

Technische Universität München
TUM School of Engineering and Design

Simulationsgestützte Auslegung des Kalandrierprozesses und experimentelle Charakterisierung der Elektroden von Lithium-Ionen-Batteriezellen

David Schreiner

Vollständiger Abdruck der von der TUM School of Engineering and Design der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitz: Prof. Dr.-Ing. Andreas Jossen

Prüfer*innen der Dissertation:

1. Prof. Dr.-Ing. Gunther Reinhart
2. Prof. Dr.-Ing. Wolfram Volk

Die Dissertation wurde am 23.11.2022 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die TUM School of Engineering and Design am 11.07.2023 angenommen.

Geleitwort der Herausgeber

Die Produktionstechnik ist in Zeiten globaler Herausforderungen, wie der Klimakrise, dem Mobilitätswandel und der Überalterung der Gesellschaft in westlichen Ländern, für eine nachhaltige Weiterentwicklung unserer Industriegesellschaft von zentraler Bedeutung. Der Einfluss eines Industriebetriebs auf die Umwelt und die Gesellschaft hängt dabei entscheidend von den eingesetzten Produktionsmitteln, den angewandten Produktionsverfahren und der eingeführten Produktionsorganisation ab. Erst das optimale Zusammenspiel von Mensch, Organisation und Technik erlaubt es, alle Potenziale für den Unternehmenserfolg auszuschöpfen. Dabei muss größtes Augenmerk darauf gelegt werden, möglichst ressourcenschonend, effizient und resilient zu werden, um flexibel im volatilen Produktionsumfeld zu agieren.

Um in dem Spannungsfeld Nachhaltigkeit, Komplexität, Kosten, Zeit und Qualität bestehen zu können, müssen Produktionsstrukturen ständig neu überdacht und weiterentwickelt werden. Dabei ist es notwendig, die Komplexität von Produkten, Produktionsabläufen und -systemen einerseits zu verringern und andererseits besser zu beherrschen.

Ziel der Forschungsarbeiten des *iwb* ist die ständige Verbesserung von Produktentwicklungs- und Planungssystemen, von Herstellverfahren sowie von Produktionsanlagen. Betriebsorganisation, Produktions- und Arbeitsstrukturen sowie Systeme zur Auftragsabwicklung werden unter besonderer Berücksichtigung der Anforderungen des Personals sowie von Nachhaltigkeitsaspekten entwickelt. Die dabei eingesetzten rechnergestützten und Künstliche-Intelligenz-basierten Methoden und die notwendige Steigerung des Automatisierungsgrades dürfen jedoch nicht zu einer Verfestigung arbeitsteiliger Strukturen führen. Fragen der optimalen Einbindung ökologischer und sozialer Aspekte in alle Planungs- und Entwicklungsprozesse spielen deshalb eine sehr wichtige Rolle.

Die im Rahmen dieser Buchreihe erscheinenden Bände stammen thematisch aus den Forschungsbereichen des *iwb*. Diese reichen von der Entwicklung von Produktionssystemen über deren Planung bis hin zu den eingesetzten Technologien in den Bereichen Fertigung und Montage. Die Steuerung und der Betrieb von Produktionssystemen, die Qualitätssicherung, die Verfügbarkeit und die Autonomie sind Querschnittsthemen hierfür. In den *iwb*-Forschungsberichten werden neue Ergebnisse und Erkenntnisse aus der praxisnahen Forschung des Institutes veröffentlicht. Diese Buchreihe soll dazu beitragen, den Wissenstransfer zwischen dem Hochschulbereich und den Anwendenden zu verbessern.

Rüdiger Daub

Gunther Reinhart

Michael Zäh

Vorwort

Die vorliegende Dissertation entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am *Institut für Werkzeugmaschinen und Betriebswissenschaften (iwb)* der Technischen Universität München. Mein Dank gilt den Professoren des Instituts, Herrn Prof. Dr.-Ing. Gunther Reinhart, Herrn Prof. Dr.-Ing. Michael F. Zäh und Herrn Prof. Dr.-Ing. Rüdiger Daub für die Unterstützung und Förderung während meiner Zeit am *iwb*. Herzlichen Dank an Herrn Prof. Dr.-Ing. Gunther Reinhart für das mir entgegengebrachte Vertrauen und die Betreuung meiner Arbeit. Herrn Prof. Dr.-Ing. Wolfram Volk danke ich sehr für die Übernahme des Korreferates und die aufmerksame Durchsicht der Arbeit. Des Weiteren möchte ich dem Vorsitzenden der Prüfungskommission, Herrn Prof. Dr.-Ing. Andreas Jossen, danken.

Darüber hinaus gilt mein Dank allen Mitarbeitenden des *iwb*: Die gemeinsame Zeit mit euch bereitete mir viel Freude und ich konnte durch die Zusammenarbeit mit euch meine Fähigkeiten erweitern. Sehr herzlich bedanke ich mich bei allen Mitautor:innen der Publikationen. Ohne eure Beiträge, die konstruktiven Diskussionen und Anmerkungen, wären die Veröffentlichungen in diesem Umfang nicht möglich gewesen. Zudem möchte ich mich bei all meinen Studierenden für euren individuellen Beitrag zu dieser Arbeit bedanken. Insbesondere bedanke ich mich bei Michi Schüßler, der mich über die Jahre mit seiner Expertise beim Kalandrieren unterstützte, eigenständig Produktionsaufträge durchführte und Studierenden sowie Mitarbeitenden das Kalandrieren näherbrachte. Zudem gilt mein Dank Johannes Lindenblatt, der tausende Simulationen für Publikationen in dieser Arbeit durchführte.

Vielen Dank an Moritz Kupec und Michi Schüßler für eure Unterstützung bei der gemeinsamen Erstellung unzähliger Abbildungen. Mir ist bewusst, dass ich euch durch die zahlreichen Schleifen einiges abverlangt habe.

Ein großes Dankeschön an Maximilian Schreiner, Julian Hornung, Andreas Mayr, Johannes Lindenblatt, Michi Schüßler, Benedikt Stumper, Till Günther und Nicole Schreiner für die gründliche Durchsicht sowie eure hilfreichen Anmerkungen und Korrekturvorschläge in diesem Dokument. Ebenfalls möchte ich mich bei Dr.-Ing. Manuel Kühner für die wertvolle Unterstützung in LaTeX bedanken.

Meiner Familie möchte ich von ganzem Herzen für das mir entgegengebrachte Vertrauen und eure Unterstützung danken. Durch euch hatte ich die Möglichkeit, den höchsten akademischen Bildungsgrad zu erlangen. Besonders bedanken möchte ich mich bei meiner Frau Nicole, durch deine Unterstützung und Motivation hast du einen wesentlichen Beitrag zu dieser Arbeit geleistet.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	ix
Formelzeichenverzeichnis	xi
1 Einleitung	1
1.1 Ausgangssituation und Zielsetzung	1
1.2 Forschungsmethodischer Rahmen und Aufbau der Arbeit	2
2 Grundlagen dieser Arbeit	5
2.1 Lithium-Ionen-Batteriezellen	5
2.1.1 Aufbau, Funktionsweise und Elektrodenmaterialien	6
2.1.2 Begriffsdefinitionen	11
2.1.3 Produktion	13
2.2 Verdichtung mit Walzenpaaren	16
2.2.1 Verhältnisse im Walzspalt und Verdichtungsmechanismen	16
2.2.2 Kalandrieren von Lithium-Ionen-Batterieelektroden	22
2.3 Verfahren zur Strukturbestimmung von Elektroden	24
2.3.1 Berechnung der Porosität	24
2.3.2 Quecksilberporosimetrie	25
2.4 Diskrete-Elemente-Methode	26
2.4.1 Kontaktdetektion zwischen Partikeln und Ablauf einer DEM-Simulation	26
2.4.2 Kontaktmodelle Edinburgh-Elasto-Plastic-Adhesion und Bonding	30
3 Stand des Wissens	33
3.1 Erkenntnisse zu den Auswirkungen des Kalandrierens	33
3.1.1 Einfluss des Kalandrierens auf die Elektrode und die Zellperformance .	33
3.1.2 Beeinflussung der nachfolgenden Prozessschritte durch Kalandrieren .	45
3.2 Ansätze zur Beschreibung des Kalandrierprozesses	47
3.2.1 Analytische Modellierung	47
3.2.2 Simulationsbasierte Betrachtung	48
3.3 Fazit	51
4 Kumulative Darstellung der Publikationen	53
4.1 Handlungsbedarf und Teilziele	53
4.2 Überblick und Einordnung der Veröffentlichungen	55
4.3 Publikation I: Analyse des Einflusses der Kalandrieranlage und der Prozesspa- parameter auf die Verdichtungseigenschaften	57
4.4 Publikation II: Untersuchung des Einflusses der Elektrode auf die Verdich- tungseigenschaften am Beispiel der Kathoden-Aktivmaterialien LMR-NCM und NCA	59
4.5 Publikation III: Konzept zur Modellierung des Kalandrierprozesses in der DEM	61

4.6	Publikation IV: Parametrisierung des Elektrodenmodells in der DEM	63
4.7	Publikation V: Simulationsbasierte Prozessparameterstudie und experimentelle Validierung	65
5	Themenübergreifende Diskussion der Ergebnisse	67
5.1	Material-, prozess- und maschinentechnische Bewertung	67
5.2	Wirtschaftliche Bewertung	70
6	Schlussbetrachtung	79
6.1	Zusammenfassung	79
6.2	Ausblick	81
	Literaturverzeichnis	83
A	Anhang	95
A.1	Annahmen der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung	95
A.2	Relevante, betreute Studienarbeiten	96
A.3	Publikationsliste	98

Abkürzungsverzeichnis

BatPac	Battery Performance and Cost Model
BaZeKaMo	Batteriezellenkalkulationsmodell
BZ	Batteriezelle
CMC	Carboxymethylcellulose
DEM	Diskrete-Elemente-Methode
DRM	Design Research Methodology
E_{Zelle}	Energiegehalt der Zelle
EB	Einzelblatt
EEPA	Edinburgh-Elasto-Plastic-Adhesion
EIS	elektrochemische Impedanzspektroskopie
FA	Facharbeitskraft
FEM	Finite-Elemente-Methode
FK	Führungskraft
HiK	Hilfskraft
iwb	Institut für Werkzeugmaschinen und Betriebswissenschaften
LB	Lösungsbaustein
LCO	Lithium-Cobalt-Oxid
LFP	Lithium-Eisen-Phosphat
LIB	Lithium-Ionen-Batterie
LIGGGHTS [®]	LAMMPS improved for general granular and granular heat transfer simulations
LMO	Lithium-Mangan-Oxid
LMR-NCM	überlithiertes und manganreiches Lithium-Nickel-Cobalt-Mangan-Oxid
LTO	Lithium-Titanat-Oxid
MA	Mitarbeitende
NCA	Lithium-Nickel-Cobalt-Aluminium-Oxid
NMC	Lithium-Nickel-Mangan-Cobalt-Oxid
NMP	N-Methyl-2-pyrrolidon
OCV	Open Circuit Voltage
PVDF	Polyvinylidenfluorid
REM	Rasterelektronenmikroskop
SBR	Styrol-Butadien-Kautschuk
SEI	Solid Electrolyte Interphase

SISSO Sure Independent Screening and Sparsifying Operator

TZ Teilziel

Formelzeichenverzeichnis

AA'	m^2	Austrittsebene
A_{Probe}	m^2	Grundfläche der Probe
A^*	m	Austrittspunkt abgeplattete Walze
A_d	m^2	gedrückte Fläche
b_m	m	Walzgutbreite
b_w	m	Walzenbreite
C	h^{-1}	C-Rate
c^n	–	Dämpfungskonstante in Normalrichtung
c^t	–	Dämpfungskonstante in Tangentialrichtung
d_{50}	m	mittlerer Partikeldurchmesser
d_{okta}	m^3	Oktaedrische Hohlräume
d_{tetra}	m^3	Tetraedrische Hohlräume
d_w	m	Walzendurchmesser
d_{Probe}	m	Dicke der Probe
$d_{Probe,B}$	m	Dicke der Beschichtung
$d_{Probe,F}$	m	Dicke der Substratfolie
d_w	m	Walzendurchmesser
EE'	m^2	Eintrittsebene
E^*	m	Eintrittspunkt abgeplattete Walze
e^-	C	Elektron
f_0	N	konstante Abziehungskraft
f_{min}	N	Maximale Adhäsionskraft
F^n	N	Normalkraft
F_{ij}^n	N	Normalkraft zwischen Partikel i und j

F^t	N	Tangentialkraft
F_{ij}^t	N	Tangentialkraft zwischen Partikel i und j
g	$\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$	Gravitationsvektor
G	$\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$	Schubmodul
h_0	m	Höhe vor dem Walzspalt
h	m	Höhe
h_1	m	Höhe nach dem Walzspalt
I_i	$\text{kg}\cdot\text{m}^2$	Trägheitsmoment von Partikel i
k	—	Interaktionsparameter
k_{adh}	—	Steigung des Entlastungspfads
k_1	—	elastische Steifigkeit
k_2	—	plastische Steifigkeit
k_f	$\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$	Fließspannung
k^n	—	Federkonstante in Normalrichtung
k^t	—	Federkonstante in Tangentialrichtung
$k_{w,max}$	$\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$	maximaler Umformwiderstand
l_d	m	gedrückte Länge
l_d^*	m	gedrückte Länge abgeplattete Walze
m	kg	Masse
m_i	kg	Masse des Anteils i
n	—	Exponent der EEPA-Beladungskurve
Δp	$\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$	Druckdifferenz
\mathbf{p}	—	Ortsvektor
\mathbf{p}_i	m	Ortsvektor Partikel i
\mathbf{p}_j	m	Ortsvektor Partikel j
P	—	Verdichtungsfaktor
q_L	$\text{N}\cdot\text{mm}^{-1}$	Linienlast
R_i	m	Vektor von Partikelzentrum zu Kontaktpunkt
r	m	Radius
r^*	m	Krümmungsradius der abgeplatteten Walze
r_i	m	Radius des Partikels i

r_j	m	Radius des Partikels j
$r_{\text{Kontakt},i}$	m	Kontaktradius des Partikels i
$r_{\text{Kontakt},j}$	m	Kontaktradius des Partikels j
r_{min}	m	kleinster Porenradius
r_{Pore}	m	Porenradius
t_R	s	Rayleigh-Zeitschritt
t_s	s	Simulationszeitschritt
v_0	$\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$	Geschwindigkeit des Walzguts vor Walzspalt
v_1	$\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$	Geschwindigkeit des Walzguts nach Walzspalt
V_{th}	m^3	theoretisches Volumen
V_B	m^3	Volumen der Beschichtung
V_i	m^3	Volumen des Anteils i
v_i	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	Translationsgeschwindigkeit des Partikels i
v_R	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	Geschwindigkeit der Rayleighwelle
v_u	$\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$	Umlaufgeschwindigkeit der Walze
X_i	–	x-Koordinate Partikel i
X_j	–	x-Koordinate Partikel j
Y_i	–	y-Koordinate Partikel i
Y_j	–	y-Koordinate Partikel j
Z_i	–	z-Koordinate Partikel i
Z_j	–	z-Koordinate Partikel j
α_0	rad	Walzwinkel
γ	$\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$	Oberflächenspannung Quecksilber
γ_B	$\text{N}\cdot\text{mm}^{-1}$	Verdichtungswiderstand
δ_{min}	m	minimale Überlappung
δ_{max}	m	maximale Überlappung
δ_n	m	Überlappung zwischen den Partikeln
δ_p	m	plastische Verformung
θ	rad	Kontaktwinkel Quecksilber zu Probe
λ_p	–	Plastizitätsverhältnis
μ	–	Reibungskoeffizient

ρ_i	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	Dichte des Anteils i
σ_{max}	$\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$	kritische Normalspannung
τ_{ij}^r	$\text{N}\cdot\text{m}$	Drehmoment durch Rollreibung
τ_{max}	$\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$	kritische Schubspannung
Φ	—	Porosität
χ	—	Exponent der EEPA-Entladungskurve
ω_i	$\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$	Rotationsgeschwindigkeit von Partikel i
$\dot{\omega}$	$\text{rad}\cdot\text{s}^{-2}$	Rotationsbeschleunigung

Kapitel 1

Einleitung

„We can see an enormous, dramatic effect on society because of this fantastic battery.“
OLOF RAMSTRÖM (2019)

Spätestens seit der Vergabe des Nobelpreises für Chemie an die Forschenden John B. Goodenough, Stanley M. Whittingham und Akira Yoshino im Jahr 2019 ist die Bedeutung von Lithium-Ionen-Batterien (LIBs) für die Gesellschaft auch einer breiteren Öffentlichkeit bewusst. Die wissenschaftlichen Arbeiten der Autor:innen lieferten einen wesentlichen Beitrag zur Entwicklung der LIB. (THE ROYAL SWEDISH ACADEMY OF SCIENCES 2019)

LIBs sind vor allem deswegen so bedeutsam, weil sie als Schlüsseltechnologie zur Ablösung von fossilen Energieträgern gelten. Die Dekarbonisierung wird als zentrales Element der Energie- und Klimapolitik angesehen und ist Treiber für den Ausbau erneuerbarer Energiequellen und Elektromobilität. (THIELMANN 2017, S. 4)

1.1 Ausgangssituation und Zielsetzung

Mit dem *European Green Deal* setzt sich Europa das Ziel, bis zum Jahr 2050 klimaneutral zu sein und bis 2030 im Vergleich zum Jahr 1990 mindestens 55 % der Treibhausgasemissionen zu reduzieren (DIRECTORATE-GENERAL FOR RESEARCH AND INNOVATION 2021). Der Deutsche Bundestag hat am 24.06.2021 ein neues Klimaschutzgesetz beschlossen, welches eine Reduktion der Treibhausgasemissionen in Deutschland um 65 % für das Jahr 2030 im Vergleich zum Jahr 1990 sowie eine Treibhausgasneutralität bis 2045 verbindlich vorschreibt (BUNDESMINISTERIUM FÜR WIRTSCHAFT UND ENERGIE 2022). Batteriezellen nehmen also im Hinblick auf diese Ziele eine bedeutende Rolle ein, da sie einen emissionsfreien Individualverkehr sowie eine erhöhte Speicherkapazität der erneuerbaren Energien ermöglichen (DIRECTORATE-GENERAL FOR RESEARCH AND INNOVATION 2021).

Seit Einführung der LIB durch Sony im Jahr 1991 konnten stetig Fortschritte in Bezug auf deren Kapazität, Energie, Leistung und Kosten erzielt werden (BLOMGREN 2017). Durch gezielte Forschung im Hinblick auf Materialien werden die Eigenschaften von LIBs weiter verbessert (BLOMGREN 2017). LIBs werden weltweit eingesetzt, um tragbare elektronische Geräte zu betreiben, ermöglichen die Entwicklung von Elektroautos und die Speicherung von Energie aus erneuerbaren Quellen wie Sonnen- und Windenergie (THE ROYAL SWEDISH ACADEMY OF SCIENCES 2019). Der Markterfolg von LIBs lässt sich dadurch erklären, dass LIBs im Vergleich zu anderen Batterietypen eine höhere gravimetrische und volumetrische Energiedichte sowie eine bessere Leistungsabgabe besitzen (ANDRE et al. 2015).

Leistungsstarke und kostengünstige Batteriezellen sind zu einem Schlüsselement zur Erreichung der Klimaziele geworden (SCHMUCH et al. 2018). Die steigende industrielle Relevanz von LIBs wird anhand der geplanten Produktionskapazitäten und der im Bau befindlichen Produktionsstätten sichtbar. Alleine in Europa sind im Jahr 2021 bereits 600 GWh jährliche Produktionskapazität für LIBs angekündigt (ROLAND ZENN 2021). Um die Energie- und Kostenziele zu erreichen, sind jedoch weitere Verbesserungen der Batteriezelle entlang der Wertschöpfungskette erforderlich (SCHMUCH et al. 2018). Durch die Verwendung unterschiedlicher Aktivmaterialien kann die LIB an den Anwendungsfall angepasst werden (JOSSEN und WEYDANZ 2019, S. 119–122).

Die Leistungsfähigkeit einer LIB wird neben den verwendeten Materialien maßgeblich von der Produktion bestimmt (KAISER et al. 2014). Aufgrund der aufeinanderfolgenden Prozessschritte und der Auswirkungen von Materialeigenschaften, Zusammensetzungen sowie des Zelldesigns auf die Prozesse ist ein tiefgreifendes Verständnis der einzelnen Produktionsprozesse und ihrer Wechselwirkungen notwendig (KWADE et al. 2018). Zur Verbesserung der Energiedichte und anderer physikalischer Elektrodeneigenschaften wie beispielsweise der Haftfestigkeit und der elektrischen Leitfähigkeit werden die Elektroden mit Walzenpaaren kalandriert (KWADE et al. 2018). Kalandrieren ist ein Produktionsprozess innerhalb der LIB-Produktion, der die Eigenschaften der Elektroden maßgeblich beeinflusst (HASELRIEDER 2016, S. 254). Unter anderem wird hier durch Verdichten der Beschichtung eine geringere Dickentoleranz der Elektrode erreicht. Hierfür erfordert es ein fundiertes Verständnis des Kalandrierprozesses sowie eine hohe Walzengenauigkeit und Maschinensteifigkeit. (KWADE et al. 2018; SCHREINER et al. 2019)

Das übergeordnete Ziel dieser Arbeit ist es, den Kalandrierprozess besser zu verstehen und die Auslegung des Prozesses zu vereinfachen. Hierbei werden durch empirische Studien die Einflussgrößen beim Kalandrierprozess ermittelt und um ein wissenschaftlich fundiertes Maschinenverständnis erweitert. Durch eine umfassende Charakterisierung verschiedener Elektrodenmaterialien wird zudem der Einfluss der Elektrodenbeschichtung auf den Kalandrierprozess untersucht. Die gewonnenen Erkenntnisse werden anschließend durch eine Diskrete-Elemente-Methode (DEM)-Simulation in ein Prozessmodell überführt, um die Auslegung des Kalandrierprozesses zu erleichtern. Aus der übergeordneten Zielstellung lassen sich die in Kapitel 4 definierten Teilziele sowie die zu deren Erreichung notwendigen Lösungsbausteine ableiten.

1.2 Forschungsmethodischer Rahmen und Aufbau der Arbeit

Die inhaltliche Ausarbeitung der vorliegenden Arbeit basiert auf der von BLESSING und CHAKRABARTI (2009) beschriebenen Design Research Methodology (DRM). Dieses Vorgehen besteht aus vier Phasen: *Klärung der Forschungsziele*, *deskriptive Studie I*, *präskriptive Studie* und *deskriptive Studie II*. Die einzelnen Phasen können dabei parallel zueinander oder iterativ durchlaufen werden. Je nach Umfang und Kombination der Phasen unterscheiden BLESSING und CHAKRABARTI (2009, S. 18) verschiedene Typen von Forschungsarbeiten, wobei Dissertationen in den meisten Fällen Typ 2 oder Typ 3 zugeordnet werden können. (BLESSING und CHAKRABARTI 2009, S. 14–38)

Die vorliegende Arbeit entspricht Typ 3 der DRM nach BLESSING und CHAKRABARTI (2009), da die Lösungsbausteine in Form einer umfassenden präskriptiven Studie in wissenschaftlichen Veröffentlichungen publiziert wurden und anschließend in einer initialen deskriptiven Studie die Bewertung der Ergebnisse erfolgte. In Abbildung 1.1 ist der Zusammenhang zwi-

schen den DRM-Phasen und den Kapiteln dieser Arbeit dargestellt.

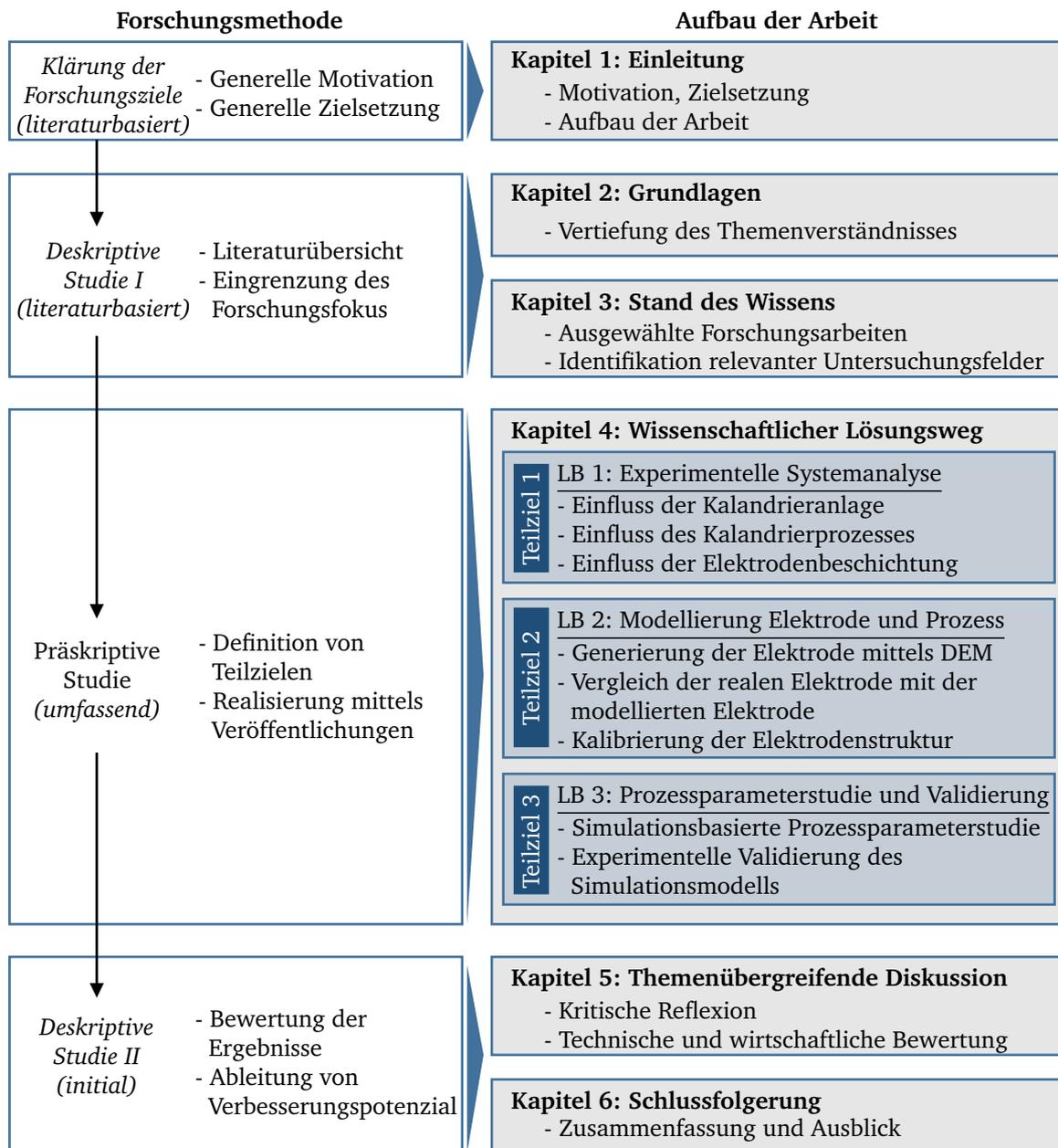


Abbildung 1.1: Aufbau der Arbeit und Einordnung der Inhalte in die angewendete Forschungsmethode nach BLESSING und CHAKRABARTI (2009)

Die *Klärung der Forschungsziele*, zu denen unter anderem die Identifikation und Verfeinerung eines Forschungsproblems gehört, erfolgt auf Basis einer explorativen Literaturrecherche. Zweck dabei ist die Festlegung realistischer und lohnender Ziele für die Forschung und Anwendung (BLESSING und CHAKRABARTI 2009, S. 43–46). In Kapitel 1 erfolgt daher deskriptiv auf Basis von Literaturrecherchen die Identifikation der übergeordneten Zielsetzung der Arbeit.

Die nachfolgende *deskriptive Studie I* dient dazu, ein tiefgreifendes Themenverständnis zu erlangen sowie relevante Untersuchungsfelder zu identifizieren (BLESSING und CHAKRABARTI 2009, S. 75). Hierzu werden im Grundlagenteil (Kapitel 2) relevante Bereiche der LIB,

die Verdichtung mit Walzenpaaren, Verfahren zur Strukturbestimmung von Elektroden und die DEM erläutert. In der Diskussion des aktuellen Wissensstandes (Kapitel 3) erfolgt die Beschreibung existierender Forschungsarbeiten, um daraus die Relevanz des Forschungsthemas abzuleiten und die Forschungslücke zu identifizieren. Diese Phase wurde hauptsächlich literaturbasiert bearbeitet, ein Fazit erfolgt zum Ende des Kapitels.

Ausgehend von den Erkenntnissen der deskriptiven Studie I wird zu Beginn der *präskriptiven Studie* entsprechend der Erkenntnisse aus Kapitel 4 der Handlungsbedarf identifiziert und die drei Teilziele (TZs) definiert. Der Lösungsweg dieser Arbeit gliedert sich entsprechend der drei TZs in drei Lösungsbausteine (LBs). In Lösungsbaustein 1 kommt ein empirisch-exploratives Vorgehen zum Einsatz, um den Einfluss der Kalandrieranlage, des Kalandrierprozesses und der Elektrodenbeschichtung auf die Verdichtungseigenschaften zu erforschen. In Lösungsbaustein 2 erfolgt die Modellierung der Elektrode und deren Verdichtungsverhalten im Rahmen einer DEM-Simulation. In Lösungsbaustein 3 wird eine Prozessparameterstudie durchgeführt und die experimentelle Validierung des Simulationsmodells vorgestellt. Die erarbeiteten Inhalte der präskriptiven Studie werden in Form von Publikationen (Abschnitt 4.3–4.7) präsentiert. Die experimentelle Systemanalyse (LB 1) wurde dabei in Publikation 1 und 2, die Modellierung von Elektrode und Prozess (LB 2) in Publikation 3 und 4 und die Prozessparameterstudie und Validierung (LB 3) in Publikation 5 veröffentlicht.

Im Rahmen der *deskriptiven Studie II* erfolgt eine Bewertung der erarbeiteten Lösung (Kapitel 5). Dies findet im Rahmen einer kritischen Reflexion der Ergebnisse sowie einer technischen und wirtschaftlichen Bewertung anhand einer Szenarienanalyse statt. In Kapitel 6 werden eine abschließende Zusammenfassung der Erkenntnisse dieser Arbeit sowie ein Ausblick auf zukünftige Forschungsfragen gegeben.

Kapitel 2

Grundlagen dieser Arbeit

Eine Grundbedingung zur Rezeption dieser Arbeit ist, dass Lesende über ein elementares Verständnis von Ingenieurwissenschaften und Produktionstechnik verfügen. Dieses Kapitel behandelt weitere Grundlagen bezüglich des Betrachtungsraumes zur Produktion von LIBs.

