAA, and AC Impedance,” *Journal of The Electrochemical Society*, Band 162, Nr. 14, S. A2737–A2746, 2015.
- [113] N. Yabuuchi, Y. Makimura, und T. Ohzuku, “Solid-State Chemistry and Electrochemistry of  $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  for Advanced Lithium-Ion Batteries,” *Journal of The Electrochemical Society*, Band 154, Nr. 4, S. A314–A321, 2007.
- [114] Y. Koyama, I. Tanaka, H. Adachi, Y. Makimura, und T. Ohzuku, “Crystal and electronic structures of superstructural  $\text{Li}_{1-x}[\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ ),” *Journal of Power Sources*, Band 119–121, S. 644–648, 2003.
- [115] W.-S. Yoon, K. Y. Chung, J. McBreen, und X.-Q. Yang, “A comparative study on structural changes of  $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  and  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  during first charge using in situ XRD,” *Electrochemistry Communications*, Band 8, Nr. 8, S. 1257–1262, 2006.
- [116] Y. Koyama, N. Yabuuchi, I. Tanaka, H. Adachi, und T. Ohzuku, “Solid-State Chemistry and Electrochemistry of  $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  for Advanced Lithium-Ion Batteries,” *Journal of The Electrochemical Society*, Band 151, Nr. 10, S. A1545–A1551, 2004.
- [117] Y. Koyama, T. E. Chin, U. Rhyner, R. K. Holman, S. R. Hall, und Y.-M. Chiang, “Harnessing the Actuation Potential of Solid-State Intercalation Compounds,” *Advanced Functional Materials*, Band 16, Nr. 4, S. 492–498, 2006.
- [118] M. S. Whittingham, “Lithium Batteries and Cathode Materials,” *Chemical Reviews*, Band 104, Nr. 10, S. 4271–4302, 2004.
- [119] B. Xu, D. Qian, Z. Wang, und Y. S. Meng, “Recent progress in cathode materials research for advanced lithium ion batteries,” *Materials Science and Engineering: R: Reports*, Band 73, Nr. 5–6, S. 51–65, 2012.
- [120] M. Ma, N. A. Chernova, B. H. Toby, P. Y. Zavalij, und M. S. Whittingham, “Structural and electrochemical behavior of  $\text{LiMn}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ ,” *Journal of Power Sources*, Band 165, Nr. 2, S. 517–534, 2007.
- [121] J. Li, R. Petibon, S. Glazier, N. Sharma, W. K. Pang, V. K. Peterson, und J. R. Dahn, “In-situ Neutron Diffraction Study of a High Voltage  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.42}\text{Mn}_{0.42}\text{Co}_{0.16})\text{O}_2$ /Graphite Pouch Cell,” *Electrochimica Acta*, Band 180, S. 234–240, 2015.

- [122] L.-j. Li, X.-h. Li, Z.-x. Wang, H.-j. Guo, P. Yue, W. Chen, und L. Wu, "A simple and effective method to synthesize layered  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  cathode materials for lithium ion battery," *Powder Technology*, Band 206, Nr. 3, S. 353–357, 2011.
- [123] M.-H. Kim, H.-S. Shin, D. Shin, und Y.-K. Sun, "Synthesis and electrochemical properties of  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}]\text{O}_2$  and  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$  via co-precipitation," *Journal of Power Sources*, Band 159, Nr. 2, S. 1328–1333, 2006.
- [124] J. Li, R. Shunmugasundaram, R. Doig, und J. R. Dahn, "In Situ X-ray Diffraction Study of Layered Li–Ni–Mn–Co Oxides: Effect of Particle Size and Structural Stability of Core–Shell Materials," *Chemistry of Materials*, Band 28, Nr. 1, S. 162–171, 2016.
- [125] J. Li, L. E. Downie, L. Ma, W. Qiu, und J. R. Dahn, "Study of the Failure Mechanisms of  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$  Cathode Material for Lithium Ion Batteries," *Journal of The Electrochemical Society*, Band 162, Nr. 7, S. A1401–A1408, 2015.
- [126] G.-Y. Kim, Y. J. Park, K. H. Jung, D.-J. Yang, J. W. Lee, und H.-G. Kim, "High-rate, high capacity  $\text{ZrO}_2$  coated  $\text{Li}[\text{Li}_{1/6}\text{Mn}_{1/2}\text{Co}_{1/6}\text{Ni}_{1/6}]\text{O}_2$  for lithium secondary batteries," *Journal of Applied Electrochemistry*, Band 38, Nr. 10, S. 1477–1481, 2008.
- [127] J. M. Zheng, J. Li, Z. R. Zhang, X. J. Guo, und Y. Yang, "The effects of  $\text{TiO}_2$  coating on the electrochemical performance of  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$  cathode material for lithium-ion battery," *Solid State Ionics*, Band 179, Nr. 27-32, S. 1794–1799, 2008.
- [128] N. N. Sinha und N. Munichandraiah, "Synthesis and Characterization of Carbon-Coated  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  in a Single Step by an Inverse Microemulsion Route," *ACS Applied Materials & Interfaces*, Band 1, Nr. 6, S. 1241–1249, 2009.
- [129] S.-T. Myung, K.-S. Lee, D.-W. Kim, B. Scrosati, und Y.-K. Sun, "Spherical core-shell  $\text{Li}[(\text{Li}_{0.05}\text{Mn}_{0.95})_{0.8}(\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75})_{0.2}]\text{O}_4$  spinels as high performance cathodes for lithium batteries," *Energy & Environmental Science*, Band 4, Nr. 3, S. 935–939, 2011.
- [130] X. Yang, X. Wang, G. Zou, L. Hu, H. Shu, S. Yang, L. Liu, H. Hu, H. Yuan, B. Hu, Q. Wei, und L. Yi, "Spherical lithium-rich layered  $\text{Li}_{1.13}[\text{Mn}_{0.534}\text{Ni}_{0.233}\text{Co}_{0.233}]\text{O}_2$  with concentration-gradient outer layer as high-performance cathodes for lithium ion batteries," *Journal of Power Sources*, Band 232, S. 338–347, 2013.
- [131] H. Deng, I. Belharouak, H. Wu, D. Dambournet, und K. Amine, "Effect of Cobalt Incorporation and Lithium Enrichment in Lithium Nickel Manganese Oxides," *Journal of The Electrochemical Society*, Band 157, Nr. 7, S. A776–A781, 2010.
- [132] N. Sharma, M. V. Reddy, G. Du, S. Adams, B. V. R. Chowdari, Z. Guo, und V. K. Peterson, "Time-Dependent in-Situ Neutron Diffraction Investigation of a  $\text{Li}(\text{Co}_{0.16}\text{Mn}_{1.84})\text{O}_4$  Cathode," *The Journal of Physical Chemistry C*, Band 115, Nr. 43, S. 21473–21480, 2011.
- [133] J. Rana, S. Glatthaar, H. Gesswein, N. Sharma, J. R. Binder, R. Chernikov, G. Schumacher, und J. Banhart, "Local structural changes in  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  spinel cathode material for lithium-ion batteries," *Journal of Power Sources*, Band 255, S. 439–449, 2014.

- [134] R. Robert und P. Novak, "Structural Changes and Microstrain Generated on  $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  during Cycling: Effects on the Electrochemical Performance," *Journal of The Electrochemical Society*, Band 162, Nr. 9, S. A1823–A1828, 2015.
- [135] H.-H. Sun, W. Choi, J. K. Lee, I.-H. Oh, und H.-G. Jung, "Control of electrochemical properties of nickel-rich layered cathode materials for lithium ion batteries by variation of the manganese to cobalt ratio," *Journal of Power Sources*, Band 275, S. 877–883, 2015.
- [136] W.-S. Yoon, K. Y. Chung, J. McBreen, D. A. Fischer, und X.-Q. Yang, "Electronic structural changes of the electrochemically Li-ion deintercalated  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  cathode material investigated by X-ray absorption spectroscopy," *Journal of Power Sources*, Band 174, Nr. 2, S. 1015–1020, 2007.
- [137] S. Albrecht, J. K umpers, M. Kruff, S. Malcus, C. Vogler, M. Wahl, und M. Wohlfahrt-Mehrens, "Electrochemical and thermal behavior of aluminum- and magnesium-doped spherical lithium nickel cobalt mixed oxides  $\text{Li}_{1-x}(\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}_z)\text{O}_2$  ( $\text{M} = \text{Al}, \text{Mg}$ )," *Journal of Power Sources*, Band 119-121, S. 178–183, 2003.
- [138] C. H. Chen, J. Liu, M. E. Stoll, G. Henriksen, D. R. Vissers, und K. Amine, "Aluminum-doped lithium nickel cobalt oxide electrodes for high-power lithium-ion batteries," *Journal of Power Sources*, Band 128, Nr. 2, S. 278–285, 2004.
- [139] Y. Itou und Y. Ukyo, "Performance of  $\text{LiNiCoO}_2$  materials for advanced lithium-ion batteries," *Journal of Power Sources*, Band 146, Nr. 1-2, S. 39–44, 2005.
- [140] N. Meethong, H.-Y. S. Huang, S. A. Speakman, W. C. Carter, und Y.-M. Chiang, "Strain Accommodation during Phase Transformations in Olivine-Based Cathodes as a Materials Selection Criterion for High-Power Rechargeable Batteries," *Advanced Functional Materials*, Band 17, Nr. 7, S. 1115–1123, 2007.
- [141] A. K. Padhi, "Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries," *Journal of The Electrochemical Society*, Band 144, Nr. 4, S. 1188–1194, 1997.
- [142] Q. Liu, H. He, Z.-F. Li, Y. Liu, Y. Ren, W. Lu, J. Lu, E. A. Stach, und J. Xie, "Rate-Dependent, Li-Ion Insertion/Deinsertion Behavior of  $\text{LiFePO}_4$  Cathodes in Commercial 18650  $\text{LiFePO}_4$  Cells," *ACS Applied Materials & Interfaces*, Band 6, Nr. 5, S. 3282–3289, 2014.
- [143] H. He, B. Liu, A. Abouimrane, Y. Ren, Y. Liu, Q. Liu, und Z.-S. Chao, "Dynamic Lithium Intercalation/Deintercalation in 18650 Lithium Ion Battery by Time-Resolved High Energy Synchrotron X-Ray Diffraction," *Journal of The Electrochemical Society*, Band 162, Nr. 10, S. A2195–A2200, 2015.
- [144] N. Sharma, X. Guo, G. Du, Z. Guo, J. Wang, Z. Wang, und V. K. Peterson, "Direct Evidence of Concurrent Solid-Solution and Two-Phase Reactions and the Nonequilibrium Structural Evolution of  $\text{LiFePO}_4$ ," *Journal of the American Chemical Society*, Band 134, Nr. 18, S. 7867–7873, 2012.
- [145] A. Andersson, "Lithium extraction/insertion in  $\text{LiFePO}_4$ : An X-ray diffraction and M ossbauer spectroscopy study," *Solid State Ionics*, Band 130, Nr. 1-2, S. 41–52, 2000.

- [146] Y. He, R. G. Downing, und H. Wang, “3D mapping of lithium in battery electrodes using neutron activation,” *Journal of Power Sources*, Band 287, S. 226–230, 2015.
- [147] A. Yamada, H. Koizumi, N. Sonoyama, und R. Kanno, “Phase Change in  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$ ,” *Electrochemical and Solid-State Letters*, Band 8, Nr. 8, S. A409–A413, 2005.
- [148] J. Barker, “In-situ measurement of the thickness changes associated with cycling of prismatic lithium ion batteries based on  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  and  $\text{LiCoO}_2$ ,” *Electrochimica Acta*, Band 45, Nr. 1-2, S. 235–242, 1999.
- [149] D. Andre, M. Meiler, K. Steiner, C. Wimmer, T. Soczka-Guth, und D. U. Sauer, “Characterization of high-power lithium-ion batteries by electrochemical impedance spectroscopy. I. Experimental investigation,” *Journal of Power Sources*, Band 196, Nr. 12, S. 5334–5341, 2011.
- [150] U. Tröltzsch, O. Kanoun, und H.-R. Tränkler, “Characterizing aging effects of lithium ion batteries by impedance spectroscopy,” *Electrochimica Acta*, Band 51, Nr. 8-9, S. 1664–1672, 2006.
- [151] J. Landesfeind, J. Hattendorff, A. Ehrl, W. A. Wall, und H. A. Gasteiger, “Tortuosity Determination of Battery Electrodes and Separators by Impedance Spectroscopy,” *Journal of The Electrochemical Society*, Band 163, Nr. 7, S. A1373–A1387, 2016.
- [152] K. Dokko, Y. Fujita, M. Mohamed, M. Umeda, I. Uchida, und J. R. Selman, “Electrochemical impedance study of Li-ion insertion into mesocarbon microbead single particle electrode Part II: Disordered carbon,” *Electrochimica Acta*, Band 47, Nr. 6, S. 933–938, 2001.
- [153] R. Amin, D. B. Ravensbaek, und Y.-M. Chiang, “Characterization of Electronic and Ionic Transport in  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  (NCA),” *Journal of The Electrochemical Society*, Band 162, Nr. 7, S. A1163–A1169, 2015.
- [154] M. Ecker, Tran, T. K. D., P. Dechent, S. Kabitz, A. Warnecke, und D. U. Sauer, “Parameterization of a Physico-Chemical Model of a Lithium-Ion Battery: I. Determination of Parameters,” *Journal of The Electrochemical Society*, Band 162, Nr. 9, S. A1836–A1848, 2015.
- [155] P. J. Osswald, S. V. Erhard, A. Noel, P. Keil, F. M. Kindermann, H. Hoster, und A. Jossen, “Current density distribution in cylindrical Li-Ion cells during impedance measurements,” *Journal of Power Sources*, Band 314, S. 93–101, 2016.
- [156] F. C. Laman, “Inductive Impedance of a Spirally Wound Li-MoS<sub>2</sub> Cell,” *Journal of The Electrochemical Society*, Band 133, Nr. 12, S. 2441–2446, 1986.
- [157] P. Keil und A. Jossen, “Charging protocols for lithium-ion batteries and their impact on cycle life—An experimental study with different 18650 high-power cells,” *Journal of Energy Storage*, Band 6, S. 125–141, 2016.
- [158] K.-J. Lee, K. Smith, A. Pesaran, und G.-H. Kim, “Three dimensional thermal-, electrical-, and electrochemical-coupled model for cylindrical wound large format lithium-ion batteries,” *Journal of Power Sources*, Band 241, S. 20–32, 2013.

- [159] C. Zhang, S. Santhanagopalan, M. A. Sprague, und A. A. Pesaran, "Coupled mechanical-electrical-thermal modeling for short-circuit prediction in a lithium-ion cell under mechanical abuse," *Journal of Power Sources*, Band 290, S. 102–113, 2015.
- [160] S. V. Erhard, P. J. Osswald, J. Wilhelm, A. Rheinfeld, S. Kosch, und A. Jossen, "Simulation and Measurement of Local Potentials of Modified Commercial Cylindrical Cells," *Journal of The Electrochemical Society*, Band 162, Nr. 14, S. A2707–A2719, 2015.
- [161] S.V. Erhard, F. Kindermann, A. Rheinfeld and V. Laska , *Praktikum physikochemische Modellbildung an Lithium-Ionen-Zellen*. Praktikumsskript, Technische Universität München, München, 2015.
- [162] P. Atkins und J. d. Paula, *Atkins' Physical chemistry*. Oxford: Oxford University Press, 8. ed. ed., 2006.
- [163] C. H. Hamann und W. Vielstich, *Elektrochemie*. Weinheim: Wiley-VCH, 4., vollst. überarb. und aktualisierte aufl. ed., 2005.
- [164] V. S. Bagotsky, *Fundamentals of electrochemistry*. The Electrochemical Society series, Hoboken, N.J: Wiley-Interscience, 2nd ed ed., 2006.
- [165] C. G. Zoski, *Handbook of electrochemistry*. Amsterdam and Boston: Elsevier, 1st ed. ed., 2007.
- [166] W. Schmickler, *Grundlagen der Elektrochemie*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1996.
- [167] M. Safari und C. Delacourt, "Modeling of a Commercial Graphite/LiFePO<sub>4</sub> Cell," *Journal of The Electrochemical Society*, Band 158, Nr. 5, S. A562–A571, 2011.
- [168] A. A. Franco, "Multiscale modelling and numerical simulation of rechargeable lithium ion batteries: Concepts, methods and challenges," *RSC Advances*, Band 3, Nr. 32, S. 13027–13058, 2013.
- [169] T. F. Fuller, "Relaxation Phenomena in Lithium-Ion-Insertion Cells," *Journal of The Electrochemical Society*, Band 141, Nr. 4, S. 982–990, 1994.
- [170] A. A. Franco, M. L. Doublet, und W. G. Bessler, *Physical Multiscale Modeling and Numerical Simulation of Electrochemical Devices for Energy Conversion and Storage*. London: Springer London, 2016.
- [171] Simon V. Erhard, *Mehrdimensionale elektrochemisch-thermische Modellierung von Lithium-Ionen-Batterien*. Dissertation, Technische Universität München, München, 2017.
- [172] I. V. Thorat, D. E. Stephenson, N. A. Zacharias, K. Zaghbi, J. N. Harb, und D. R. Wheeler, "Quantifying tortuosity in porous Li-ion battery materials," *Journal of Power Sources*, Band 188, Nr. 2, S. 592–600, 2009.
- [173] D.-W. Chung, M. Ebner, D. R. Ely, V. Wood, und R. Edwin García, "Validity of the Bruggeman relation for porous electrodes," *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, Band 21, Nr. 7, S. 74009, 2013.

- [174] D. A. G. Bruggeman, "Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen," *Annalen der Physik*, Band 416, Nr. 7, S. 636–664, 1935.
- [175] M. Ebner, D.-W. Chung, R. E. García, und V. Wood, "Tortuosity Anisotropy in Lithium-Ion Battery Electrodes," *Advanced Energy Materials*, Band 4, Nr. 5, S. 1–6, 2014.
- [176] Y.-c. K. Chen-Wiegart, R. DeMike, C. Erdonmez, K. Thornton, S. A. Barnett, und J. Wang, "Tortuosity characterization of 3D microstructure at nano-scale for energy storage and conversion materials," *Journal of Power Sources*, Band 249, S. 349–356, 2014.
- [177] D. Kehrwald, P. R. Shearing, N. P. Brandon, P. K. Sinha, und S. J. Harris, "Local Tortuosity Inhomogeneities in a Lithium Battery Composite Electrode," *Journal of The Electrochemical Society*, Band 158, Nr. 12, S. A1393–A1399, 2011.
- [178] T. DuBeshter, P. K. Sinha, A. Sakars, G. W. Fly, und J. Jorne, "Measurement of Tortuosity and Porosity of Porous Battery Electrodes," *Journal of the Electrochemical Society*, Band 161, Nr. 4, S. A599–A605, 2014.
- [179] M. Ender, J. Joos, A. Weber, und E. Ivers-Tiffée, "Anode microstructures from high-energy and high-power lithium-ion cylindrical cells obtained by X-ray nano-tomography," *Journal of Power Sources*, Band 269, S. 912–919, 2014.
- [180] T. Hutzenlaub, A. Asthana, J. Becker, D. R. Wheeler, R. Zengerle, und S. Thiele, "FIB/SEM-based calculation of tortuosity in a porous LiCoO<sub>2</sub> cathode for a Li-ion battery," *Electrochemistry Communications*, Band 27, S. 77–80, 2013.
- [181] K. Kumaresan, G. Sikha, und R. E. White, "Thermal Model for a Li-Ion Cell," *Journal of The Electrochemical Society*, Band 155, Nr. 2, S. A164–A171, 2008.
- [182] T. Waldmann, M. Wilka, M. Kasper, M. Fleischhammer, und M. Wohlfahrt-Mehrens, "Temperature dependent ageing mechanisms in Lithium-ion batteries – A Post-Mortem study," *Journal of Power Sources*, Band 262, S. 129–135, 2014.
- [183] D. Bernardi, "A General Energy Balance for Battery Systems," *Journal of The Electrochemical Society*, Band 132, Nr. 1, S. 5–12, 1985.
- [184] M. Xiao und S.-Y. Choe, "Dynamic modeling and analysis of a pouch type LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Carbon high power Li-polymer battery based on electrochemical-thermal principles," *Journal of Power Sources*, Band 218, S. 357–367, 2012.
- [185] W. Polifke und J. Kopitz, *Wärmeübertragung: Grundlagen, analytische und numerische Methoden*. Ing - Maschinenbau, München [u.a.]: Pearson, 2., aktualis. Aufl. ed., 2009.
- [186] D. A. H. McCleary, J. P. Meyers, und B. Kim, "Three-Dimensional Modeling of Electrochemical Performance and Heat Generation of Spirally and Prismatic Wound Lithium-Ion Batteries," *Journal of the Electrochemical Society*, Band 160, Nr. 11, S. A1931–A1943, 2013.
- [187] T. M. Bandhauer, S. Garimella, und T. F. Fuller, "A Critical Review of Thermal Issues in Lithium-Ion Batteries," *Journal of The Electrochemical Society*, Band 158, Nr. 3, S. R1–R25, 2011.

- [188] N. S. Spinner, R. Mazurick, A. Brandon, S. L. Rose-Pehrsson, und S. G. Tuttle, “Analytical, Numerical and Experimental Determination of Thermophysical Properties of Commercial 18650 LiCoO<sub>2</sub> Lithium-Ion Battery,” *Journal of The Electrochemical Society*, Band 162, Nr. 14, S. A2789–A2795, 2015.
- [189] S. C. Chen, C. C. Wan, und Y. Y. Wang, “Thermal analysis of lithium-ion batteries,” *Journal of Power Sources*, Band 140, Nr. 1, S. 111–124, 2005.
- [190] G. Zhang, L. Cao, S. Ge, C.-Y. Wang, C. E. Shaffer, und C. D. Rahn, “In Situ Measurement of Radial Temperature Distributions in Cylindrical Li-Ion Cells,” *Journal of The Electrochemical Society*, Band 161, Nr. 10, S. A1499–A1507, 2014.
- [191] R. Fu, M. Xiao, und S.-Y. Choe, “Modeling, validation and analysis of mechanical stress generation and dimension changes of a pouch type high power Li-ion battery,” *Journal of Power Sources*, Band 224, S. 211–224, 2013.
- [192] H. Wang, “TEM Study of Electrochemical Cycling-Induced Damage and Disorder in LiCoO<sub>2</sub> Cathodes for Rechargeable Lithium Batteries,” *Journal of The Electrochemical Society*, Band 146, Nr. 2, S. 473–480, 1999.
- [193] D. Wang, X. Wu, Z. Wang, und L. Chen, “Cracking causing cyclic instability of LiFePO<sub>4</sub> cathode material,” *Journal of Power Sources*, Band 140, Nr. 1, S. 125–128, 2005.
- [194] G. Chen, X. Song, und T. J. Richardson, “Electron Microscopy Study of the LiFePO<sub>4</sub> to FePO<sub>4</sub> Phase Transition,” *Electrochemical and Solid-State Letters*, Band 9, Nr. 6, S. A295–A298, 2006.
- [195] M. Lazarraga, “LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-based composites processed by a chemical-route Microstructural, electrical, electrochemical, and mechanical characterization,” *Journal of Power Sources*, Band 115, Nr. 2, S. 315–322, 2003.
- [196] H. Gabrisch, J. Wilcox, und M. M. Doeff, “TEM Study of Fracturing in Spherical and Plate-like LiFePO<sub>4</sub> Particles,” *Electrochemical and Solid-State Letters*, Band 11, Nr. 3, S. A25–A29, 2008.
- [197] T. Waldmann, S. Gorse, T. Samtleben, G. Schneider, V. Knoblauch, und M. Wohlfahrt-Mehrens, “A Mechanical Aging Mechanism in Lithium-Ion Batteries,” *Journal of The Electrochemical Society*, Band 161, Nr. 10, S. A1742–A1747, 2014.
- [198] V. A. Sethuraman, M. J. Chon, M. Shimshak, V. Srinivasan, und P. R. Guduru, “In situ measurements of stress evolution in silicon thin films during electrochemical lithiation and delithiation,” *Journal of Power Sources*, Band 195, Nr. 15, S. 5062–5066, 2010.
- [199] K. Takahashi, K. Higa, S. Mair, M. Chintapalli, N. Balsara, und V. Srinivasan, “Mechanical Degradation of Graphite/PVDF Composite Electrodes: A Model-Experimental Study,” *Journal of The Electrochemical Society*, Band 163, Nr. 3, S. A385–A395, 2016.
- [200] T. C. Bach, S. F. Schuster, E. Fleder, J. Müller, M. J. Brand, H. Lorrmann, A. Jossen, und G. Sextl, “Nonlinear aging of cylindrical lithium-ion cells linked to heterogeneous compression,” *Journal of Energy Storage*, Band 5, S. 212–223, 2016.

- [201] J. Cannarella und C. B. Arnold, “The Effects of Defects on Localized Plating in Lithium-Ion Batteries,” *Journal of The Electrochemical Society*, Band 162, Nr. 7, S. A1365–A1373, 2015.
- [202] S. F. Schuster, T. Bach, E. Fleder, J. Müller, M. Brand, G. Sextl, und A. Jossen, “Nonlinear aging characteristics of lithium-ion cells under different operational conditions,” *Journal of Energy Storage*, Band 1, S. 44–53, 2015.
- [203] C. Peabody und C. B. Arnold, “The role of mechanically induced separator creep in lithium-ion battery capacity fade,” *Journal of Power Sources*, Band 196, Nr. 19, S. 8147–8153, 2011.
- [204] J. Cannarella und C. B. Arnold, “Ion transport restriction in mechanically strained separator membranes,” *Journal of Power Sources*, Band 226, S. 149–155, 2013.
- [205] S. Timoshenko und J. N. Goodier, *Theory of elasticity*. Engineering societies monographs, New York: McGraw-Hill, 3rd ed. ed., 1970.
- [206] W.-J. Lai, M. Y. Ali, und J. Pan, “Mechanical behavior of representative volume elements of lithium-ion battery cells under compressive loading conditions,” *Journal of Power Sources*, Band 245, S. 609–623, 2014.
- [207] R. C. Hibbeler und J. Wauer, *Festigkeitslehre: Lehr- und Übungsbuch*, Jg. / Russell C. Hibbeler. Übers. aus dem Amerikan.: Nicoleta Radu-Jürgens ... Fachl. Betreuung und Erweiterungen: Jörg Wauer ... ; 2 of *Always learning*. München [u.a.]: Pearson, 8., aktualisierte Aufl. ed., 2013.
- [208] B. Klein, *FEM: Grundlagen und Anwendungen der Finite-Element-Methode im Maschinen- und Fahrzeugbau : mit 12 Fallstudien und 20 Übungsaufgaben*. Studium, Wiesbaden: Springer Vieweg, 9., verb. und erw. Aufl. ed., 2012.
- [209] J. Chen-Min Li, “Physical chemistry of some microstructural phenomena,” *Metallurgical Transactions A*, Band 9, Nr. 10, S. 1353–1380, 1978.
- [210] F. Yang, “Interaction between diffusion and chemical stresses,” *Materials Science and Engineering: A*, Band 409, Nr. 1-2, S. 153–159, 2005.
- [211] Y.-T. Cheng und M. W. Verbrugge, “The influence of surface mechanics on diffusion induced stresses within spherical nanoparticles,” *Journal of Applied Physics*, Band 104, Nr. 8, S. 83521, 2008.
- [212] Y.-T. Cheng und M. W. Verbrugge, “Evolution of stress within a spherical insertion electrode particle under potentiostatic and galvanostatic operation,” *Journal of Power Sources*, Band 190, Nr. 2, S. 453–460, 2009.
- [213] X. Zhang, W. Shyy, und A. Marie Sastry, “Numerical Simulation of Intercalation-Induced Stress in Li-Ion Battery Electrode Particles,” *Journal of The Electrochemical Society*, Band 154, Nr. 10, S. A910–A916, 2007.
- [214] I. Laresgoiti, S. Käbitz, M. Ecker, und D. U. Sauer, “Modeling mechanical degradation in lithium ion batteries during cycling: Solid electrolyte interphase fracture,” *Journal of Power Sources*, Band 300, S. 112–122, 2015.

- [215] P. Stein und B. Xu, “3D Isogeometric Analysis of intercalation-induced stresses in Li-ion battery electrode particles,” *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, Band 268, S. 225–244, 2014.
- [216] S. Prussin, “Generation and Distribution of Dislocations by Solute Diffusion,” *Journal of Applied Physics*, Band 32, Nr. 10, S. 1876–1881, 1961.
- [217] Y. Xie und C. Yuan, “An integrated anode stress model for commercial  $\text{Li}_x\text{C}_6\text{-Li}_y\text{Mn}_2\text{O}_4$  battery during the cycling operation,” *Journal of Power Sources*, Band 274, S. 101–113, 2015.
- [218] W. Wu, X. Xiao, X. Huang, und S. Yan, “A multiphysics model for the in situ stress analysis of the separator in a lithium-ion battery cell,” *Computational Materials Science*, Band 83, S. 127–136, 2014.
- [219] H. Altenbach, *Kontinuumsmechanik*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2012.
- [220] R. Deshpande, Y. Qi, und Y.-T. Cheng, “Effects of Concentration-Dependent Elastic Modulus on Diffusion-Induced Stresses for Battery Applications,” *Journal of The Electrochemical Society*, Band 157, Nr. 8, S. A967–A971, 2010.
- [221] Y. Qi, L. G. Hector, C. James, und K. J. Kim, “Lithium Concentration Dependent Elastic Properties of Battery Electrode Materials from First Principles Calculations,” *Journal of The Electrochemical Society*, Band 161, Nr. 11, S. F3010–F3018, 2014.
- [222] M. W. Verbrugge und Y.-T. Cheng, “Stress and Strain-Energy Distributions within Diffusion-Controlled Insertion-Electrode Particles Subjected to Periodic Potential Excitations,” *Journal of The Electrochemical Society*, Band 156, Nr. 11, S. A927–A937, 2009.
- [223] P. Sharma, S. Ganti, und N. Bhate, “Effect of surfaces on the size-dependent elastic state of nano-inhomogeneities,” *Applied Physics Letters*, Band 82, Nr. 4, S. 535, 2003.
- [224] R. E. Garcia, Y.-M. Chiang, W. Craig Carter, P. Limthongkul, und C. M. Bishop, “Microstructural Modeling and Design of Rechargeable Lithium-Ion Batteries,” *Journal of The Electrochemical Society*, Band 152, Nr. 1, S. A255–A263, 2005.
- [225] X. Zhang, A. M. Sastry, und W. Shyy, “Intercalation-Induced Stress and Heat Generation within Single Lithium-Ion Battery Cathode Particles,” *Journal of The Electrochemical Society*, Band 155, Nr. 7, S. A542–A552, 2008.
- [226] S. K. Vanimisetti und N. Ramakrishnan, “Effect of the electrode particle shape in Li-ion battery on the mechanical degradation during charge-discharge cycling,” *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science*, Band 226, Nr. 9, S. 2192–2213, 2012.
- [227] J. Christensen, “Modeling Diffusion-Induced Stress in Li-Ion Cells with Porous Electrodes,” *Journal of The Electrochemical Society*, Band 157, Nr. 3, S. A366–A380, 2010.
- [228] A. Eshghinejad und J. Li, “The coupled lithium ion diffusion and stress in battery electrodes,” *Mechanics of Materials*, Band 91, S. 343–350, 2015.