Abschnitt 2.1 informiert über die Grundlagen der LIB. Dabei werden Aufbau und Funktionsweise sowie die Produktionsprozesse von LIBs aufgezeigt sowie wichtige Begrifflichkeiten definiert. Abschnitt 2.2 gibt einen allgemeinen Überblick über die Verdichtung mit Walzenpaaren, erläutert die Verhältnisse im Walzspalt, zeigt die auftretenden Verdichtungsmechanismen auf und widmet sich der Kalandrierung von Batterieelektroden. In Abschnitt 2.3 werden mit der Berechnung der Porosität und der Quecksilberporosimetrie zwei Verfahren zur Strukturbestimmung von Elektroden vorgestellt. Abschnitt 2.4 gibt einen Überblick über die DEM und stellt die beiden verwendeten DEM-Kontaktmodelle Edinburgh-Elasto-Plastic-Adhesion (EEPA) und Bonding vor.

2.1 Lithium-Ionen-Batteriezellen

Batterien sind elektrochemische Energiespeicher, die chemische Energie durch Oxidations- und Reduktionsreaktionen¹ in elektrische Energie umwandeln (CROCE und SALOMON 2019, S. 95). Die Bezeichnung LIB ist ein Überbegriff für Batteriezellen, die aus einer Kombination verschiedener Materialien (vergleiche Abschnitt 2.1.1) aufgebaut sein können und bei denen Lithium-Ionen als Ladungsträger innerhalb der Zelle fungieren. Die in der vorliegenden Arbeit betrachteten LIBs unterscheiden sich von den Lithium-Metall-Batterien darin, dass Lithium-Metall-Batterien metallisches Lithium beinhalten, wohingegen bei LIBs Lithium in ionischer Form oder als Bestandteil oxidischer Materialien enthalten ist. Mit Lithium-Metall lassen sich zwar höhere Energiedichten erreichen, da kein Trägermaterial für die Lithium-Ionen benötigt wird, jedoch ist der Einsatz von metallischem Lithium aus Sicherheitsaspekten angesichts irreversibler Nebenreaktionen bei wiederaufladbaren Batteriezellen bisher nicht Stand der Technik. (RÖTH et al. 2018, S. 345; MOELLER 2018, S. 8)

Im Gegensatz zu anderen wiederaufladbaren Batteriezellen besitzen LIBs keinen Memory-Effekt, die nutzbare Kapazität von LIBs nimmt also nicht durch wiederholt unvollständiges Laden oder Entladen ab. Für viele Bereiche erfüllt die Kapazität / Spannung einer einzelnen Batteriezelle die Energie- und Leistungsanforderungen. Für die Elektrifizierung eines Automobilantriebs oder als stationäre Energiespeicher werden Batteriezellen zur Erfüllung von

¹Im Batteriebereich wird Oxidation und Reduktion in Bezug auf die Entladevorgänge angegeben.

Leistungs- und Energieanforderungen zu Batteriemodulen zusammenschaltet (ZHANG und ZHANG 2015, S. 2; CAO, YUAN, WU et al. 2015, S. 520). Durch eine Serienschaltung von Batteriezellen wird die Nennspannung erhöht, bei der Parallelschaltung von Batteriezellen erhöht sich die Gesamtkapazität (JOSSEN und WEYDANZ 2019, S. 305).

2.1.1 Aufbau, Funktionsweise und Elektrodenmaterialien

Aufbau und Funktionsweise

Unabhängig vom Zelltyp besteht der elementare Aufbau von LIBs aus zwei Elektroden (Kathode und Anode), einem Separator und der Elektrolytflüssigkeit (DANIEL und BESENHARD 2012, S. 929; DAHN und EHRLICH 2019, S. 757–762). Der grundsätzliche Aufbau und die Funktionsweise wiederaufladbarer LIBs ist in Abbildung 2.1 skizziert.

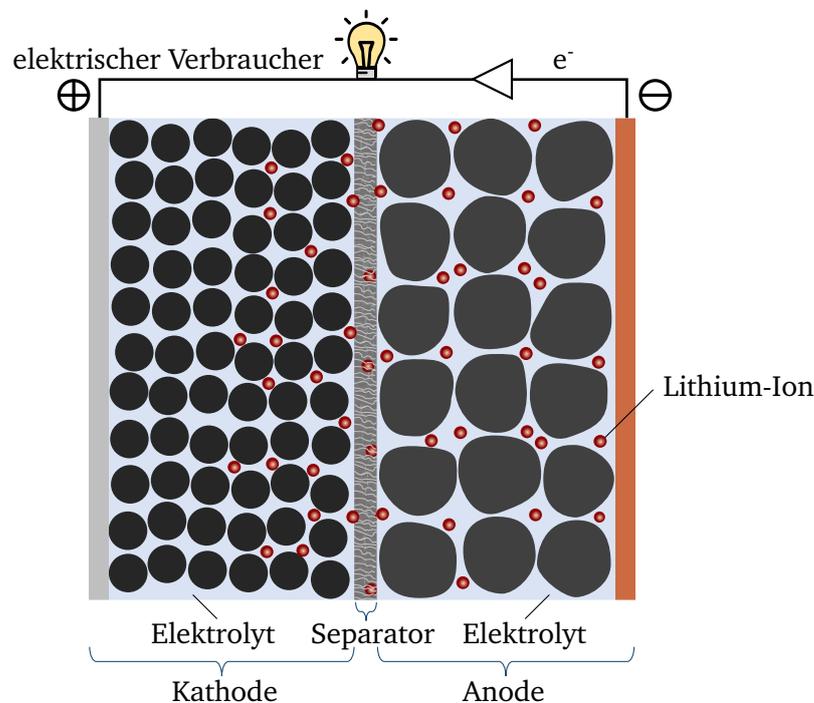


Abbildung 2.1: Aufbau und Funktionsweise einer Lithium-Ionen-Batteriezelle während des Entladevorgangs in Anlehnung an VUORILEHTO (2018, S. 22), DAHN und EHRLICH (2019, S. 762)

Wie in Abbildung 2.1 dargestellt, besteht die LIB aus einer positiven Elektrode (Kathode), einer negativen Elektrode (Anode), einem Separator und einem Elektrolyt als Verbindungselement. Elektroden sind in der Regel Verbundwerkstoffe, die aus Reaktanten (aktivem Material), Bindemittel und leitfähigen Zusätzen bestehen. Die Elektrode besteht aus einer porösen Matrix an Feststoffen und Hohlräumen, den sogenannten Poren. (CROCE und SALOMON 2019, S. 109)

Die Kathode kommerziell erhältlicher LIBs besteht meist aus Lithium-Übergangsmetall-Verbindungen, wie z. B. Lithium-Cobalt-Oxid (LCO) LiCoO_2 oder Lithium-Nickel-Mangan-Cobalt-Oxid (NMC) $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$. Die Anode besteht aus Graphit, in dem die Lithium-Ionen beim Laden reversibel einlagert werden und zu LiC_6 reagieren. (DANIEL und BESENHARD 2012, S. 929; DAHN und EHRLICH 2019, S. 757)

Der Separator ist ein poröses Flächengebilde, das die Elektroden zwar elektrisch voneinander isoliert, einen Ionenfluss aber trotzdem ermöglicht. Meist wird hierfür ein 10–25 µm dünner, mikroporöser Separator aus Polyolefinen verwendet. (WEBER und ROTH 2018, S. 75; DAHN und EHRLICH 2019, S. 793)

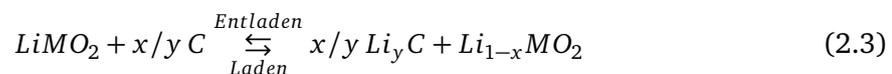
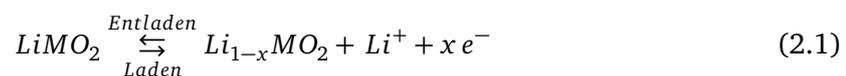
Der Elektrolyt ist ionisch leitend und elektrisch isolierend und ermöglicht somit den für die Redox-Reaktion notwendigen Ionen-Transport zwischen den Elektroden (ZHANG und ZHANG 2015, S. 2). Die Grundfunktionen des Elektrolyten sind: Bereitstellung eines Weges für die an der Reaktion beteiligten Ionen, Verhinderung der elektrischen Leckage (und damit Selbstentladung), Erhöhung des Elektroden-Grenzflächenkontakts zur Unterstützung des Ladungstransfers (schlechte Benetzung führt zu hohem Innenwiderstand), Gewährleistung chemischer und physikalischer Stabilität bei den erwarteten Betriebsbedingungen sowie das Schaffen eines ausreichend großen elektrochemischen Stabilitätsfensters² für die eingesetzten Elektroden (THOMPSON 2019, S. 61–62). Die stattfindenden elektrochemischen Reaktionen sind heterogen und laufen an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt ab (CROCE und SALOMON 2019, S. 109).

Durch den Lithium-Ionen-Transport zwischen Anode und Kathode sowie zwischen einem begleitenden Elektronenaustausch über einen externen Schaltkreis werden LIBs geladen und entladen (OZAWA 2009, S. 2). An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass die genannte Ladungsausrichtung für Anode (negativ) und Kathode (positiv) nur beim Entladefall zutrifft, im Ladefall ist die Ladungsausrichtung umgekehrt (VUORILEHTO 2018, S. 22; SCROSATI et al. 2013, S. 1–2).

Während des Entladevorgangs wandern die Lithium-Ionen (in Abbildung 2.1 rot dargestellt) von der negativ geladenen Anode durch den Elektrolyt und den Separator zur positiv geladenen Kathode. Der Einlagerungsprozess der Lithium-Ionen wird mit einer Oxidationsreaktion der Wirtsmatrix und durch einen Fluss der Elektronen als ausgleichende Elektrizitätsträger von der Anode zur Kathode über einen externen Schaltkreis begleitet. Der zerstörungsfreie und reversible Einlagerungsprozess von Lithium-Ionen in die Lücken des Wirtsgitters wird als Interkalation bezeichnet. (LINDEN und REDDY 2001, S. 1019; DAHN und EHRLICH 2019, S. 760–761)

Durch Anlegen einer äußeren elektrischen Spannung wird die Richtung der ablaufenden Reaktionen umgekehrt. Die Lithium-Ionen wandern von der Kathode wieder über den Elektrolyten und den Separator zur Anode. Entsprechend gegensätzlich zur Entladung werden beim Ladevorgang die Lithium-Ionen aus der Kathode in die Anode eingelagert. (DANIEL und BESENHARD 2012, S. 343–344)

Die Reaktionen, die beim Laden und Entladen einer LIB auftreten, sind in Gleichung 2.1 für die Kathode, in Gleichung 2.2 für die Anode und zusammengefasst in Gleichung 2.3 aufgezeigt (DAHN und EHRLICH 2019, S. 762).



²Das elektrochemische Stabilitätsfenster beschreibt das elektrische Spannungsfenster, in welchem der Elektrolyt stabil ist. Bei Spannungen ober- bzw. unterhalb zersetzt sich der Elektrolyt.

Hierbei repräsentiert $LiMO_2$ das Metalloxid-Positivmaterial, C steht für das kohlenstoffhaltige Negativmaterial, beispielsweise Grafit. x und y werden auf Grundlage der molaren Kapazitäten der verwendeten Elektroden-Aktivmaterialien gegenüber Lithium ausgewählt (DAHN und EHRlich 2019, S. 761). Die resultierende äußere Zellspannung einer LIB wird durch die Potenzialdifferenz der eingesetzten Elektroden-Aktivmaterialien von Anode und Kathode bestimmt (WOEHRLE 2018, S. 104).

Aufbau und Materialien der Kathode

Die Elektrode besteht kathodenseitig aus einer metallischen Substratfolie, auf der die Elektrodenbeschichtung aufgebracht ist (KAISER et al. 2014; VUORILEHTO 2018, S. 22). Die Elektrodenbeschichtung setzt sich bei Kathoden aus einem intrinsisch schlecht leitenden Aktivmaterial, leitfähigen Additiven und einem Binder zusammen (GULBINSKA 2014, S. 2; VUORILEHTO 2018, S. 22). Die Hauptkomponenten sowie der grundsätzliche Aufbau einer Kathode sind in Abbildung 2.2 schematisch skizziert und durch eine Aufnahme via Rasterelektronenmikroskop (REM) veranschaulicht.

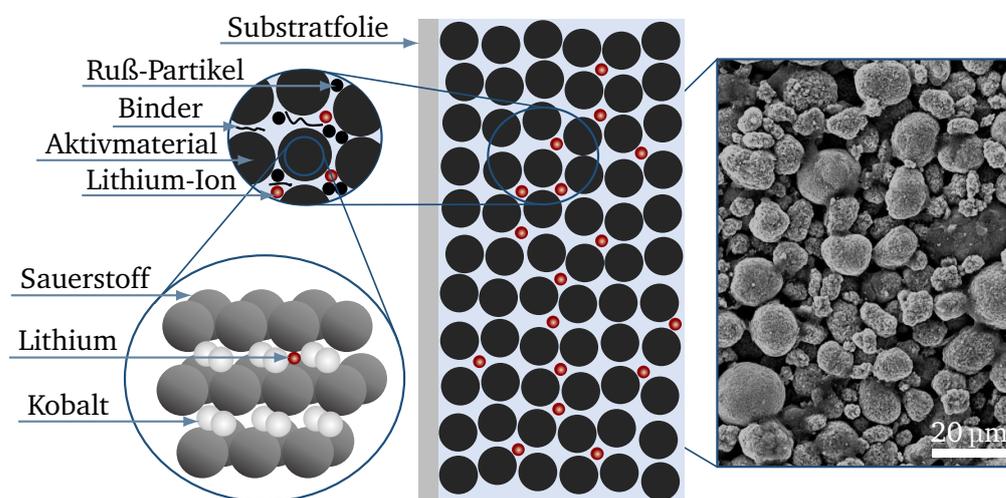


Abbildung 2.2: Schematischer Aufbau einer LCO-Kathode in Anlehnung an VUORILEHTO (2018, S. 22), LEUTNER (2018, S. 18), DAHN und EHRlich (2019, S. 762–764)

Die Substratfolie wird typischerweise auf beiden Seiten beschichtet (KAISER et al. 2014; PETTINGER et al. 2018, S. 214; SUDANO 2019, S. 1292), besteht bei Kathoden aus Aluminium und hat eine Dicke zwischen 12–20 µm (KWADE et al. 2018). Die leitfähigen Additive bilden Leitpfade zwischen den Aktivmaterialpartikeln selbst sowie zwischen Aktivmaterialpartikeln und Substratfolie aus und erhöhen somit die elektrische Leitfähigkeit der Kathode (KAISER et al. 2014; DOMINKO et al. 2003; BEARD und BEARD 2019, S. 54). Als leitfähige Additive kommen meist Ruß oder Grafit zum Einsatz (BEARD und BEARD 2019, S. 54; GULBINSKA 2014, S. 21–22). Um den Verbund der Einzelbestandteile der Kathode zusammenzuhalten, kommt der thermoplastische Binder Polyvinylidenfluorid (PVDF) zum Einsatz (VUORILEHTO 2018, S. 23; DAHN und EHRlich 2019, S. 760; KWADE et al. 2018). Dieser formt eine haarähnliche Struktur, welche die verschiedenen Bestandteile der Beschichtung zusammenhält (VUORILEHTO 2018, S. 23; KAISER et al. 2014). Die eingesetzte Kathodendicke (doppelseitig) befindet sich typischerweise in der Größenordnung zwischen 100–200 µm (SUDANO 2019, S. 1292).

Die Kathoden-Aktivmaterialien lassen sich anhand ihrer Kristallstruktur in drei Gruppen un-

terteilen: *Schichtoxide*, *Spinelle* und *Phosphate* (DAHN und EHRLICH 2019, S. 763; GRAF 2018, S. 29; GULBINSKA 2014, S. 4; MANTHIRAM und MURALIGANTH 2012, S. 347–369; YOSHIO und NOGUCHI 2009, S. 10–31). Kathoden der Schichtoxide sind in einer schichtartigen Struktur aufgebaut, in welche Lithiumatome, Übergangsmetallatome und Sauerstoffatome in abwechselnden Schichten oktaedrisch angeordnet sind. Beispielhafte Materialien sind hierbei LCO, NMC und Lithium-Nickel-Cobalt-Aluminium-Oxid (NCA) (DAHN und EHRLICH 2019, S. 763). Die beiden anderen Strukturen basieren auf einer dreidimensionalen Gitterstruktur, wobei ein Vertreter der Spinelle das Lithium-Mangan-Oxid (LMO) ist und das Lithium-Eisen-Phosphat (LFP) den Phosphaten zugeordnet wird. (DAHN und EHRLICH 2019, S. 763; GRAF 2018, S. 35–43; MANTHIRAM 2003, S. 25–33)

Nach DAHN und EHRLICH (2019, S. 763), GULBINSKA (2014, S. 3–5) sollten für Kathoden eingesetzte Aktivmaterialien bei LIBs folgende Anforderungen erfüllen:

- hohes Spannungspotenzial gegenüber metallischem Lithium,
- Fähigkeit zur Einlagerung einer großen Lithiummenge,
- reversible Lithium-Einlagerung mit minimaler struktureller Änderung des Wirtsgitters,
- hohe Lithium-Ionen-Diffusion,
- gute intrinsische elektrische Leitfähigkeit oder Leitfähigkeit durch Beschichtungen,
- Unlöslichkeit in Elektrolyt und
- möglichst kostengünstige Rohstoffe sowie Synthese.

Zusätzlich ergänzen DAHN und EHRLICH (2019, S. 763), dass eine hohe Packungsdichte des Aktivmaterials erforderlich ist, da dies für eine hohe Energiedichte sorgt. GULBINSKA (2014, S. 3–5) ergänzt, dass das Aktivmaterial möglichst umweltverträglich sein sollte.

Die Partikelgröße sowie -form, die spezifische Oberfläche und die Klopfdichte³ von Kathoden-Aktivmaterialien sind wichtige Charakteristika, welche die Eigenschaften von LIBs bestimmen. Je nach Material setzen sich die Partikel von Kathoden-Aktivmaterialien grundsätzlich aus drei Morphologien zusammen: Einkristallpartikel (LCO, LMO und manche NMC-Zusammensetzungen), sphärische polykristalline Partikel (NMC und NCA) und Nanomaterialien (LFP). (DAHN und EHRLICH 2019, S. 766–768)

Bei der Herstellung der ersten LIBs wurde LCO als Aktivmaterial der Kathode verwendet. Mit der Zeit wurden kostengünstigere Aktivmaterialien wie LMO, NMC, LFP sowie Aktivmaterialien mit höheren spezifischen Kapazitäten, beispielsweise NCA, entwickelt. Zu den vielversprechendsten Kathoden-Aktivmaterialien für Automobilanwendungen zählen NCA und NMC mit reduziertem Cobaltgehalt (ANDRE et al. 2015). Unter den NMCs sind NMC-111⁴, NMC-532, NMC-622 sowie NMC-811 zurzeit die am meisten vertretenen NMC-Aktivmaterialien (DAHN und EHRLICH 2019, S. 769). Für die relativen Vor- und Nachteile der jeweiligen NMC-Zusammensetzungen sei auf den Review-Artikel von NOH et al. (2013) verwiesen. Die typischerweise sphärischen Sekundärpartikel von NMC und NCA setzen sich aus tausenden kleinerer Primärpartikel zusammen und haben wie die Einkristallpartikel von LCO, LMO eine (Sekundär-)Partikelgröße zwischen 3 µm und 20 µm. (DAHN und EHRLICH 2019, S. 761–768)

³Die Bestimmung der Klopfdichte erfolgt nach DIN 3953 durch Klopfen einer bestimmten Pulvermenge in einem Gefäß mit einem Klopfapparat, bis keine Volumenabnahme mehr stattfindet. Die Klopfdichte ist definiert durch die Masse des Pulvers geteilt durch das Volumen nach der Prüfung.

⁴Die drei Ziffern in der Bezeichnung von NMC definieren den Stoffmengenanteil von Nickel, Mangan und Kobalt.

Die unterschiedlichen Morphologien kommen aufgrund der verschiedenen Synthesen der Materialien zustande. Für einen Überblick über die unterschiedlichen Synthesen sei auf DAHN und EHRLICH (2019, S. 766–768), GULBINSKA (2014, S. 6–17) verwiesen.

Abgesehen von Unterschieden in den Materialien variieren die Elektroden in Design, Funktion und physikalischen Eigenschaften, je nach eingesetzter spezifischer Elektrochemie und Anwendung der LIB (BEARD und BEARD 2019, S. 54). Abhängig vom eingesetzten Kathoden-Aktivmaterial macht die Kathode $\approx 22\%$ der Kosten der derzeit kommerziell erhältlichen LIBs aus. Verbesserte Kathoden-Aktivmaterialien mit höherer Energiedichte, gesteigerter Leistung, längerer Lebensdauer bei geringeren Kosten und erhöhten Sicherheitseigenschaften sind in Entwicklung. (DAHN und EHRLICH 2019, S. 818)

Aufbau und Materialien der Anode

Der Aufbau der Anode entspricht grundsätzlich dem Aufbau der Kathode. Im Gegensatz zur Kathode besteht die metallische Substratfolie bei Anoden meist aus Kupfer⁵ (VUORILEHTO 2018, S. 23; WURM et al. 2018, S. 57). Der grundsätzliche Aufbau und die Hauptkomponenten einer Anode sind in Abbildung 2.3 schematisch dargestellt und anhand einer REM-Aufnahme veranschaulicht.

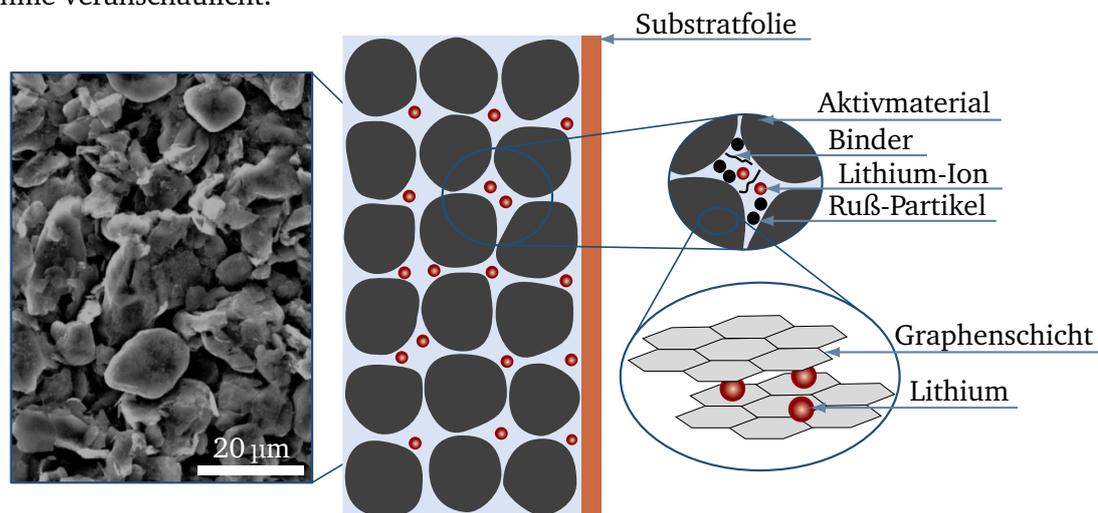


Abbildung 2.3: Schematischer Aufbau einer Graphit-Anode in Anlehnung an VUORILEHTO (2018, S. 22), KURZWEIL und DIETLMEIER (2015, S. 158), DAHN und EHRLICH (2019, S. 762)

Die Substratfolie bei Anoden wird ebenfalls beidseitig beschichtet (SUDANO 2019, S. 1262; PETTINGER et al. 2018, S. 214; KAISER et al. 2014) und hat typischerweise eine Dicke zwischen 6–10 μm (KWADE et al. 2018). Bei Anoden setzt sich die Elektrodenbeschichtung wie bei der Kathode aus Aktivmaterial, Binder und meist leitfähigen Additiven zusammen (BITSCH et al. 2015; HASELRIEDER et al. 2013; KURZWEIL und DIETLMEIER 2015, S. 158). Um den Verbund der Einzelbestandteile der Anode zusammenzuhalten, werden mehrheitlich die wasserlöslichen Bindersysteme Carboxymethylcellulose (CMC) und Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR) eingesetzt (YAMAMOTO und MORI 2009, S. 163–173; KWADE et al. 2018). Obwohl die meisten Anoden-Aktivmaterialien bereits gut leitfähig sind, finden leitfähige Additive wie Ruß und Graphit auch bei Anoden Anwendung (SPAHR 2009, S. 117–119; HASELRIEDER 2016,

⁵Aluminium würde an der Anode aufgrund des geringeren Potenzials zu Lithium parasitisch legieren (VUORILEHTO 2018, S. 23; WURM et al. 2018, S. 57).

S. 57). Die Additive bilden eine leitfähige Matrix und verbessern so den Kontakt zwischen den Partikeln sowie zwischen Partikeln und Substratfolie (SPAHR 2009, S. 119–120; STRIEBEL et al. 2004).

Nach DAHN und EHRLICH (2019, S. 770–784) sollen für Anoden eingesetzte Aktivmaterialien bei LIBs folgende Anforderungen erfüllen:

- niedriges Spannungspotenzial gegenüber metallischem Lithium,
- Fähigkeit zur Einlagerung einer großen Lithiummenge,
- reversible Lithium-Einlagerung mit geringer struktureller Änderung des Wirtsgitters,
- geringe Oberfläche der Partikel und stabile Oberflächenmorphologie,
- geringer irreversibler Kapazitätsverlust durch Solid Electrolyte Interphase (SEI)-Bildung,
- hohe Packungsdichte und
- möglichst kostengünstige Rohstoffe sowie Synthese.

Als Aktivmaterial kommt meist Grafit oder eine amorphe Kohlenstoffverbindung zum Einsatz (LEUTHNER 2018, S. 14; GULBINSKA 2014, S. 17). Grafit als Aktivmaterial charakterisiert sich durch eine relativ hohe Kapazität bei geringer Volumenausdehnung von $\approx 9\%$ (TRUEB und RÜETSCHI 1998, S. 115; JOSSEN und WEYDANZ 2019, S. 123) während der Ein- und Auslagerung der Lithium-Ionen (WINTER und BESENHARD 2012, S. 436; JOSSEN und WEYDANZ 2019, S. 122–123). Wie in Abbildung 2.3 skizziert, ist ein Grafit-Partikel meist nicht sphärisch, sondern schuppenförmig aufgebaut und setzt sich in der inneren Struktur aus Graphenschichten zusammen (DAHN und EHRLICH 2019, S. 773–777; WINTER und BESENHARD 2012, S. 438; OGUMI und WANG 2009, S. 63–64).

Teilweise findet auch Lithium-Titanat-Oxid (LTO) als Anoden-Aktivmaterial Verwendung. Dieses zeichnet sich u. a. durch eine höhere Sicherheit und längere Lebensdauer aus, hat jedoch den Nachteil einer geringeren Energiedichte (DAHN und EHRLICH 2019, S. 778). Um die Energiedichte der Grafit-Anode zu erhöhen, wird teilweise Silizium beigemischt (KWADDE et al. 2018; DAHN und EHRLICH 2019, S. 779; ANDRE et al. 2017). Zukünftige Anoden-Aktivmaterialien, wie bspw. siliziumhaltige Materialien, werden dazu beitragen können, die spezifische Energiedichte, die Ratenfähigkeit und die Lebensdauer von LIB zu erhöhen (DAHN und EHRLICH 2019, S. 818).

2.1.2 Begriffsdefinitionen

Zum besseren Verständnis werden im Folgenden die wesentlichen Begriffe definiert, die in dieser Arbeit Verwendung finden. Hierbei sei erwähnt, dass sich die nachfolgend beschriebenen Definitionen auf den Kontext dieser Arbeit beziehen.

Charakterisierung Die Charakterisierung beschreibt jene Merkmale der Zusammensetzung und Struktur (einschließlich der Defekte) eines Materials, die für eine bestimmte Herstellung, Eigenschaftsstudie oder Verwendung von Bedeutung sind und die für die Reproduktion des Materials ausreichend sind (GROVES und WACHTMAN 1986). Zudem definiert der Begriff Charakterisierung die Bestimmung aller wichtigen Merkmale des Experiments, welche notwendig sind, um das System modellieren zu können (OBERKAMPF und ROY 2012, S. 373).

Mechanische Eigenschaft der Elektrode HASELRIEDER (2016, S. 40–50) erklärt die mechanische Eigenschaft der Elektrode als charakteristische Kenngröße, welche durch die Mikromechanik und Adhäsion von Substratfolie und Beschichtung beschrieben ist. Wobei unter Mikromechanik das Elastizitätsmodul, die Reißdehnung, die Reißfestigkeit, die elastischen und plastischen Verformungsanteile sowie die Härte verstanden werden (HASELRIEDER 2016, S. 40–50). In dieser Arbeit wird die mechanische Eigenschaft der Elektrode durch die Adhäsion und Kohäsion, das Elastizitätsmodul, die elastischen und plastischen Verformungsanteile sowie die Härte der Elektrode beschrieben.

Elektrodenstruktur Eine Elektrode besteht aus einer porösen Matrix aus Feststoffen und Hohlräumen (CROCE und SALOMON 2019, S. 109). BEARD und BEARD (2019, S. 54) kategorisieren Elektroden allgemein nach der Porosität und Porenstruktur, dem elektrischen Stromsammelndesign, den physikalischen Größen des Materials (Dicke, Verhältnis, usw.) sowie durch die eingesetzten Produktionsprozesse. Da in der Literatur keine für diese Arbeit zutreffende Definition der Elektrodenstruktur vorhanden ist, werden diejenigen Eigenschaften der Elektrode als Elektrodenstruktur zusammengefasst, die während der Kalandrierung verändert werden (können) und nicht den mechanischen Eigenschaften der Elektrode zugeordnet sind. Demzufolge sind die Porenstruktur bzw. die Porengrößenverteilung, die Deformation und Fragmentierung von Aktivmaterialpartikeln, die Porosität bzw. die Dichte, die Dicke sowie die elektrischen und die ionischen Leitpfade der Elektrodenstruktur zugeordnet.

Elektrochemische Performance Die elektrochemische Performance ist ein in der Literatur häufig verwendeter Begriff, um die Leistungsfähigkeit von Batteriezellen zu beschreiben (vergleiche BEARD et al. (2019), DANIEL und BESENHARD (2012), HASELRIEDER et al. (2013)). Bezogen auf diese Arbeit fallen hierunter, die charakteristischen Eigenschaften der Batteriezelle wie Kapazität, Lade- und Entladeratenfähigkeit, Energie- und Leistungsdichte, Zyklenstabilität und Lebensdauer.