- [229] C. Lim, B. Yan, L. Yin, und L. Zhu, "Simulation of diffusion-induced stress using reconstructed electrodes particle structures generated by micro/nano-CT," *Electrochimica Acta*, Band 75, S. 279–287, 2012.
- [230] F. Hao und D. Fang, "Diffusion-Induced Stresses of Spherical Core-Shell Electrodes in Lithium-Ion Batteries: The Effects of the Shell and Surface/Interface Stress," *Journal of The Electrochemical Society*, Band 160, Nr. 4, S. A595–A600, 2013.
- [231] S. Renganathan, G. Sikha, S. Santhanagopalan, und R. E. White, "Theoretical Analysis of Stresses in a Lithium Ion Cell," *Journal of The Electrochemical Society*, Band 157, Nr. 2, S. A155–A163, 2010.
- [232] R. M. McMeeking und R. Purkayastha, "The Role of Solid Mechanics in Electrochemical Energy Systems such as Lithium-ion Batteries," *Procedia IUTAM*, Band 10, S. 294–306, 2014.
- [233] J. Park, S. Kalnaus, S. Han, Y. K. Lee, G. B. Less, N. J. Dudney, C. Daniel, und A. M. Sastry, "In situ atomic force microscopy studies on lithium (de)intercalation-induced morphology changes in  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  micro-machined thin film electrodes," *Journal of Power Sources*, Band 222, S. 417–425, 2013.
- [234] V. Malavé, J. R. Berger, H. Zhu, und R. J. Kee, "A Computational Model of the Mechanical Behavior within Reconstructed  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  Li-ion Battery Cathode Particles," *Electrochimica Acta*, Band 130, S. 707–717, 2014.
- [235] J. H. Seo, M. Chung, M. Park, S. Woo, X. Zhang, und A. Marie, "Generation of Realistic Particle Structures and Simulations of Internal Stress: A Numerical/AFM Study of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Particles," *Journal of The Electrochemical Society*, Band 158, Nr. 4, S. A434–A442, 2011.
- [236] M. D. Chung, J. H. Seo, X. C. Zhang, und A. M. Sastry, "Implementing Realistic Geometry and Measured Diffusion Coefficients into Single Particle Electrode Modeling Based on Experiments with Single  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Spinel Particles," *Journal of The Electrochemical Society*, Band 158, Nr. 4, S. A371–A378, 2011.
- [237] M. Zhu, J. Park, und A. M. Sastry, "Fracture Analysis of the Cathode in Li-Ion Batteries: A Simulation Study," *Journal of The Electrochemical Society*, Band 159, Nr. 4, S. A492–A498, 2012.
- [238] S. Han, J. Park, W. Lu, und A. M. Sastry, "Numerical study of grain boundary effect on  $\text{Li}^+$  effective diffusivity and intercalation-induced stresses in Li-ion battery active materials," *Journal of Power Sources*, Band 240, S. 155–167, 2013.
- [239] W. L. Wang, S. Lee, und J. R. Chen, "Effect of chemical stress on diffusion in a hollow cylinder," *Journal of Applied Physics*, Band 91, Nr. 12, S. 9584, 2002.
- [240] M. Klinsmann, D. Rosato, M. Kamlah, und R. M. McMeeking, "Modeling Crack Growth during Li Extraction in Storage Particles Using a Fracture Phase Field Approach," *Journal of The Electrochemical Society*, Band 163, Nr. 2, S. A102–A118, 2015.

- [241] Y. Gwak, J. Moon, und M. Cho, “Multi-scale analysis of an electrochemical model including coupled diffusion, stress, and nonideal solution in a silicon thin film anode,” *Journal of Power Sources*, Band 307, S. 856–865, 2016.
- [242] A. D. Drozdov, “A model for the mechanical response of electrode particles induced by lithium diffusion in Li-ion batteries,” *Acta Mechanica*, Band 225, Nr. 11, S. 2987–3005, 2014.
- [243] E. Bohn, T. Eckl, M. Kamlah, und R. McMeeking, “A Model for Lithium Diffusion and Stress Generation in an Intercalation Storage Particle with Phase Change,” *Journal of The Electrochemical Society*, Band 160, Nr. 10, S. A1638–A1652, 2013.
- [244] L. Y. Beaulieu, K. W. Eberman, R. L. Turner, L. J. Krause, und J. R. Dahn, “Colossal Reversible Volume Changes in Lithium Alloys,” *Electrochemical and Solid-State Letters*, Band 4, Nr. 9, S. A137–A140, 2001.
- [245] C. M. DeLuca, K. Maute, und M. L. Dunn, “Effects of electrode particle morphology on stress generation in silicon during lithium insertion,” *Journal of Power Sources*, Band 196, Nr. 22, S. 9672–9681, 2011.
- [246] T. R. Garrick, K. Kanneganti, X. Huang, und J. W. Weidner, “Modeling Volume Change due to Intercalation into Porous Electrodes,” *Journal of The Electrochemical Society*, Band 161, Nr. 8, S. E3297–E3301, 2014.
- [247] M. Pharr, Z. Suo, und J. J. Vlassak, “Variation of stress with charging rate due to strain-rate sensitivity of silicon electrodes of Li-ion batteries,” *Journal of Power Sources*, Band 270, S. 569–575, 2014.
- [248] X. Xiao, W. Wu, und X. Huang, “A multi-scale approach for the stress analysis of polymeric separators in a lithium-ion battery,” *Journal of Power Sources*, Band 195, Nr. 22, S. 7649–7660, 2010.
- [249] W. Wu, X. Xiao, M. Wang, und X. Huang, “A Microstructural Resolved Model for the Stress Analysis of Lithium-Ion Batteries,” *Journal of The Electrochemical Society*, Band 161, Nr. 5, S. A803–A813, 2014.
- [250] P. M. Gomadam und J. W. Weidner, “Modeling Volume Changes in Porous Electrodes,” *Journal of The Electrochemical Society*, Band 153, Nr. 1, S. A179–A186, 2006.
- [251] H. Mendoza, S. A. Roberts, V. E. Brunini, und A. M. Grillet, “Mechanical and Electrochemical Response of a LiCoO<sub>2</sub> Cathode using Reconstructed Microstructures,” *Electrochimica Acta*, 2016.
- [252] J. C. Hunter, “Preparation of a new crystal form of manganese dioxide:  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub>,” *Journal of Solid State Chemistry*, Band 39, Nr. 2, S. 142–147, 1981.
- [253] K.-Y. Oh und B. I. Epureanu, “A novel thermal swelling model for a rechargeable lithium-ion battery cell,” *Journal of Power Sources*, Band 303, S. 86–96, 2016.
- [254] K.-Y. Oh, B. I. Epureanu, J. B. Siegel, und A. G. Stefanopoulou, “Phenomenological force and swelling models for rechargeable lithium-ion battery cells,” *Journal of Power Sources*, Band 310, S. 118–129, 2016.

- [255] E. K. Rahani und V. B. Shenoy, “Role of Plastic Deformation of Binder on Stress Evolution during Charging and Discharging in Lithium-Ion Battery Negative Electrodes,” *Journal of The Electrochemical Society*, Band 160, Nr. 8, S. A1153–A1162, 2013.
- [256] S. A. Roberts, V. E. Brunini, K. N. Long, und A. M. Grillet, “A Framework for Three-Dimensional Mesoscale Modeling of Anisotropic Swelling and Mechanical Deformation in Lithium-Ion Electrodes,” *Journal of The Electrochemical Society*, Band 161, Nr. 11, S. F3052–F3059, 2014.
- [257] D. Shi, X. Xiao, X. Huang, und H. Kia, “Modeling stresses in the separator of a pouch lithium-ion cell,” *Journal of Power Sources*, Band 196, Nr. 19, S. 8129–8139, 2011.
- [258] Z. Guo, T. Zhang, H. Hu, Y. Song, und J. Zhang, “Effects of Hydrostatic Stress and Concentration-Dependent Elastic Modulus on Diffusion-Induced Stresses in Cylindrical Li-Ion Batteries,” *Journal of Applied Mechanics*, Band 81, Nr. 3, S. 31013, 2014.
- [259] F.-Z. Xuan, S.-S. Shao, Z. Wang, und S.-T. Tu, “Coupling effects of chemical stresses and external mechanical stresses on diffusion,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, Band 42, Nr. 1, S. 15401, 2009.
- [260] N. Swaminathan, S. Balakrishnan, und K. George, “Elasticity and Size Effects on the Electrochemical Response of a Graphite, Li-Ion Battery Electrode Particle,” *Journal of The Electrochemical Society*, Band 163, Nr. 3, S. A488–A498, 2015.
- [261] Y.-T. Cheng und M. W. Verbrugge, “Diffusion-Induced Stress, Interfacial Charge Transfer, and Criteria for Avoiding Crack Initiation of Electrode Particles,” *Journal of The Electrochemical Society*, Band 157, Nr. 4, S. A508–A516, 2010.
- [262] R. Deshpande, Y.-T. Cheng, und M. W. Verbrugge, “Modeling diffusion-induced stress in nanowire electrode structures,” *Journal of Power Sources*, Band 195, Nr. 15, S. 5081–5088, 2010.
- [263] S. K. Vanimisetti und N. Ramakrishnan, “Effect of the electrode particle shape in Li-ion battery on the mechanical degradation during charge-discharge cycling,” *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science*, Band 226, Nr. 9, S. 2192–2213, 2012.
- [264] S. K. Vanimisetti und N. Ramakrishnan, “A Finite Element study of the diffusion-induced mechanics in Li-ion battery electrode materials,” *International Journal of Computational Materials Science and Engineering*, Band 1, Nr. 3, S. 1250028, 2012.
- [265] B. Suthar, V. Ramadesigan, S. De, R. D. Braatz, und V. R. Subramanian, “Optimal charging profiles for mechanically constrained lithium-ion batteries,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Band 16, Nr. 1, S. 277–287, 2014.
- [266] Y. Li, K. Zhang, B. Zheng, X. Zhang, und Q. Wang, “Effects of reversible chemical reaction on Li diffusion and stresses in spherical composition-gradient electrodes,” *Journal of Applied Physics*, Band 117, Nr. 24, S. 245103, 2015.
- [267] Y. Li, K. Zhang, und B. Zheng, “Stress Analysis in Spherical Composition-Gradient Electrodes of Lithium-Ion Battery,” *Journal of the Electrochemical Society*, Band 162, Nr. 1, S. A223–A228, 2015.

- [268] A. Pupurs und J. Varna, "Modeling mechanical stress and exfoliation damage in carbon fiber electrodes subjected to cyclic intercalation/deintercalation of lithium ions," *Composites Part B: Engineering*, Band 65, S. 69–79, 2014.
- [269] M. Huttin und M. Kamlah, "Phase-field modeling of stress generation in electrode particles of lithium ion batteries," *Applied Physics Letters*, Band 101, Nr. 13, S. 133902, 2012.
- [270] B. Suthar, Northrop, P. W. C., R. D. Braatz, und V. R. Subramanian, "Optimal Charging Profiles with Minimal Intercalation-Induced Stresses for Lithium-Ion Batteries Using Reformulated Pseudo 2-Dimensional Models," *Journal of The Electrochemical Society*, Band 161, Nr. 11, S. F3144–F3155, 2014.
- [271] X.-G. Yang, C. Bauer, und C.-Y. Wang, "Sinusoidal current and stress evolutions in lithium-ion batteries," *Journal of Power Sources*, Band 327, S. 414–422, 2016.
- [272] B. Lu, Y. Song, und J. Zhang, "Selection of charge methods for lithium ion batteries by considering diffusion induced stress and charge time," *Journal of Power Sources*, Band 320, S. 104–110, 2016.
- [273] S. Sato, K. Kawamata, A. Kuramada, H. Ugachi, H. Awaji, und R. Ishida, "Degradations of Thermal Shock Resistance and Fracture Toughness of Neutron Irradiated Reactor Graphite," *Journal of Nuclear Science and Technology*, Band 24, Nr. 7, S. 547–556, 1987.
- [274] M. Ender, "An extended homogenized porous electrode model for lithium-ion cell electrodes," *Journal of Power Sources*, Band 282, S. 572–580, 2015.
- [275] P. Yu, "Determination of the Lithium Ion Diffusion Coefficient in Graphite," *Journal of The Electrochemical Society*, Band 146, Nr. 1, S. 8–14, 1999.
- [276] N. Takami, "Structural and Kinetic Characterization of Lithium Intercalation into Carbon Anodes for Secondary Lithium Batteries," *Journal of The Electrochemical Society*, Band 142, Nr. 2, S. 371–379, 1995.
- [277] K. Persson, V. A. Sethuraman, L. J. Hardwick, Y. Hinuma, Y. S. Meng, A. van der Ven, V. Srinivasan, R. Kostecki, und G. Ceder, "Lithium Diffusion in Graphitic Carbon," *The Journal of Physical Chemistry Letters*, Band 1, Nr. 8, S. 1176–1180, 2010.
- [278] M. D. Levi und D. Aurbach, "Diffusion Coefficients of Lithium Ions during Intercalation into Graphite Derived from the Simultaneous Measurements and Modeling of Electrochemical Impedance and Potentiostatic Intermittent Titration Characteristics of Thin Graphite Electrodes," *The Journal of Physical Chemistry B*, Band 101, Nr. 23, S. 4641–4647, 1997.
- [279] M. Umeda, K. Dokko, Y. Fujita, M. Mohamedi, I. Uchida, und J. Selman, "Electrochemical impedance study of Li-ion insertion into mesocarbon microbead single particle electrode Part I: Graphitized carbon," *Electrochimica Acta*, Band 47, Nr. 6, S. 885–890, 2001.
- [280] M. Nishizawa, R. Hashitani, I. Takashi, T. Matsue, und I. Uchida, "Measurements of Chemical Diffusion Coefficient of Lithium Ion in Graphitized Mesocarbon Microbeads Using a Microelectrode," *Electrochemical and Solid-State Letters*, Band 1, Nr. 1, S. 10–12, 1998.

- [281] D. Aurbach, M. D. Levi, E. Levi, H. Teller, B. Markovsky, und G. Salitra, "Common Electroanalytical Behavior of Li Intercalation Processes into Graphite and Transition Metal Oxides," *Journal of The Electrochemical Society*, Band 145, Nr. 9, S. 3024–3034, 1998.
- [282] A. Funabiki, Minoru Inaba, O. Zempachi, S.-i. Yuasa, J. Otsuji, und A. Tasaka, "Impedance Study on the Electrochemical Lithium Intercalation into Natural Graphite Powder," *Journal of The Electrochemical Society*, Band 145, Nr. 1, S. 172–178, 1998.
- [283] S. Taminato, M. Yonemura, S. Shiotani, T. Kamiyama, S. Torii, M. Nagao, Y. Ishikawa, K. Mori, T. Fukunaga, Y. Onodera, T. Naka, M. Morishima, Y. Ukyo, D. S. Adipranoto, H. Arai, Y. Uchimoto, Z. Ogumi, K. Suzuki, M. Hirayama, und R. Kanno, "Real-time observations of lithium battery reactions-operando neutron diffraction analysis during practical operation," *Scientific reports*, Band 6, S. 28843, 2016.
- [284] K. G. Gallagher, D. W. Dees, A. N. Jansen, D. P. Abraham, und S.-H. Kang, "A Volume Averaged Approach to the Numerical Modeling of Phase-Transition Intercalation Electrodes Presented for  $\text{Li}_x\text{C}_6$ ," *Journal of The Electrochemical Society*, Band 159, Nr. 12, S. A2029–A2037, 2012.
- [285] K. Takahashi und V. Srinivasan, "Examination of Graphite Particle Cracking as a Failure Mode in Lithium-Ion Batteries: A Model-Experimental Study," *Journal of The Electrochemical Society*, Band 162, Nr. 4, S. A635–A645, 2015.
- [286] B. Rieger, S. Schlueter, S. V. Erhard, und A. Jossen, "Strain Propagation in Lithium-Ion Batteries from the Crystal Structure to the Electrode Level," *Journal of The Electrochemical Society*, Band 163, Nr. 8, S. A1595–A1606, 2016.
- [287] M. Winter, G. H. Wrodnigg, J. O. Besenhard, W. Biberacher, und P. Novák, "Dilatometric Investigations of Graphite Electrodes in Nonaqueous Lithium Battery Electrolytes," *Journal of The Electrochemical Society*, Band 147, Nr. 7, S. 2427–2431, 2000.
- [288] M. Hahn, O. Barbieri, R. Gally, und R. Kötz, "A dilatometric study of the voltage limitation of carbonaceous electrodes in aprotic EDLC type electrolytes by charge-induced strain," *Carbon*, Band 44, Nr. 12, S. 2523–2533, 2006.
- [289] M. Hahn, H. Buqa, P. W. Ruch, D. Goers, M. E. Spahr, J. Ufheil, P. Novák, und R. Kötz, "A Dilatometric Study of Lithium Intercalation into Powder-Type Graphite Electrodes," *Electrochemical and Solid-State Letters*, Band 11, Nr. 9, S. A151–A154, 2008.
- [290] M. M. Hantel, V. Presser, R. Kötz, und Y. Gogotsi, "In situ electrochemical dilatometry of carbide-derived carbons," *Electrochemistry Communications*, Band 13, Nr. 11, S. 1221–1224, 2011.
- [291] M. M. Hantel, V. Presser, J. K. McDonough, G. Feng, P. T. Cummings, Y. Gogotsi, und R. Kotz, "In Situ Electrochemical Dilatometry of Onion-Like Carbon and Carbon Black," *Journal of The Electrochemical Society*, Band 159, Nr. 11, S. A1897–A1903, 2012.
- [292] M. M. Hantel, R. Nesper, A. Wokaun, und R. Kötz, "In-situ XRD and dilatometry investigation of the formation of pillared graphene via electrochemical activation of partially reduced graphite oxide," *Electrochimica Acta*, Band 134, S. 459–470, 2014.

- [293] H.-D. Yoo, J.-H. Ryu, S.-H. Park, Y.-W. Park, B.-H. Ka, und S.-M. Oh, "Expanded Graphite Negative Electrode for Lithium-ion Batteries," *Journal of Electrochemical Science and Technology*, Band 2, Nr. 1, S. 45–50, 2011.
- [294] M. M. Hantel, T. Kaspar, R. Nesper, A. Wokaun, und R. Kötz, "Persistent electrochemical pillaring of graphene ensembles," *Electrochemistry Communications*, Band 34, S. 189–191, 2013.
- [295] M. M. Hantel, D. Weingarth, und R. Kötz, "Parameters determining dimensional changes of porous carbons during capacitive charging," *Carbon*, Band 69, S. 275–286, 2014.
- [296] T. Ohzuku, N. Matoba, und K. Sawai, "Direct evidence on anomalous expansion of graphite-negative electrodes on first charge by dilatometry," *Journal of Power Sources*, Band 97-98, S. 73–77, 2001.
- [297] F. Kaasik, T. Tamm, M. M. Hantel, E. Perre, A. Aabloo, E. Lust, M. Z. Bazant, und V. Presser, "Anisometric charge dependent swelling of porous carbon in an ionic liquid," *Electrochemistry Communications*, Band 34, S. 196–199, 2013.
- [298] M. Nagayama, K. Ariyoshi, Y. Yamamoto, und T. Ohzuku, "Characterization of Lithium Insertion Electrodes by Precision Dilatometer: Area-Specific Deformation of Single Electrode," *Journal of The Electrochemical Society*, Band 161, Nr. 9, S. A1388–A1393, 2014.
- [299] T. Ohzuku, "Zero-Strain Insertion Material of  $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$  for Rechargeable Lithium Cells," *Journal of The Electrochemical Society*, Band 142, Nr. 5, S. 1431–1435, 1995.
- [300] K. Ariyoshi, R. Yamato, und T. Ohzuku, "Zero-strain insertion mechanism of  $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$  for advanced lithium-ion (shuttlecock) batteries," *Electrochimica Acta*, Band 51, Nr. 6, S. 1125–1129, 2005.
- [301] W. K. Pang, N. Sharma, V. K. Peterson, J.-J. Shiu, und S.-h. Wu, "In-situ neutron diffraction study of the simultaneous structural evolution of a  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  cathode and a  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  anode in a  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4||\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  full cell," *Journal of Power Sources*, Band 246, S. 464–472, 2014.
- [302] W. K. Pang, V. K. Peterson, N. Sharma, J.-J. Shiu, und S.-h. Wu, "Lithium Migration in  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Studied Using in Situ Neutron Powder Diffraction," *Chemistry of Materials*, Band 26, Nr. 7, S. 2318–2326, 2014.
- [303] Z. Choi, D. Kramer, und R. Mönig, "Correlation of stress and structural evolution in  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -based electrodes for lithium ion batteries," *Journal of Power Sources*, Band 240, S. 245–251, 2013.
- [304] B. Rieger, S. Schlueter, S. V. Erhard, J. Schmalz, G. Reinhart, und A. Jossen, "Multi-scale investigation of thickness changes in a commercial pouch type lithium-ion battery," *Journal of Energy Storage*, Band 6, S. 213–221, 2016.
- [305] J. Cannarella und C. B. Arnold, "State of health and charge measurements in lithium-ion batteries using mechanical stress," *Journal of Power Sources*, Band 269, S. 7–14, 2014.
- [306] J. Rodríguez-Carvajal, "Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction," *Physica B: Condensed Matter*, Band 192, Nr. 1-2, S. 55–69, 1993.

- [307] Z. J. Schiffer, J. Cannarella, und C. B. Arnold, "Strain Derivatives for Practical Charge Rate Characterization of Lithium Ion Electrodes," *Journal of The Electrochemical Society*, Band 163, Nr. 3, S. A427–A433, 2015.
- [308] S. Mohan, Y. Kim, J. B. Siegel, N. A. Samad, und A. G. Stefanopoulou, "A Phenomenological Model of Bulk Force in a Li-Ion Battery Pack and Its Application to State of Charge Estimation," *Journal of The Electrochemical Society*, Band 161, Nr. 14, S. A2222–A2231, 2014.
- [309] M. Indrikova, S. Grunwald, F. Golks, A. Netz, B. Westphal, und A. Kwade, "The Morphology of Battery Electrodes with the Focus of the Conductive Additives Paths," *Journal of The Electrochemical Society*, Band 162, Nr. 10, S. A2021–A2025, 2015.
- [310] M. Dadkhah und E. Tsotsas, "Study of the morphology of solidified binder in spray fluidized bed agglomerates by X-ray tomography," *Powder Technology*, Band 264, S. 256–264, 2014.
- [311] V. Malave, J. R. Berger, und R. J. Kee, "The Influence of Crystallographic Orientation on the Chemo-Elastic Response of Reconstructed  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  Cathode Particles," *Journal of The Electrochemical Society*, Band 161, Nr. 11, S. F3156–F3163, 2014.
- [312] N. Angulakshmi, S. Thomas, K. S. Nahm, A. M. Stephan, und R. N. Elizabeth, "Electrochemical and mechanical properties of nanochitin-incorporated PVDF-HFP-based polymer electrolytes for lithium batteries," *Ionics*, Band 17, Nr. 5, S. 407–414, 2011.
- [313] A. Glyk, D. Solle, T. Scheper, und S. Beutel, "Optimization of PEG–salt aqueous two-phase systems by design of experiments," *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, Band 149, S. 12–21, 2015.
- [314] J. Akimoto, Y. Gotoh, und Y. Oosawa, "Synthesis and Structure Refinement of  $\text{LiCoO}_2$  Single Crystals," *Journal of Solid State Chemistry*, Band 141, Nr. 1, S. 298–302, 1998.
- [315] D. Zeng, J. Cabana, W.-S. Yoon, und C. P. Grey, "Investigation of the Structural Changes in  $\text{Li}[\text{Ni}_y\text{Mn}_y\text{Co}_{(1-2y)}]\text{O}_2$  ( $y = 0.05$ ) upon Electrochemical Lithium Deintercalation," *Chemistry of Materials*, Band 22, Nr. 3, S. 1209–1219, 2010.
- [316] P. K. Leung, C. Moreno, I. Masters, S. Hazra, B. Conde, M. R. Mohamed, R. J. Dashwood, und R. Bhagat, "Real-time displacement and strain mappings of lithium-ion batteries using three-dimensional digital image correlation," *Journal of Power Sources*, Band 271, S. 82–86, 2014.
- [317] D. Girardeau-Montaut, "CloudCompare (version 2.5) [GPL Software]. Retrieved from [http://www.cloudcompare.org/.](http://www.cloudcompare.org/)" 01.12.2014.
- [318] Z. Zhang, "Iterative point matching for registration of free-form curves and surfaces," *International Journal of Computer Vision*, Band 13, Nr. 2, S. 119–152, 1994.
- [319] D. P. Huttenlocher, G. A. Klanderman, und W. J. Rucklidge, "Comparing images using the Hausdorff distance," *IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence*, Band 15, Nr. 9, S. 850–863, 1993.

- [320] D. Lague, N. Brodu, und J. Leroux, "Accurate 3D comparison of complex topography with terrestrial laser scanner: Application to the Rangitikei canyon (N-Z)," *ISPRS Journal of Photogrammetry and Remote Sensing*, Band 82, S. 10–26, 2013.
- [321] J. J. Aguilar, F. Torres, und M. A. Lope, "Stereo vision for 3D measurement: Accuracy analysis, calibration and industrial applications," *Measurement*, Band 18, Nr. 4, S. 193–200, 1996.
- [322] K.-Y. Oh, J. B. Siegel, L. Secondo, S. U. Kim, N. A. Samad, J. Qin, D. Anderson, K. Garikipati, A. Knobloch, B. I. Epureanu, C. W. Monroe, und A. Stefanopoulou, "Rate dependence of swelling in lithium-ion cells," *Journal of Power Sources*, Band 267, S. 197–202, 2014.
- [323] H. M. Dahn, A. J. Smith, J. C. Burns, D. A. Stevens, und J. R. Dahn, "User-Friendly Differential Voltage Analysis Freeware for the Analysis of Degradation Mechanisms in Li-Ion Batteries," *Journal of The Electrochemical Society*, Band 159, Nr. 9, S. A1405–A1409, 2012.
- [324] B. Bitzer und A. Gruhle, "A new method for detecting lithium plating by measuring the cell thickness," *Journal of Power Sources*, Band 262, S. 297–302, 2014.
- [325] J. B. Siegel, A. G. Stefanopoulou, P. Hagans, Y. Ding, und D. Gorsich, "Expansion of Lithium Ion Pouch Cell Batteries: Observations from Neutron Imaging," *Journal of The Electrochemical Society*, Band 160, Nr. 8, S. A1031–A1038, 2013.
- [326] B. Rieger, S. V. Erhard, K. Rumpf, und A. Jossen, "A New Method to Model the Thickness Change of a Commercial Pouch Cell during Discharge," *Journal of The Electrochemical Society*, Band 163, Nr. 8, S. A1566–A1575, 2016.
- [327] T. F. Fuller, M. Dolye, und J. Newman, "Simulation and Optimization of the Dual Lithium Ion Insertion Cell," *Journal of The Electrochemical Society*, Band 141, Nr. 1, S. 1–10, 1994.
- [328] M. Ebner, F. Geldmacher, F. Marone, M. Stampanoni, und V. Wood, "X-Ray Tomography of Porous, Transition Metal Oxide Based Lithium Ion Battery Electrodes," *Advanced Energy Materials*, Band 3, Nr. 7, S. 845–850, 2013.
- [329] M. Safari und C. Delacourt, "Simulation-Based Analysis of Aging Phenomena in a Commercial Graphite/LiFePO<sub>4</sub> Cell," *Journal of The Electrochemical Society*, Band 158, Nr. 12, S. A1436–A1447, 2011.
- [330] M. Doyle und Y. Fuentes, "Computer Simulations of a Lithium-Ion Polymer Battery and Implications for Higher Capacity Next-Generation Battery Designs," *Journal of The Electrochemical Society*, Band 150, Nr. 6, S. A706, 2003.
- [331] A. H. Wiedemann, G. M. Goldin, S. A. Barnett, H. Zhu, und R. J. Kee, "Effects of three-dimensional cathode microstructure on the performance of lithium-ion battery cathodes," *Electrochimica Acta*, Band 88, S. 580–588, 2013.
- [332] L. O. Valøen und J. N. Reimers, "Transport Properties of LiPF<sub>6</sub>-Based Li-Ion Battery Electrolytes," *Journal of The Electrochemical Society*, Band 152, Nr. 5, S. A882–A891, 2005.