Kalibrierung Kalibrierung wird als Tätigkeit definiert, die eine Beziehung zwischen den durch Normale zur Verfügung gestellten Größenwerten mit ihren Messunsicherheiten darstellt. Ein Vergleich zwischen zwei Normalen wird als Kalibrierung angesehen, wenn der Vergleich dafür verwendet wird, den Größenwert eines der beiden Normalen zu überprüfen. (BRINKMANN 2012, S. 42–45)

OBERKAMPF und ROY (2012, S. 384) betrachten die Kalibrierung als geschlossene Rückkopplungsschleife, bei der unbekannte oder wenig bekannte Parameter im Modell als einstellbar angenommen werden. Folglich wird durch die Kalibrierung der quantifizierbare Modellfehler verringert (OBERKAMPF und ROY 2012, S. 384). Da das Simulationsergebnis von einer Vielzahl von Parametern beeinflusst wird, ist es notwendig, diese auf den spezifischen Anwendungsfall anzupassen, um möglichst realitätsgetreue Ergebnisse zu erzielen. Die Anpassung der (Modell-)Parameter wird demzufolge als Kalibrierung bezeichnet. (HOFFMANN et al. 2012, S. 59)

Partikelbett Grundlegend können Anordnungen von Partikeln mittels Einzelpartikel, Partikelschicht und Partikelbett klassifiziert werden. Bei Einzelpartikeln besitzt ein Partikel keinerlei Wechselwirkung zu Nachbarpartikeln, sondern lediglich eine Wechselwirkung mit der Geometrie. Die Partikelschicht besteht in der Regel aus Partikeln gleicher Größe, wobei die Partikel miteinander in lateraler Richtung interagieren können. Ein Partikelbett wird für alle Anordnungen mit Partikel-Partikel-Kontakten definiert, wobei ein Partikelbett aus mono-

oder multidispersen Partikeln besteht und (seitlich) begrenzt oder nicht begrenzt ist. Dementsprechend setzt sich ein Partikelbett aus mehreren Partikelschichten zusammen. (SCHOENERT 1996)

Leistungskennzahlen und Anforderungen an Lithium-Ionen-Batterien

Da die Elektrodenmaterialien die Leistungsfähigkeit von LIBs definieren, widmen sich die nachfolgenden Abschnitte ausgewählten Leistungskennzahlen. Für das Verständnis der folgenden Kapitel sind insbesondere die spezifische Kapazität, die Energiedichte und die C-Rate von Bedeutung.

Spezifische Kapazität Die spezifische Kapazität mit der Einheit $\text{Ah}\cdot\text{g}^{-1}$ ist ein Maß für die Ladung, welche ein Material pro Masseneinheit speichern kann. Damit wird eine intrinsische Eigenschaft eines Materials beschrieben, die auf der chemischen Zusammensetzung und der Faraday-Konstanten basiert. Die tatsächliche spezifische Kapazität eines Materials ist meist geringer als die theoretisch errechnete spezifische Kapazität, da nicht auf alle verbleibenden Ladungsträger beim Laden und Entladen zugegriffen werden kann. Bei einer nominellen Ladespannung von 4,2V beträgt die theoretische spezifische Kapazität von NCA $200 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. (WOEHRLE 2018, S. 104; TURI 2019, S. 24)

Energiedichte Die Energie einer LIB ist das Produkt aus ihrer Nennkapazität und der mittleren Entladespannung. Die gravimetrische Energiedichte mit der Einheit $\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ und die volumetrische Energiedichte mit der Einheit $\text{Wh}\cdot\text{l}^{-1}$ sind jeweils ein Maß für die nutzbare elektrische Leistung bezogen auf die Masse bzw. auf das Volumen. (WOEHRLE 2018, S. 104; TURI 2019, S. 24)

Da Materialien ein relatives Potenzial zueinander haben, welches die Betriebsspannung der Zelle bestimmt (TURI 2019, S. 24), kann eine Erhöhung der Energie durch den Einsatz von Materialien erreicht werden, die eine höhere Zellspannung ermöglichen oder eine höhere spezifische Kapazität besitzen (WOEHRLE 2018, S. 104). Für das Jahr 2025 werden für Elektrofahrzeuge auf Batteriezellebene spezifische Energiedichten von $300 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ vorhergesagt (ANDRE et al. 2017).

C-Rate Die C-Rate ist eine Kennzahl, die unabhängig von der Zellkapazität die Lade- bzw. Entladerate angibt und aus dem Verhältnis von Zellkapazität mit der Einheit Amperestunden (Ah) zu Strom mit der Einheit Ampere (A) definiert ist. Eine C-Rate von 0,1C entspricht dementsprechend einer Ladung bzw. Entladung innerhalb von zehn Stunden. (LINDEN 2019, S. 135–136)

2.1.3 Produktion

Nachdem im vorigen Abschnitt Aufbau, Funktionsweise, Elektrodenmaterialien und wichtige Leistungskennzahlen von LIBs beschrieben wurden, widmet sich der folgende Abschnitt ihrer Produktion. Diese lässt sich grundlegend in:

- die Elektrodenherstellung und

- die Zellausbauelemente und -finalisierung

einteilen (KWADE et al. 2018; PETTINGER et al. 2018, S. 212; SUDANO 2019, S. 1292–1301). Details der einzelnen Prozessschritte variieren je nach verwendeter Zellchemie und gewähltem Zellformat (SUDANO 2019, S. 1289). Die im Folgenden dargestellten Prozesse zeigen exemplarisch die Produktion von Pouchzellen⁶. Die einzelnen Produktionsschritte einer LIB sind miteinander verknüpft und bestimmen neben den eingesetzten Materialien die elektrochemischen und mechanischen Eigenschaften (WESTERMEIER et al. 2014; BOCKHOLT et al. 2016; KWADE et al. 2018).

Elektrodenherstellung

Da die Elektroden überwiegend die Zelleigenschaften bestimmen, werden diese vom Zellhersteller in Eigenfertigung hergestellt und nicht, wie beispielsweise der Separator, zugekauft (PETTINGER et al. 2018, S. 212). Wie in Abbildung 2.4 dargestellt, umfasst die Elektrodenherstellung folgende Prozessschritte: *Mischen*, *Beschichten* und *Trocknen*, *Kalandrieren* sowie *Slitten*.

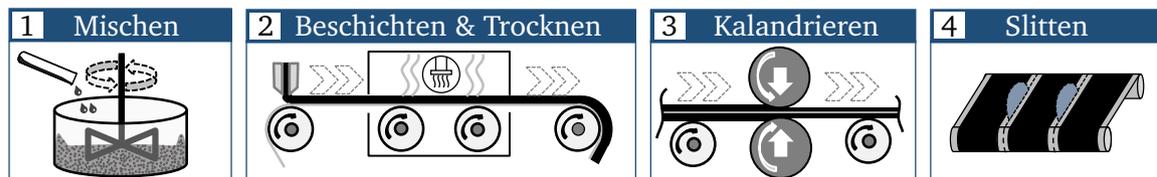


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der Elektrodenherstellung mit den Prozessschritten Mischen, Beschichten und Trocknen, Kalandrieren und Slitten in Anlehnung an SCHREINER, ZÜND et al. (2021)

Die meisten aktuellen Elektrodenproduktionen basieren auf einer flüssigen Suspension (KWADE et al. 2018). Begonnen wird mit dem *Mischprozess* (1), in welchem die Einzelkomponenten Aktivmaterial, Leitadditive, Binder und Lösemittel zusammengeführt und durch Mischwerkzeuge zu einer homogenen Elektrodensuspension, die sogenannte *Slurry*, überführt werden. Die fertige Suspension wird entgast und vor dem Beschichtungsauftrag gefiltert, um eine homogene Masse ohne Agglomerate zu erhalten (KWADE et al. 2018). Im *Beschichtungsvorgang* (2) wird die Elektrodensuspension aus einem Zwischenbehälter mit einer pulsationsfreien Pumpe, typischerweise mithilfe der Schlitzdüse, auf die metallische Substratfolie aufgetragen. Die aufgetragene Schichtdicke auf den Substratfolien bestimmt neben den eingesetzten Aktivmaterialien maßgeblich die Kapazität der Batteriezelle (PETTINGER et al. 2018, S. 214). Nach dem Auftrag der Elektrodensuspension wird diese im nachfolgenden *Trocknungsprozess* getrocknet, um das für den Beschichtungsprozess notwendige Lösemittel zu verdampfen und eine trockene Beschichtung zu erhalten (PETTINGER et al. 2018, S. 213–215; KURZWEIL und DIETLMEIER 2015, S. 220). Durch die Verdampfung des Lösemittels erfolgt neben der Ausbildung eines porösen Netzwerks die Verfestigung der Elektrodenschicht (KAISER et al. 2014). Nach dem Trocknen weisen die Elektroden eine Porosität zwischen 45–60 % auf (PETTINGER et al. 2018, S. 214).

Im Anschluss wird die Elektrode in einem Walzprozess, dem sogenannten *Kalandrieren* (3), verdichtet, um die Energiedichte zu erhöhen und die physikalischen Eigenschaften der Elektrode zu verbessern (KWADE et al. 2018; SUDANO 2019, S. 1293). Die Porosität ist dabei

⁶Pouchzellen sind LIBs mit einem Gehäuse aus laminiertes Verbundfolie. (DIN 91252)

definiert als Verhältnis aus Hohlraumvolumen zu Gesamtvolumen der Beschichtung (vergleiche Abschnitt 2.3.1) (JOSSEN und WEYDANZ 2019, S. 8). Es gilt zu beachten, dass die beim Kalandrieren eingestellte Porosität wesentlich für die volumetrische Energiedichte der späteren Batteriezelle ist, da das verbleibende Hohlraumvolumen mit Elektrolyt gefüllt werden muss (JOSSEN und WEYDANZ 2019, S. 8). Abschnitt 2.2.2 beleuchtet den Kalandrierprozess von LIBs genauer. Im *Slittingprozess* (4) werden die kalandrierten Elektrodenbahnen in die für das Zellformat spezifische Breite geschnitten (SUDANO 2019, S. 1293; SCHNETTLER et al. 2013, S. 309). Nach dem Slitting werden die geschnittenen Elektrodenbahnen aufgewickelt und der Zellausbaueinheit zugeführt (PETTINGER et al. 2018, S. 215).

Zellausbaueinheit und -finalisierung

Je nach Bauform der Batteriezelle unterscheiden sich die einzelnen Produktionstechnologien in der Zellausbaueinheit; in Abbildung 2.5 sind die Prozessschritte für Pouchzellen skizziert.

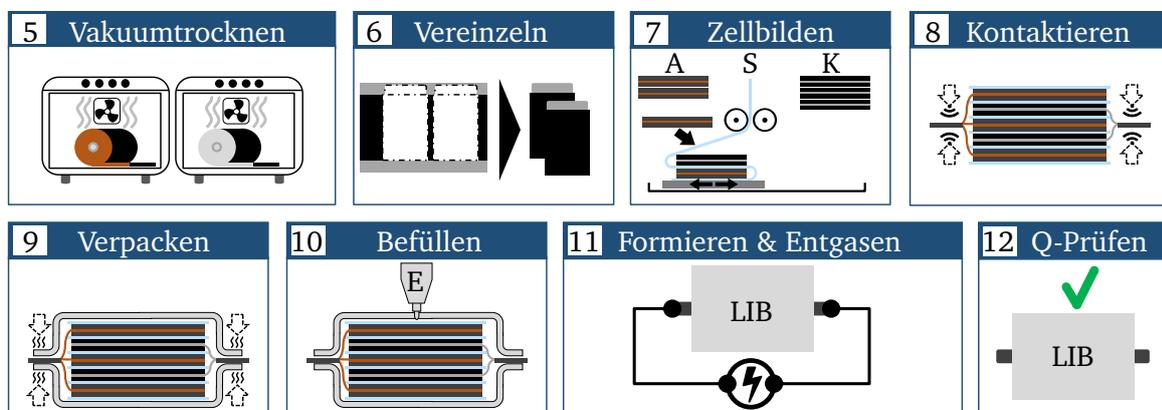


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der Zellausbaueinheit und -finalisierung von Lithium-Ionen-Batterien mit den Prozessschritten Vakuumtrocknen, Vereinzeln, Zellbilden, Kontaktieren, Verpacken, Befüllen, Formieren und Entgasen sowie Prüfen der Zellqualität in Anlehnung an SCHREINER, ZÜND et al. (2021)

Im Anschluss an das *Vakuumtrocknen* (5), das *Vereinzeln* (6), das *Zellbilden* (7), das *Kontaktieren* (8), das *Verpacken* (9), das *Befüllen* (10) sowie das *Formieren und Entgasen* (11) schließt das *Prüfen der Zellqualität* (12) die Zellfinalisierung ab. Dabei stehen die Symbole A, S, K und E in Abbildung 2.5 für die Anoden, den Separator, die Kathoden und den Elektrolyt. Um den Elektroden- und Separatorcoils die Restfeuchte zu entziehen, werden die Komponenten zu Beginn der Zellausbaueinheit im Vakuumofen oder kontinuierlich als Bandware getrocknet (KAISER et al. 2014; KWADE et al. 2018). Die Elektroden werden entweder auf das für das jeweilige Zellsystem benötigte Format vereinzelt und zu Zellen gestapelt oder gewickelt und dann abgeschnitten. Die Kontaktierung der Stromableiter erfolgt meist durch Ultraschall- oder Laserschweißen (PETTINGER et al. 2018, S. 217).

Nach der Kontaktierung werden die Zellen in ein Gehäuse integriert und dieses bis auf eine Befüllöffnung verschlossen (KWADE et al. 2018; SUDANO 2019, S. 1295–1301). Der nachfolgende Prozess der Elektrolytbefüllung ist abhängig vom Zelldesign und den physikalisch-chemischen Eigenschaften der Aktivmaterialien und des verwendeten Elektrolyten (KWADE et al. 2018; PETTINGER et al. 2018, S. 218). Durch die Befüllung mit Elektrolyt startet die Benetzung der Elektroden und des Separators. Hierbei ist zu beachten, dass das gesamte Porenvolumen des Zellkörpers vollständig benetzt ist, bevor die Formierung gestartet wird. (KWADE et al. 2018; SUDANO 2019, S. 1295–1301)

Die Mikrostruktur der Elektroden ergibt dabei Oberflächen von bis zu mehreren Quadratmetern pro Gramm Aktivmaterial, die mit Elektrolyt zu benetzen sind (JOSSEN und WEYDANZ 2019, S. 8). In der Formierung werden die Zellen das erste Mal geladen sowie entladen, es bildet sich die SEI aus. Um nicht leistungsfähige oder defekte Zellen auszusortieren, findet abschließend eine Qualitätsprüfung⁷ statt, in der typischerweise die Kapazität, der Innenwiderstand und die Ruhespannung⁷ überprüft werden. (KWADE et al. 2018; SUDANO 2019, S. 1295–1301; JOSSEN und WEYDANZ 2019, S. 302–307)

2.2 Verdichtung mit Walzenpaaren

Abweichend zur Einteilung in der DIN 8580, wo das Kalandrieren den Urformverfahren aus dem plastischen Zustand zugeteilt wird, ist das Kalandrieren im Batteriebereich, der Textil- sowie der Papierindustrie den Umformverfahren zuzuordnen. Dies lässt sich damit begründen, dass Urformen Zusammenhalt schafft, wohingegen beim Umformen der Zusammenhalt beibehalten wird (DIN 8580). Urformen meint das Fertigen eines festen Körpers aus formlosem Stoff, wobei als formlose Stoffe Gase, Flüssigkeiten, Pulver, Granulate und Späne verstanden werden (BÖGE 2009, S. 969). Beim Umformen wird der plastische Zustand durch ein- oder mehrachsige Druckbeanspruchungen herbeigeführt (DIN 8583-1).

Walzverfahren sind als stetiges oder schrittweises Druckumformen mit sich drehenden Werkzeugen (Walzen) definiert (DIN 8583-2), der plastische Zustand im Werkstoff wird durch ein- oder mehrachsige Druckspannungen hervorgerufen (FRITZ und SCHULZE 2015, S. 439). Die Walzenständer werden meist als geschlossene Rahmen ausgeführt, damit die Walzkräfte über die Walzenständer im Gleichgewicht gehalten werden können (HIRT und OLIGSCHLÄGER 2012, S. 124). Um engere Maßtoleranzen einzuhalten und gleichzeitig höhere Walzgeschwindigkeiten zu erzielen, sind bei neuen Walzanlagen häufig mehrere Walzenpaare hintereinander geschaltet (FRITZ 2018, S. 148).

Die Walzkörper werden aus geschmiedetem Stahl oder als Gusswalzen ausgeführt und die Oberfläche durch Hochglanzpolieren auf Rauhtiefen von 0,05–0,06 μm gebracht. Durch eine Chrombeschichtung können Rauhtiefen von 0,03 μm erzielt und die Verschleißfestigkeit der Walzen erhöht werden (KOPSCH 1978, S. 80–81). Als Walzkörper kommen dabei zylindrische oder leicht ballige Walzen zum Einsatz. Die Walztechnik basiert großteils auf Erfahrung und wird mittlerweile durch plastizitätstheoretische Betrachtungen wie bspw. die elementare Walztheorie ergänzt. (FRITZ 2018, S. 148)

Da das Kalandrieren im Batteriebereich eine Form des Walzens ist, erläutert dieses Kapitel die Verhältnisse im Walzspalt und die zugrundeliegenden Verdichtungsmechanismen.

2.2.1 Verhältnisse im Walzspalt und Verdichtungsmechanismen

Das Grundprinzip der Verdichtung mit Walzenpaaren ist die Verdichtung von Feststoffpartikeln zwischen zwei gegenläufig rotierenden Walzen (PIETSCH 1987, S. 7). Wie in Abbildung 2.6 skizziert, wird im Walzspalt das Walzgut in Dickenrichtung gestaucht. Durch die

⁷Die Ruhespannung (englisch: *Open Circuit Voltage (OCV)*) ist ein Maß für die Selbstentladung (JOSSEN und WEYDANZ 2019, S. 307). Bei der Bestimmung wird die Spannungsdifferenz an den Stromableitern einer Zelle bei offenem Stromkreis gemessen (BEARD et al. 2019, S. 1369).

rotierende Bewegung wird das Walzgut kontinuierlich in den Walzspalt eingezogen. Die Ebene zwischen den Punkten E und E' wird als *Eintrittsebene*, die Ebene zwischen den Punkten A und A' als *Austrittsebene* definiert. Zwischen den Vektoren des Walzenmittelpunkts und den Punkten E und A spannt sich der *Walzwinkel* α_0 . Der Index 0 steht hierbei für Einlaufgrößen, wohingegen der Index 1 für Auslaufgrößen steht. Der *Walzspalt* ist dabei der zwischen den Walzen befindliche Raum, der durch die Eintritts-, die Austrittsebene und die mittlere *Walzgutbreite* b_m begrenzt ist. Das Walzgut tritt mit einer *Dicke* h_0 und *Breite* b_0 in den Walzspalt ein und mit einer *Dicke* h_1 sowie *Breite* b_1 aus dem Walzspalt aus. Die *Höhenabnahme des Walzguts* Δh , *Stichabnahme* genannt, entspricht dabei der *Eingangshöhe* h_0 minus der *Ausgangshöhe* h_1 . Eine weitere wichtige geometrische Größe im Walzspalt ist die *gedrückte Länge* l_d , welche den Abmessungen des Walzspalts in Walzrichtung entspricht und somit die Projektion des im Kontakt stehenden Walzbogens ist. Die *gedrückte Fläche* A_d ist dabei die gedrückte Länge l_d mit der *mittleren Breite* des Walzguts b_m multipliziert. Mit zunehmendem *Walzendurchmesser* d_w und *steigender Stichabnahme* Δh nimmt die gedrückte Länge zu. (HIRT und OLIGSCHLÄGER 2012, S. 111–112; FRITZ 2018, S. 148–151)

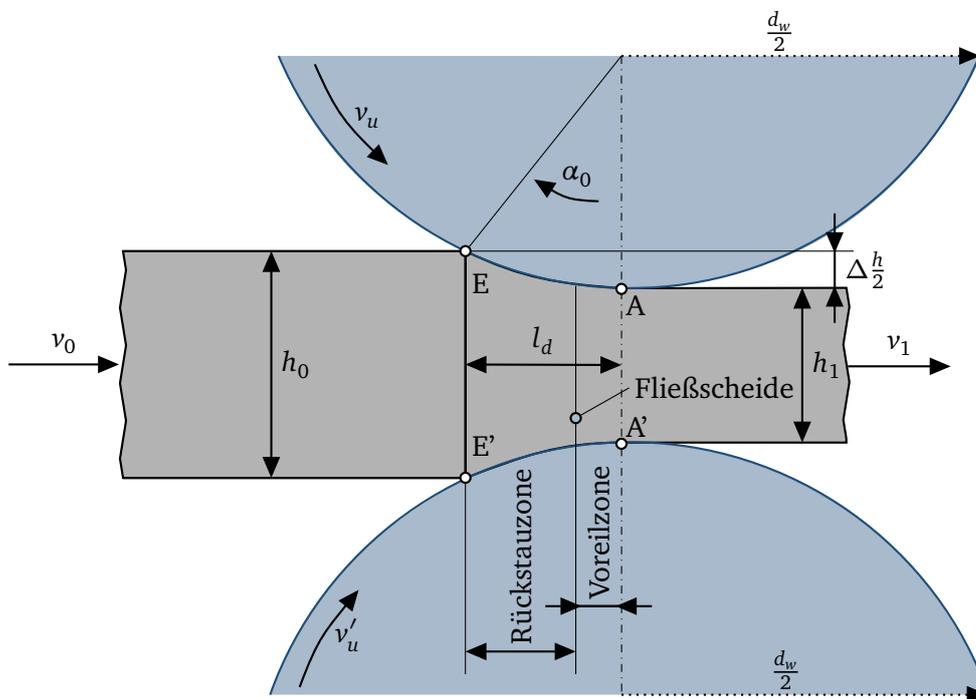


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung des Walzprozesses nach KOPP und WIEGELS (1998, S. 165), FRITZ (2018, S. 148)

Die Geschwindigkeiten im Walzspalt lassen sich in drei wichtige Größen aufteilen: *Ein- und Auslaufgeschwindigkeit des Walzguts* v_0 bzw. v_1 sowie *Umfangsgeschwindigkeit der Walzen* v_u bzw. v'_u (HIRT und OLIGSCHLÄGER 2012, S. 111–112). Im Walzspalt stimmen Walzgutgeschwindigkeit und die Walzenumlaufgeschwindigkeit nur in einer Ebene überein. Diese Ebene wird *Fließscheide* genannt. In Durchlaufrichtung vor der Fließscheide befindet sich die sogenannte Rückstau- bzw. Nacheilzone, da hier die Geschwindigkeit des Walzguts kleiner als die Walzenumlaufgeschwindigkeit ist (vergleiche Abbildung 2.6). Zwischen Fließscheide und Walzspaltauslauf ist die Walzgeschwindigkeit circa 3–6 % größer; dieser Bereich wird als *Voreilzone* bezeichnet. Bedingt durch Reibungsbehinderungen an den Walzenflächen steigt die Druckspannung bis zur Fließscheide an. Zur Aufrechterhaltung des Walzvorgangs ist die Fließscheide essenziell. Davor wird das Walzgut durch die Walzen mitgezogen, ein Vorgang, der *Durchziehen* genannt wird; dahinter zieht das Walzgut gewissermaßen die Walzen. (FRITZ

2018, S. 149)

Die Position der Fließscheide entspricht dem Ort des Druckmaximums während der Formänderung. Vor- und Rückzüge am Walzgut mindern die Druckverteilung und verschieben die Position der Fließscheide zur Einlauf- oder Auslaufebene. Da nach Verlassen der Fließscheide Relativbewegungen zwischen Walze und Walzgut auftreten, sollte die Fließscheide möglichst nah am Walzspaltaustritt liegen. Die Druckverteilung und damit auch die Position der Fließscheide ist abhängig vom Walzendurchmesser bzw. dem Verhältnis von Walzendurchmesser zu Schichtdicke und der Stichabnahme. (BAUER und SCHADT 2017, S. 95; FRITZ 2018, S. 148–151)

Der Kraft- und Arbeitsbedarf beim Walzen kann mithilfe der vertikal ansetzenden Walzkraft abgeschätzt werden. Als Hebelarm wird hierbei näherungsweise die halbe gedrückte Länge $l_d/2$ vom Walzenmittelpunkt angenommen sowie als Vereinfachung eine konstante Normaldruckverteilung über die gedrückte Länge l_d vorausgesetzt. (FRITZ 2018, S. 148–151)

Im Gegensatz zu den meisten anderen Umformverfahren ist beim Walzen, sofern keine externen Längszugkräfte aufgebracht werden, die Reibung zwischen Walze und Walzgut notwendig, um den Walzvorgang aufrechterhalten zu können, da das Walzgut mithilfe der angetriebenen Walzen durch den Spalt gezogen wird. Die Greifbedingung ist erfüllt, wenn die Summe der Reibungskraftkomponente in Walzrichtung mindestens so groß wie die der zurückstoßenden Normalkraftkomponente ist. (KOPP und WIEGELS 1998, S. 168)

Die *Walzenöffnung* ist der kleinste Abstand AA' zwischen den Walzen in der Walzebene und wird durch die Anstellung der Walzen verändert (FRITZ 2018, S. 148; HIRT und OLIGSCHLÄGER 2012, S. 111–112). Unter dem Begriff *Walzensprung* wird eine durch Nachgiebigkeit im Walzgerüst hervorgerufene Vergrößerung der Walzenöffnung beim Durchgang des Walzguts verstanden (FRITZ 2018, S. 148). Die während des Walzens herrschende Druckverteilung zwischen Walzgut und Walze führt zu elastischen Deformationen der Walze. Dabei wird zwischen der *elastischen Abplattung* (Abbildung 2.7 a) und der *Walzendurchbiegung* (Abbildung 2.7 b) unterschieden.

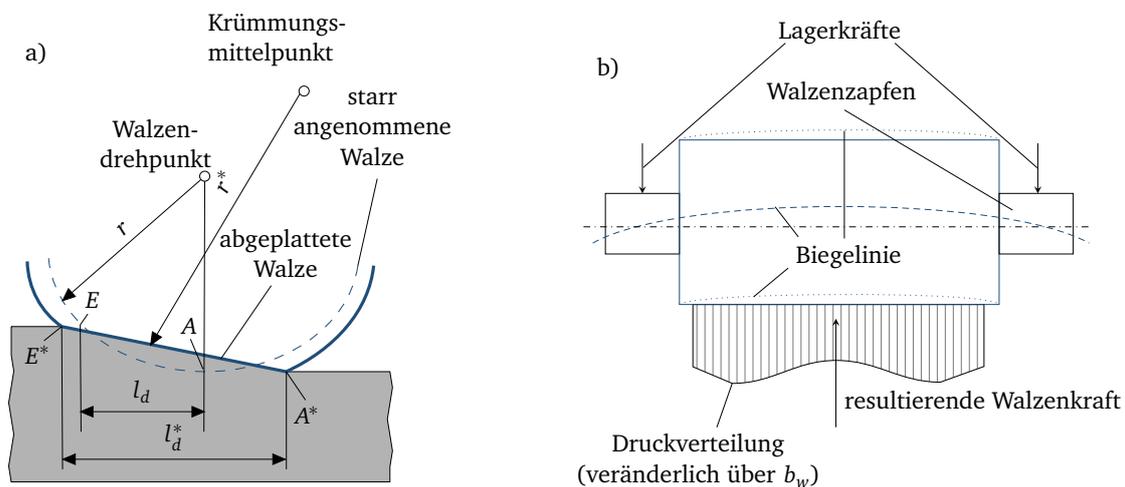


Abbildung 2.7: a) Schematische Darstellung der Walzenabplattung in Anlehnung an HIRT und OLIGSCHLÄGER (2012, S. 119), KOPP und WIEGELS (1998, S. 172). b) Schematische Darstellung der Walzendurchbiegung in Anlehnung an KOPP und WIEGELS (1998, S. 174)

Dabei stellt r^* den Krümmungsradius der abgeplatteten Walze, E^* und A^* den Eintritts- und Austrittspunkt bei abgeplatteter Walze, l_d^* die gedrückte Länge bei abgeplatteter Walze und b_w die Walzenbreite dar. Die elastische Abplattung beschreibt die Abweichung von der ur-

sprünglichen zylindrischen Querschnittsform der Walze, die zu einer Vergrößerung des Walzenradius führt. Unter Walzendurchbiegung wird hingegen eine Krümmung der Walze um die Mittelachse verstanden. (FRITZ 2018, S. 148; HIRT und OLIGSCHLÄGER 2012, S. 119)

Es ist zu beachten, dass die Walzguthöhe immer größer als der theoretisch eingestellte Spalt ist. Dies lässt sich damit begründen, dass sich einerseits der Walzspalt unter Last aufweitet und andererseits das Walzgut nach Verlassen des Walzspalts relaxiert. Die Aufweitung des Walzspalts infolge der Belastung erfolgt nach PIETSCH (1987, S. 13) maßgeblich durch die vier folgenden Phänomene: *Spiel in den Walzenwellenlagern*, *elastische Nachgiebigkeit im Maschinenrahmen*, *Verformung von Walzen und Wellen* (Abbildung 2.7 a) und *elastische Deformation der Walzenoberfläche* (Abbildung 2.7 b). Die Walzendurchbiegung wird durch die Spaltlast hervorgerufen und kann durch eine Bombierung, Schrägstellung oder Gegendurchbiegung (englisch: *roll bending*) der Walzen reduziert werden (KOPSCH 1978, S. 21–23). Bei der Bombierung erhält die Walze meist durch konvexen Schliff eine Kompensation der Maßabweichung der Biegelinie für einen speziellen Lastfall (RÖTHEMEYER und SOMMER 2013, S. 621). Die Schrägstellung erfolgt durch eine Achsverschiebung parallel zur Gegenwalze und bewirkt, dass der Spalt in der Walzenballenmitte unverändert bleibt, während der Spalt an den Walzenballenrändern vergrößert wird (KOPP und WIEGELS 1998, S. 23). Bei der Gegendurchbiegung wird außerhalb der Hauptlager an Hilfslagern eine Kraft auf die Walzenzapfen ausgeübt, wodurch im Bereich des Walzenballens ein Biegemoment erzeugt wird. Die Spaltweite an den Walzenballenrändern bleibt nahezu unverändert, während der Spalt in der Walzenmitte durch die Walzengegendurchbiegung verkleinert und somit der Walzendurchbiegung entgegengewirkt wird. (KOPSCH 1978, S. 25–26; RÖTHEMEYER und SOMMER 2013, S. 623)

Einer der wichtigsten Kriterien für die Verdichtung mit Walzenpaaren ist der Walzendurchmesser. Dieser bestimmt die Größe der gesamten Maschine und ist einer der wenigen Parameter, der zur Verdichtung an einer Walzanlage nicht verändert bzw. angepasst werden kann. Bei gleicher Rotationsgeschwindigkeit geschieht die Verdichtung mit größeren Walzendurchmessern langsamer, gleichzeitig ist ein größeres Volumen des Walzguts in Kontakt mit der Walze. Dies führt zu einer etwas höheren resultierenden Dichte des Walzguts. (PIETSCH 1987, S. 9–13; HERRMANN und RUMPF 1973, S. 45–46)

Unter der Annahme, dass ebene Querschnitte im Walzspalt eben bleiben, kann der Walzvorgang durch eine Abfolge von Stauchungen an inkrementellen Streifen (Streifenmodell vergleiche SIEBEL (1925), KOPP und WIEGELS (1998, 138 ff.)) im Walzspalt beschrieben werden. Eine Breitung des Walzguts kann durch in die Breite verdrängtes Volumen hervorgerufen werden, obwohl das verdrängte Volumen vorrangig in Längsrichtung verdrängt wird (SIEBEL 1937; KOPP und WIEGELS 1998, S. 146). Die auftretende Breitung des Walzguts wird maßgeblich durch die Geometrie im Walzspalt und insbesondere durch die Verhältnisse von mittlerer Walzgutbreite b_m zu gedrückter Länge l_d und mittlerer Walzgutbreite b_m zu mittlerer Walzguthöhe h_m charakterisiert (TAFEL und SEDLACZEK 1925; SIEBEL 1925; HIRT und OLIGSCHLÄGER 2012, S. 116). Große Kontaktflächen im Vergleich zur Bauteilhöhe führen zu einer Dominanz der durch Reibung hervorgerufenen Fließwiderstände, da das Material über die gesamte Walzguthöhe verhältnismäßig nah an der Walzenkontaktfläche ist und somit zurückgehalten wird. Bei höheren Walzgutdicken sind die Reibungseinflüsse der Walzenkontaktflächen im Walzgut weniger dominant, entsprechend kann das Walzgut verhältnismäßig einfach zur Seite ausweichen. Ein höheres Verhältnis von Walzgutbreite b_m zu Walzguthöhe h_m führt somit zu einer geringeren Breitung. (HIRT und OLIGSCHLÄGER 2012, S. 116)

Ab einem Verhältnis von $b_m/h_m > 10$ wird nach KOPP und WIEGELS (1998, S. 146) von einem breitungsfreien Walzen (ebene Formänderung) ausgegangen und das Streifenmodell der elementaren Plastizitätstheorie kann als Lösung der integralen Zielgrößen angewendet

werden (KOPP und WIEGELS 1998, S. 146). Die meisten weiteren Einflussgrößen auf die Breitung wie z. B. die Verringerung der Dickenabnahme oder der Walzenradius lassen sich auf die beiden vorgestellten Verhältnisse zurückführen (HIRT und OLIGSCHLÄGER 2012, S. 116).