- [333] H. Lundgren, P. Svens, H. Ekström, C. Tengstedt, J. Lindström, M. Behm, und G. Lindbergh, “Thermal Management of Large-Format Prismatic Lithium-Ion Battery in PHEV Application,” *Journal of The Electrochemical Society*, Band 163, Nr. 2, S. A309–A317, 2015.
- [334] R. Chandrasekaran, “Quantification of contributions to the cell overpotential during galvanostatic discharge of a lithium-ion cell,” *Journal of Power Sources*, Band 262, S. 501–513, 2014.
- [335] A. Senyshyn, M. J. Mühlbauer, K. Nikolowski, T. Pirling, und H. Ehrenberg, ““In-operando” neutron scattering studies on Li-ion batteries,” *Journal of Power Sources*, Band 203, S. 126–129, 2012.
- [336] V. V. Viswanathan, D. Choi, D. Wang, W. Xu, S. Towne, R. E. Williford, J.-G. Zhang, J. Liu, und Z. Yang, “Effect of entropy change of lithium intercalation in cathodes and anodes on Li-ion battery thermal management,” *Journal of Power Sources*, Band 195, Nr. 11, S. 3720–3729, 2010.
- [337] Daniel Beike, *Thermische Ausdehnung von Lithium-Ionen-Zellen*. Bachelorarbeit, Technische Universität München, München, 31.03.2016.
- [338] R. E. Williford, V. V. Viswanathan, und J.-G. Zhang, “Effects of entropy changes in anodes and cathodes on the thermal behavior of lithium ion batteries,” *Journal of Power Sources*, Band 189, Nr. 1, S. 101–107, 2009.
- [339] L. W. Sommer, P. Kiesel, A. Ganguli, A. Lochbaum, B. Saha, J. Schwartz, C.-J. Bae, M. Alamgir, und A. Raghavan, “Fast and slow ion diffusion processes in lithium ion pouch cells during cycling observed with fiber optic strain sensors,” *Journal of Power Sources*, Band 296, S. 46–52, 2015.
- [340] G.-H. Kim, K. Smith, K.-J. Lee, S. Santhanagopalan, und A. Pesaran, “Multi-Domain Modeling of Lithium-Ion Batteries Encompassing Multi-Physics in Varied Length Scales,” *Journal of The Electrochemical Society*, Band 158, Nr. 8, S. A955–A969, 2011.
- [341] B. Rieger, S. V. Erhard, M. Venator, S. Kosch, A. Rheinfeld, und A. Jossen, “Multi-Dimensional modeling of the influence of cell design on temperature, displacement and stress inhomogeneity in large-format lithium-ion cell,” *Journal of the Electrochemical Society*, Band 163, Nr. 16, S. A3099–A3110, 2017.
- [342] R. E. Gerver und J. P. Meyers, “Three-Dimensional Modeling of Electrochemical Performance and Heat Generation of Lithium-Ion Batteries in Tabbed Planar Configurations,” *Journal of The Electrochemical Society*, Band 158, Nr. 7, S. A835–A843, 2011.
- [343] T. Waldmann, G. Bisle, B.-I. Hogg, S. Stumpp, M. A. Danzer, M. Kasper, P. Axmann, und M. Wohlfahrt-Mehrens, “Influence of Cell Design on Temperatures and Temperature Gradients in Lithium-Ion Cells: An In Operando Study,” *Journal of The Electrochemical Society*, Band 162, Nr. 6, S. A921–A927, 2015.
- [344] Bin Wu, Zhe Li, und Jianbo Zhang, “Thermal design for the pouch-type large-format lithium-ion batteries,” *Journal of The Electrochemical Society*, 2015.

- [345] A. Samba, N. Omar, H. Gualous, O. Capron, P. van den Bossche, und J. van Mierlo, "Impact of Tab Location on Large Format Lithium-Ion Pouch Cell Based on Fully Coupled Tree-Dimensional Electrochemical-Thermal Modeling," *Electrochimica Acta*, Band 147, S. 319–329, 2014.
- [346] A. Samba, N. Omar, H. Gualous, Y. Firouz, P. van den Bossche, J. van Mierlo, und T. I. Boubekeur, "Development of an Advanced Two-Dimensional Thermal Model for Large size Lithium-ion Pouch Cells," *Electrochimica Acta*, Band 117, S. 246–254, 2014.
- [347] M. Guo, G.-H. Kim, und R. E. White, "A three-dimensional multi-physics model for a Li-ion battery," *Journal of Power Sources*, Band 240, S. 80–94, 2013.
- [348] R. Deshpande, M. Verbrugge, Y.-T. Cheng, J. Wang, und P. Liu, "Battery Cycle Life Prediction with Coupled Chemical Degradation and Fatigue Mechanics," *Journal of the Electrochemical Society*, Band 159, Nr. 10, S. A1730–A1738, 2012.
- [349] W. M. Haynes, D. R. Lide, und T. J. Bruno, *CRC handbook of chemistry and physics: A ready-reference book of chemical and physical data*. Boca Raton, Florida: CRC Press, 2015-2016, 96th edition ed., 2015.
- [350] Enertech International, "Specification of product: Rechargeable Lithium Ion Battery Model: 655060 Grade: A2," 2012.
- [351] K.-Y. Oh und B. I. Epureanu, "Characterization and modeling of the thermal mechanics of lithium-ion battery cells," *Applied Energy*, Band 178, S. 633–646, 2016.
- [352] M. Bauer, M. Wachtler, H. Stöwe, J. V. Persson, und M. A. Danzer, "Understanding the dilation and dilation relaxation behavior of graphite-based lithium-ion cells," *Journal of Power Sources*, Band 317, S. 93–102, 2016.
- [353] F. Berto, P. Lazzarin, und C. Marangon, "Brittle fracture of U-notched graphite plates under mixed mode loading," *Materials & Design*, Band 41, S. 421–432, 2012.
- [354] V. Malav, M. K. Jangid, I. Hait, und A. Mukhopadhyay, "In Situ Monitoring of Stress Developments and Mechanical Integrity during Galvanostatic Cycling of LiCoO<sub>2</sub> Thin Films," *ECS Electrochemistry Letters*, Band 4, Nr. 12, S. A148–A150, 2015.
- [355] B. Rieger, S. F. Schuster, S. V. Erhard, P. J. Osswald, A. Rheinfeld, C. Willmann, und A. Jossen, "Multi-directional laser scanning as innovative method to detect local cell damage during fast charging of lithium-ion cells," *Journal of Energy Storage*, Band 8, S. 1–5, 2016.
- [356] R. Mukherjee, A. V. Thomas, D. Datta, E. Singh, J. Li, O. Eksik, V. B. Shenoy, und N. Koratkar, "Defect-induced plating of lithium metal within porous graphene networks," *Nature Communications*, Band 5, 2014.
- [357] M. Petzl, M. Kasper, und M. A. Danzer, "Lithium plating in a commercial lithium-ion battery – A low-temperature aging study," *Journal of Power Sources*, Band 275, S. 799–807, 2015.

- [358] C. Birkenmaier, B. Bitzer, M. Harzheim, A. Hintennach, und T. Schleid, "Lithium Plating on Graphite Negative Electrodes: Innovative Qualitative and Quantitative Investigation Methods," *Journal of The Electrochemical Society*, Band 162, Nr. 14, S. A2646–A2650, 2015.
- [359] V. A. Agubra, J. W. Fergus, R. Fu, und S.-Y. Choe, "Analysis of effects of the state of charge on the formation and growth of the deposit layer on graphite electrode of pouch type lithium ion polymer batteries," *Journal of Power Sources*, Band 270, S. 213–220, 2014.
- [360] T. Waldmann, B.-I. Hogg, M. Kasper, S. Grolleau, C. G. Couceiro, K. Trad, B. P. Matadi, und M. Wohlfahrt-Mehrens, "Interplay of Operational Parameters on Lithium Deposition in Lithium-Ion Cells: Systematic Measurements with Reconstructed 3-Electrode Pouch Full Cells," *Journal of The Electrochemical Society*, Band 163, Nr. 7, S. A1232–A1238, 2016.
- [361] T. Waldmann, M. Kasper, und M. Wohlfahrt-Mehrens, "Optimization of Charging Strategy by Prevention of Lithium Deposition on Anodes in high-energy Lithium-ion Batteries – Electrochemical Experiments," *Electrochimica Acta*, Band 178, S. 525–532, 2015.
- [362] V. A. Agubra, J. W. Fergus, R. Fu, und S.-Y. Choe, "Analysis of the Deposit Layer from Electrolyte Side Reaction on the Anode of the Pouch Type Lithium Ion Polymer Batteries: The Effect of State of Charge and Charge Rate," *Electrochimica Acta*, Band 149, S. 1–10, 2014.
- [363] S. C. Nagpure, B. Bhushan, und S. S. Babu, "Multi-Scale Characterization Studies of Aged Li-Ion Large Format Cells for Improved Performance: An Overview," *Journal of The Electrochemical Society*, Band 160, Nr. 11, S. A2111–A2154, 2013.
- [364] L. Cai, K. An, Z. Feng, C. Liang, und S. J. Harris, "In-situ observation of inhomogeneous degradation in large format Li-ion cells by neutron diffraction," *Journal of Power Sources*, Band 236, S. 163–168, 2013.
- [365] Christopher Willmann, *Detektion lokaler Alterungseffekte in Lithium-Ionen-Zellen durch lokale Dickenmessung*. Masterarbeit, Technische Universität München, München, 22.04.2016.
- [366] R. S. Rubino, H. Gan, und E. S. Takeuchi, "A Study of Capacity Fade in Cylindrical and Prismatic Lithium-Ion Batteries," *Journal of The Electrochemical Society*, Band 148, Nr. 9, S. A1029–A1033, 2001.
- [367] B. Michalak, H. Sommer, D. Mannes, A. Kaestner, T. Brezesinski, und J. Janek, "Gas Evolution in Operating Lithium-Ion Batteries Studied In Situ by Neutron Imaging," *Scientific Reports*, Band 5, S. 15627, 2015.
- [368] K. Dai, Z. Wang, G. Ai, H. Zhao, W. Yuan, X. Song, V. Battaglia, C. Sun, K. Wu, und G. Liu, "The transformation of graphite electrode materials in lithium-ion batteries after cycling," *Journal of Power Sources*, Band 298, S. 349–354, 2015.
- [369] M. Tang, P. Albertus, und J. Newman, "Two-Dimensional Modeling of Lithium Deposition during Cell Charging," *Journal of The Electrochemical Society*, Band 156, Nr. 5, S. A390–A399, 2009.

- [370] D. Liu, Y. Wang, Y. Xie, L. He, J. Chen, K. Wu, R. Xu, und Y. Gao, "On the stress characteristics of graphite anode in commercial pouch lithium-ion battery," *Journal of Power Sources*, Band 232, S. 29–33, 2013.
- [371] V. A. Sethuraman, L. J. Hardwick, V. Srinivasan, und R. Kostecki, "Surface structural disordering in graphite upon lithium intercalation/deintercalation," *Journal of Power Sources*, Band 195, Nr. 11, S. 3655–3660, 2010.
- [372] A. Mukhopadhyay und B. W. Sheldon, "Deformation and stress in electrode materials for Li-ion batteries," *Progress in Materials Science*, Band 63, S. 58–116, 2014.
- [373] A. Mukhopadhyay, A. Tokranov, X. Xiao, und B. W. Sheldon, "Stress development due to surface processes in graphite electrodes for Li-ion batteries: A first report," 2012.
- [374] N. A. Samad, Y. Kim, J. B. Siegel, und A. G. Stefanopoulou, "Battery Capacity Fading Estimation Using a Force-Based Incremental Capacity Analysis," *Journal of The Electrochemical Society*, Band 163, Nr. 8, S. A1584–A1594, 2016.
- [375] Y. Xie, J. Li, und C. Yuan, "Multiphysics modeling of lithium ion battery capacity fading process with solid-electrolyte interphase growth by elementary reaction kinetics," *Journal of Power Sources*, Band 248, S. 172–179, 2014.
- [376] A. J. Smith, J. C. Burns, X. Zhao, D. Xiong, und J. R. Dahn, "A High Precision Coulometry Study of the SEI Growth in Li/Graphite Cells," *Journal of The Electrochemical Society*, Band 158, Nr. 5, S. A447–A452, 2011.
- [377] S. F. Schuster, M. J. Brand, C. Campestrini, M. Gleissenberger, und A. Jossen, "Correlation between capacity and impedance of lithium-ion cells during calendar and cycle life," *Journal of Power Sources*, Band 305, S. 191–199, 2016.
- [378] J. C. Burns, A. Kassam, N. N. Sinha, L. E. Downie, L. Solnickova, B. M. Way, und J. R. Dahn, "Predicting and Extending the Lifetime of Li-Ion Batteries," *Journal of The Electrochemical Society*, Band 160, Nr. 9, S. A1451–A1456, 2013.
- [379] A. Barai, Y. Guo, A. McGordon, und P. Jennings, "A study of the effects of external pressure on the electrical performance of a lithium-ion pouch cell," in *2013 International Conference on Connected Vehicles and Expo (ICCVE)*, S. 295–299, 2013.
- [380] J. Gnanaraj, Y. S. Cohen, M. Levi, und D. Aurbach, "The effect of pressure on the electro-analytical response of graphite anodes and LiCoO<sub>2</sub> cathodes for Li-ion batteries," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Band 516, Nr. 1-2, S. 89–102, 2001.
- [381] David Panev, *Inbetriebnahme eines Verpress-Prüfstands für Lithium-Ionen-Zellen*. Bachelorarbeit, Technische Universität München, München, 20.04.2016.
- [382] F. M. Kindermann, A. Noel, S. V. Erhard, und A. Jossen, "Long-term equalization effects in Li-ion batteries due to local state of charge inhomogeneities and their impact on impedance measurements," *Electrochimica Acta*, Band 185, S. 107–116, 2015.
- [383] A. M. Grillet, T. Humplik, E. K. Stirrup, S. A. Roberts, D. A. Barringer, C. M. Snyder, M. R. Janvrin, und C. A. Apblett, "Conductivity Degradation of Polyvinylidene Fluoride Composite Binder during Cycling: Measurements and Simulations for Lithium-Ion Batteries," *Journal of The Electrochemical Society*, Band 163, Nr. 9, S. A1859–A1871, 2016.

- [384] R. Juza und V. Wehle, "Lithium-Graphit-Einlagerungsverbindungen," *Die Naturwissenschaften*, Band 52, Nr. 20, S. 560, 1965.
- [385] N. Holzwarth und S. Rabii, "Energy band structure of lithium-graphite intercalation compound," *Materials Science and Engineering*, Band 31, S. 195–200, 1977.
- [386] N. S. Nazer, V. A. Yartys, T. Azib, M. Latroche, F. Cuevas, S. Forseth, P. Vie, R. V. Denys, M. H. Sørby, B. C. Hauback, L. Arnberg, und P. F. Henry, "In operando neutron diffraction study of a commercial graphite/(Ni, Mn, Co) oxide-based multi-component lithium ion battery," *Journal of Power Sources*, Band 326, S. 93–103, 2016.
- [387] Y. Reynier, R. Yazami, und B. Fultz, "XRD evidence of macroscopic composition inhomogeneities in the graphite–lithium electrode," *Journal of Power Sources*, Band 165, Nr. 2, S. 616–619, 2007.
- [388] M. A. Rodriguez, M. H. van Benthem, D. Ingersoll, S. C. Vogel, und H. M. Reiche, "In situ analysis of LiFePO<sub>4</sub> batteries: Signal extraction by multivariate analysis," *Powder Diffraction*, Band 25, Nr. 02, S. 143–148, 2010.
- [389] N. A. W. Holzwarth, S. G. Louie, und S. Rabii, "X-ray form factors and the electronic structure of graphite," *Physical Review B*, Band 26, Nr. 10, S. 5382–5390, 1982.
- [390] R. Nicklow, N. Wakabayashi, und H. Smith, "Lattice Dynamics of Pyrolytic Graphite," *Physical Review B*, Band 5, Nr. 12, S. 4951–4962, 1972.
- [391] Flir Systems Inc., "Flir i-Series Datasheet," 2013.
- [392] P. Keil und A. Jossen, "Calendar Aging of NCA Lithium-Ion Batteries Investigated by Differential Voltage Analysis and Coulomb Tracking," *Journal of The Electrochemical Society*, Band 164, Nr. 1, S. A6066–A6074, 2016.
- [393] J. Cannarella, X. Liu, C. Z. Leng, P. D. Sinko, G. Y. Gor, und C. B. Arnold, "Mechanical Properties of a Battery Separator under Compression and Tension," *Journal of The Electrochemical Society*, Band 161, Nr. 11, S. F3117–F3122, 2014.

# Anhang A

## A.1 Lithium-Interkalation in Kohle

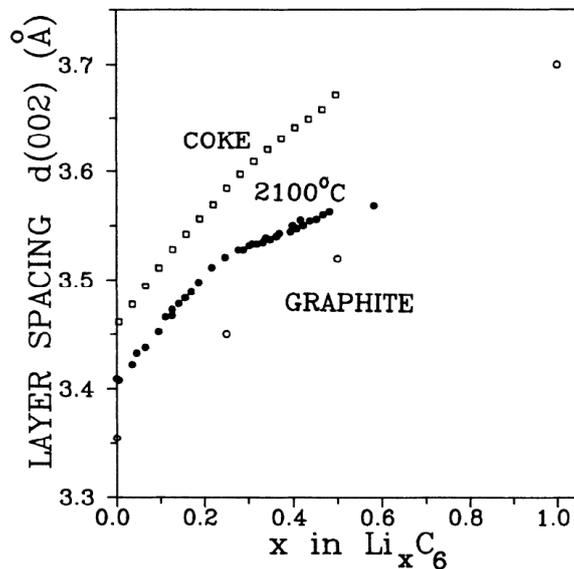


Abbildung 71: Veränderung der Gitterabstände bei der Lithium-Interkalation in Kohle und Graphit [60].

Die Werte für Graphit beziehen sich auf diskrete *Stages*, wodurch sich linearer Verlauf andeutet. Dies wurde jedoch in der darauf folgenden Veröffentlichung widerlegt [64]. Für Kohle zeigt sich hingegen eine lineare Zunahme des Gitterabstands von 3,45 Å auf ca. 3,68 Å. Dies entspricht einer Zunahme von ca. 6,6%. Zudem ist anzumerken, dass der maximale Lithierungsgrad von Kohle 0,5 in  $\text{Li}_x\text{C}_6$  beträgt.

## A.2 Wertetabelle für Gitterparameter der unterschiedlichen Interkalationsstufen des Graphits

Tabelle 20: Gitterparameter für die unterschiedlichen Graphit-Interkalationsstufen.

Stage	Stacking	$\text{Li}_x\text{C}_6$	$c/\text{\AA}$	$a'/\text{\AA}$	$d_n/\text{\AA}$	Methode	Quelle	
1	A $\alpha$	1	3,73	2,4769	3,73	XRD	[384]	
			3,706	2,4856	3,706	n.a.	[78]	
			3,706	2,4855	3,706	XRD	[385]	
			3,68	2,3271	3,68	ND	[65]	
			3,687	2,4831	3,687	ND	[70]	
			3,703	2,492	3,703	XRD	[38]	
			3,626	2,44	3,626	ND	[76]	
			3,70001	2,6925	3,70001	ND	[62]	
			3,702	2,4915	3,702	ND	[386]	
			3,69		3,69	XRD	[387]	
			3,7		3,7	XRD	[60]	
			3,7		3,7	XRD	[73]	
			3,7		3,7	ND	[388]	
			3,636		3,636	ND	[77]	
3,681		3,681	ND	[84]				
2	A $\alpha$ A	0,5	7,047	2,4768	3,5235	ND	[65]	
			7,066	2,4757	3,533		[78]	
			7,0335	2,47908	3,51675	ND	[62]	
			7,0229	2,4644	3,511	ND	[70]	
			7,0231	2,4699	3,512	ND	[70]	
			7,0335	2,47908	3,51675	ND	[62]	
			7,047	2,4771	3,5235	ND	[386]	
			7,04		3,52	XRD	[387]	
			7,04		3,52	XRD	[60]	
			7,03		3,515	XRD	[73]	
			6,686		3,343	ND	[77]	
			7,052		3,526	ND	[84]	
7,04		3,52	ND	[388]				
2L	A $\alpha$ AB	0,33	3,527		3,5275	n.a.	[66]	
			6,938	2,456	3,469	DFT	[67]	
			7,065	2,4705	3,5325	XRD	[72]	
			6,924	-	3,462	ND	[84]	
			6,938	-	3,469	DFT	[67]	
			0,25	6,94	-	3,47	ND	[388]
			0,25	6,9	-	3,45	XRD	[60]
3	A $\alpha$ AB	0,33	10,185	2,1275	3,395	DFT	[67]	
			10,408	2,4684	3,469	XRD	[72]	
					3,45	XRD	[60]	
4					3,44	XRD	[73]	
					3,45	XRD	[38]	
1L	AB	0,0833			3,4	XRD	[38]	
					3,39	XRD	[73]	
Graphit	AB	0	6,72197	2,463	3,360985	ND	[62]	
			6,7002	2,456	3,3501	ND	[70]	

6,7	2,4564	3,35	ND	[70]
6,711	2,464	3,3555	ND	[79]
6,729	2,46	3,3645	ND	[65]
6,709	2,462	3,3545	XRD	[38]
6,7	2,46	3,35	XRD	[389]
6,718		3,359	XRD	[73]
6,71		3,355	XRD	[60]
6,7266	2,462	3,3633	ND	[386]
6,7		3,35	ND	[390]
6,7		3,35	ND	[81]
6,6		3,3	ND	[77]

### A.3 RSPM

Die einzelnen Konfigurationen der DoE-Simulation sind in Tabelle 21 aufgetragen.

Tabelle 21: Simulierte Konfigurationen bei der Parametervariation des RSPM.

Konfiguration	$bt_z/\mu\text{m}$	$bw_z/\mu\text{m}$	$bt_x/\mu\text{m}$	$bw_x/\mu\text{m}$	$\Delta h / \%$
1	0,2	1	2,5	0,5	1,049
2	0,2	1	2,5	1,5	1,048
3	0,2	1	4,5	0,5	1,299
4	0,2	1	4,5	1,5	0,857
5	0,2	2	2,5	0,5	1,031
6	0,2	2	2,5	1,5	1,027
7	0,2	2	4,5	0,5	1,280
8	0,2	2	4,5	1,5	0,892
9	2	1	2,5	0,5	0,747
10	2	1	2,5	1,5	0,745
11	2	1	4,5	0,5	0,882
12	2	1	4,5	1,5	0,878
13	2	2	2,5	0,5	0,715
14	2	2	2,5	1,5	0,712
15	2	2	4,5	0,5	0,827
16	2	2	4,5	1,5	0,823
17	0,2	1,5	3,5	1	1,149
18	2	1,5	3,5	1	0,780
19	1	1	3,5	1	0,971
20	1	2	3,5	1	0,927
21	1	1,5	2,5	1	0,867
22	1	1,5	4,5	1	1,052
23	1	1,5	3,5	0,5	0,948
24	1	1,5	3,5	1,5	0,945

## A.4 Spannungsinduzierte Diffusion

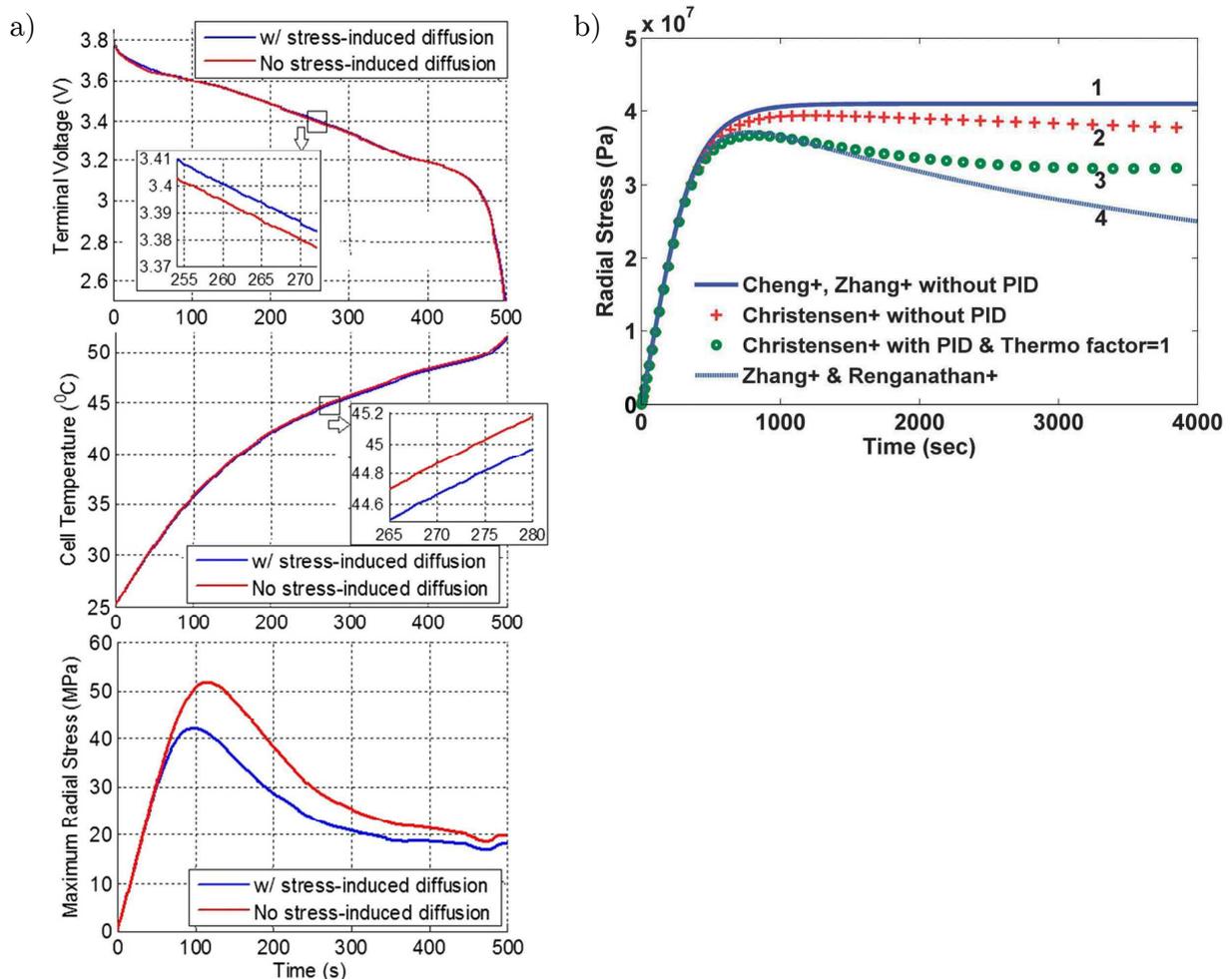


Abbildung 72: Auswirkung der PID auf die Simulationsergebnisse. a) Entladung einer Pouchzelle mit 7C mit und ohne PID [191]. b) Vergleich des Spannungsverlaufs im Partikel bei verschiedenen Literaturquellen mit und ohne PID aus Suthar et al. [270]. Referenzierte Quellen sind Referenzen [212, 213, 227, 231].

Der Einfluss der PID liegt selbst bei einer Entladung mit 7C bei lediglich ca. 10 mV, weshalb sich der Einfluss bei den in dieser Arbeit durchgeführten Simulationen vernachlässigen lässt (Abb. 72a, oben). Die maximale Radialspannung in der Elektrode wird durch PID zwar geringer, trotzdem zeigt der Verlauf die gleiche Charakteristik (Abb. 72a, unten). Bei einem Vergleich der Verläufe der mechanischen Spannungen an unterschiedlichen Positionen auf der Zelle in Kapitel 6 wird deshalb lediglich ein Einfluss auf die Amplitude der Maximalspannungen erwartet, jedoch keine Verfälschung der Ergebnisse.

## A.5 Eindimensionale Simulation Zelldicke

In Abb. 73 ist der beispielhafte Verlauf der Dicke und der Temperatur während des Pulsversuchs zur thermischen Ausdehnung zu sehen. Die Messung erfolgte bei 75 % SoC.

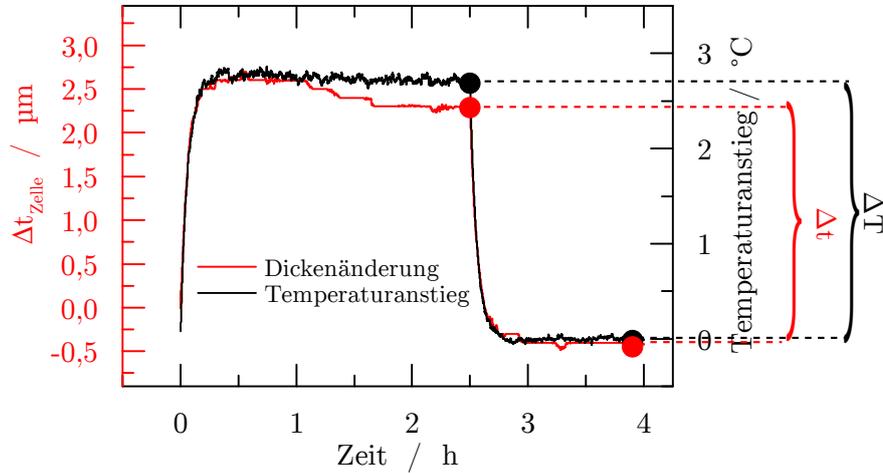


Abbildung 73: Verlauf der Dickenänderung und der Zelltemperatur während des Pulsversuchs zur Bestimmung der thermischen Ausdehnung. Messung aus Referenz [337].