Verdichtungsmechanismen von Metallpulver

Da in der Literatur die auftretenden Mechanismen bei der Verdichtung von Elektroden kaum behandelt werden, wird an dieser Stelle durch eine Betrachtung der Pulververdichtung eine Analogie hergestellt. Wie in Abschnitt 2.1.1 beschrieben, bestehen Elektroden aus einem Komposit einer partikulären Beschichtung auf einer metallischen Substratfolie. Daher liefert die Betrachtung der Verdichtung von Pulver Anhaltspunkte für die während der Kalandrierung von Elektroden herrschenden Verhältnisse im Walzspalt. Analog zu Pulver setzen sich Elektroden aus Einzelpartikeln zusammen, die jeweils spezifische physikalische Eigenschaften wie Partikelgröße, -dichte und -form besitzen. (FAYED und OTTEN 1997, S. 96)

Der Walzenverdichtungsprozess kann als sequentielle Abfolge von Verdichtungsphasen beschrieben werden. Hierbei wird, je nach Materialverhalten, zwischen *Gleit-, Haftungs- und Entspannungszone* unterschieden (JOHANSON 1965). Die Grenzen zwischen den genannten Regionen werden durch die Winkelposition ausgehend vom Walzenmittelpunkt (engster Walzspalt) definiert (PARIKH 2010, S. 168). Nach PIETSCH (1987, S. 10) kann der Verdichtungsprozess in einzelne Teilbereiche unterteilt werden, wobei sich die Umwandlungsphasen nicht klar voneinander trennen lassen. Im ersten Bereich erfolgt eine Umordnung der Partikel. Im zweiten Bereich nimmt der Schlupf zwischen den Partikeln ab, es beginnen elastische sowie plastische Verformungen. Im dritten Bereich dominieren bei zähen Werkstoffen plastische Verformungen, bei spröden Werkstoffen der Bruch. (PIETSCH 1987, S. 10)

Eine etwas feinere Unterteilung liefern HOFMANN und BOWEN (1994), GERMAN (1994, S. 205), ALDERBORN (1996, S. 17–18). Die Verdichtung von Pulver verläuft charakteristischerweise in den in Abbildung 2.8 skizzierten Verdichtungsphasen.

Das Walzgut wird aufgrund der Reibungskraft in den Walzspalt eingezogen, eine Verdichtung in der Haftungszone erfolgt infolge der Reduktion des Walzspalts und einer dadurch hervorgerufenen dichteren *Umordnung der Partikel* (1). Im Eintrittsbereich des Walzspalts ist charakteristisch, dass die Partikel auf der Walzenoberfläche gleiten. Die Partikelumordnung ist besonders in der frühen Phase der Verdichtung bei relativ kleinen Umformdrücken der dominante Mechanismus (RAZAVI HESABI et al. 2007; PARIKH 2010, S. 166). Die Umordnung tritt initial ein, wenn Partikel die Leerstellen (Poren) füllen (PARIKH 2010, S. 166). Das Verhalten in diesem Bereich ist abhängig von der Reibung zwischen Walzgut und Walze sowie der interpartikulären Reibung. Die eingeschlossenen Gase in den interpartikulären Zwischenräumen entweichen entweder durch das Pulver entgegen der Walzrichtung oder durch den Walzspalt, die Partikel rücken enger zusammen. Die Haftungszone beginnt, wenn die Walzen- und die Geschwindigkeit des Walzguts gleich sind. (SALMAN 2007, S. 258–262)

Im Umordnungsvorgang sind Partikelform und -größe ausschlaggebende Schlüsselfaktoren (PARIKH 2010, S. 166); harte und glatte Partikel unterstützen die Umordnung von Partikeln (GERMAN 1994, S. 205). Sphärische Partikel tendieren aufgrund einer höheren Initialdichte zu weniger Umordnung als anders geformte Partikel (PARIKH 2010, S. 166).

Ein Teil der eingeschlossenen Gase wird im Inneren des Walzguts komprimiert und ist unter anderem für den limitierten Verdichtungsdurchsatz und die Verdichtungsqualität verantwortlich (SALMAN 2007, S. 258–262). Durch den ansteigenden Verdichtungsdruck formieren sich neue Partikelkontakte (GERMAN 1994, S. 205). Ab einer bestimmten Last verhindern

die Packungscharakteristik der Partikel bzw. hohe interpartikuläre Reibungskräfte zwischen den Partikeln weitere Partikelbewegungen; stattdessen geschieht eine Partikeldeformation (ALDERBORN 1996, S. 17–18). In der nächsten Phase werden die *Partikelkontakte elastisch deformiert* (2) (GERMAN 1994, S. 205). Die weiter auftretende Reduzierung des Volumens erfolgt durch eine elastische und *plastische Verformung der Partikel* (3) (ALDERBORN 1996, S. 17–18). Hierdurch werden weitere Kontaktpunkte zwischen den Partikeln gebildet, diese können sowohl Anteile elastischer als auch plastischer Deformation enthalten (PARIKH 2010, S. 166).

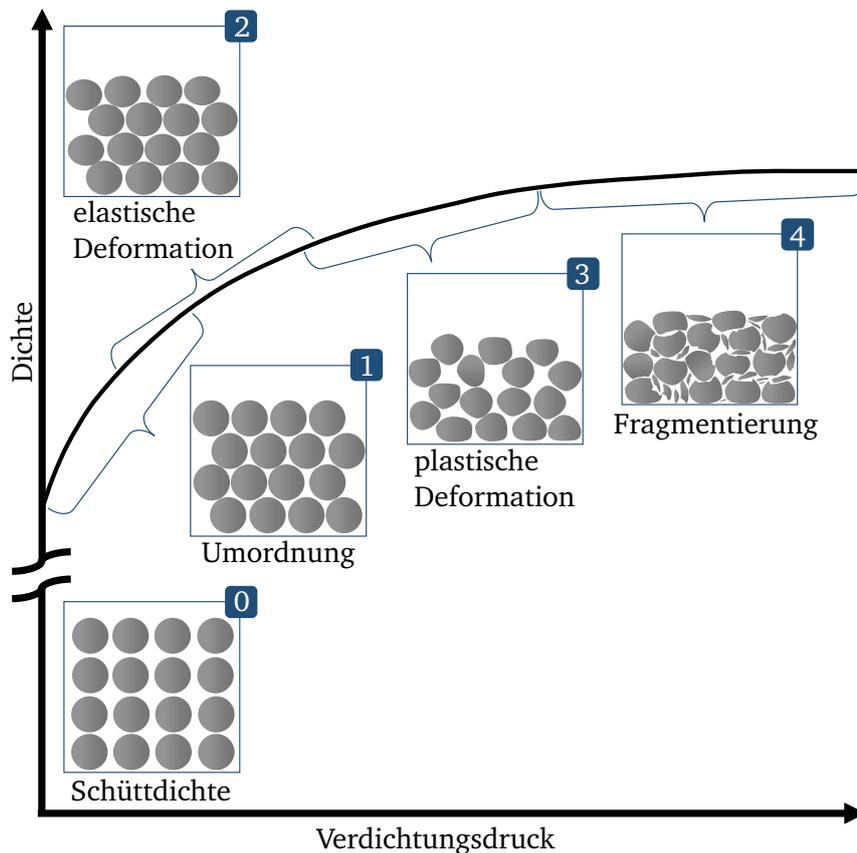


Abbildung 2.8: Dichte und Druck sowie die dazugehörigen schematischen Verdichtungsphasen von Metallpulver auf Partikelebene nach GERMAN (1994, S. 205), HOFMANN und BOWEN (1994), ALDERBORN (1996, S. 17–18)

Bei geringerem Druck erfolgt die plastische Verformung nur an den Kontaktpunkten, mit Erhöhung des Verdichtungsdrucks geht die plastische Verformung ausgehend von den Kontaktpunkten auf das gesamte Partikel über (GERMAN 1994, S. 206). Als nächster Verdichtungsschritt folgt bei vielen Materialien unter erhöhten Verdichtungskräften eine *Partikelfragmentierung* (4), d. h. einzelne Partikel teilen sich in kleinere Bruchstücke auf (PARIKH 2010, S. 166; ALDERBORN 1996, S. 17–18). Die Partikelfragmente besetzen die ursprünglich vorhandenen Hohlräume der Partikelstruktur und reduzieren daher das Verdichtungsvolumen weiter (ALDERBORN 1996, S. 17–18). Die Fragmentierung erzeugt multiple neue Oberflächen, zusätzliche Kontaktpunkte und potenzielle Verbindungsorte (englisch: *Bonding*). Ein Bonding der Partikel tritt auf, wenn plastische Deformation und Fragmentierung gemeinsam auftreten. Die Van-der-Waals-Kräfte sind dafür verantwortlich, dass Bonding auf molekularer Ebene stattfindet. (PARIKH 2010, S. 166)

Ein über die Fragmentierung hinausgehender Verdichtungsdruck beeinflusst die Verdichtung

nur noch geringfügig, da sich die Dichte des Pulvers bereits nahe der theoretischen Dichte und somit der maximal erreichbaren Dichte befindet (HOFMANN und BOWEN 1994). Die Volumenreduktionsmechanismen, welche für das jeweilige Materialsystem dominieren, sind abhängig von Faktoren wie Temperatur und Verdichtungsrate⁸. Geringe Temperaturen und eine hohe Belastung während der Verdichtung fördern generell die Fragmentierung. (ALDERBORN 1996, S. 17–18)

Nach Durchlaufen des engsten Walzspalts beginnt der Entlastungsbereich. Die Größe der Entlastungsregion ist abhängig von der elastischen Dehnung des Walzguts, der Verdichtungsrate und der Walzengeschwindigkeit. Dabei erfährt das Walzgut nach Verlassen des Walzspalts eine elastische Rückfederung, auch Relaxation genannt, welche in einer größeren Banddicke als im Vergleich zum Walzspalt resultiert. (SALMAN 2007, S. 258–262)

Die elastische Rückdeformation des Walzguts geschieht hauptsächlich aufgrund der Rückformung der elastisch deformierten Partikel und durch die Ausdehnung der komprimierten Gase in den verschlossenen Poren des Walzguts (TUNDERMANN und SINGER 1969). Höhere Walzengeschwindigkeiten haben durch eine geringere Verweilzeit im Spalt einen großen Einfluss auf die Verdichtungseigenschaften. Das verbleibende Gas wird in den Leerstellen eingeschlossen und dort komprimiert. (SALMAN 2007, S. 276; PARIKH 2010, S. 166; SCHATT et al. 2007, S. 131)

Auf eine Diskussion der Verdichtung von Polymeren wird im Rahmen dieser Arbeit verzichtet, da der Massen- und Volumenanteil des polymeren Binders in Batterieelektroden im unteren einstelligen Prozentbereich liegt. Für eine Betrachtung sei insbesondere auf KOPSCH (1978, S. 4–21), RÖTHEMEYER und SOMMER (2013, S. 603–632) verwiesen.

2.2.2 Kalandrieren von Lithium-Ionen-Batterieelektroden

Wie in Abschnitt 2.1.3 beschrieben, ist der Kalandrierprozess in die Prozesskette der Batterieproduktion eingebettet. Dabei handelt es sich um einen Walzprozess zur Verdichtung der Elektrode (Abbildung 2.9), der maßgeblich die physikalischen und elektrochemischen Eigenschaften von Batteriezellen bestimmt (vergleiche Abschnitt 3.1). Unter dem Druck der Walzen werden die zwischen den Partikeln vorhandenen Zwischenräume und die vorliegende Binder-Aktivmaterial-Matrix komprimiert und damit die gewünschte Elektrodenporosität bzw. -dichte eingestellt. Mit ansteigendem Verdichtungsgrad sinkt daher die Dicke der Elektrode und deren Porosität. Vor dem Kalandrieren hat die Elektrode typischerweise eine Porosität zwischen 45–60 %, durch Kalandrieren wird sie auf eine Porosität zwischen 18–35 % verdichtet (ANDRE et al. 2015; GALLAGHER et al. 2016; KWADE et al. 2018; SCHMIDT et al. 2018; JOSSEN und WEYDANZ 2019, S. 116). Die geforderte Dickentoleranz der Elektrode beim Kalandrieren wird nach KWADE et al. (2018), BREYER ENERGY SOLUTIONS (2022) meist auf maximal $\pm 2 \mu\text{m}$ festgesetzt. Durch eine visuelle Prüfung des Glanzes der Elektrode ist erkennbar, ob eine Elektrode kalandriert ist. Im Gegensatz zu einer unkalandrierten Elektrode, die matt erscheint, haben kalandrierte Elektroden eine eher glänzende Oberfläche (OLADI-MEJI et al. 2016).

Der Zweck der Kalandrierung von Elektroden der LIB umfasst folgende Motivation:

- Erhöhung der volumetrischen Energiedichte mit derselben Menge an Aktivmaterialbeladung (ZHENG et al. 2012; KAISER et al. 2014; KWADE et al. 2018),

⁸Die Verdichtungsrate beschreibt die prozentuale Änderung der Walzgutdicke durch die Verdichtung.

- Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit (WANG et al. 2004; DREGER et al. 2019),
- Einstellung der Schichtdicke und Nivellieren der Schichtebenheit (KAISER et al. 2014),
- Erhöhung des Partikel-zu-Partikel-Kontakts innerhalb der Beschichtung (Kohäsion), sowie Erhöhung der Adhäsion zwischen der Beschichtung und der Substratfolie (ZHENG et al. 2012) und
- Homogenisierung der mechanischen Eigenschaften einer Elektrode, um eine gleichmäßige kalendarische und zyklische Alterung der LIB zu erhalten (HASELRIEDER et al. 2013).

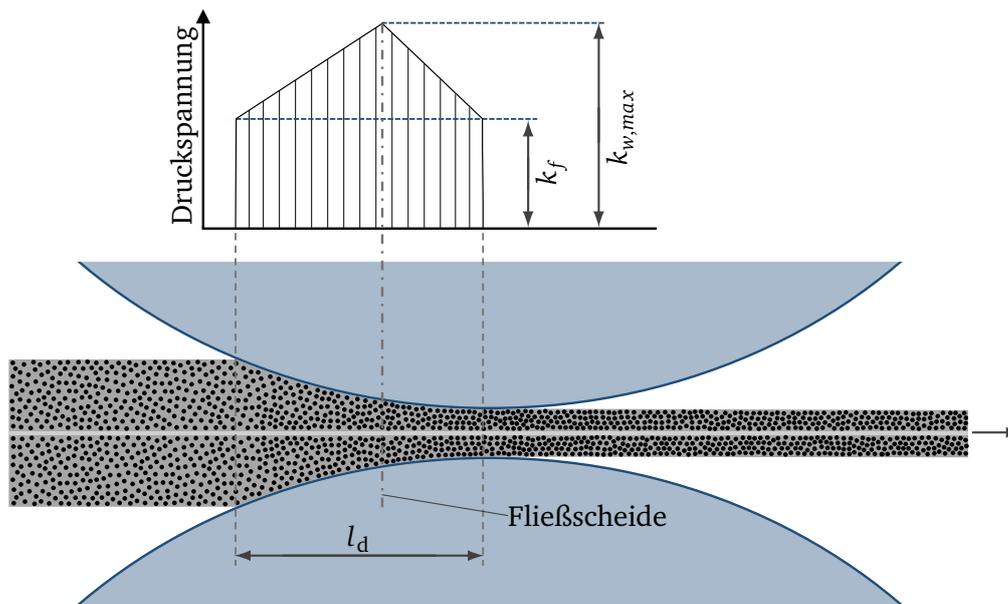


Abbildung 2.9: Schema des Kalandrierprozesses mit Darstellung der charakteristischen Druckspannungen, der Fließspannung k_f , dem maximalen Umformwiderstand $k_{w,max}$ über die gedrückte Länge l_d und der qualitativen Partikelverteilung in Anlehnung an MEYER et al. (2017), FRITZ (2018, S. 148)

Die Walzendurchmesser von Kalandrieranlagen im industriellen Einsatz betragen typischerweise 600–1.000 mm, wobei eine Erhöhung des Durchmessers die Einzugslänge (vergleiche Abschnitt 2.2.1) vergrößert und damit die auf das Material beim Durchlauf ausgeübte Pressungstransiente reduziert. Diese Reduzierung ist besonders für dicke Elektroden relevant, die anfällig für ein Versagen durch mechanische Überlastung sind. Als Kalandriergeschwindigkeiten werden in der Literatur Geschwindigkeiten von 30–100 $\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ angegeben. (KWADE et al. 2018)

Der genannte Geschwindigkeitsbereich stimmt mit den Maximalgeschwindigkeiten aktuell angebotener Kalandrier von 100 $\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ (BREYER ENERGY SOLUTIONS 2022; CREATIVE & INNOVATIVE SYSTEMS 2022) bis zu 120 $\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ (LEAD CHINA 2020) überein. Bei Kalandrieranlagen im Pilotmaßstab ist die maximale Walzengeschwindigkeit mit 10 $\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ meist geringer, da neben der begrenzten Materialverfügbarkeit auch der Walzendurchmesser kleiner ist, meist zwischen 400 mm und 600 mm (SCHREINER et al. 2019; MEYER et al. 2017). Die maximalen Linienlasten⁹ im Pilotmaßstab betragen 1.500 $\text{N}\cdot\text{mm}^{-1}$ (MEYER 2019; SCHREINER et al. 2019), wohingegen die maximale Linienlast bei industriell genutzten Kalandrern bis zu

⁹Die Linienlast berechnet sich aus der Walzkraft, geteilt durch die Breite des Walzguts.

4.000 N·mm⁻¹ betragen kann (BREYER ENERGY SOLUTIONS 2022; CREATIVE & INNOVATIVE SYSTEMS 2022).

Um eine bessere Kalandrierbarkeit der Elektrode zu erzielen, werden Walzentemperaturen von bis zu 150 °C eingestellt (MEYER 2019; SCHREINER et al. 2019). Eine Walzentemperierung bewirkt bei Elektroden unter anderem eine geringere elastische Rückfederung sowie eine geringere Ausdehnung in Maschinenrichtung (circa 0,5 % im Vergleich zu 0,75 % beim Kalandrieren bei Raumtemperatur). Des Weiteren wird im Vergleich zur Kalandrierung bei Raumtemperatur ein geringerer Verdichtungsdruck benötigt; auch Binderstruktur und Substratfolie werden dadurch weniger beansprucht. Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass durch eine Walzentemperierung höhere Elektrodendichten erzielt werden können. (CAO, YUAN, ZHAO et al. 2015, S. 485)

Eine Vortemperierung der Elektrode vor Eintritt in den Walzspalt kann durch eine Umschlingung der Walze um 180 ° beispielsweise über eine Walzenkontakttemperierung realisiert werden (BREYER ENERGY SOLUTIONS 2022). Es wird berichtet, dass eine sequentielle Kalandrierung zur Erreichung hoher Elektrodendichten ($\geq 3,6 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) vorteilhaft ist (PEOPLE & TECHNOLOGY 2022).

2.3 Verfahren zur Strukturbestimmung von Elektroden

Nachdem in den vorangegangenen Abschnitten die Elektrodenmaterialien, die Batterieproduktion sowie der Kalandrierprozess beschrieben wurden, werden im Folgenden die *Berechnung der Porosität* und die *Quecksilberporosimetrie* zur Strukturbestimmung eingeführt. Während die Berechnung der Porosität (vergleiche Unterabschnitt 2.3.1) eine schnelle Möglichkeit der Charakterisierung bietet, lassen sich mit der Quecksilberporosimetrie (vergleiche Unterabschnitt 2.3.2) weitere Struktureigenschaften wie beispielsweise Porengrößenverteilung und Porenvolumen charakterisieren.

2.3.1 Berechnung der Porosität

Die Porosität ist ein Maß für den theoretischen Hohlraum, welches im Bereich der Batterieelektroden dem Anteil des Hohlraums am beschichteten Volumen der Materialien entspricht. Die Porosität Φ lässt sich in Anlehnung an GULBINSKA (2014, S. 66–67), ZHENG et al. (2012) durch Gleichung 2.4 berechnen.

$$\Phi = 1 - \frac{V_{th}}{V_B} = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n V_i}{A_{probe} \cdot d_{probe,B}} = 1 - \frac{(m_{probe} - m_{probe,F}) \cdot \sum_{i=1}^n \frac{Anteil_i}{\rho_i}}{A_{probe} \cdot (d_{probe} - d_{probe,F})} \quad (2.4)$$

Nach Gleichung 2.4 lässt sich die Porosität Φ über den Vergleich des theoretischen Volumens V_{th} mit dem gemessenen Beschichtungsvolumen V_B bestimmen. Dabei ist A_{probe} die Fläche der Probe, d_{probe} die Probendicke, $d_{probe,B}$ die Beschichtungsdicke und $d_{probe,F}$ die Substratfoliendicke. Bei Elektroden setzt sich das theoretische Volumen V_{th} aus den einzelnen Massenanteilen der Beschichtungskomponenten V_i zusammen. Diese lassen sich aus der Differenz der Masse von Probe m_{probe} und Substratfolie $m_{probe,F}$ mit dem jeweiligen Anteil i und der zugehörigen Dichte ρ_i bestimmen. Von der Probenmasse wird dabei die Masse der

Substratfolie abgezogen, um die Porosität der Beschichtung zu erhalten. (GULBINSKA 2014, S. 66–67; ZHENG et al. 2012)

2.3.2 Quecksilberporosimetrie

Die Quecksilberporosimetrie ist eine Charakterisierungstechnik zur Bestimmung der Porengrößenverteilung poröser Materialien. Mittels der Quecksilberporosimetrie lassen sich Porengrößen zwischen 500 μm und 3,5 nm bestimmen. Die Quecksilberporosimetrie liefert neben der Porengrößenverteilung Informationen über das Gesamtporenvolumen, die Porosität, die Reindichte, die scheinbare Dichte sowie die spezifische Oberfläche der gemessenen Probe. (ALLEN 1981, S. 564; SCHÜTH et al. 2002, S. 309)

Unter der Annahme zylindrischer Poren lässt sich durch eine Modifizierung der Young-Laplace-Gleichung die Washburn-Gleichung ableiten (Gleichung 2.5) und der Porenradius r_{pore} berechnen.

$$r_{\text{pore}} = - \frac{2\gamma \cdot \cos\theta}{\Delta p} \quad (2.5)$$

Dabei werden die beiden bestimmbareren Materialwerte *Oberflächenspannung* von Quecksilber γ und *Kontaktwinkel* zwischen Quecksilber und Probe θ sowie der *messbare Druckunterschied* Δp in Gleichung 2.5 eingesetzt. Da Quecksilber eine nicht benetzende Flüssigkeit (Kontaktwinkel $> 90^\circ$) ist, kann der notwendige Druck, der erforderlich ist, um Quecksilber in die Poren zu drücken mit den entsprechenden Porengrößen in Beziehung gestellt werden. (ALLEN 1981, S. 564; SCHÜTH et al. 2002, S. 309–312)

Wie in Gleichung 2.5 beschrieben, wird die Porengröße aus den dazugehörigen Druckwerten ΔP sowie den Materialwerten Oberflächenspannung γ und Kontaktwinkel zwischen Quecksilber und Probenoberfläche θ unter Verwendung der Washburn-Gleichung bestimmt. Mit der Quecksilberporosimetrie wird dabei die größte Eingangsöffnung zu einer Pore und nicht die tatsächliche Hohlraumgröße der Pore bestimmt. Der Porenradius beschreibt somit den Radius der größten Zylinderöffnung. Da Quecksilber in Poren, die keine Verbindung zur Oberfläche besitzen, nicht eindringen kann, werden diese bei der Quecksilberporosimetrie nicht dargestellt. (SCHÜTH et al. 2002, S. 332–333; GIESCHE 2006)

Eine wichtige Kenngröße für eine erfolgreiche Bestimmung der Porengrößenverteilung ist das Probengewicht. Der Probenraum des Penetrometers (siehe Abbildung 2.10) sollte dabei möglichst vollständig ausgefüllt sein, da dies zu einer höheren Genauigkeit der Messergebnisse führt. Hierfür kann es notwendig sein, dass mehrere Probenstücke eingebracht werden müssen. (SCHÜTH et al. 2002, S. 317–328; GIESCHE 2006, S. 11)

Das in der Quecksilberporosimetrie eingesetzte Penetrometer, ist eine Kombination aus einem Probenraum und einer Glaskapillare mit Metallbeschichtung, in welcher sich das Quecksilberreservoir befindet (WEBB 2001). Da poröse Materialien dazu neigen, Wasser anzuziehen, wird das mit der Probe befüllte Penetrometer initial evakuiert, bevor die Kapillare und der restliche Probenraum mit Quecksilber gefüllt werden. Während der Messung wird über eine Kapazitätsmessung an der Kapillare das in die Probe gedrückte Quecksilbervolumen aufgezeichnet. Im Anschluss an die Messung wird mit dem jeweils zum Zeitpunkt herrschenden Druck und dem intrudierten Quecksilbervolumen die Porengrößenverteilung berechnet. Um Randeffekte möglichst ausschließen zu können, sollten während des gesamten Messvorgangs 70–80 % des ursprünglich im Kapillarrohr befindlichen Quecksilbers in den Probenbehälter gedrückt werden. (SCHÜTH et al. 2002, S. 318; GIESCHE 2006, S. 11)

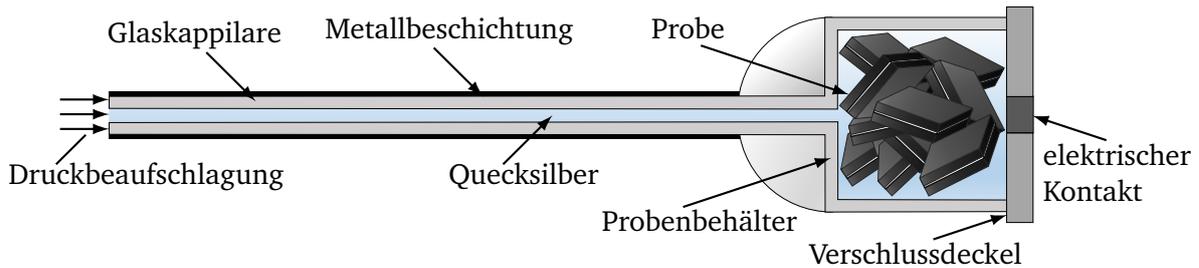


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung eines Penetrometers, gefüllt mit Elektrodenproben, in Anlehnung an SCHÜTH et al. (2002, S. 317), FROBOESE et al. (2017)

Die resultierende Porengrößenverteilung von Elektroden, die sich aus porösen Partikelaggregaten zusammensetzen, weist eine multimodale Porengrößenverteilung mit mehreren charakteristischen Maxima auf (vergleiche Abbildung 3.1), die je nach Größenordnung der Porosität zwischen den Aggregaten sowie der Porosität innerhalb der Einzelpartikel zugeordnet werden können. (SCHÜTH et al. 2002, S. 335; FROBOESE et al. 2017)

2.4 Diskrete-Elemente-Methode

Die DEM wurde erstmals von CUNDALL und STRACK (1979) eingeführt und ist eine numerische Methode, um die Wechselwirkungen von Partikeln zu bestimmen. Da die Deformationen der einzelnen Partikel im Vergleich zur makroskopischen Verformung des Materials gering sind, wird anstatt der Verformung der einzelnen Partikel als Approximation eine Überlappung der Partikel zueinander angenommen. Dies wird als Weich-Sphären-Ansatz bezeichnet.