Die thermische Ausdehnung der Zelle berechnet sich zu

$$\alpha_{\text{Zelle}} = \frac{\Delta t}{\Delta T} = \frac{t_{2,5\text{h Puls}} - t_{\text{Ruhe}}}{T_{2,5\text{h Puls}} - T_{\text{Ruhe}}} \quad (\text{A.1})$$

Aufgrund des geringen Signal zu Rausch-Verhältnisses ist die Präzision dieser Methode begrenzt, weshalb die daraus ermittelte thermische Ausdehnung eher als Richtwert zu verstehen ist. Für eine präzisere Determinierung der thermischen Ausdehnung wird die Verwendung von kapazitiven Sensoren sowie eine externe Vorrichtung zum Temperieren der Zelle empfohlen.

## A.6 Laser-Messreihe

### A.6.1 Ablauf des Alterungsexperiments

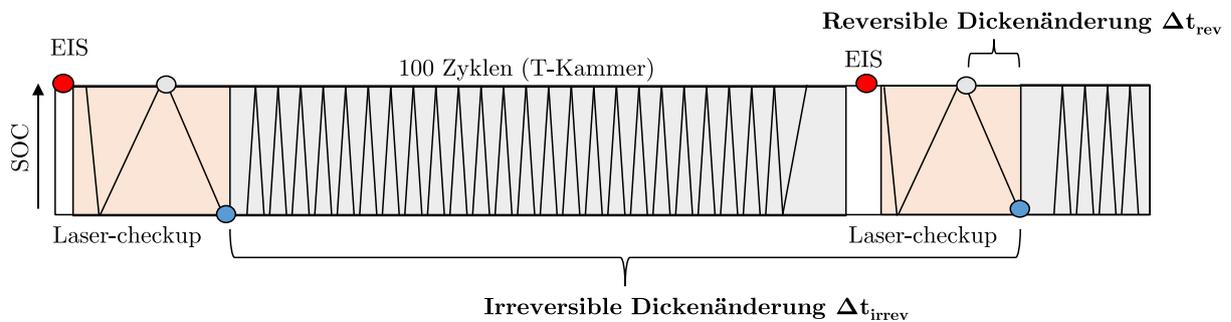


Abbildung 74: Ablauf beim Alterungsexperiment mit periodischem Laser-Checkup.

Die reversible Dickenänderung  $\Delta t_{\text{rev}}$  ist der Unterschied in der Zeldicke zwischen aufgeladenem und entlademem Zustand bei einer Entladung mit 0.1C. Die irreversible Dickenänderung  $\Delta t_{\text{irrev}}$  wird über den Vergleich der Zeldicke am Ende der jeweiligen Checkups ermittelt. In diesen Wert fließen auch Ungenauigkeiten durch die Neukalibrierung ein, allerdings wurden diese im Rahmen der Masterarbeit von Christopher Willmann auf  $\pm 5 \mu\text{m}$  determiniert und sind somit deutlich kleiner als die durch die Zyklisierung eingebrachten Effekte [365].

### A.6.2 Thermographie-Messung beim 1C-Ladevorgang

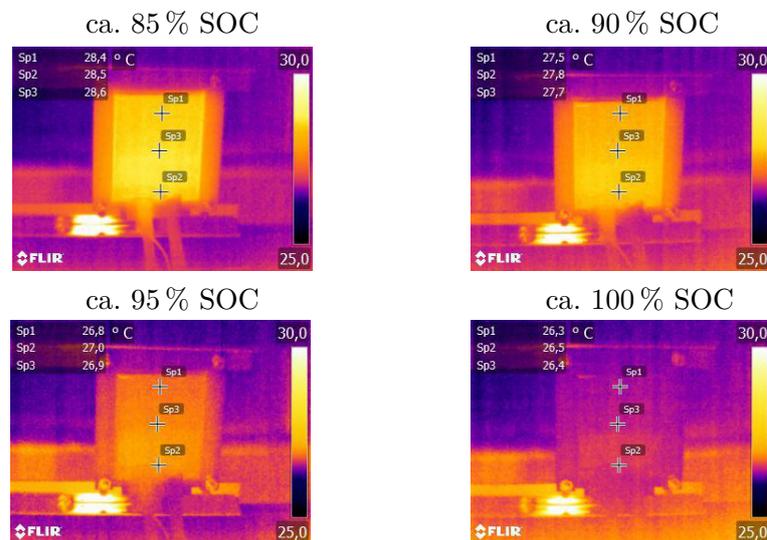


Abbildung 75: Temperaturverteilung beim Ladevorgang mit 1C bei 25 °C im Laserprüfstand bei unterschiedlichen SoCs.

Die Messung erfolgte mit einer FLIR i7-Kamera mit einer Auflösung von  $0,1 \text{ }^\circ\text{C}$  und einer Genauigkeit von  $\pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  [391]. Es ist zu erkennen, dass der Temperaturgradient bei 85 % SoC bei

0,2°C liegt und die Zelle in der Mitte wärmer ist als an den Ableitertabs. Somit lassen sich thermische Effekte als Grund für die Überhöhung in der Dickenänderung an den Ableitertabs ausschließen. Zur Vermeidung von Reflexionen wurde die Zelle mit einem weißen Kreidespray mit definiertem Emissionsgrad von 0,95 „lackiert“. Die warmen Bereiche links unten im Bild sind der Laser-Sensor, welcher sich im Betrieb erwärmt und an der Befestigungsschiene spiegelt.

### A.6.3 Dickenanstieg der Anode

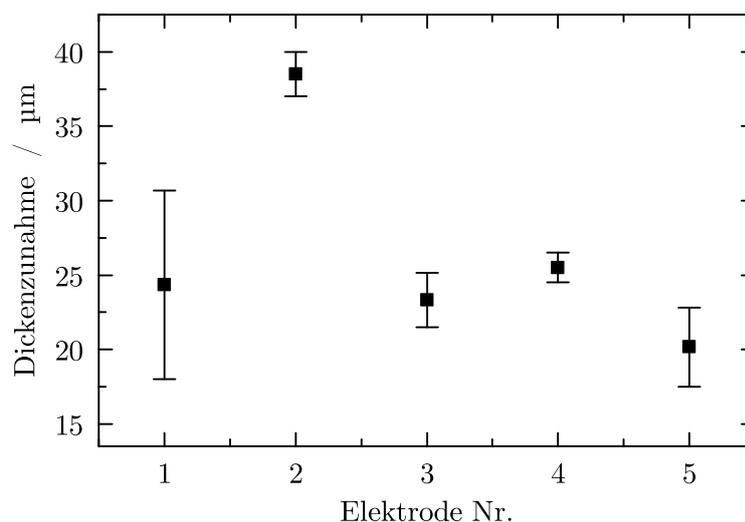


Abbildung 76: Postmortem-Messung des Dickenanstiegs einiger Anoden-Sheets der Zelle BR84 verglichen mit dem Ausgangszustand.

Anmerkungen zur Messung: Die Dickenmessung erfolgte mit einer Bügelmessschraube vom Typ MICROMAR 40 EWR 0-25 mm (Mahr GmbH, Deutschland) mit einer Genauigkeit von  $2\mu\text{m}$ . Jede doppelt beschichtete Elektrode wurde drei mal gemessen. Wie die Fehlerbalken bereits andeuten, ist die Wiederholgenauigkeit bei der Messung der Dickenänderung von stark gealterten Elektroden begrenzt. Die Messung hat somit rein qualitative Aussagekraft. Die Dickenzunahme der Kathoden lag im Bereich der Wiederholgenauigkeit der Bügelmessschraube mit  $\pm 2\mu\text{m}$ . Somit konnte gezeigt werden, dass die Dickenzunahme der Zelle hauptsächlich auf die Anode zurückzuführen ist und die Dickenzunahme der Kathode gering ist.

## A.6.4 Absolute Messwerte für Kapazität, Zelldicke und Realteile

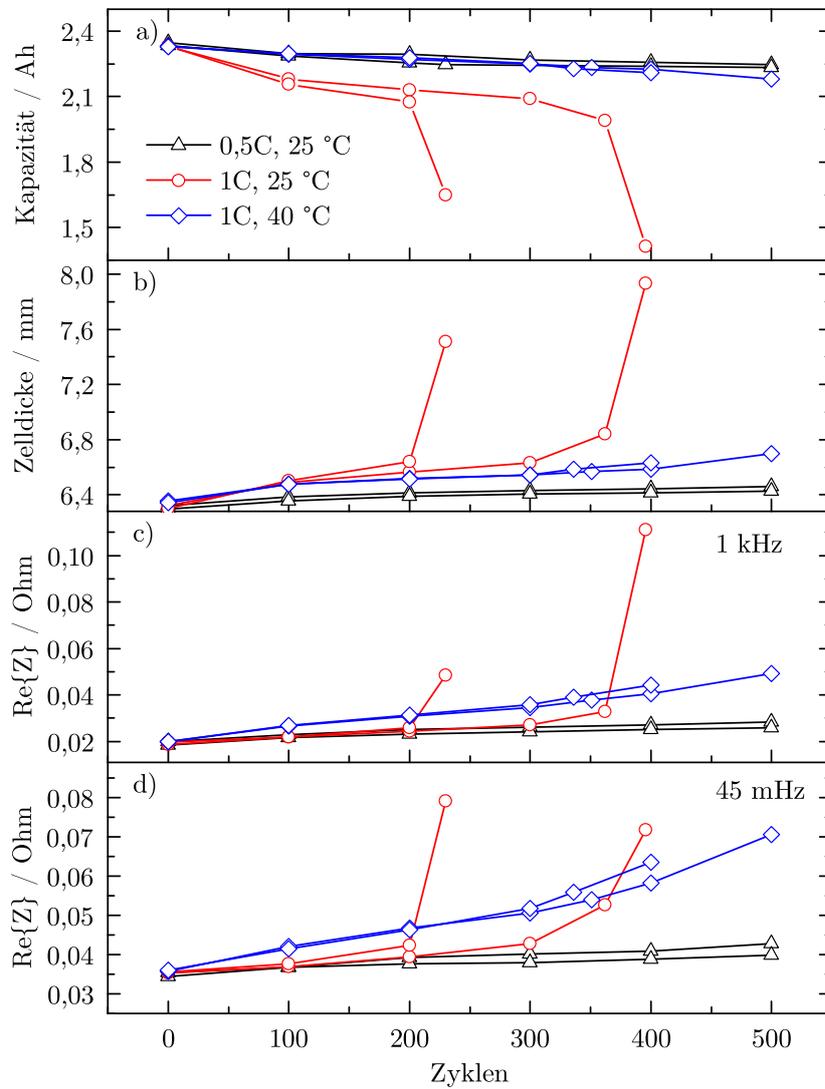


Abbildung 77: Vergleich der Laser-Messwerte mit den elektrochemischen Messwerten. a) Verlauf der Checkup-Kapazitäten. b) Zunahme der Zelldicke. c) Realteile im Impedanzspektrum bei 1 kHz. d) Realteile im Impedanzspektrum bei 45 mHz.

## A.6.5 Impedanzspektren

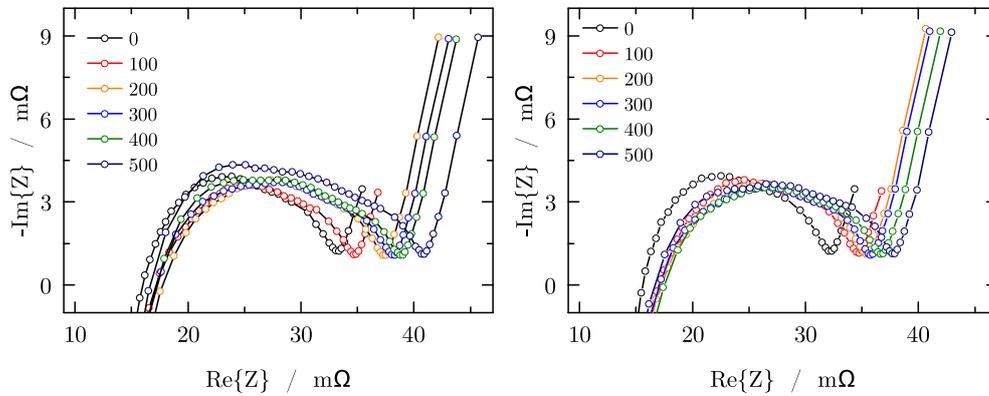


Abbildung 78: Nyquist-Plots der Impedanz-Spektren für die Zellen mit 0.5C Laderate bei 25 °C. Links: Zelle BR80, rechts: Zelle BR82. In der Legende die Zyklus-Zahl.

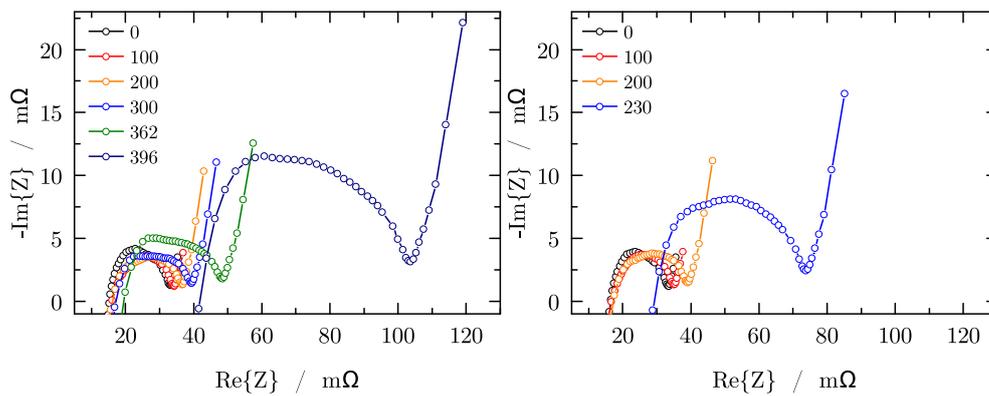


Abbildung 79: Nyquist-Plots der Impedanz-Spektren für die Zellen mit 1C Laderate bei 25 °C. Links: Zelle BR83, rechts: Zelle BR84. In der Legende die Zyklus-Zahl.

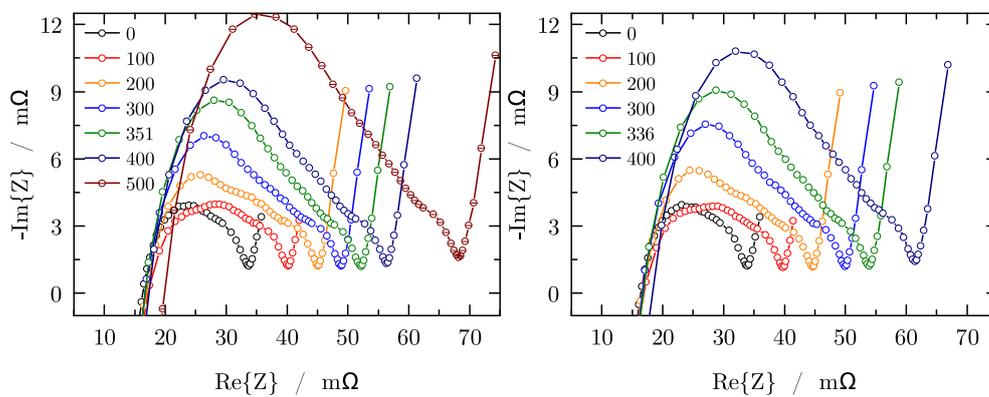


Abbildung 80: Nyquist-Plots der Impedanz-Spektren für die Zellen mit 1C Laderate bei 40 °C. Links: Zelle BR85, rechts: Zelle BR86. In der Legende die Zyklus-Zahl.