2.4.1 Kontaktdetektion zwischen Partikeln und Ablauf einer DEM-Simulation

DEM beruht auf der Annahme, dass diskrete Partikel unabhängig voneinander verschoben werden und nur an Kontaktpunkten miteinander interagieren können. Die Interaktion zwischen Partikeln erfolgt über Kontaktgesetze, um die Kräfte zwischen den Partikeln, d. h. Normal- und Reibungskräfte, zu beschreiben. Die Partikel werden als starr angenommen, unterliegen an den Kontaktstellen aber lokalen Verformungen. Aus diesen werden die daraus resultierenden Kräfte aus der Partikelüberlagerung berechnet. Die Gleichgewichtskontaktkräfte und -verschiebungen von belasteten partikulären Systemen werden durch Lösen der Gleichungen 2.6 und 2.7 ermittelt, welche die Bewegung der einzelnen Partikel beschreiben. Die Bewegungen der Partikel sind das Resultat von Störungen, die an den Grenzen eingebracht werden und sich durch das System ausbreiten. (CUNDALL und STRACK 1979; THORNTON 2015, S. 13; YAN et al. 2015)

$$m_i \frac{d v_i}{d t} = \sum_j (F_{ij}^n + F_{ij}^t) + m_i \cdot g \quad (2.6)$$

$$I_i \frac{d \omega_i}{d t} = \sum_j (R_i \times F_{ij}^t - \tau_{ij}^r) \quad (2.7)$$

Dabei stellt m_i die Masse, v_i die Translationsgeschwindigkeit, g den Gravitationsvektor, I_i das Trägheitsmoment und ω_i die Rotationsgeschwindigkeit des Partikels i dar. F_{ij}^n und F_{ij}^t sind die Normal- und Tangentialkraft aufgrund der Wechselwirkung zwischen Partikel i und j im aktuellen Simulationszeitschritt (vergleiche Abbildung 2.11). R_i ist der Vektor zwischen dem Zentrum des Partikels i und dem Kontaktpunkt, an dem die Kraft F_{ij}^t angreift. τ_{ij}^r ist das Drehmoment durch Rollreibung.

In Abbildung 2.11 ist schematisch der Kontakt zwischen zwei Partikeln dargestellt, wobei Normalkraft F_{ij}^n , Tangentialkraft F_{ij}^t , Drehmoment τ_{ij}^r , Geschwindigkeitskomponenten v_i , v_j sowie Winkelgeschwindigkeiten ω_i und ω_j für Partikel i und j skizziert sind.

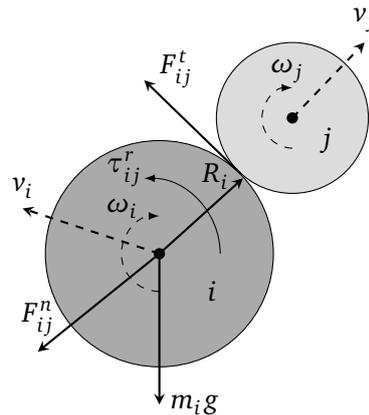


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung eines Kontakts zwischen zwei Partikeln i und j sowie die Kennzeichnung der Kräfte, der Geschwindigkeitskomponenten und der Momente in Anlehnung an CUNDALL und STRACK (1979), YAN et al. (2015)

Die Wechselwirkungen zwischen benachbarten Partikeln werden als dynamischer Prozess modelliert, die zeitliche Entwicklung des Systems wird durch die explizite Finite-Differenzen-Methode (vergleiche GROSSMANN et al. (2007, 25 ff.)) berechnet, um neue Partikelpositionen und -geschwindigkeiten zu erhalten (THORNTON 2015, S. 2). Die numerische Berechnung der DEM gliedert sich nach CUNDALL und STRACK (1979) in folgende drei Schritte:

1. Kontaktberechnung,
2. Integrieren der Bewegungsgleichungen und
3. Übergang zum nächsten Simulationszeitschritt.

Die Bewegung wird auf Partikel-Partikel-Basis modelliert. Die Kontaktberechnung der DEM gliedert sich in die Kontaktfindung und Berechnung der Kontaktkräfte, welche in Abhängigkeit des Kontaktmodells auftreten. Ein Kontakt zwischen zwei Partikeln besteht, wenn die Überlappung $\delta_n \leq 0$ ist. Die Überlappung δ_n berechnet sich nach Gleichung 2.8 durch den Betrag der Ortsvektoren \mathbf{p}_i und \mathbf{p}_j zum jeweiligen Kugelmittelpunkt abzüglich der Kugelradien r_i und r_j .

$$\delta_n = |\mathbf{p}_i - \mathbf{p}_j| - (r_i + r_j) \quad (2.8)$$

Bei der numerischen Beschreibung des dynamischen Verhaltens werden Simulationszeitschritte durchlaufen, bei denen die Geschwindigkeiten und Beschleunigungen als konstant angenommen werden. Da das Verhalten jedes Partikels individuell berechnet wird, ist es wichtig,

den Simulationszeitschritt ausreichend klein zu wählen, so dass sich während eines einzelnen Simulationszeitschritts die Kräfte nicht weiter als auf das unmittelbare Nachbarpartikel ausbreiten. (CUNDALL und STRACK 1979; MORRISSEY 2013, S. 37)

Nachdem alle Partikelpositionen und -geschwindigkeiten berechnet und die Daten gespeichert sind, wird die Simulationszeit um einen Simulationszeitschritt t_s inkrementiert (RACKL 2018, S. 20). Zur Abschätzung eines geeigneten Simulationszeitschritts t_s wird bei der DEM der kritische Rayleigh-Zeitschritt t_R (vergleiche Gleichung 2.9) verwendet (THORNTON 2015, S. 16–17; SHENG et al. 2004). Wenn der Simulationszeitschritt t_s zu groß gewählt ist, wird die Simulation instabil, da die Partikel sich nicht mehr gemäß der modellierten Gesetze verhalten (MATUTTIS und CHEN 2014, S. 76); Grund dafür sind Störungswellen¹⁰ (THORNTON 2015, S. 16).

$$t_R = \frac{\pi \cdot r_{min}}{v_R} = \left(\frac{\pi \cdot r_{min}}{0,8766 + 0,1631 \nu} \right) \cdot \sqrt{\frac{\rho}{G}} \quad (2.9)$$

Dabei stellt r_{min} den *kleinsten Partikelradius*, v_R die *Geschwindigkeit der Rayleigh-Welle*¹¹, ν die *Querkontraktionszahl*, ρ die *Dichte* und G den *Schubmodul* des Partikels dar. Da die Geschwindigkeit, mit der sich Störungswellen durch das System verbreiten können, von physikalischen Eigenschaften wie Massenverteilung und Steifigkeit des Systems abhängt, ist auch der Simulationszeitschritt eine Funktion dieser Eigenschaften (POTYONDY und CUNDALL 2004). Um stabile DEM-Modelle mit physikalisch sinnvollen Ergebnissen zu erzielen, sollte der Simulationszeitschritt t_s so klein gewählt werden, dass die Störungswelle während eines Simulationszeitschritts nur auf unmittelbar in Kontakt stehende Partikel begrenzt wird, daher ist der Simulationszeitschritt als Prozentsatz des Rayleigh-Zeitschritts definiert. (THORNTON 2015, S. 16; RAYLEIGH 1885).

Unter der Berücksichtigung, dass zu jedem einzelnen Simulationszeitschritt die Kontakte aller Einzelpartikel aufgelöst werden, wird klar, dass die DEM einen hohen Berechnungsleistungsbedarf hat, der maßgeblich vom Rayleigh-Zeitschritt beeinflusst wird. (RACKL 2018, S. 21)

In Abbildung 2.12 ist der schematische Ablauf einer DEM-Simulation grafisch dargestellt. Für den Start der Verdichtungssimulation müssen zunächst die Partikel generiert, die Kontaktmodelle ausgewählt und an das jeweilige Materialverhalten angepasst werden. Nachdem die initialen Schritte der Simulation erfolgt sind und der Simulationszeitschritt definiert ist, wird eine Geometrie mit der gewählten Geschwindigkeit in Richtung der Partikel bewegt. Die Geometrie wird inkrementell in Richtung des Partikelbetts bewegt. Dabei wird in jedem Simulationszeitschritt detektiert, ob sich Kontakte und Kräfte zwischen Geometrie und Partikel oder aber zwischen den Partikeln selbst ergeben (vergleiche Gleichung 2.8). Sobald dies für alle Partikel im System für den einen Simulationszeitschritt berechnet wurde, werden die neuen Kräfte und Positionen der Partikel aktualisiert, die Geometrie bewegt und der Simulationszeitschritt um einen inkrementellen Wert erhöht. Dieser Zyklus wird wiederholt, bis die voreingestellte Simulationszeit t_{ende} erreicht ist.

¹⁰Störungswellen breiten sich in Feststoffen durch Rayleigh-, Distortions- und Dilatationswellen aus und können auch von Partikeln in einem größeren räumlichen Abstand ausgehen (THORNTON 2015, S. 16). Die Energieweitergabe der Störungswellen erfolgt dabei zu 67% von Rayleigh-Wellen, zu 26% von Distortionswellen und zu 7% von Dilatationswellen (MILLER und PURSEY 1955; THORNTON 2015, S. 17).

¹¹Da der Geschwindigkeitsunterschied von Rayleigh- und Distortionswellen gering ist und Dilatationswellen aufgrund ihrer geringen Energieweitergabe vernachlässigt werden, wird angenommen, dass die Störungswellen sich mit der Rayleigh-Wellengeschwindigkeit ausbreiten (THORNTON 2015, S. 17).

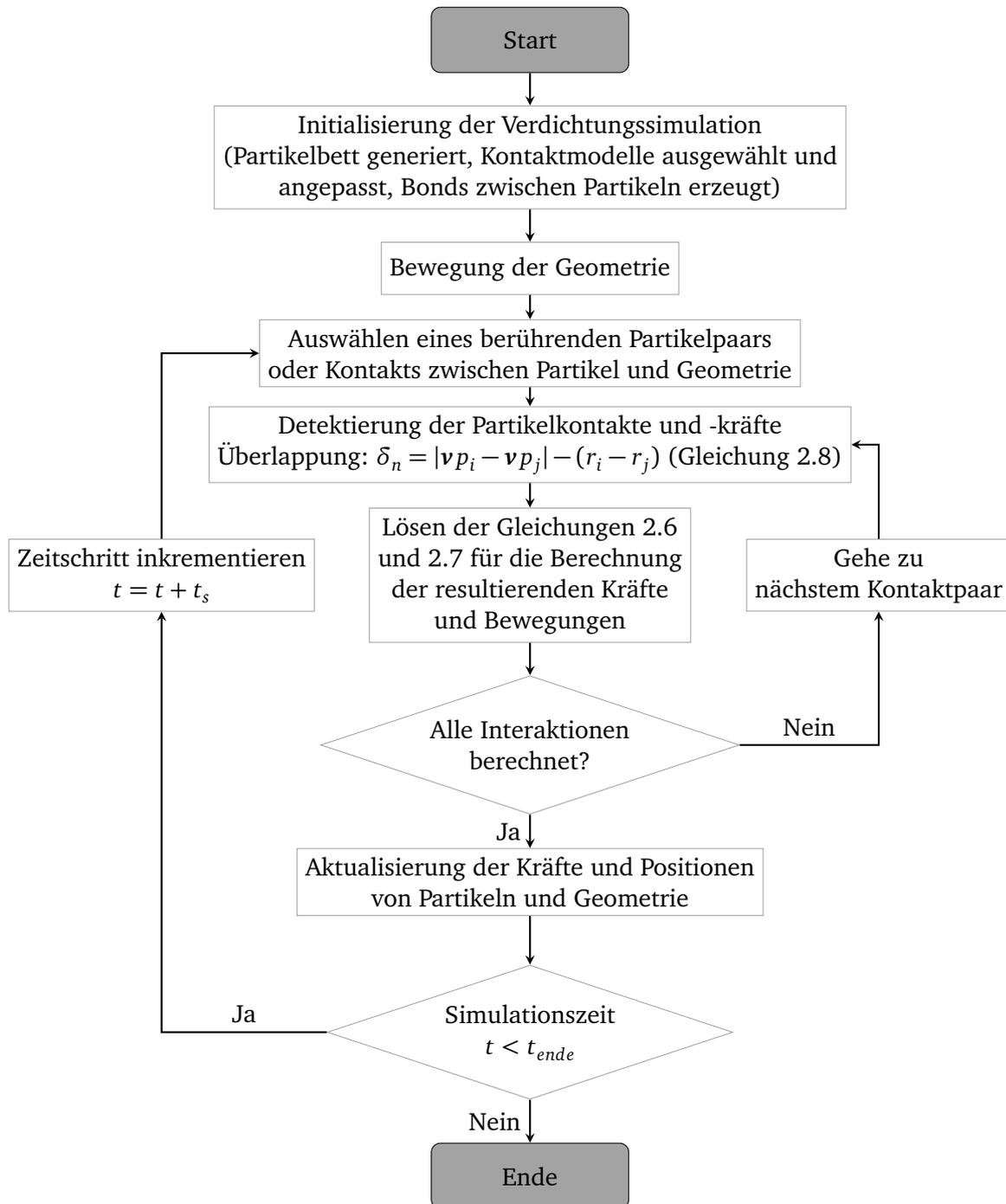


Abbildung 2.12: Ablaufdiagramm einer DEM-Simulation beginnend mit der Initialisierung der Verdichtungssimulation, der Detektierung der Kräfte und Kontakte für Partikel und Geometrie, der Aktualisierung der Kräfte und Positionen und endend mit der Inkrementierung des letzten Simulationszeitschritts in Anlehnung an WEILER et al. (2009), MORRISSEY (2013, S. 66–69)

2.4.2 Kontaktmodelle Edinburgh-Elasto-Plastic-Adhesion und Bonding

Um die Kräfte, welche während eines Kontakts der Partikel entstehen, berechnen zu können, werden in der DEM Kontaktmodelle eingesetzt. Wie in Abbildung 2.13 dargestellt, setzen sich diese in der Regel aus den skizzierten Grundelementen Feder, Dämpfer und Gleitelementen zusammen, um das Systemverhalten mit möglichst geringem Rechenaufwand beschreiben zu können.

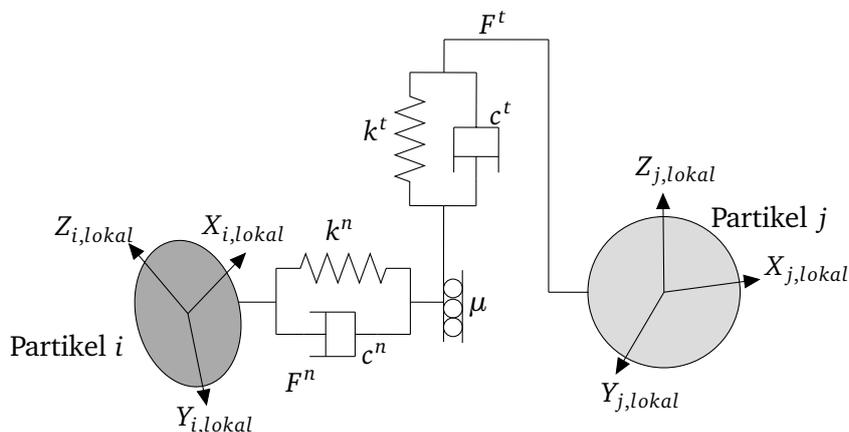


Abbildung 2.13: Hertz-Mindlin Kontaktmodell mit Darstellung von Feder-, Dämpfer- und Gleitelement in Anlehnung an RACKL et al. (2017)

Dabei stellen F^n und F^t die *Normal-* bzw. *Tangentialkraft*, μ den *Reibungskoeffizienten*, k^n und k^t die *Federkonstanten* sowie c^n und c^t die *Dämpfungskonstanten* in Normal- bzw. Tangentialrichtung dar. $X_{i,lokal}$, $Y_{i,lokal}$, $Z_{i,lokal}$, $X_{j,lokal}$, $Y_{j,lokal}$ und $Z_{j,lokal}$ repräsentieren das lokale kartesische Koordinatensystem für Partikel i und j .

Je nach Systemverhalten können unterschiedliche Kontaktmodelle ausgewählt, kombiniert oder erstellt werden (MORRISSEY 2013, S. 44–55). Da im Rahmen der vorliegenden Arbeit die beiden Kontaktmodelle EEPA und Bonding verwendet werden, wird der folgende Abschnitt genutzt, um diese kurz zu skizzieren. Das EEPA-Kontaktmodell ist ein nicht lineares Hysterese-Federmodell, welches die elastisch-plastische Verformung der Partikel an den Kontaktstellen und zusätzlich eine Haftkraftkomponente berücksichtigt, die eine Funktion der plastischen Kontaktverformung ist (je näher die Partikel zusammen sind, desto ausgeprägter die Haftkraft). Die Bereiche Belastung, Entlastung, Wiederbelastung und Adhäsion werden im EEPA durch fünf Parameter definiert: k_1 für die *Ausgangssteifigkeit*, k_2 für die *Steifigkeit bei Entlastung oder Wiederbelastung*, die *konstante Haftzugfestigkeit* f_0 , den *Adhäsionsparameter* k_{adh} und den *Steifigkeitsexponenten* n . Das EEPA-Kontaktmodell erfasst die Reibungs-Adhäsions-Kontaktmechanik, indem k_1 und k_2 den elastisch-plastischen Kontakt, f_0 konstante Van-der-Waals-(Haft-)Kräfte, k_{adh} die Adhäsions-Entlastungssteifigkeit und der Exponent n die Linearität oder Nichtlinearität sowie die resultierende Kontaktplastizität aller Kontakte repräsentiert bzw. definiert. Eine schematische Darstellung der Normalkraft gegenüber der Partikelüberlappung für das EEPA-Modell ist in Abbildung 2.14 skizziert. (THAKUR et al. 2014)

Dabei beschreibt δ die Überlappung zwischen zwei Partikeln, f_0 eine konstante Anziehungskraft zwischen den Partikeln, f_{min} die maximale Adhäsionskraft, k_1 die elastische und k_2 die plastische Steifigkeit sowie k_{adh} die Steigung des Entlastungspfads. Durch die Exponenten n und χ kann die Form der jeweiligen Pfade verändert werden. Die plastische Verformung nach Krafteinwirkung wird durch δ_p angegeben. δ_{min} und δ_{max} kennzeichnen die minimale

und maximale Überlappung der Partikel. Somit erfolgt die Partikelüberlappung in den vier Phasen: Partikel-Kollision a), elastische Kontaktverformung b), elastoplastische Verformung c) und Partikel-Ablösung d).

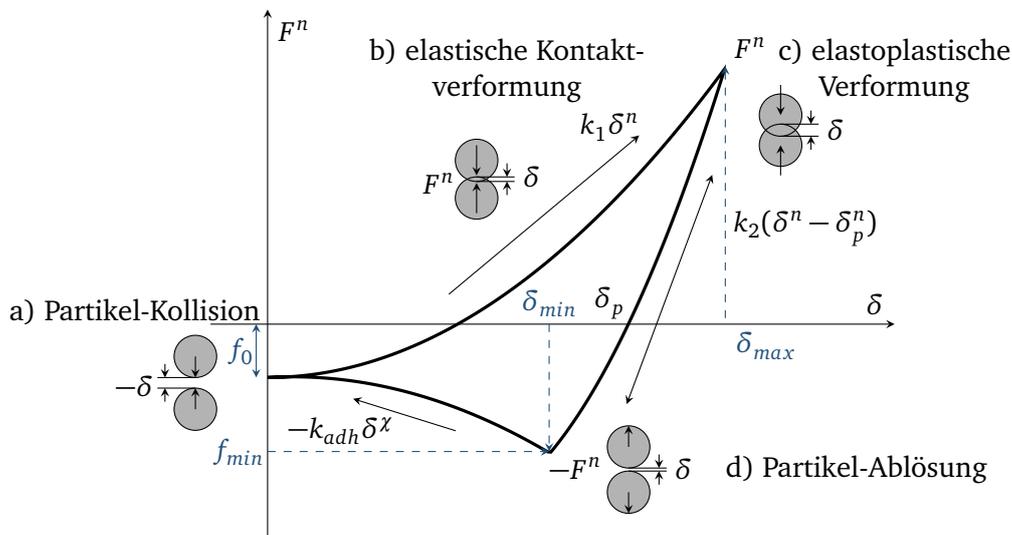


Abbildung 2.14: EEPA-Kontaktmodell mit skizzierter Partikelüberlappung in Anlehnung an MORRISSEY (2013, S. 68), THAKUR et al. (2014), TOMAS (2007)

Während der Erstbelastung folgt das Kontaktmodell dem Belastungspfad k_1 , bei Eintritt der Entlastung wechselt das Kontaktmodell in die Entlastungskurve k_2 . Ähnliches gilt für den Wiederbelastungsfall. Bis zur vorherigen maximalen Belastungskraft wird der k_2 -Pfad durchlaufen, ab Überschreitung der vorherigen maximalen Belastungskraft durchläuft das Kontaktmodell den k_1 -Pfad (THAKUR et al. 2014; MORRISSEY 2013, S. 63–89). Das EEPA-Kontaktmodell kann für die Interaktionen zwischen Partikeln und für die Interaktion zwischen Partikel und Geometrie angewendet werden (ZHAO et al. 2020). Wird der Exponent $n = 1$ gewählt, ist der in Abbildung 2.14 dargestellte Verlauf für Belastung und Entlastung linear. Für eine Herleitung des EEPA-Modells sei auf MORRISSEY (2013, S. 63–89), THAKUR et al. (2014) verwiesen.

Im Bonding-Kontaktmodell werden Partikel, deren Distanz im definierten Simulationszeitschritt einen festgelegten Wert unterschreitet, durch Bonds mit zylindrischer Form verbunden. Hierdurch werden intermolekulare Kräfte im System abgebildet. Eine schematische Darstellung eines Bonds ist in Abbildung 2.15 skizziert. (POTYONDY und CUNDALL 2004)

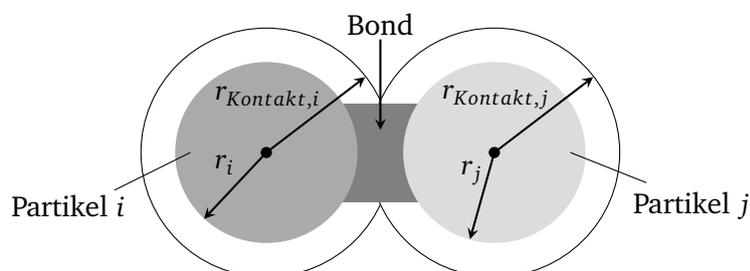


Abbildung 2.15: Schematische Darstellung eines Bonds zwischen zwei Partikeln in Anlehnung an BROWN et al. (2014), POTYONDY und CUNDALL (2004)

Wie in Abbildung 2.15 dargestellt, wird als Initialisierungskriterium für die Erzeugung eines Bonds häufig ein Kontaktradius r_{Kontakt} angegeben. Wenn sich die Kontaktradien von zwei

Partikeln im festgelegten Simulationszeitschritt berühren oder schneiden, wird ein Bond zwischen diesen Partikeln generiert. Ein Bond kann also zwischen zwei Partikeln ausgebildet werden, obwohl die Partikel sich physisch nicht berühren, sondern lediglich durch den virtuellen Kontaktradius r_{Kontakt} das Kriterium zur Erzeugung der Bonds erfüllen. Der Wert der Kontaktradien hat demnach einen direkten Einfluss auf die Anzahl erzeugter Bonds. Bei kugelförmigen Partikeln werden die Bonds meist als Zylinder mit gleichmäßigem Querschnitt angenommen. (BROWN 2013, S. 16–19)

Der Simulationszeitschritt, in welchem die Bonds erzeugt werden, ist beliebig wählbar. Der ausgebildete Bond-Kontakt hat einen endlichen Festigkeitskennwert (z. B. Zug-, Druck- oder Biegefestigkeit). Sobald die kritische Normalspannung σ_{max} oder die kritische Schubspannung τ_{max} überschritten ist, versagt die Bindung, die Partikel sind nicht mehr über Bonds verbunden. Bei zunehmender Belastung eines durch Bonds verbundenen Partikelsystems werden die Bonds gebrochen. Zerstörte Bonds können sich nicht regenerieren. (POTYONDY und CUNDALL 2004)

Ein Bond wird in jedem Simulationszeitschritt als ein separates Objekt betrachtet, für das die in jedem Simulationszeitschritt auf das Bond wirkenden Kräfte und Momente berechnet werden (DOSTA et al. 2017). Die Verformung eines Systems aus Partikeln mit dem Bonding-Kontaktmodell basiert hauptsächlich auf der Annahme, dass die Verformung des Systems vorrangig durch Gleiten und Drehen der Partikel hervorgerufen wird (vergleiche Kapitel 2.2.1) und weniger durch die Verformung individueller Partikel (POTYONDY und CUNDALL 2004). Da durch Bonds eine lokale, nicht viskose Dämpfung ins System eingebracht wird (POTYONDY und CUNDALL 2004), tragen Bonds dazu bei, dass Energiedissipation im System stattfindet. Die Bonds interagieren dabei nicht als elastische Feder, sondern tragen durch das Brechen der Bonds zur Energiedissipation bei. (DOSTA et al. 2017; SANGRÓS GIMÉNEZ et al. 2018)

Im Gegensatz zum vorgestellten EEPA-Kontaktmodell unterscheidet sich das Bonding-Kontaktmodell im Wesentlichen dadurch, dass Bonds nur zwischen zwei Partikel ausgebildet werden können und nicht zwischen Partikel und Geometrie (POTYONDY und CUNDALL 2004). Durch Kombination von Kontaktmodellen können Materialverhalten realistisch nachgebildet werden (BROWN 2013, S. 23), indem beispielsweise der Einfluss der Kontaktmodelle in den jeweiligen Verdichtungsphasen unterschiedlich ist.

Kapitel 3

Stand des Wissens

Aufbauend auf den im vorhergehenden Kapitel geschaffenen theoretischen Grundlagen erfolgt in diesem Kapitel die Vorstellung relevanter Erkenntnisse aus dem Stand der Forschung, welche die Basis für die inhaltliche Ausarbeitung der vorliegenden Forschungsarbeit bilden. Zunächst werden in Abschnitt 3.1 die Auswirkungen des Kalandrierens beschrieben. In Abschnitt 3.2 werden analytische und simulationsbasierte Ansätze zur Modellierung des Kalandrierprozesses vorgestellt. Abschnitt 3.3 fasst die wesentlichen Aspekte dieses Kapitels zusammen.

Aus Gründen der Nachvollziehbarkeit wurden die Notationen der Formelzeichen in diesem Kapitel vereinheitlicht. Dadurch ergeben sich im Vergleich zu den Originalquellen zum Teil abweichende Formelzeichen.

3.1 Erkenntnisse zu den Auswirkungen des Kalandrierens

Wie in Abschnitt 2.2.2 beschrieben, besteht beim Kalandrieren ein Zielkonflikt bei der Auswahl der geeigneten Porosität. Je nach Anwendungsbereich der Batteriezelle und Zusammensetzung der Batterieelektroden werden diese von einer Ausgangsporosität von 45–60 % auf 18–35 % Porosität kalandriert (ANDRE et al. 2015; GALLAGHER et al. 2016; KWADE et al. 2018; SCHMIDT et al. 2018; JOSSEN und WEYDANZ 2019, S. 116). Bei mobilen Anwendungen ist insbesondere die Energiedichte ein wichtiges Kriterium. Da Kalandrieren maßgeblich die mechanischen, elektrischen und elektrochemischen Eigenschaften der Elektroden beeinflusst, werden in den folgenden zwei Abschnitten literaturbasiert die Erkenntnisse zu den Auswirkungen des Kalandrierens auf die Elektrode, die elektrochemische Zellperformance sowie auf die nachfolgenden Prozessschritte beleuchtet.

3.1.1 Einfluss des Kalandrierens auf die Elektrode und die Zellperformance

ZHENG et al. (2012) untersuchten die mechanischen Eigenschaften von NMC-111-Kathoden bei unterschiedlichen Porositätsstufen sowie die elektrochemische Performance gegenüber Lithium. Hierzu wurden Kathoden mit einem Massenanteil von 85 % NMC-111, 8% PVDF und 7 % Leitruß bei einer Massenbeladung¹ von $30 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ verwendet. Mittels REM-Aufnahmen

¹Die angegebenen Massenbeladungen in dieser Dissertation beziehen sich auf einseitige Beschichtungen.

wurde gezeigt, dass die Abnahme der Elektrodendicke hauptsächlich durch Morphologieänderungen von Binder und Leitruß zustande kommt, da keine Deformation der Aktivmaterialpartikel beobachtet wurde. Die Ergebnisse zeigen, dass für die untersuchte NMC-111-Kathode unter Berücksichtigung elektrischer und ionischer Leitfähigkeit, mechanischer Eigenschaften, spezifischer Energiedichte und C-Raten-Fähigkeit die optimale Porosität zwischen 30–40 % liegt. (ZHENG et al. 2012)

CHU et al. (2012) betrachteten den Einfluss der Dichte ($2,8\text{--}3,6\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) von LCO-Kathoden auf die Entladeratenfähigkeit gegenüber Grafit-Anoden. Hierfür wurden LCO-Kathoden mit einem Massenanteil von 91 % LCO, 6 % Grafit und 3 % PVDF mit einer Massenbeladung von $42,57\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ analysiert. Bei C-Raten < 1 steigt die Entladekapazität mit zunehmender Elektrodendichte, bei C-Raten > 2 ist die Entladekapazität invers zur Elektrodendichte. Dies lässt sich damit erklären, dass im Bereich der untersuchten Massenbeladung bei C-Raten < 1 der Kontaktwiderstand der limitierende Faktor ist und dieser durch einen besseren Kontakt zwischen den Partikeln durch die Verdichtung reduziert wird. Bei Entladeraten $> 2C$ wird die Entladekapazität zusätzlich zum Kontaktwiderstand durch die Ionen-Leitfähigkeit in der flüssigen Phase und der Benetzbarkeit durch den Elektrolyten bestimmt, wobei die beiden letztgenannten limitierend sind. Die Autor:innen empfehlen für die untersuchte LCO-Kathode eine Elektrodendichte zwischen $3,2\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ und $3,4\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, was einer Porosität zwischen 37 % und 32 % entspricht. (CHU et al. 2012)

VAN BOMMEL und DIVIGALPITIYA (2012) untersuchten den Einfluss der Kalandrierung auf LFP-Kathoden. Hierfür werden diese mit einem Massenanteil von 90 % LFP und jeweils 5 % PVDF sowie Leitruß mit einer unkalandrierten Elektrodendicke von $52\text{ }\mu\text{m}$ (Dichte $1,4\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) und einer auf $30\text{ }\mu\text{m}$ (Dichte $2,5\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) kalandrierten Elektrodendicke betrachtet. Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)-Messungen zeigen eine geringere Impedanz der kalandrierten im Vergleich zu den unkalandrierten Kathoden ($20\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$ gegenüber $70\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$). Durch REM-Aufnahmen vor und nach der Kalandrierung wurde gezeigt, dass die verringerte Impedanz hauptsächlich durch das Eindringen der LFP-Partikel in die Substratfolie hervorgerufen wird, da hierdurch der Übergangswiderstand gesenkt wird. Dies führt bei den untersuchten LFP-Kathoden aufgrund geringerer Überpotenziale zu einer besseren Entladeratenfähigkeit. (VAN BOMMEL und DIVIGALPITIYA 2012)

TRAN et al. (2012) untersuchten die Auswirkungen der Verdichtung auf die elektrochemische Performance von NCA-Kathoden mit einem Massenanteil von 84 % NCA, jeweils 4 % Leitruß und -grafit sowie 8 % PVDF mit einer Nassschichtdicke zwischen $150\text{ }\mu\text{m}$ und $350\text{ }\mu\text{m}$. Zur Untersuchung der mechanischen Eigenschaften wurden Nanoindentationsmessungen² an NCA-Kathoden mit einer Massenbeladung von $8\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ ($250\text{ }\mu\text{m}$ Nassschichtdicke) vor und nach der Verdichtung (10 % Verdichtungsrate) mit einer hydraulischen Presse durchgeführt. Es wurde beobachtet, dass der Anteil der plastischen Deformationsenergie an der Gesamtdeformationsenergie durch die Verdichtung von 83 % auf 38 % sinkt. Die Verdichtung führt somit durch die Reduzierung des plastischen Verformungsanteils zu einer homogeneren Beschichtung. Zusätzlich wurde bei ansteigenden Verdichtungsraten beobachtet, dass eine stärkere Verdichtung mit der hydraulischen Presse zu einer höheren Haftzugfestigkeit führt. Ab einem

²Die Nanoindentation ist eine Methode aus der Werkstoffprüfung, bei der mithilfe eines tiefererfassenden Eindringkörpers gleichzeitig die Eindringkraft und der Eindringweg im Nano- oder Submikrobereich aufgezeichnet werden. Bei Eindringen des Eindringkörpers tritt zunächst eine elastische Verformung an der Oberfläche auf. Mit zunehmender Belastung wird die Verformung plastisch und führt zu einer nicht linearen Charakteristik der Belastungskurve. Während des Entastungsprozesses verbleibt der plastische Anteil der Verschiebung in der Probe, während der elastische Anteil der Verschiebung zurückgewonnen wird. Anhand der Last und der Position des Eindringkörpers relativ zur Oberfläche lassen sich Kraft-Weg-Daten ableiten und daraus Rückschlüsse auf das mechanische Verhalten der Probe ziehen. (WANG et al. 2018, S. 21–22; BHUSHAN und PALACIO 2012, S. 1576–1579)

Verdichtungsdruck von 694 MPa wird ebenfalls ein Eindringen der Aktivmaterialpartikel in die Substratfolie beobachtet. Für gute Zyklenstabilität und Entladeratenfähigkeit empfehlen die Autor:innen bei den untersuchten NCA-Kathoden Verdichtungsdrücke zwischen 520 MPa und 694 MPa, um die während der Zyklisierung auftretenden mechanischen Spannungen kompensieren zu können. Bei höheren Verdichtungsdrücken beobachten die Autor:innen eine Fragmentierung der Aktivmaterialpartikel und eine Beschädigung der Substratfolie. (TRAN et al. 2012)

HASELRIEDER et al. (2013) analysierten den Einfluss der Kalandrierung auf die Oberflächenmorphologie sowie auf die mechanische, strukturelle und elektrochemische Eigenschaften von Graphit-Anoden mit einem Massenanteil von 88 % Graphit, 8 % PVDF und 4 % Leitadditiven bei einer Massenbeladung von $9,14 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-1}$. Die Kalandrierung der untersuchten Verdichtungsraten 5 %, 10 %, 15 %, 20 % und 26 % erfolgte ausgehend von der unkalandrierten Anode mit einer Porosität von $\approx 56 \%$, mit einem Walzendurchmesser von 400 mm bei Raumtemperatur mit einer Walzengeschwindigkeit von $2 \text{ m}\cdot\text{min}^{-2}$. Durch die Verdichtung ändern sich die Oberflächenrauheit und die Oberflächenporen der Graphit-Anode. Ab einer Verdichtungsrate von 10 % wird zusätzlich eine Deformation der Aktivmaterialpartikel an der Oberfläche beobachtet, welche mit steigender Verdichtungsrate weiter zunimmt. Da die Deformationen der Oberflächenpartikel bei 20 % und 26 % Verdichtungsrate nahezu gleich groß sind, schlussfolgern die Autor:innen, dass die plastische Deformation in der untersuchten Graphit-Anode bei einer Verdichtungsrate von 20 % bereits das Minimum (durch Kalandrieren eliminiert) erreicht hat. Insbesondere durch die Reduzierung der plastischen Deformationsenergie führt die Kalandrierung zu einer Homogenisierung der mechanischen Elektrodeneigenschaften, welche für eine homogene Alterung der Batteriezelle relevant sind. Die elastische Deformationsenergie wird durch die Kalandrierung kaum beeinflusst, sondern maßgeblich durch den eingesetzten Binder (vor allem durch die Molekülkettenlänge und das Molekulargewicht) bestimmt. (HASELRIEDER et al. 2013)

Das mittels Quecksilberporosimetrie bestimmte Gesamtporenvolumen als Funktion des Porendurchmessers zeigt eine Verringerung bei steigenden Verdichtungsraten. Die beiden stärksten Verdichtungsraten (20 % und 26 %) zeigen jeweils eine ausgeprägte Reduzierung des Porenvolumens als Funktion des Porendurchmessers, wohingegen die Verdichtungsraten 5 %, 10 %, und 15 % ein ähnliches Porenvolumen aufweisen, welches kleiner als das Porenvolumen der unkalandrierten Anode ist. Das Fehlen der direkten Korrelation der Porenstrukturänderung zu der Verdichtungsrate ordnen die Autor:innen dem Kalandrierprozess mit Walzen zu, da beim Kalandrieren im Vergleich zu einer hydraulischen Presse neben den Normalkräften auch Scherkräfte bei der Verdichtung auftreten, welche eine Umordnung der Partikel bewirken können. Die Entladeratenfähigkeit der untersuchten Graphit-Anoden unterschieden sich in den betrachteten Verdichtungsraten kaum. In der Zyklenstabilität zeigten die unkalandrierten und die auf eine Verdichtungsrate von 10 % verdichteten Graphit-Anoden die besten Ergebnisse. Die Autor:innen empfehlen eine moderate Kalandrierung mit einer Verdichtungsrate zwischen 8–14 % bei den untersuchten Graphit-Anoden näher zu untersuchen, um eine optimale Verdichtungsrate für die elektrochemische Performance zu ermitteln. (HASELRIEDER et al. 2013)

LIM et al. (2016) analysierten die elektrochemische Performance von LCO-Kathoden gegenüber Lithium mit Massenbeladungen von $8,8\text{--}14,5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$. Hierzu wurden LCO-Kathoden mit einem Massenanteil von 94 % LCO und jeweils 3 % PVDF und Leitruß auf eine einheitliche Elektrodendicke von $40 \mu\text{m}$ kalandriert (Dichte $2,2\text{--}3,6 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$). Die Ergebnisse zeigen eine höhere Entladekapazität, eine bessere C-Ratenfähigkeit sowie höhere Energie- und Leistungsdichten mit steigender Verdichtungsrate. Die höheren Entladekapazitäten werden durch eine bessere elektrische Anbindung der LCO-Partikel bei höheren Dichten erklärt. EIS-Messungen

zeigen, dass der Ladungsübergangswiderstand der Elektrolyt-Elektroden-Grenzfläche und die Impedanz der SEI bei stärkerer Verdichtungsrate abnehmen. Kleinere Porengrößen und eine gleichmäßigere Porengrößenverteilung führen zu einer ausgeglicheneren Verteilung der Ruß-Binder-Matrix zwischen den LCO-Partikeln und somit zu einer größeren elektrochemisch aktiven Fläche. (LIM et al. 2016)

OLADIMEJI et al. (2016) untersuchten den Einfluss der Kalandrierung auf die elektrochemische Performance an LFP-Kathoden mit einem Massenanteil von 85 % LFP, 7 % Leitruß und 8 % PVDF gegenüber Lithium. Die Elektrodendichte vor dem Kalandrieren betrug $0,916 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ und wurde auf $2,63 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ erhöht. Die verdichteten Kathoden wiesen einen geringeren Kapazitätsabfall über die Lebensdauer auf, ebenso eine höhere Entladekapazität über die untersuchten C-Raten von 0,1 bis 5 sowie eine geringere Impedanz. (OLADIMEJI et al. 2016)

BOCKHOLT et al. (2016) betrachteten, wie sich die vorherige Verarbeitung und die Kalandrierung von NMC-111-Kathoden auf die Elektrodenstruktur und die elektrochemische Performance bei unterschiedlichen Zusammensetzungen auswirken. Hierzu wurden die Kathoden ausgehend von 45 % Porosität nach der Beschichtung auf 35 % und 25 % Porosität kalandriert. Bis zu einer Entladerate von 3C besitzen die zusammen mit Graphit-Anoden zu Vollzellen komplettierten untersuchten Kathoden eine ähnliche elektrochemische Performance. Bei höheren Entladeraten zeigen die am stärksten kalandrierten Elektroden eine geringere Entladekapazität. Dieses Verhalten erklären die Autor:innen mithilfe von REM-Aufnahmen, da bei 25 % Porosität Unterbrechungen in den elektrischen Leitpfaden beobachtet wurden und somit einzelne Aktivmaterialpartikel elektrisch schlechter angebunden oder isoliert sind. Des Weiteren zeigen die Autor:innen auf, dass die Zusammensetzung und die Slurryverarbeitung das Verdichtungsverhalten der Kathoden beeinflusst. Kathoden mit stärker agglomerierten Leitadditiven lassen sich dabei leichter kalandrieren als mit desagglomerierten Leitadditiven, da geringere Kräfte für die Verdichtung aufgebracht werden müssen, um die gleiche prozentuale Dickenänderung zu erzielen. (BOCKHOLT et al. 2016)

SCHILCHER et al. (2016) analysierten die Auswirkungen der Kalandrierung von LMO-Kathoden mit einem Massenanteil von 90 % LMO, 6 % Leitruß und 4 % PVDF bei einer Massenbeladung von $13,3 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ des Aktivmaterials bei Dichten zwischen $1,54 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ und $2,39 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Die untersuchten LMO-Kathoden liefern ab einer Dichte von $1,74 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ reproduzierbare und stabile Entladekapazitäten. Die Ausgangsentladekapazität korreliert bis zur elektrochemisch untersuchten Dichte von $2,35 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ mit der Elektrodendichte, d. h. stärker verdichtete Elektroden liefern höhere Entladekapazitäten. Bei höherer Verdichtung ist jedoch ein steilerer Abfall der Entladekapazität über die Zyklenzahl zu beobachten, womit für die Zyklisierung festgehalten wird, dass eine Verdichtung oberhalb von $2,06 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ zu geringerer Lebensdauer führt. Die elektrische Leitfähigkeit der LMO-Kathoden steigt mit zunehmender Elektrodendichte, da die Leitpfade mit ansteigender Verdichtung stärker ausgebildet werden und ein geringeres Porenvolumen vorhanden ist. Aus den Ergebnissen der Quecksilberporosimetrie zur Porengrößenverteilung identifizieren die Autor:innen zwei charakteristische Peaks: Der Peak bei kleineren Porendurchmessern ($\approx 0,1 \mu\text{m}$) wird hauptsächlich dem Leitruß zugeordnet, der zweite Peak zwischen $0,5\text{--}5 \mu\text{m}$ wird durch die LMO-Partikel ausgebildet. Durch das Kalandrieren werden die Peaks zu kleineren Porendurchmessern und -volumina verschoben, was zu einer höheren Elektrodendichte führt. (SCHILCHER et al. 2016)

Bei geringer Kalandrierung werden zuerst die durch Leitruß ausgebildeten Poren verringert. Die Autor:innen vermuten, dass die Reduktion durch eine Verdichtung der Zwischenräume zwischen den Leitrußsträngen hervorgerufen wird. Durch stärkere Kalandrierung werden hauptsächlich die größeren Porenbereiche reduziert. Bei niedrigen Verdichtungsraten reduziert sich die Haftzugfestigkeit, welche bei stärkerer Verdichtung wieder ansteigt und bei maximaler Verdichtung einen Höchstwert erreicht. Durch Untersuchungen der elastischen

und plastischen Eigenschaften mittels Mikrokompression konnte gezeigt werden, dass stärker verdichtete LMO-Kathoden eine geringere plastische und eine erhöhte elastische Verformung aufweisen. Dies wird damit begründet, dass die Umordnung der LMO-Partikel durch Kalandrieren erfolgt ist und die Poren innerhalb der Elektrode bereits reduziert sind. Die verbleibenden Poren wie beispielsweise durch den Leitruß induzierte Poren besitzen einen höheren elastischen Verformungsanteil. Mit zunehmender Kalandrierung wird in REM-Aufnahmen vermehrt eine Fragmentierung der Partikel beobachtet; dies führt voraussichtlich bei starker Kalandrierung zu der beobachteten geringeren Zyklenstabilität. (SCHILCHER et al. 2016)

HASELRIEDER (2016) führte die Prozess-Struktur-Eigenschaftsfunktion unter der Annahme einer direkten Abhängigkeit der elektrochemischen Funktionseigenschaften einer LIB von der mikroskopischen Struktur der Elektroden ein. Hierfür werden von Haselrieder geeignete Messverfahren zur Charakterisierung der Produkt- und Zwischenproduktmerkmale identifiziert, entwickelt und etabliert. (HASELRIEDER 2016)

Die Verdichtungseigenschaften und die mechanischen Beschichtungseigenschaften werden durch die Anzahl von Partikel-Leitruß-Partikel-Kontakten geprägt; diese korrelieren mit der Anzahl von Leitruß-Agglomeraten. Bei gleicher Verdichtungsrate werden ohne Leitruß höhere Linienlasten zur Verdichtung benötigt. Durch die beim Kalandrieren vorherrschenden Normal- und Tangentialkräfte wird eine Umordnung der Partikel in der partikulären Kompositbeschichtung durch die herrschenden Druck- und Schubspannungen initiiert. Die eingebrachte physikalische Verdichtungsenergie wird ohne Leitruß zu einem größeren Verhältnis dissipiert bzw. der mechanische Widerstand der Umordnungsprozesse erhöht. Leitruß dient gewissermaßen als *Schmierstoff* während der Partikelumordnung. Zusätzlich wird das Verdichtungsverhalten durch die Leitrußstruktur beeinflusst. Eine hohe Desagglomeration der Leitruß-Agglomerate bedingt, wie von BOCKHOLT et al. (2016) beobachtet, höhere Linienlasten bei der Kalandrierung. Bei überlithiierten und nickelreichen Hochvoltmaterialien mit einer höheren Fragilität und Sprödigkeit der Partikel kann durch einen adäquaten Leitrußanteil die notwendige Linienlast zur Einstellung der Beschichtungsdichte reduziert und damit die Auftretenswahrscheinlichkeit von Partikelfragmentierung verringert werden. (HASELRIEDER 2016, S. 132–144)

MEYER et al. (2017) untersuchten die Kalandrierung bei Raumtemperatur und deren Einfluss auf die Elektrodenstruktur doppelseitig beschichteter NMC-Kathoden und Grafit-Anoden. Die NMC-Kathoden mit einer Massenbeladung je Seite von $22,55 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ setzen sich aus den Massenanteilen 86 % NMC, jeweils 4 % Leitruß und Leitgrafit sowie 6 % Binder zusammen. Die untersuchten Grafit-Anoden besitzen einseitig eine Massenbeladung von $9,84 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ und setzen sich aus den Massenanteilen 85 % Grafit, 5 % Leitruß und 10 % Binder zusammen. An einem Kalendar mit 450 mm Walzendurchmesser wurde durch Einzelblattkalandrierung gezeigt, dass die Walzkraft sprunghaft ansteigt, sobald die Elektrode in den Spalt geführt wird und abrupt absinkt, sobald die Elektrode den Spalt verlässt. Sowohl für die Anoden als auch für die Kathoden wurde eine maximale Verdichtungsrate von 40 % vorgegeben und jeweils mit $2 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ und $5 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ kalandriert. Bei den gewählten Geschwindigkeiten unterscheiden sich die resultierenden Dichten nicht signifikant, die geringere Geschwindigkeit resultiert jedoch in einer leicht höheren Elektrodendichte. (MEYER et al. 2017)

Bei der maximal untersuchten Verdichtungsrate von 40 % wurden für die Kathoden Linienlasten von $\approx 1050 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-1}$ gemessen, wohingegen bei der Verdichtung der Anode bei vergleichbarer Verdichtungsrate $\approx 180 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-1}$ notwendig waren. Die Unterschiede in den Linienlasten werden hauptsächlich auf den Verdichtungswiderstand zurückgeführt. Dieser ist bei Kathoden fast doppelt so hoch wie bei Anoden. Die Beschichtung besteht hauptsächlich aus Aktivmaterialpartikeln, die NMC-Partikel sind im Vergleich zu den Grafit-Partikeln härter. Somit werden bei NMC-Partikeln höhere Kräfte für die Verformung benötigt, welche in Ver-

bindung mit der Reibung zwischen den Partikeln als hauptverantwortlich für das unterschiedliche Verdichtungsverhalten vermutet wird. Zusätzlich besitzen die NMC-Kathoden aufgrund der höheren Dichten der NMC-Partikel ($\approx 4,65 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) im Vergleich zu den Grafit-Partikeln ($\approx 2,26 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) der Anoden bei ähnlicher Ausgangsporosität (Kathode: 57 %, Anode: 61 %) höhere Dichten (Kathode: $1,84 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, Anode $0,87 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$). (MEYER et al. 2017)

Die durch Quecksilberporosimetrie ermittelte Porengrößenverteilung zeigt für die untersuchten Kathoden und Anoden einen bimodalen Kurvenverlauf. Die unkalandrierten Kathoden haben einen Peak bei $\approx 0,1 \mu\text{m}$, welcher den Poren zwischen den Leitadditiven zugeordnet wird, und einen Peak bei $\approx 1 \mu\text{m}$, welcher nach BOCKHOLT et al. (2016) den Poren zwischen den NMC-Partikeln zugeordnet wird. Im Vergleich zu den kleineren und sphärischen NMC-Partikeln bilden die schuppenförmigen Grafit-Partikel eine losere Packung. Daher befindet sich der Peak zwischen den unkalandrierten Grafit-Partikeln bei größeren Porendurchmessern ($\approx 6 \mu\text{m}$). Im Vergleich zu den Porenvolumina bei Kathoden (beide Peaks besitzen in etwa das selbe Porenvolumen) ist bei Anoden das durch die Grafit-Partikel ausgebildete Porenvolumen ungefähr doppelt so groß wie das durch Leitadditive bestimmte Porenvolumen. (MEYER et al. 2017)

Durch die Kalandrierung werden die Volumina reduziert und die Porendurchmesser verringert. (vergleiche Abbildung 3.1). Die dargestellte logarithmische Volumendichteverteilung $dV/d(\log d)$ beschreibt das Porenvolumen pro Volumeneinheit und pro logarithmischem Durchmesserintervall. (MEYER et al. 2017)

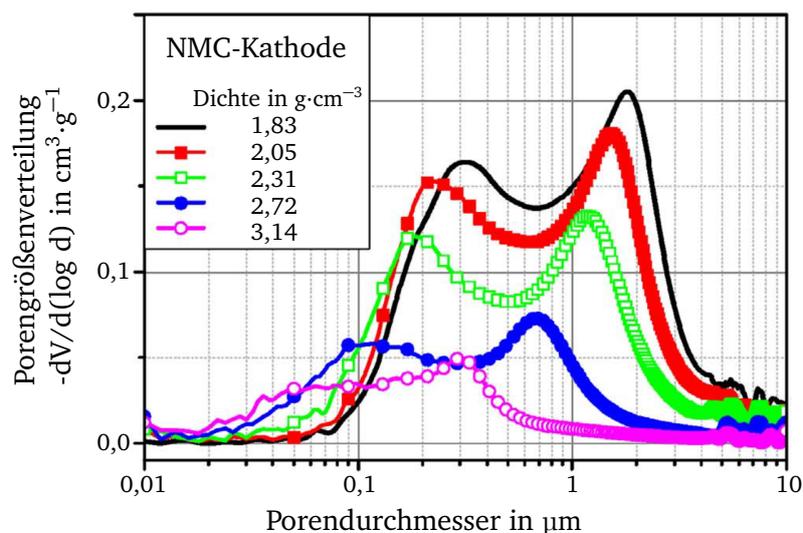


Abbildung 3.1: Porengrößenverteilung von NMC-Kathoden für unterschiedliche Beschichtungsdichten, ausgehend von der unkalandrierten NMC-Kathode (schwarze Linie), angepasst aus MEYER et al. (2017)

Bei der Verdichtung der Anoden dominiert die Reduzierung in den großen Porenbereichen. Die Autor:innen vermuten hier den Grund für die Tatsache, dass bei der Kalandrierung von Anoden weniger Kraft notwendig ist. Ein Vergleich der Porositätsbestimmung über die Beschichtungsdichte geteilt durch die mittlere Dichte der Einzelkomponenten (Gleichung 2.4) mit der Porositätsbestimmung durch Quecksilberporosimetrie zeigt, dass bei Kathoden eine Abweichung vorhanden ist, wohingegen über beide Verfahren bei der Anode eine ähnliche Porosität berechnet wird. Eine um $\approx 8 \%$ höhere berechnete Porosität im Vergleich zur mittels Quecksilberporosimetrie ermittelten Porosität bei Kathoden führen die Autor:innen auf geschlossene Poren innerhalb der NMC-Partikel zurück, welche mittels REM-Querschnittaufnahmen beobachtet wurden. (MEYER et al. 2017)

FROBOESE et al. (2017) beobachteten an Grafit-Anoden mit einem Massenanteil von 90 % Grafit, 5 % Leitruß und 5 % CMC bei einer Massenbeladung von $2,5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ ebenfalls, dass mit zunehmender Verdichtungsrate die Porendurchmesser zu kleineren Durchmessern verschoben werden und dass das Porenvolumen abnimmt. Zusätzlich wird bei hohen Verdichtungsraten eine Zunahme des Porenvolumens bei Porendurchmessern $< 0,1 \mu\text{m}$ beobachtet, da durch die Fragmentierung der Partikel zusätzlich kleine Poren erzeugt werden. (FROBOESE et al. 2017)

WESTPHAL et al. (2017) untersuchten die elektrische Leitfähigkeit von NMC-111 mit einem Massenanteil von 90 % NMC-111 und jeweils 5 % Leitruß und PVDF bei einer Massenbeladung von $16 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ bei unterschiedlich stark verdichteten Kathoden ($2,25\text{--}2,95 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$). Bei geringer Kalandrierung sinkt die elektrische Leitfähigkeit im Vergleich zu unkalandrierten Kathoden, da die durch Kalandrierung induzierten Schubspannungen elektrische Leitpfade innerhalb des Rußnetzwerks aufbrechen. Durch stärkere Kalandrierung werden die Partikel näher zueinander gebracht und bilden dadurch neue elektrische Leitpfade aus. Zusätzlich werden NMC-Partikel in die Substratfolie eingedrückt und reduzieren den Kontaktwiderstand zwischen Substratfolie und Beschichtung. (WESTPHAL et al. 2017)

KANG et al. (2017) betrachteten die elektrochemische Performance von NMC-111-Kathoden mit einem Massenanteil von 94 % NMC-111, 3 % PVDF und 3 % Leitruß gegenüber Lithium. Hierzu wurden Kathoden mit vier unterschiedlichen Massenbeladungen verwendet und diese auf eine Dicke von $50 \mu\text{m}$ kalandriert. Die resultierenden Elektrodendichten betragen $1,9 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $2,6 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $3,0 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ und $3,2 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Bei einer 0,1C-Rate zeigten alle Elektroden ähnliche Entladekapazitäten. Im Vergleich zu den auf $2,6 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ und $3,0 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ verdichteten Elektroden, zeigen die untersuchten Kathoden mit einer Dichte von $1,9 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ und $3,2 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ einen höheren Kapazitätsverlust. Bei den auf eine Dichte von $1,9 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ kalandrierten Kathoden wird dies durch EIS-Messungen erklärt, da diese einen größeren Ladungsübergangswiderstand an der Elektrolyt-Elektroden-Grenzfläche und eine höhere Impedanz durch die SEI aufweisen. Der Kapazitätsverlust bei Kathoden mit der Dichte von $3,2 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ wird durch eine geringere elektrochemisch aktive Fläche und Partikelfragmentierung erklärt. Die beste elektrochemische Performance wurde bei einer Dichte von $3,0 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ erzielt. (KANG et al. 2017)

LENZE et al. (2018) untersuchten den Einfluss der Kalandrierung auf die Entladeratenfähigkeit von NMC-111- und LMO-Kathoden. Hierzu wurden je Kathoden-Aktivmaterial drei unterschiedliche Zusammensetzungen und drei verschiedene Massenbeladungen kalandriert und die Entladeratenfähigkeit gegenüber einer Grafit-Anode getestet. Bei den untersuchten NMC-111-Kathoden und den angewendeten Verdichtungsraten (0 %, 10 %, 22 %) zeigte sich, dass die elektrische Leitfähigkeit hauptsächlich vom Rußanteil der Kathode abhängig ist. Zusätzlich wurde bei NMC-111 beobachtet, dass mittelstark kalandrierte Kathoden im Vergleich zu nicht kalandrierten Kathoden eine schlechtere Entladeratenfähigkeit besitzen. Unabhängig von der Massenbeladung und vom Material besitzen die untersuchten NMC-111- und LMO-Kathoden die beste Entladeratenfähigkeit bei der höchsten analysierten Verdichtungsrate (22 % bei NMC-111 und 30 % bei LMO). Diese zeigten zusätzliche eine geringere Streuung in der Entladeratenfähigkeit. Um reproduzierbare Batteriezellen zu erhalten, empfehlen die Autor:innen daher eine ausreichend hohe Kalandrierung. Bei höheren Massenbeladungen wirkt sich die Kalandrierung stärker aus, da hier fehlende elektrische Leitpfade für die Überpotenziale verantwortlich sind. (LENZE et al. 2018)

DREGER et al. (2019) betrachteten die Auswirkungen der Kalandrierung von NMC-111-Kathoden mit einem Massenanteil von 90 % NMC-111, 6 % PVDF und 4 % Leitruß, sowie bei Grafit-Anoden mit einem Massenanteil von 91 % Grafit, 6 % PVDF und 3 % Leitruß. Moderate Kalandrierung führt bei den betrachteten Anoden zur Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit,

dies wird durch die abnehmende Haftzugfestigkeit und die Umordnung der Grafit-Partikel innerhalb der Elektrode erklärt. Im Vergleich zur Ruß-Binder-Matrix besitzen die Grafit-Partikel eine höhere elektrische Leitfähigkeit und werden aufgrund ihrer schuppenförmigen Struktur während der Verdichtung stärker umgeordnet als die sphärischen NMC-Partikel. Die elektrische Leitfähigkeit der NMC-Kathoden ist im Vergleich zu den untersuchten Anoden 40 mal geringer. Somit hat die Ruß-Binder-Matrix bei NMC-Kathoden aufgrund der intrinsisch geringeren elektrischen Leitfähigkeit der NMC-Partikel einen deutlich größeren Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit der Kathode. Durch die Kalandrierung wird eine bessere Verbindung der Ruß-Binder-Matrix mit den NMC-Partikeln erzielt, was sich in einer erhöhten elektrischen Leitfähigkeit äußert. (DREGER et al. 2019)

Untersuchungen der Elektroden mittels Quecksilberporosimetrie zeigen, wie bereits von MEYER et al. (2017), FROBOESE et al. (2017) beschrieben, dass Kalandrieren einen Einfluss auf Poren mit einem Durchmesser $> 1 \mu\text{m}$ hat, wohingegen bei Poren mit einem Durchmesser $\leq 1 \mu\text{m}$ ein Einfluss nicht klar ersichtlich ist. Kalandrieren führt somit zu einer homogenen Porengrößenverteilung innerhalb der Elektrode. Dies wird damit begründet, dass Poren $> 1 \mu\text{m}$ durch ein kleineres Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis einen geringeren Verdichtungswiderstand besitzen. (DREGER et al. 2019)

HEUBNER et al. (2019) untersuchten NMC-622-Kathoden mit einer Massenbeladung zwischen $30\text{--}57 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$, jeweils mit einer Porosität von $33\text{--}36\%$ und $38\text{--}45\%$ hinsichtlich ihrer Entladeratenfähigkeit. Höhere Massenbeladungen sowie eine geringere Porosität begünstigen bei niedrigen C-Raten die gravimetrische Kapazität. Bei mittleren und hohen C-Raten kehrt sich dies um. Dünnere und poröse Kathoden liefern eine höhere Kapazität. Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei $0,1\text{C}$ das Elektrodenpotenzial bei hohen Massenbeladungen beim Laden / Entladen aufgrund von Polarisierungseffekten³ nur leicht erhöht / reduziert wird. Bei geringen Strömen ist dieser Effekt relativ gering, bei höheren Lade- / Entladeraten sind die Auswirkungen der Massenbeladung und Porosität deutlich ausgeprägter. Wie in Tabelle 3.1 zusammengefasst, führt eine Erhöhung der Kathodendichte sowie eine steigende Massenbeladung zu einer Erhöhung des spezifischen ohmschen Widerstands und des Ladungsübergangswiderstands bei gleichzeitiger Reduktion der Lithium-Ionen-Diffusionseigenschaften im Elektrolyt. Wohingegen die Auswirkungen von Kathodendichte und Massenbeladung beim Kontaktwiderstand gegensätzlich sind: Eine zunehmende Kathodendichte reduziert den Kontaktwiderstand, während dieser bei steigender Massenbeladung ansteigt. Bei geringen C-Raten ist die elektrochemische Performance hauptsächlich von dem spezifischen ohmschen Widerstand, dem Ladungsübergangs- und dem Kontaktwiderstand abhängig. Bei hohen C-Raten wird die Lithium-Ionen-Diffusion im Elektrolyt zum begrenzenden Faktor. (HEUBNER et al. 2019)

Eine erhöhte Massenbeladung und geringere Porosität führen bei den untersuchten NMC-622-Kathoden zu einer moderaten Steigerung der Energiedichte, reduzieren jedoch die Entladeratenfähigkeit und Leistungsdichte. Bei geringen Massenbeladungen wird die Ratenfähigkeit durch die Eigenschaften des Aktivmaterials bestimmt, wohingegen bei höheren Massenbeladungen die Lithium-Ionen-Diffusion im Elektrolyt limitierend ist. (HEUBNER et al. 2019)

PARIKH et al. (2020) analysierten den Einfluss der Massenbeladung und der Porosität von NMC-622-Kathoden auf die spezifische Entladekapazität sowie die gravimetrische und volu-

³Die Polarisierung der Zelle ist eine Funktion der Stromstärke. Sie steigt mit steigender Stromstärke an, da die Aktivierungs- und die Konzentrationspolarisation zunimmt. Diese Polarisierungseffekte verbrauchen einen Teil der Energie, die als Abwärme abgegeben wird und nicht in nutzbare elektrische Energie umgewandelt werden kann. Zu den Verlusten durch Polarisierung gehören die Aktivierungspolarisation und die Konzentrationspolarisation, welche durch Konzentrationsunterschiede der Edukte und Produkte an der Elektrodenoberfläche und im Volumen infolge des Stofftransfers entstehen. (vergleiche CROCE und SALOMON (2019, S. 95–96))