## A.6.6 Differentielle Spannungsanalyse

In Tabelle 22 sind die verwendeten Zellen für das jeweilige Alterungsszenario aufgelistet.

Tabelle 22: Benennung der einzelnen Zellen im Alterungsexperiment

Zelle	Laderate	Temperatur
BR80	0,5C	25 °C
BR82	0,5C	25 °C
BR83	1C	25 °C
BR84	1C	25 °C
BR85	1C	40 °C
BR86	1C	40 °C

Die Analyse wurde von Peter Keil durchgeführt. Die Zuordnung der Peaks in der differentiellen Spannung ist in Abb. 81 veranschaulicht. Die DVA wird mit den Daten aus den Laser-Checkups bei einer Stromrate von 0.1C für die Entladung durchgeführt. Die Peaks  $Q_{1a}$  und  $Q_1$  werden der Anodenkapazität zugeordnet,  $Q_2$  der Kathodenkapazität [392]. Die  $Q_1$ -Kapazität ist die Kapazität der Zelle zwischen dem komplett entladenen Zustand und dem Peak im differentiellen Graphit-Potential zwischen der  $\text{LiC}_{12}$  und der  $\text{LiC}_6$ -Phase. Somit ist dieser Wert ein Indikator für die Speicherfähigkeit der Graphit-Anode.

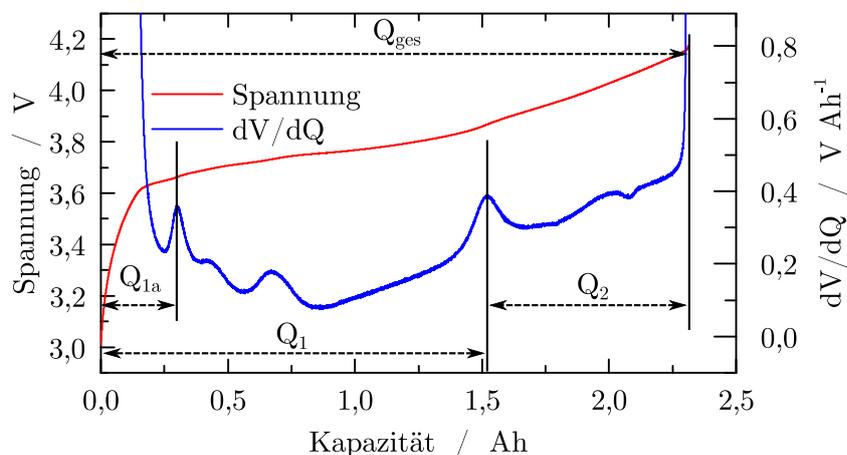


Abbildung 81: Zuordnung der Peaks in der differentiellen Spannung bei einer Entladung mit 0,1C. Die Daten stammen aus Abb. 39b.

Die Ergebnisse der DVA sind in Abb. 82 und Abb. 83 gezeigt. Einzig für die Zellen BR83 und BR84 ist eine signifikante Abnahme der  $Q_{1a}$ -Kapazität und der  $Q_1$ -Kapazität zu beobachten. Damit bestätigt die DVA-Analyse die Vermutungen aus der reversiblen Dickenänderung der Zelle, wo einer deutliche lokale Reduktion der reversiblen Dickenänderung detektiert wurde. Dieser Trend wird auch durch Abb. 83 bestätigt.

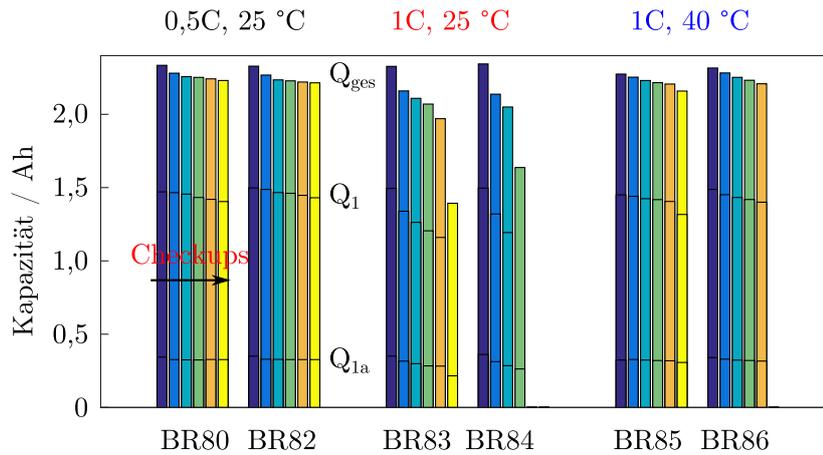


Abbildung 82: DVA-Analyse für die durchgeführte Alterungsreihe.

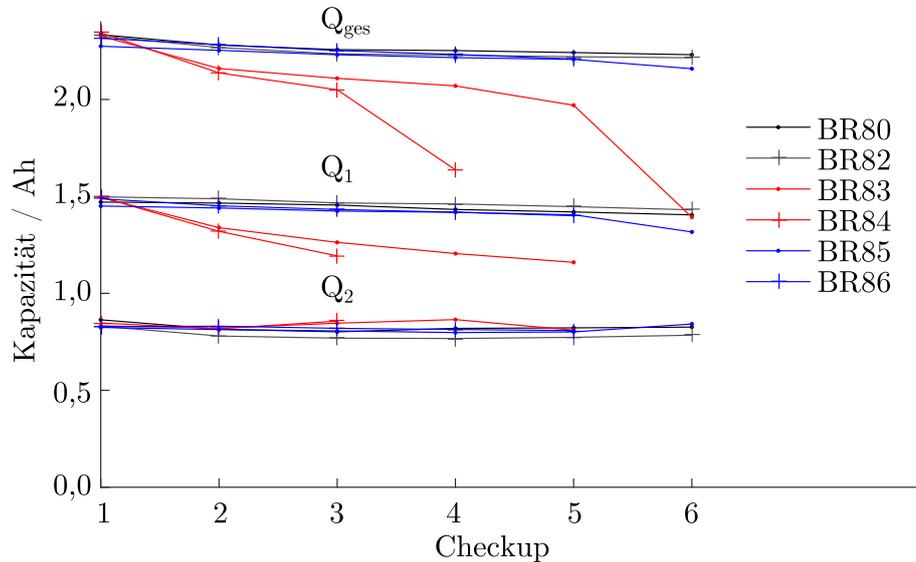


Abbildung 83: Entwicklung der Peaks in der DVA-Analyse bei den einzelnen Checkups.

Aufgrund der konstanten Werte von  $Q_2$  lassen sich starke Effekte der Kathode in der Alterung ausschließen. Der  $Q_2$ -Wert ist die Zellkapazität zwischen dem differentiellen Spannungspk im Graphit zwischen der  $\text{LiC}_{12}$  und der  $\text{LiC}_6$ -Phase und der vollgeladenen Zelle.

### A.6.7 Durchführung der druckabhängigen Messungen

Ablauf: Von der elektrochemisch relaxierten Zelle (mindestens 48 h Pause nach dem Aufladen [382]) wurde bei 100 % SoC zunächst ohne mechanischen Druck eine EIS aufgenommen (Datenreihe „davor“). Im Anschluss wurde der Zylinder zunächst mit einem Druck von 1 bar heruntergefahren. Nach einer Stunde Pause zur mechanischen Relaxation wurde erneut eine EIS aufgenommen (Datenreihe „0,25 MPa“). Darauf hin wurde der Druck auf 1,5 bar erhöht und nach einer Stunde Wartezeit eine erneute EIS aufgenommen. Dieser Vorgang wurde mit einem Druck von 2 bar wiederholt. Nach der EIS-Messung wurde der Zylinder hochgefahren und eine

Stunde danach eine EIS-Messung durchgeführt (Datenreihe „danach“). Gegebenenfalls erfolgten anschließend noch weitere EIS-Messungen mit größerer Wartezeit.

Tabelle 23: Versuchsdurchführung im Verpress-Prüfstand

Schritt	Vorgang	Luftdruck	Druck Zelle
1	1 h Pause	0 bar	0 MPa
2	EIS-Messung	0 bar	0 MPa
3	Aufpressen	1 bar	0,25 MPa
4	1 h Pause	1 bar	0,25 MPa
5	EIS-Messung	1 bar	0,25 MPa
6	Druck erhöhen	1,5 bar	0,40 MPa
7	1 h Pause	1,5 bar	0,40 MPa
8	EIS-Messung	1,5 bar	0,40 MPa
9	Druck erhöhen	2 bar	0,55 MPa
10	1 h Pause	2 bar	0,55 MPa
11	EIS-Messung	2 bar	0,55 MPa
12	Zylinder hochfahren	0 bar	0 MPa
13	1 h Pause	0 bar	0 MPa
14	EIS-Messung	0 bar	0 MPa

Die Wiederholbarkeit der Kraft-Aufbringung lag bei  $\pm 0,01$  MPa. Zur besseren Vergleichbarkeit der Versuche werden in den Legenden die Zielwerte von 0,25 MPa, 0,4 MPa und 0,55 MPa verwendet.

Der Kraft- und Wegverlauf beim Aufpressen der neuen und der gealterten Zelle ist in Abb. 84 zu sehen. Die Dickenänderung errechnet aus dem Mittelwert der drei Wegsensoren.

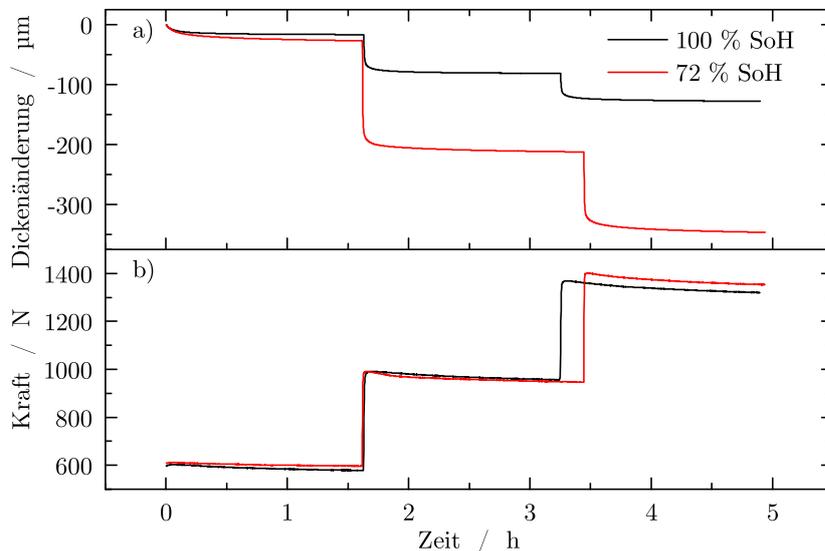


Abbildung 84: Dickenänderung und Kraft bei den Versuchen mit 100 % SoH und 72 % SoH. a) Dickenänderung der Zelle. b) Kraftverlauf während des Versuchs.

Der Punkt bei  $0 \mu\text{m}$  entspricht dem Punkt, bei welchem das erste Mal eine Kraft gemessen wurde und somit Kontakt zwischen Zylinder und Zelle herrscht. Der Abfall der Kraft nach der Druckerhöhung ist mit der Viskoelastizität und der Poroelastizität des Separators erklärbar [393].

# Publikationsliste

Im Rahmen dieser Arbeit sind bis zum 13.08.2017 folgende Journal-Publikationen entstanden:

- [1] B. Rieger, S. Schlueter, S. V. Erhard, J. Schmalz, G. Reinhart, and A. Jossen, „Multiscale investigation of thickness changes in a commercial pouch type lithium-ion battery“, *Journal of Energy Storage*, Band 6, S. 213-221, 2016.
- [2] B. Rieger, S. Schlueter, S. V. Erhard, and A. Jossen, „Strain Propagation in Lithium-Ion Batteries from the Crystal Structure to the Electrode Level“, *Journal of The Electrochemical Society*, Band 163, Nr. 8, S. A1595-A1606, 2016.
- [3] B. Rieger, S. V. Erhard, K. Rumpf, and A. Jossen, „A New Method to Model the Thickness Change of a Commercial Pouch Cell during Discharge“, *Journal of The Electrochemical Society*, Band 163, Nr. 8, S. A1566-A1575, 2016.
- [4] B. Rieger, S. F. Schuster, S. V. Erhard, P. J. Osswald, A. Rheinfeld, C. Willmann, and A. Jossen, „Multi-directional laser scanning as innovative method to detect local cell damage during fast charging of lithium-ion cells“, *Journal of Energy Storage*, Band 8, S. 1-5, 2016.
- [5] B. Rieger, S. V. Erhard, M. Venator, S. Kosch, A. Rheinfeld, and A. Jossen, „Multi- Dimensional modeling of the influence of cell design on temperature, displacement and stress inhomogeneity in large-format lithium-ion cell“, *Journal of The Electrochemical Society*, Band. 163, Nr. 14, S. A3099-3110, 2016.
- [6] A. Rheinfeld, S. Kosch, S.V. Erhard, P.J. Osswald, B. Rieger, A. Jossen, „Electro-Thermal Modeling of Large Format Lithium-Ion Pouch Cells: A Cell Temperature Dependent Linear Polarization Expression“, *Journal of the Electrochemical Society*, Band. 163, Nr. 14, S. A3046-A3062, 2016.
- [7] P.J. Osswald, S.V. Erhard, A. Rheinfeld, B. Rieger, H.E. Hoster, A. Jossen, „Temperature dependency of state of charge inhomogeneities and their equalization in cylindrical lithium-ion cells“, *Journal of Power Sources*, Band. 329, S. 546-552, 2016.
- [8] S.V. Erhard, P.J. Osswald, P. Keil, E. Höffer, M. Haug, A. Noel, J. Wilhelm, B. Rieger, K. Schmidt, S. Kosch, F.M. Kindermann, F. Spingler, H. Kloust, T. Thoennessen, A. Rheinfeld, A. Jossen, „Simulation and Measurement of the Current Density Distribution in Lithium-Ion Batteries by a Multi-Tab Cell Approach“, *Journal of The Electrochemical Society*, Band. 164, Nr. 1, pp. A6324-A6333, 2017.
- [9] 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“, *Journal of The Electrochemical Society*, Band. 164, Nr. 7, S. A1342-A1351, 2017.

- [10] M. Bauer, B. Rieger, S. Schindler, P. Keil, M. Wachtler, M.A. Danzer, A. Jossen, „Multi-phase formation induced by kinetic limitations in graphite-based lithium-ion cells: Analyzing the effects on dilation and voltage response“, *Journal of Energy Storage*, Band. 10, S. 1-10, 2017.