Tabelle 3.1: Auswirkungen von zunehmender Kathodendichte und steigender Massenbeladung auf den spezifischen ohmschen Widerstand, den Ladungsübergangswiderstand, den Kontaktwiderstand und die Lithium-Ionen-Diffusionseigenschaften nach HEUBNER et al. (2019)

Zunehmende Kathodendichte	Steigende Massenbeladung	Produkteigenschaft
▲ ¹	▲	Spezifischer ohmscher Widerstand
▲	▲	Ladungsübergangswiderstand
▽ ²	▲	Kontaktwiderstand
▽	▽	Lithium-Ionen-Diffusionseigenschaften

¹ ▲ Erhöhung, ² ▽ Reduktion

metrische Energiedichte gegenüber Lithium. Hierfür wurden Kathoden mit einem Massenanteil von 90 % NMC-622 sowie jeweils 5 % PVDF und Leitruß mit den Massenbeladungen $11,5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$, $15,0 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$, $20,0 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ sowie $25,0 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ jeweils ausgehend von 50 % Porosität auf 45 %, 35 % und 25 % kalandriert. Bei einer 0,2C-Rate nimmt die spezifische Entladekapazität mit zunehmender Massenbeladung aufgrund der Polarisierung ab. Bei einer 5C-Rate verringerte sich bei 50 % Porosität die spezifische Entladekapazität bei Erhöhung der Massenbeladung von $11,5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ auf $25,0 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ um $\approx 42 \%$ (von $133 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ auf $77 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$). Dies lässt sich durch die Polarisierung sowie das unvollständige Ausnutzen des Aktivmaterials bei höheren C-Raten erklären. Die Entladeratenfähigkeit der Zellen lässt sich durch Kalandrierung auf 45 % und 35 % Porosität verbessern, wobei die Steigerung bei höheren C-Raten ausgeprägter ist. Die Kalandrierung auf 25 % verschlechtert die Entladeratenfähigkeit wieder. Bei niedrigen C-Raten führt eine hohe Massenbeladung aufgrund der höheren Aktivmaterialmasse und dessen vollständiger Ausnutzung zu steigenden gravimetrischen Energiedichten. Bei einer 0,2C-Rate steigt die gravimetrische Energiedichte bei 50 % Porosität und Erhöhung der Massenbeladung von $11,5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ auf $25,0 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ um $\approx 4 \%$ (von $\approx 528 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ auf $\approx 550 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$). Eine Verringerung der Porosität auf 35 % führt bei den verwendeten Kathoden zu einer leichten Erhöhung der gravimetrischen Energiedichte. Bei größeren C-Raten liefern die Kathoden mit höheren Massenbeladungen geringere gravimetrische Energiedichten. (PARIKH et al. 2020)

Die volumetrische Energiedichte bei 0,2C steigt mit abnehmender Porosität der Kathode für alle Massenbeladungen. Bei einer Massenbeladung von $11,5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ steigt die volumetrische Energiedichte von $\approx 1.136 \text{ Wh}\cdot\text{l}^{-1}$ bei 50 % Porosität auf $\approx 1.554 \text{ Wh}\cdot\text{l}^{-1}$ bei 25 % Porosität. Zunehmende Massenbeladung führt bei geringen C-Raten zu höheren Energiedichten, bei größeren C-Raten führen Limitierungen des Massentransports und das unvollständige Ausnutzen des Aktivmaterials trotz höherer Massenbeladungen nicht zu verbesserten Energiedichten. Die Verringerung der Kathodenporosität führte bei niedriger Massenbeladung ($11,5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$) zu einer Erhöhung der Entladekapazität und Energiedichte, bei hohen Massenbeladungen ($25,0 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$) wurde dies für die verwendeten Kathoden nicht festgestellt. (PARIKH et al. 2020)

BILLOT et al. (2019) betrachteten die Auswirkungen von Porosität, Kalandriertemperatur und Walzendurchmesser auf die Haftzugfestigkeit von Graphit-Anoden mit einem Massenanteil von 95 % Graphit und 5 % PVDF. Ausgehend von 55 % Porosität wurde in 5 %-Schritten mit den zwei Walzendurchmessern 200 mm und 400 mm die Anode bis auf 20 % Porosität kalandriert. Zusätzlich wurde ausgehend von 25 °C die Walzentemperatur in 25 °C-Schritten bis auf 150 °C erhöht. Im Porositätsbereich von 40–55 % variiert die Haftzugfestigkeit nahezu unab-

hängig von der Walzentemperatur zwischen 230 und 330 kPa. Ab einer Porosität von $< 35\%$ kann die Haftzugfestigkeit durch erhöhte Walzentemperaturen beim Kalandrieren gesteigert werden. Die Zunahme der Haftzugfestigkeit mit steigender Walzentemperatur wird dadurch erklärt, dass sich durch den Temperatureinfluss der Binder besser verformen lässt und somit die Partikel stärker miteinander verknüpft werden. Die Betrachtung der beiden Walzendurchmesser zeigt, dass die mit größerem Walzendurchmesser (400 mm) kalandrierten Elektroden in einer 19 % höheren Haftzugfestigkeit resultieren. Dies wird durch die größere Eingriffszone bei größeren Walzendurchmesser plausibilisiert. (BILLOT et al. 2019)

MEYER et al. (2019) betrachteten die Haftzugfestigkeit von NMC-111-Kathoden. Hierfür wurden drei unterschiedliche Zusammensetzungen mit einem Massenprozentanteil NMC-PVDF-Leitadditiv von 90-5-5, 92-4-4 und 94-3-3 und Massenbeladung zwischen $7,8 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ und $28,4 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ bei unterschiedlichen Verdichtungsraten untersucht. Über die Verdichtungsrate konnte bei den untersuchten Zusammensetzungen ein parabelförmiger Verlauf der Haftzugfestigkeit mit einem Minimum zwischen 30–35 % Porosität beobachtet werden. Versagen tritt dabei hauptsächlich an der Grenzfläche zwischen Beschichtung und Substratfolie auf. Die beim Kalandrieren auftretenden Schub- und Normalspannungen der Elektrode im Walzspalt führen zu einer hohen Spannung an der Grenzfläche zwischen Beschichtung und Substratfolie, da die mechanischen Eigenschaften des PVDF-Binders (Elastizitätsmodul $\leq 1 \text{ GPa}$) sich von denen der Substratfolie (Elastizitätsmodul $\leq 70 \text{ GPa}$) stark unterscheiden. Demnach wird die Beschichtung lateral zur Normalenrichtung stärker gedehnt als die Substratfolie. (MEYER et al. 2019)

Die Erhöhung der Haftzugfestigkeit bei niedriger Porosität, d. h. höheren Verdichtungsrate, lässt sich durch den Adhäsionsmechanismus der mechanischen Verklammerung begründen (HASELRIEDER 2016, S. 215). Dabei werden die Aktivmaterialpartikel ab einer bestimmten Linienlast in die Substratfolie aus Aluminium gepresst. Dies bestätigen die von TRAN et al. (2012) für NCA mit einer hydraulischen Presse bei 694 MPa und von HASELRIEDER (2016, S. 213–215) bei Linienlasten von $150 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-1}$ für NCA und NMC durchgeführten Analysen. Das Eindringen der Aktivmaterialpartikel in die Substratfolie vergrößert die Kontaktfläche und verbessert damit die Haftzugfestigkeit. (MEYER et al. 2019)

Mit zunehmender Massenbeladung kann eine Abnahme der Haftzugfestigkeit beobachtet werden. Höhere Walzentemperaturen führen zu einer schonenderen Verformung, da geringere Linienlasten für die Verdichtung benötigt werden, was zu geringeren Spannungen innerhalb der Beschichtung und an der Grenzfläche zur Substratfolie führt. Durch eine verstärkte Fließfähigkeit des Binders bei höheren Temperaturen können erhöhte Verformungsgrade erzielt werden, ohne die Integrität der Beschichtung zu beschädigen, was in höheren Haftzugfestigkeiten resultiert. Zusätzlich wird vermutet, dass der durch die Temperatur bedingte geringere Elastizitätsmodul von Aluminium ein Eindringen der Aktivmaterialpartikel in die Substratfolie begünstigt. (MEYER et al. 2019)

MEYER (2019, S. 89–93) beobachtete, dass durch die Kalandrierung die Beschichtungsfläche geebnet wird und die sphärischen Partikel an der zur Oberfläche zeigenden Seite geglättet werden. Dies führt zu einer glatteren Beschichtung und einer Erhöhung des Glanzwerts bei steigender Verdichtung. Unverdichtete Kathoden haben unabhängig vom Massenanteil der Leitadditive und Binder einen ähnlichen Glanzwert. Durch die Verdichtung werden die Aktivmaterialpartikel in die Ruß-Binder-Matrix gedrückt und diese zusätzlich an der Oberfläche geglättet. Damit sinkt die Oberflächenrauheit der Beschichtung mit zunehmendem Ruß-Binderanteil. (MEYER 2019, S. 89–93)

Die Partikelbruchfestigkeit sinkt mit steigendem Nickelgehalt und steigt aufgrund einer höheren Anzahl an Feststoffbrücken mit sinkender Partikelgröße. Die gemessenen Partikelbruch-

festigkeiten von NMC und NCA liegen im Bereich zwischen 150–180 MPa und damit im untersuchten Spannungsbereich während der Kalandrierung. (MEYER 2019, S. 104–106)

DAEMI et al. (2019) stellen eine Methode, basierend auf der Nano-Computertomografie vor, um in-situ die Verdichtung von Elektroden beobachten zu können. Hierzu wird ein Elektrodenausschnitt uni-axial mit einer Presse verdichtet und unter anhaltendem Verdichtungsdruck sequentiell Nano-Computertomografie-Aufnahmen der Probe erstellt. Die Volumendarstellungen des tomografischen Datensatzes sind in Abbildung 3.2 skizziert. Zudem sind diese mit der jeweiligen Spannung sowie dem Vektorfeld in z-Richtung überlagert, rekonstruiert und visualisiert. (DAEMI et al. 2019)

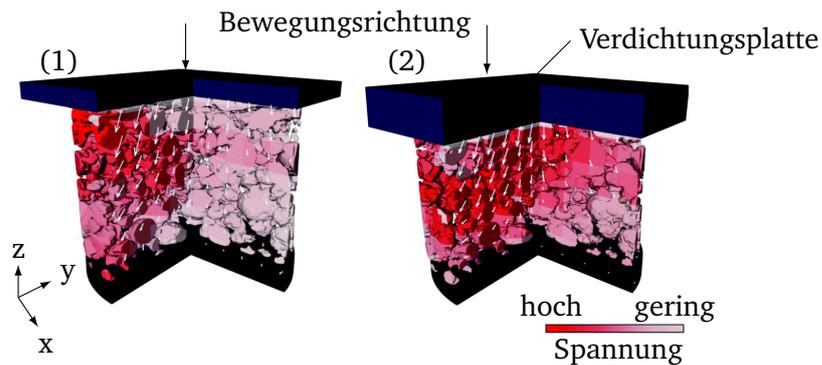


Abbildung 3.2: Gerenderte Volumendarstellung einer Elektrode mit Angabe der Spannung sowie dem repräsentativen Vektorfeld in z-Richtung, angepasst aus DAEMI et al. (2019)

Wie in Abbildung 3.2 dargestellt, startet die Verschiebung der Partikel bei geringen Verdichtungsraten (1) ausgehend von der Verdichtungsplatte (blau). Bei weiterer Verdichtung (2) ist die Verschiebung der Partikel weiterhin im Bereich nahe der Verdichtungsplatte konzentriert und breitet sich von dort aus. Zusätzlich wird, wie das Vektorfeld (weiße Pfeile) zeigt, die Bewegung der Partikel in seitlicher Richtung ausgeprägter. Dies führen die Autor:innen auf die unterschiedlichen Spannungs-Dehnungs-Ausbreitungsmechanismen innerhalb der Elektrode in Abhängigkeit der Partikelmorphologie und der lokalen Heterogenität zurück. (DAEMI et al. 2019)

LU et al. (2020) untersuchten die Veränderung von NMC-622-Kathoden während der uni-axialen Verdichtung mit dem von DAEMI et al. (2019) entwickelten Ansatz der Nano-Computertomographie. Hierfür wurden Kathoden mit einem Massenanteil von 90 % NMC-111 sowie jeweils 5 % Leitruß und PVDF mit einer mittleren NMC-Partikelgröße von $7,3 \pm 3,1 \mu\text{m}$ und $5,2 \pm 1,8 \mu\text{m}$ verdichtet. Die Kathode mit der größeren mittleren Partikelgröße erfährt aufgrund einer größeren mikrostrukturellen Heterogenität der Elektrodenstruktur während der Verdichtung eine strukturelle Umordnung, begleitet von heterogenen Partikelbewegungen und -deformationen. Die Kathode mit der kleineren mittleren Partikelgröße reagiert dagegen wahrscheinlich aufgrund der engeren Partikelgrößenverteilung gleichmäßiger auf die äußere Verdichtung. Dies führt aufgrund benachbarter Partikel zu einer bevorzugten Verteilung der Partikelform und -orientierung. Die Partikel der Elektrode mit der größeren mittleren Partikelgröße ($7,3 \pm 3,1 \mu\text{m}$) besitzen nach der Verdichtung keine Vorzugsrichtung. (LU et al. 2020)

DUQUESNOY et al. (2020) stellen eine datengetriebene Bewertung des Kalandrierprozesses von Elektroden durch eine Kombination von experimentellen Ergebnissen, generierten Elektroden-Mesostrukturen und Maschinellem Lernen vor. Die experimentelle Kalandrierung erfolgte an einem Kalandrierer mit 250 mm Walzendurchmesser bei einer Walzengeschwindigkeit von $0,54 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ und $60 \text{ }^\circ\text{C}$ Walzentemperatur an NMC-111-Kathoden mit einem Mas-

senanteil des Aktivmaterials zwischen 93 % und 96 %. Mittels der experimentellen Ergebnisse wird ein Zusammenhang zwischen Porosität nach der Kalandrierung in Bezug auf die Eigenschaften (Zusammensetzung, Ausgangsporosität, Dicke) der Elektrode vor der Kalandrierung und dem Prozessparameter Kalandrierdruck ermittelt. Durch Polynomannpassung wird eine Gleichung aus den Daten ermittelt, welche als Grundlage für die datengetriebene, stochastische Mesostrukturierung in Matlab dient. In Abhängigkeit zu den gewählten Elektroden- und Prozessvariablen werden durch Polynomannpassungen die Porosität und Dicke der Elektrode berechnet und die Elektroden-Mesostrukturen in einer Simulationsbox mit $50\ \mu\text{m} \cdot 50\ \mu\text{m} \cdot 100\ \mu\text{m}$ erzeugt. Die Simulationsbox nach der Kalandrierung unterscheidet sich dabei nur in z-Richtung und wird stochastisch basierend auf der Zusammensetzung und Partikelgrößenverteilung mit Aktivmaterialpartikeln und Binder-Leitadditiv-Partikeln gefüllt. Für die Untersuchung zwischen Herstellungsparametern und den Eigenschaften der Elektrode wird Maschinelles Lernen basierend auf dem Sure Independent Screening and Sparsifying Operator (SISSO)-Ansatz eingesetzt. Die Ergebnisse zeigen, dass mit gleichem Kalandrierdruck bei Elektroden mit geringerem Aktivmaterialanteil eine geringere Porosität erzielt wird. Elektroden mit einer höheren Ausgangsporosität können aufgrund dessen, dass die Partikelumordnung einfacher möglich ist auf eine geringere Porosität verdichtet werden. (DUQUESNOY et al. 2020)

PRIMO, CHOUCANE et al. (2021) analysierten die Kalandrierfähigkeit von NMC-111-Kathoden mit den Massenprozentanteilen Aktivmaterial, PVDF und Leitrüß von 96-2-2, 95-2,5-2,5 und 94-3-3 hinsichtlich minimal erzielbarer Porosität, mechanischer Eigenschaften, Porengrößenverteilung und Elektrodenstruktur. Die Kalandrierung erfolgte am gleichen Kalandrierdruck wie bei DUQUESNOY et al. (2020) mit 250 mm Walzendurchmesser, $0,54\ \text{m} \cdot \text{min}^{-1}$ Walzengeschwindigkeit sowie $60\ ^\circ\text{C}$ und $75\ ^\circ\text{C}$ Walzentemperatur. Bei den untersuchten Kathoden zeigte sich, wie bei den Untersuchungen von DUQUESNOY et al. (2020): Je geringer der Aktivmaterialanteil, desto niedriger ist die erzielbare Porosität bei gleichem Kalandrierdruck. Bei der Zusammensetzung 94-3-3 wurde zudem noch der Feststoffanteil des Slurries variiert. Der höhere Massenanteil an Feststoff von 69 % gegenüber 60 % führte bei gleicher Einstellung des Kalandrierprozesses zu einer geringeren Porosität. (PRIMO, CHOUCANE et al. 2021)

Die durch Nanoindentation ermittelte Härte der Elektrode lässt sich als Funktion der Porosität bzw. des angewendeten Kalandrierdrucks darstellen. Eine Reduktion der Porosität resultiert in einem exponentiellen Anstieg der Härte. Da die Härte die Beständigkeit eines Materials gegenüber plastischer Verformung beeinflusst und in den untersuchten Kathoden mit steigendem Binderanteil bei gleicher Porosität zunimmt, bestimmt der Binder maßgeblich die plastischen Verformungseigenschaften der Elektrode. Eine Erhöhung der Walzentemperatur von $60\ ^\circ\text{C}$ auf $75\ ^\circ\text{C}$ führt bei ansonsten konstanten Kalandrierparametern aufgrund von erhöhter Thermoplastizität des Binders PVDF zu niedriger Porosität. Durch die thermoplastischen Eigenschaften wird bei Temperaturerhöhung die Reibung zwischen den Partikeln verringert und damit die Umordnung der Partikel begünstigt. Je größer der Binderanteil in der Elektrode, desto ausgeprägter ist dieses Verhalten, da das Bindernetzwerk leichter verformt werden kann. (PRIMO, CHOUCANE et al. 2021)

Bei der durch Quecksilberporosimetrie ermittelten bimodalen Porengrößenverteilung ist die Porengröße bei $\approx 1\ \mu\text{m}$ nahezu unabhängig von der Zusammensetzung. Eine Erhöhung des Aktivmaterialanteils bewirkt eine Zunahme des Porenvolumens in diesem Bereich, wohingegen das Volumen der Porengrößen $< 0,1\ \mu\text{m}$ reduziert wird. Durch Kalandrierung werden, wie bei MEYER et al. (2017), FROBOESE et al. (2017), DREGER et al. (2019), vor allem bei Poren $\approx 1\ \mu\text{m}$ sowohl der Porendurchmesser als auch das Porenvolumen reduziert, was eine Zunahme der Porengröße $< 0,1\ \mu\text{m}$ an der Gesamtporosität bewirkt. (PRIMO, CHOUCANE et al. 2021)

PRIMO, TOUZIN et al. (2021) untersuchten statistisch den Einfluss der drei Kalandrierparameter Kalandrierdruck, Walzentemperatur und Walzengeschwindigkeit auf die Porosität, die mechanischen Eigenschaften und die elektrische Leitfähigkeit der von PRIMO, CHOUCANE et al. (2021) verwendeten NMC-111-Kathoden. Die Kalandrierung erfolgte am von DUQUESNOY et al. (2020), PRIMO, CHOUCANE et al. (2021) beschriebenen Kalandrierer bei Walzentemperaturen von 25 °C, 60 °C, 75 °C und 90 °C bei Geschwindigkeiten von 0,54 m·min⁻¹ und 1,82 m·min⁻¹. Aus den Ergebnissen lässt sich festhalten, dass die Porosität und die mechanischen Eigenschaften der Elektrode hauptsächlich vom Kalandrierdruck abhängig sind, wohingegen die elektrische Leitfähigkeit vor allem mit der Walzentemperatur korreliert. Dies wird durch eine bessere Verformbarkeit des Binders bei höheren Temperaturen erklärt, wodurch die Ausbildung elektrischer Leitpfade in der Elektrode verbessert werden. Die Ergebnisse zeigen, dass der Kalandrierdruck den größten Einfluss auf die Porosität der Elektrode hat. Sowohl Kalandrierdruck als auch Temperatur führen bei Erhöhung zu einer Reduktion der Porosität. Die durch Nanoindentation ermittelte Härte der Elektrode nimmt mit ansteigender Temperatur und Kalandrierdruck zu, da die Härte sich invers zur Porosität verhält. Bei den untersuchten Walzengeschwindigkeiten konnten keine signifikanten Auswirkungen auf die Härte der Elektroden festgestellt werden. (PRIMO, TOUZIN et al. 2021)

3.1.2 Beeinflussung der nachfolgenden Prozessschritte durch Kalandrieren

HASELRIEDER (2016) berichtet, dass der Elastizitätsmodul mit zunehmender Verdichtungsrate ansteigt. Ein höherer Elastizitätsmodul ist aus prozesstechnischer Sicht vorteilhaft, da höhere Spannungen in den Folgeprozessen aufgebracht werden können, ohne irreversible plastische Verformungen in der Beschichtung zu verursachen. (HASELRIEDER 2016, S. 168)

BOLD und FLEISCHER (2018) beobachteten beim Kalandrieren auftretende Fehlerbilder und nennen diese je nach Ausprägung *Wrinkels*, *Verwerfung*, *Bogenform*, *inhomogene Materialdicke*, *Cracks* und *Folienriss*. Die Ursachen für die auftretenden Fehlerbilder können dabei von vorgelagerten Prozessschritten oder durch das Kalandrieren selbst verursacht werden. Für das Fehlerbild *Wrinkels* schlagen die Autor:innen eine Beschreibung anhand der auftretenden Länge und des Winkels der *Wrinkels* zur Beschichtungskante vor. Ziel dabei ist, geeignete Prozessparameter für die Kalandrierung zu identifizieren, bei denen eine Weiterverarbeitung der Elektroden möglich ist. (BOLD und FLEISCHER 2018)

GÜNTHER et al. (2019) beschrieben und klassifizierten die beim Kalandrieren auftretenden oder verstärkten Fehlerbilder und untersuchten deren Einfluss auf die nachfolgende Prozesskette. Die Fehlerbilder werden in geometrische, strukturelle und mechanische Defekte eingeteilt. Die geometrischen Defekte kennzeichnen sich durch eine Änderung der Elektrodenform und umfassen die *Elektrodenwellung*, die *Folienverprägung*, den *Säbeleffekt* und die *Faltenbildung am Beschichtungsrand*. Die strukturellen Defekte werden basierend auf den strukturellen Eigenschaften identifiziert und enthalten die *lokale Dicken- und Dichteschwankung*, die *verschlossenen Oberflächenporen* und die *Schichtablösung*. Mechanische Defekte können durch die mechanischen Eigenschaften charakterisiert werden und beinhalten die *Rissbildung in der Elektrodenschicht*, den *Folienriss* und die *Versprödung der Elektrode*. Die Charakterisierung der Fehlerbilder sollte Rolle-zu-Rolle erfolgen, da ansonsten die mechanischen Eigenschaften der Elektrode verändert werden und dadurch die Ausprägung des Fehlerbilds geändert wird. (GÜNTHER et al. 2019)

SHENG et al. (2014) untersuchten die Benetzungsgeschwindigkeit von Grafit-Anoden in Abhängigkeit der Verdichtungsrate. Hierzu wurde eine Beschichtung, bestehend aus einem Massenanteil von 95 % Grafit, jeweils 1,5 % CMC und SBR und 2 % Leitruß mit einer Dicke von

41 μm auf eine 18 μm dicke Substratfolie (Gesamtelektrorendicke 59 μm) aus Kupfer aufgetragen und auf die Gesamtelektrorendicken von 55 μm , 53 μm , 49 μm und 41 μm kalandriert. Da für jeden Versuch der gleiche Elektrolyt und die gleichen Parameter der Befüllung eingestellt wurden, können die unterschiedlichen Benetzungsgeschwindigkeiten der Versuche auf die Elektroden Eigenschaften Porosität und Porenradius zurückgeführt werden. Durch moderate Kalandrierung steigt die Benetzungsgeschwindigkeit ausgehend von $0,375 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-0,5}$ bei einer Elektrorendicke von 59 μm um 26 % auf $0,472 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-0,5}$ bei einer Elektrorendicke von 55 μm ($\approx 7\%$ Verdichtungsrate) und erreicht bei einer Elektrorendicke von 53 μm ($\approx 11\%$ Verdichtungsrate) mit $0,589 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-0,5}$ die maximale Benetzungsgeschwindigkeit bei der gewählten Elektrode. Weitere Verdichtung führt wiederum zu einer Reduktion der Benetzungsgeschwindigkeit (49 μm Elektrorendicke führte zu $0,292 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-0,5}$ und 41 μm zu $0,206 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-0,5}$). (SHENG et al. 2014)

DAVOODABADI et al. (2019) untersuchten die Benetzungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Elektrodenporosität an NMC-532-Kathoden und Grafit-Anoden. Hierfür wurden NMC-532-Kathoden mit 55 % (Ausgangsporosität), 42 % und 30 % Porosität sowie Grafit-Anoden mit 55 % (Ausgangsporosität) und 44 % Porosität untersucht. Die unterschiedliche Elektroden dicke hat basierend auf den Ergebnissen von SHENG et al. (2014) keinen Einfluss, da die Benetzung der Elektroden isotropisch und die Dicke der Elektrode (35–76 μm) im Verhältnis zur Länge und Breite der Elektrode viel kleiner ist. Die Elektroden sind in der Dicke sofort benetzt, und die Benetzungsfront breitet sich gleichmäßig über die Elektrodenbreite und -länge aus. Ergebnisse der untersuchten Porositätsstufen zeigen, dass für die gewählten Porositätsstufen und das Elektrodenmaterial die Benetzungsgeschwindigkeit von der Verdichtungsrate der Elektrode abhängig ist. Je stärker die Elektrode kalandriert ist, desto langsamer die Benetzung. (DAVOODABADI et al. 2019)

HABEDANK et al. (2019) vergleichen die Benetzung unterschiedlicher Pouchzellen. Es wurden NMC-111-Kathoden mit einem Massenanteil von 96 % NMC-111 sowie jeweils 2 % PVDF und Leitruß bei einer Massenbeladung⁴ von $12,5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ verwendet. Die Anode setzte sich aus den Massenanteilen 95 % Grafit sowie 5 % PVDF zusammen und besaß eine Massenbeladung von $6,8 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$. Für die Untersuchung der Benetzung wurden Elektroden mit einer Porosität von 30 % und 40 % untersucht und der Benetzungsfortschritt mittels Neutronenradiographie in Pouchzellen visualisiert. Ergebnisse zeigen, dass die Benetzung der weniger stark kalandrierten Elektroden schneller voranschreitet. Die Bilder der Neutronenradiographie bestätigen, dass die Porosität auch bei mehrlagigen Zellstapeln einen Einfluss auf die Benetzungsgeschwindigkeit hat. (HABEDANK et al. 2019)

⁴HABEDANK et al. (2019) geben in der Publikation die spezifische Flächenkapazität von $2,0 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$ für die NMC-111-Kathode und von $2,4 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$ für die Grafit-Anode an. Zur Umrechnung der spezifischen Flächenkapazität in die Massenbeladung wurde eine theoretische Kapazität von $160 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ für die NMC-111-Kathode und von $355 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ für die Grafit-Anode verwendet.

3.2 Ansätze zur Beschreibung des Kalandrierprozesses

Nachdem in den vorherigen Abschnitten der Einfluss der Kalandrierung auf die Elektrode und die Zellperformance sowie die Beeinflussung der nachfolgenden Prozessschritte behandelt wurde, wird in den folgenden beiden Abschnitten auf die in der Literatur vorhandenen Ansätze zur Beschreibung des Kalandrierprozesses eingegangen. Die Ansätze lassen sich dabei in die analytische Modellierung und die simulationsbasierte Betrachtung des Kalandrierprozesses unterteilen.

3.2.1 Analytische Modellierung

MEYER et al. (2018) führen ein analytisches Vorhersagemodell ein für die am geringsten zu erreichende Porosität der Elektrode basierend auf der theoretischen Packungsstruktur gleichgroßer sphärischer Partikel. Hierfür wurde die Gleichung von HECKEL (1961), worin ein exponentieller Zusammenhang zwischen applizierter Linienlast und resultierender Dichte von Metallpulver beschrieben wird, als Grundlage verwendet. Durch Anpassungen ist die Heckel-Gleichung für die Vorhersage der Verdichtung von Elektroden geeignet (Gleichung 3.1).

$$\Phi_B = \Phi_{B,min} + (\Phi_{B,0} - \Phi_{B,min}) \cdot e^{\frac{-q_L}{\gamma_B}} \quad (3.1)$$

Dabei stellt Φ_B die Porosität der Beschichtung, $\Phi_{B,0}$ die Ausgangsporosität der Beschichtung, $\Phi_{B,min}$ die minimal berechnete Porosität der Beschichtung, q_L die applizierte Linienlast und γ_B den experimentell ermittelten Verdichtungswiderstand dar. Unter der Annahme, dass der Verdichtungsfaktor P zwischen anfänglicher und minimal erzielbarer Porosität dem Faktor zwischen kubisch primitiver Packung (Porosität = 47,64 %) und kubisch dichtester Kugelpackung (Porosität = 25,94 %) ähnelt, wird $\Phi_{B,min}$ als $p \cdot \Phi_{B,0}$ definiert (Gleichung 3.2).

$$\Phi_B = \Phi_{B,0} \cdot \left(P + (1 - P) \cdot e^{\frac{-q_L}{\gamma_B}} \right) \quad (3.2)$$

Da die minimal erreichbare Porosität bei den untersuchten Elektroden aufgrund der Kompositzusammensetzung geringer als bei Metallpulver ($P = 0,54$) ist, erweist sich für Elektroden mit sphärischen Aktivmaterialpartikeln als Abschätzung ein P -Wert von 0,4 als geeignet. Sofern die Zusammensetzung der Elektroden Leitgrafit beinhaltet, sind geringere P -Werte erforderlich, da der Leitgrafit die Leerstellen zwischen den Aktivmaterialpartikeln besetzen kann. Bei polygonaler Partikelform, wie beispielsweise bei LMO zu beobachten, werden P -Werte um 0,6 vorgeschlagen. Bei der Vorhersage für schuppenförmige Grafit-Partikel sind geringere P -Werte erforderlich, da sich Elektroden, die aus schuppenförmigen Partikeln bestehen, auf eine niedrigere Porosität kalandrieren lassen als Elektroden aus sphärischen Partikeln. Eine Anwendung der Gleichung 3.2 empfehlen die Autor:innen daher hauptsächlich für Elektroden mit sphärischen Partikeln wie NCA und NMC. Generell halten die Autor:innen fest, dass kleinere Partikel sowie eine erhöhte Ausgangsporosität den Verdichtungswiderstand senken und mit zunehmender Massenbeladung ein linearer Anstieg des Verdichtungswiderstands eintritt. (MEYER et al. 2018)

MEYER et al. (2019) erweitern das analytische Vorhersagemodell von MEYER et al. (2018), um den Einfluss unterschiedlicher Kalandriertemperaturen abbilden zu können. Hierzu wird der Verdichtungswiderstand γ_B aus Gleichung 3.2 über einen Massenkoeffizienten μ_0 , einen

Temperaturkoeffizienten ξ , die Walzentemperatur T_W und die Massenbeladung der Beschichtung M_B kalkuliert, wodurch sich Gleichung 3.3 ergibt. (MEYER et al. 2019)

$$\Phi_B = \Phi_{B,0} \cdot \left(p + (1-p) \cdot e^{\frac{-q_L}{(\mu_0 - \xi \cdot T_W) \cdot M_B}} \right) \quad (3.3)$$

Eine Erhöhung der Massenbeladung von $8 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ auf $28 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ führt bei gleicher Porosität zu einer nahezu Verdreifachung der notwendigen Linienlast, wohingegen eine Temperaturerhöhung von $25 \text{ }^\circ\text{C}$ auf $90 \text{ }^\circ\text{C}$ bei $28 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ eine Reduktion der Linienlast um $\approx 15 \%$ bewirkt. Im Vergleich zur Massenabhängigkeit scheint der Einfluss der Walzentemperatur im untersuchten Parameterraum weniger dominant zu sein, als die Gesamtmenge der Partikel. Die Anzahl der Partikel erweist sich demnach im Vergleich zur Thermoplastizität des Binders als dominant, da der Reibungswiderstand innerhalb der Beschichtung (vergleiche Abbildung 2.8 in Kapitel 2.2) direkt zusammenhängt. Zusätzlich wird beobachtet, dass die Initialporosität mit zunehmender Massenbeladung abnimmt, da der Anteil der Grenzflächenporosität an der Beschichtungsoberfläche und Substratgrenzfläche am Gesamtbeschichtungsvolumen sinkt. Eine höhere Masse der Beschichtung und die auftretende Binderschrumpfung während des Trocknungsprozesses verstärken diesen Effekt. (MEYER et al. 2019)

Die minimal erzielbare Porosität zeigt einen Trend zu höheren Werten mit abnehmendem Binder- und Leitadditiv-Anteil. Diese Tatsache wird damit begründet, dass sich Binder- und Leitadditiv-Partikel sowohl im Bereich um die Aktivmaterialpartikel als auch in den von sphärischen Aktivmaterialpartikeln nicht besetzbaren Poren der Kugelpackung befinden. Durch die Verdichtung werden die kleineren Binder- und Leitadditiv-Partikel weiter in diese von Aktivmaterialpartikeln nicht besetzbaren Zwischenräume gedrückt, was in einer geringeren Porosität resultiert. Höhere Binder- und Leitadditiv-Anteile füllen in größerem Maße diese Zwischenräume und führen somit zu einer niedrigeren Porosität. Mit steigenden Temperaturen nimmt die Verformbarkeit des thermoplastischen Binders PVDF zu, womit bei gleicher Linienlast eine geringere Porosität erreicht wird. Mit steigenden Temperaturen reduziert der Binder somit die interpartikuläre Reibung. (MEYER et al. 2019)

CASTAGNET et al. (2000) berichten, dass der Elastizitätsmodul von PVDF mit steigenden Temperaturen nahezu linear abnimmt. Die lineare Näherung gilt für den elastischen Bereich von PVDF zwischen der Glasübergangstemperatur ($-40 \text{ }^\circ\text{C}$) und der Schmelztemperatur ($158\text{--}166 \text{ }^\circ\text{C}$). Die lineare Abnahme des Elastizitätsmoduls korreliert mit den Beobachtungen der linearen Abnahme des Verdichtungswiderstands. Die elastische Verformung des Binders vereinfacht die Umordnung der Aktivmaterialpartikel während der Verdichtung. Aufgrund des geringen Masse- (5 %) bzw. Volumenanteils (6,7 %) des Binders wird eine rein plastische Deformation des Binders ausgeschlossen. (MEYER et al. 2019)

3.2.2 Simulationsbasierte Betrachtung

SANGRÓS et al. (2016) untersuchten die Wärmeleitung von Grafit-Anoden mit DEM in Abhängigkeit von der Porosität, der Partikelgröße und der Elektrodendicke mit der Software *LAMMPS improved for general granular and granular heat transfer simulations (LIGGGHTS®)*. Ihre Untersuchungen zeigten, dass die Art der Kontakte zwischen den Partikeln und die Anzahl der Kontakte pro Volumeneinheit entscheidend für die Wärmeleitung sind. Bei einer Temperaturänderung von $\approx 0 \text{ }^\circ\text{C}$ auf $\approx 77 \text{ }^\circ\text{C}$ war die Temperatur der drei untersuchten Elektrodendicken ($71 \text{ } \mu\text{m}$, $82 \text{ } \mu\text{m}$ und $97 \text{ } \mu\text{m}$) nach $2 \cdot 10^{-4} \text{ s}$ homogen verteilt. Die Aufheizrate, definiert als Temperaturänderung von $\approx 0 \text{ }^\circ\text{C}$ auf $\approx 77 \text{ }^\circ\text{C}$, verringert sich bei konstanter Elek-

troden dicke mit abnehmender Partikelgröße, da durch kleinere Partikel die Anzahl der thermischen Widerstände wächst. Eine höhere Porosität führt zu einer geringeren Anzahl von Partikelkontakten und somit zu einer linearen Abnahme der Aufheizrate. Eine Reduzierung der Elektrodendicke führt aufgrund der Änderung der Masse ebenfalls zu einer linearen Abnahme der Aufheizrate. Unter den drei untersuchten Eigenschaften ist Porosität die dominierende Einflussgröße auf die Aufheizrate. (SANGRÓS et al. 2016)

SANGRÓS GIMÉNEZ et al. (2018) untersuchten die mikrostrukturellen Eigenschaften von Graphit-Anoden mit DEM in der Software LIGGGHTS[®]. Um das elastoplastische Verhalten der Elektroden abbilden zu können, wurde ein Hertz-Bonding-Kontaktmodell auf Grundlage des Hertzschen Kontaktmodells (HERTZ 1881) und des Bond-Partikel-Modells (POTYONDY und CUNDALL 2004) angepasst. Die makro-mechanischen Eigenschaften der Elektrode werden durch Nanoindentationsmessungen erfasst und die Simulation hierauf kalibriert. Die Nanoindentationsmessungen wurden mit einem Flachstempel mit einem Durchmesser von 100 μm und einer konstanten Indentationsgeschwindigkeit von $0,15 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ durchgeführt. Das DEM-Modell besteht aus Graphit-Partikeln sowie Bonds. Die Bonds werden als zylindrische Feder-Dämpfer-Elemente ohne Masse angenommen und bilden das Verhalten des Binders der realen Elektrode ab. Die Partikelgrößenverteilung der sphärischen Graphit-Partikel wird in der Simulation durch fünf repräsentative Partikelgrößen abgebildet. (SANGRÓS GIMÉNEZ et al. 2018)

Die Generierung der Elektrodenstruktur in der Simulation erfolgt randomisiert, wobei die initiale Größe der Partikel die Hälfte der tatsächlichen Partikelgröße einnimmt und kein Partikelkontakt vorliegt. Die tatsächliche Partikelgröße wird durch inkrementelle Erhöhung erreicht. Als repräsentativer Ausschnitt dient ein Kontrollvolumen mit einer Seitenlänge von 150 μm und periodischen Randbedingungen in x- und y-Richtung mit ≈ 8.000 Partikeln. In z-Richtung wird das Kontrollvolumen durch eine Ebene, welche die Substratfolie repräsentiert, begrenzt. Der Elastizitätsmodul der Partikel und die Bondsteifigkeit sind die beiden wichtigsten Parameter, um das Verdichtungsverhalten der Elektrode abbilden zu können. Besonders in der Belastungsphase bildet die Simulation das experimentelle Verdichtungsverhalten ab. Die Simulationsergebnisse zeigen, dass die maximale Indentationskraft abhängig von der Partikelgröße ist. Kleinere Partikel führen zu geringeren Maximalkräften während der Verdichtung. Bei einer Erhöhung des Binderanteils und einer resultierenden höheren Ausgangsporosität sinkt die für die Verdichtung notwendige Kraft ebenfalls. (SANGRÓS GIMÉNEZ et al. 2018)

SANGRÓS GIMÉNEZ, FINKE, SCHILDE et al. (2019) beschreiben das Verdichtungsverhalten von NMC-111-Kathoden mit der DEM-Simulation. Hierzu werden experimentell einzelne NMC-Partikel verdichtet, um das Verdichtungsverhalten auf Partikelebene zu betrachten. Die NMC-Partikel reagieren elastoplastisch auf die Verdichtung; bis zu einer Komprimierung von $\approx 0,1\%$ des Partikelradius ist das Verhalten der NMC-Partikel elastisch, darüber hinaus plastisch. Für die DEM-Simulation in LIGGGHTS[®] wurden basierend auf der gemessenen mittleren Partikelgröße ($d_{10}^5 = 4,96 \mu\text{m}$, $d_{90} = 16,59 \mu\text{m}$) fünf repräsentative Partikelgrößen (5 μm , 7,5 μm , 10,5 μm , 15 μm und 18 μm) generiert. Das repräsentative Volumenelement der Simulation betrug 150 μm mit periodischen Randbedingungen in x- und y-Richtung. In z-Richtung wurde das repräsentative Volumenelement wiederum durch eine Ebene und der Elektrodendicke begrenzt. Da bei den betrachteten Dickenreduktionen der Kathode zwischen 14,4 μm und 30,7 μm der Kontaktwinkel zwischen einer Walze mit 430 mm Durchmesser und der Elektrode im Bereich $0,66\text{--}0,96^\circ$ liegt und somit die Hauptverdichtung in Normalenrichtung stattfindet, wird angenommen, dass das Verdichtungsverhalten einer Elektrode mit einer Platte simuliert werden kann. Die Verdichtungsgeschwindigkeit in z-Richtung wird aus der Walzengeschwindigkeit von $2 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ abgeleitet. (SANGRÓS GIMÉNEZ, FINKE, SCHILDE et al. 2019)

⁵ d_x bedeutet, dass x% der Partikel kleiner als der angegeben Wert sind.

Eine Untersuchung des Verdichtungsverhaltens wurde an vier exemplarischen Verdichtungsstufen durchgeführt. Hierfür wurden 2.237 NMC-Partikel mit dem von SANGRÓS GIMÉNEZ et al. (2018) vorgestellten Hertz-Bonding-Kontaktmodell simuliert und hinsichtlich resultierender Dicke und Porosität während der Verdichtung untersucht. Die elastische Rückdehnung der Kathode ist abhängig vom Verdichtungsgrad (je stärker die Verdichtung, desto höher die elastische Rückdehnung) und beträgt in den untersuchten Verdichtungsstufen zwischen 10,25 % und 17 %. Zusätzlich wurde die mechanische Beanspruchung der Kathode am tiefsten Punkt der Verdichtung mittels Tensoren in den Raumrichtungen kalkuliert. (SANGRÓS GIMÉNEZ, FINKE, SCHILDE et al. 2019)

SANGRÓS GIMÉNEZ, SCHILDE et al. (2019) untersuchten numerisch die elektrische und ionische Leitfähigkeit sowie die Haftzugfestigkeit von Elektroden mit dem DEM-Modell von SANGRÓS GIMÉNEZ, FINKE, SCHILDE et al. (2019). Hierfür werden mikro-skalige Eigenschaften wie Partikel-Partikel- oder Partikel-Substratfolie-Kontaktfläche, Kontaktpunkte, spezifisch freie Oberfläche und Tensoren bei verschiedenen Elektroden angewendet. Hierbei zeigt sich, dass die spezifische elektrische Leitfähigkeit hauptsächlich von der Anzahl der Partikelkontakte in senkrechter Richtung zur Substratfolie und dem Verhältnis zwischen Kontakt und Partikelradius abhängig ist. Die Partikelkontakte parallel zur Substratfolie und eine reduzierte spezifisch freie Oberfläche verringern die ionische Leitfähigkeit. Die Haftzugfestigkeit ist abhängig von der Partikel-Partikel- oder Partikel-Substratfolie-Kontaktfläche. Ebenso wurde die mechanische Ausdehnung (englisch: *swelling*) der Elektroden während der Lithiierung und Delithiierung der Kathoden untersucht. (SANGRÓS GIMÉNEZ, SCHILDE et al. 2019)

NGANDJONG et al. (2021) betrachteten den Effekt des Verdichtens auf die strukturellen und elektrochemischen Eigenschaften von NMC-111-Kathoden in einem digitalen Abbild der Kathoden. Hierzu wird ein DEM-Modell mit der Software LIGGGHTS[®] verwendet. Um die experimentellen, mechanischen Eigenschaften der Elektrode im DEM-Modell anzupassen, wurden Nanoindentationsmessungen in Experiment und Simulation durchgeführt, die resultierenden Kurven verglichen und eine Anpassung der Parameter vorgenommen. Die Verdichtung im Modell erfolgte anhand einer Platte in Normalenrichtung mit einer Geschwindigkeit von $0,12 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ an einem Partikelbett mit den Abmessungen $200 \mu\text{m} \cdot 200 \mu\text{m} \cdot 1.200 \mu\text{m}$ (x, y, z). Durch die Software PorosityPlus (OPLETAL und BARNARD 2018) wird neben der Porosität auch die Porengrößenverteilung der Kathoden untersucht und den Ergebnissen der Quecksilberporosimetrie gegenübergestellt. Durch Verdichtung wird in den Resultaten von Simulation und Experiment eine Reduzierung von Porosität und Porengröße registriert, jedoch unterscheidet sich die Porengrößenverteilung in Simulation und Experiment aufgrund unterschiedlicher Ansätze. In der Quecksilberporosimetrie werden zylindrische Poren angenommen, wohingegen in PorosityPlus die Berechnung auf Sphären beruht. Zusätzlich wird mit der Software GeoDict die Tortuosität⁶ in x-, y- und z-Richtung bestimmt. Die Auswirkungen der Verdichtung werden in COMSOL Multiphysics[®] hinsichtlich der Entladekapazität in Halbzellen und der EIS bewertet. (NGANDJONG et al. 2021)

⁶Tortuosität ist definiert als der für die Diffusion durch ein poröses Schichtsystem verfügbare Weg im Verhältnis zur kürzesten Strecke (SCHÜTH et al. 2002, S. 25).

3.3 Fazit

Angesichts der vorliegenden Erkenntnisse wird deutlich, dass die Kalandrierung einen signifikanten Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften, die Elektrodenstruktur und die elektrochemische Performance einer LIB hat. Es lässt sich festhalten, dass eine poröse Elektrodenstruktur notwendig ist, um den Ionen-Transport von und zu den Aktivmaterialpartikeln zu gewährleisten. Die Zellperformance und Ratenfähigkeit von LIBs ist wesentlich von der ionischen und elektrischen Leitfähigkeit abhängig, welche wiederum durch die Elektrodendichte und somit über die Verdichtungsrate während des Kalandrierprozesses bestimmt werden. In Abhängigkeit vom Aktivmaterial, der Flächenbeladung und der Zusammensetzung ist die untere Grenze für die Porosität der Elektrode durch Limitierungen des Ionen-Transports oder durch die Fragmentierung der Aktivmaterialpartikel bestimmt, also abhängig vom Materialsystem. Teilweise definieren auch die Weiterverarbeitungsanforderungen die minimale Porosität der Elektrode, da im Vergleich zu Batteriezellen im Labormaßstab die Elektroden um Umlenkrollen geführt und automatisiert verarbeitet werden müssen.

Die bisherigen Betrachtungsschwerpunkte in der Literatur fokussieren sich auf das Produkt Elektrode. Der Kalandrierprozess ist bisher kaum im Fokus der Betrachtungen. Nur einzelne Forschungsarbeiten beschäftigen sich mit dem Kalandrierprozess und dessen Prozessparametern. Allgemein ist festzuhalten, dass die Porenstruktur von Elektroden durch die Kalandrierung zu kleineren Porenvolumina und -radien verschoben wird. Mithilfe von Nano-Computertomografie können bei uni-axialer Verdichtung in-situ sequentiell Aufnahmen der Verdichtung gemacht werden und somit die Verschiebung der Partikel sowie der Kraftfluss der Verdichtung bildlich dargestellt werden.

Die im Stand des Wissens vorhandenen Ansätze zur Beschreibung des Kalandrierprozesses sind entweder analytisch oder simulationsbasiert. Dabei fokussieren sich die Ansätze zur analytischen Modellierung in Abhängigkeit von der Partikelform, der Massenbeladung und der Walzentemperatur sowie dem Verdichtungswiderstand als Maß für den nötigen Kraftaufwand zur Verdichtung auf die niedrigst zu erreichende Porosität der Elektrode. Die DEM findet in der Literatur in der simulationsbasierten Betrachtung Anwendung. Schwerpunkt der Betrachtungen ist die Darstellung der Elektrode und deren elastoplastisches Verhalten während der Verdichtung. Für die Partikel der Elektrode werden vereinfachend fünf repräsentative Partikelgrößen verwendet, die Verdichtung erfolgt uni-axial mittels Nanoindentation. Laut SANGRÓS GIMÉNEZ, FINKE, SCHILDE et al. (2019) können die Kalandrierwalzen vereinfachend als Platte angenommen werden, da bei den untersuchten Verdichtungsraten der Kontaktwinkel zwischen Elektrode und Walze $< 1^\circ$ ist. Die Untersuchungen fokussieren sich auf die resultierende Dicke der Elektrode, Betrachtung der Rückdehnung, Analyse der elektrischen und ionischen Leitfähigkeit sowie die Haftzugfestigkeit. Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die vorhandenen Forschungsarbeiten zur Beschreibung des Kalandrierprozesses vielversprechende Ansätze liefern, um die beim Kalandrieren von Elektroden zugrunde liegenden Mechanismen näher zu durchdringen. Der Handlungsbedarf aus den vorhandenen Forschungsarbeiten wird in Abschnitt 4.1 abgeleitet.

Kapitel 4

Kumulative Darstellung der Publikationen

Bei der vorliegenden Arbeit handelt es sich um eine publikationsbasierte Dissertation, deren Inhalte anhand von fünf Publikationen dargestellt werden. Zunächst werden, ausgehend vom Stand des Wissens (vergleiche Kapitel 3), der Handlungsbedarf aufgezeigt und die dazugehörigen Teilziele abgeleitet (Abschnitt 4.1). Abschnitt 4.2 gibt einen Überblick über die Lösungsbausteine und ordnet diesen die zugehörigen Publikationen zu. Die Inhalte der einzelnen Publikationen werden in den Abschnitten 4.3–4.7 zusammengefasst. Die wichtigsten Erkenntnisse und Leistungsbeiträge des Hauptautors werden in den Tabellen 4.1–4.5 im Anschluss an die Kurzfassung der jeweiligen Publikation dargestellt. Die einzelnen Publikationen, welche dieser Arbeit zugrunde liegen, sind in Zusammenarbeit mit anderen Wissenschaftler:innen unter Federführung des Verfassers dieser Dissertation entstanden und in Fachkreisen hoch anerkannten Journals mit Peer-Review-Verfahren veröffentlicht.

4.1 Handlungsbedarf und Teilziele

Im folgenden Abschnitt werden die offenen Punkte aus dem Stand des Wissens aufgegriffen und der Handlungsbedarf im Kontext der übergeordneten Zielstellung dieser Arbeit abgeleitet. Aus den vorgestellten Forschungsarbeiten in Kapitel 3 geht hervor, dass die bisherigen wissenschaftlichen Arbeiten sich überwiegend mit den Auswirkungen des Kalandrierens auf die Eigenschaften von LIBs beschäftigen. Dabei werden insbesondere die elektrochemische Performance, die Elektrodenstruktur und die mechanischen Eigenschaften von Elektroden untersucht. Ebenfalls betrachten die Autor:innen meist Aspekte wie unterschiedliche Elektrodendicken, diverse Aktivmaterialien und verschiedene Elektrodenzusammensetzungen, was eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse erschwert. Bislang widmeten sich wenige Forschungsarbeiten dem eigentlichen Kalandrierprozess.

Obwohl die Kalendarwalzen in direktem Eingriff mit der Elektrode sind, gibt es in der Literatur bislang keine Untersuchungen, welche den Zusammenhang zwischen der kalandrierten Elektrode und den Kalendarwalzen beschreiben. Einzig die Linienlast wird von einigen Autor:innen als Messgröße angegeben. Insbesondere bei hohen Elektrodendichten, wie sie beispielsweise für die Elektrifizierung des Antriebs im Automobilbereich gefordert werden, ist ein umfassendes Verständnis des Kalandrierprozesses erforderlich, um die notwendigen Dichten der Elektroden durch gezielte Prozessparameter zu erreichen. Ebenso wurde in den bisherigen Untersuchungen für die Verdichtung meist nur eine an der jeweiligen Forschungseinrichtung vorhandene Kalandrieranlage untersucht. Somit fehlt bislang eine ausgiebige Betrachtung, welchen Einfluss der Kalandrieranlage auf den Kalandrierprozess hat. Des Wei-

teren fehlt in der Literatur bislang eine Methode, um die Verdichtungseigenschaften unterschiedlicher Elektroden quantitativ beurteilen zu können. Dies ist insbesondere für neue Aktivmaterialien und Zusammensetzungen von Relevanz, um die Kalandrierbarkeit von Elektroden bewerten zu können.

In der Literatur gibt es bereits vielversprechende Ansätze zur Beschreibung der Auswirkungen des Kalandrierprozesses. Die gezeigten Forschungsarbeiten beschäftigen sich hauptsächlich mit Prozess-Struktur-Modellen sowie der Charakterisierung des Verdichtungsverhaltens durch Porositätsfaktoren als Maß für die Minimalporosität. Zudem wird der Verdichtungs-widerstand als Maß für den nötigen Kraftaufwand zur Verdichtung analysiert sowie die Auswirkung der Walzentemperierung auf das Verdichtungsverhalten untersucht. Die vorhandenen simulationsbasierten Betrachtungen konzentrieren sich bisher schwerpunktmäßig auf die Auswirkungen der Verdichtung. Hierbei stehen insbesondere die Eigenschaften der Elektrode wie die resultierende Dicke, das Rückdehnungsverhalten der Elektrode sowie die elektrische und ionische Leitfähigkeit bei vertikaler Verdichtung im Fokus der Untersuchungen. In den bestehenden Simulationsuntersuchungen findet eine Betrachtung des Kalandrierprozesses kaum statt, da beispielsweise vereinfachend eine Platte anstatt einer Kalandrierwalze verwendet wird. Bei sphärischen Aktivmaterialpartikeln ist die Annahme einer Verdichtungsplatte ein valider Ansatz, um die resultierenden Elektroden-eigenschaften zu bestimmen. Für Untersuchungen bzw. die Auslegung des Kalandrierprozesses ist eine solche Vereinfachung jedoch nicht zielführend, da die Elektrode über die gedrückte Fläche (vergleiche Abschnitt 2.2) in Kontakt mit den Walzen steht. Über diese Fläche durchläuft die Elektrode in Walzrichtung bis zum engsten Walzspalt eine Abfolge von sequentiellen Verdichtungsphasen. Des Weiteren ist die Annahme einer Verdichtungsplatte bei schuppenförmigen Graphit-Partikeln nur bedingt geeignet.

Um die beim Kalandrieren auftretenden Mechanismen und damit den Kalandrierprozess quantitativ beschreiben zu können, ist eine möglichst genaue Abbildung des Prozesses notwendig. Wie bereits in Kapitel 1 beschrieben, ist das übergeordnete Ziel dieser Dissertation, den Kalandrierprozess besser zu verstehen und die Auslegung des Prozesses zu vereinfachen. Der grundlegende Lösungsansatz zur Erreichung dieses Ziels besteht in einer umfassenden empirischen Studie zur Ermittlung der Einflussgrößen und Untersuchung der Kalandrierbarkeit von Elektroden sowie der Modellierung von Elektrode und Prozess.

Teilziele

Aus dem Handlungsbedarf lassen sich drei Teilziele für diese Arbeit ableiten, welche im Rahmen dieser Dissertation erreicht werden sollen:

- TZ 1** Der Einfluss der Prozessparameter auf die Kalandrierung von Elektroden ist bekannt. Hierfür werden unterschiedliche Kalandrieranlagen und verschiedene Elektrodenmaterialien untersucht.
- TZ 2** Ein DEM-Modell zur quantitativen Beschreibung des Verdichtungsprozesses von Elektroden ist erstellt. Dabei gilt es, die Verdichtungseigenschaften der Elektrode durch die Modellparameter nachbilden zu können.
- TZ 3** Der Funktionsnachweis des Prozessmodells ist durch eine simulationsbasierte Prozessparameterstudie und eine experimentelle Validierung erbracht. Zudem sind die Abweichungen zwischen simulierten und den tatsächlichen Prozessparametern bekannt.

Die vorliegende Forschungsarbeit trägt zur Erreichung dieser Teilziele bei, indem sie eine Bewertung des Einflusses der Prozessparameter und der Kalandrierbarkeit der Elektroden ermöglicht und die Auslegung des Kalandrierprozesses durch die Modellierung erleichtert.

4.2 Überblick und Einordnung der Veröffentlichungen

Entsprechend den drei Teilzielen gliedert sich der Lösungsweg dieser Arbeit in drei Bausteine, die in Abbildung 4.1 dargestellt sind.

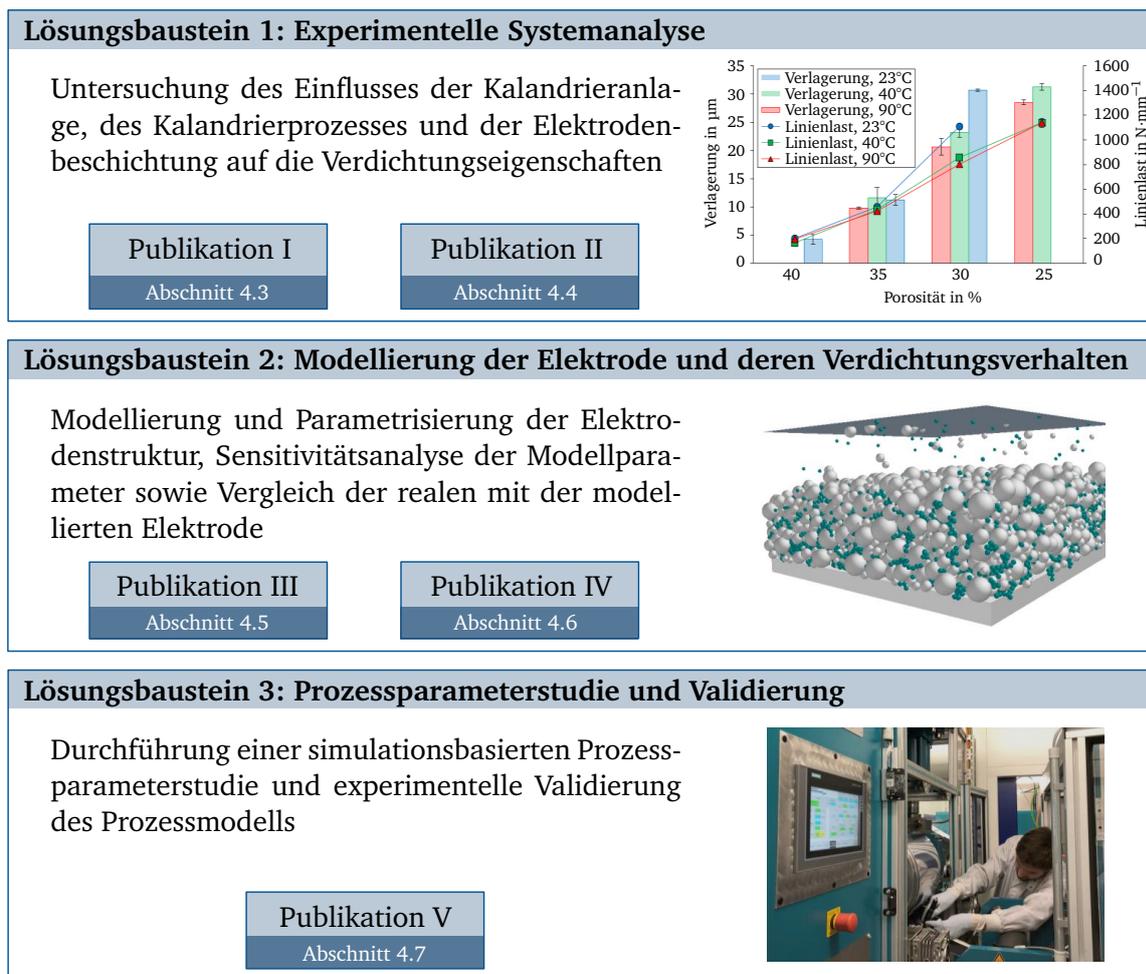


Abbildung 4.1: Darstellung des Lösungswegs mit den drei Lösungsbausteinen 1) Experimentelle Systemanalyse, 2) Modellierung der Elektrode und 3) Prozessparameterstudie sowie den dazugehörigen Publikationen I–V

In Anlehnung an BLESSING und CHAKRABARTI (2009), vergleiche Abschnitt 1.2, werden die im vorherigen Abschnitt aufgestellten TZs in einer umfassenden präskriptiven Studie mittels Lösungsbausteinen detailliert betrachtet. Jeder der drei Lösungsbausteine wurde in mindestens einer Publikation veröffentlicht. In den folgenden Unterabschnitten werden die zu den Lösungsbausteinen zugehörigen Publikationen kurz zusammengefasst, die wesentlichen Erkenntnisse beschrieben sowie die Leistungsbeiträge des Autors dieser Dissertation an den einzelnen Publikationen herausgestellt.

In *Lösungsbaustein 1* kam grundsätzlich ein exploratives experimentelles Vorgehen zum Einsatz. Der Einfluss der Kalandrieranlage und der Kalandrierprozessparameter wird umfassend in *Publikation I* beschrieben. Hierbei wurden an unterschiedlichen Kalandrieranlagen die Prozessparameter systematisch variiert, um einerseits die Auswirkungen der Prozessparameter auf die Elektrodeneigenschaften zu bestimmen und andererseits den Einfluss der jeweiligen Kalandrieranlage zu untersuchen. *Publikation II* wiederum widmet sich der Kalandrierung unterschiedlicher Elektrodenbeschichtungen. Hierfür werden Kathoden aus zwei verschiedenen Kathoden-Aktivmaterialien hergestellt, die resultierenden Elektroden umfassend charakterisiert und die Quecksilberporosimetrie als Methode zur Bewertung der Kalandrierbarkeit identifiziert. Es zeigte sich, dass die unterschiedlichen Porenbereiche der Kathoden maßgeblich das Kalandrierverhalten bestimmen. Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass in *Lösungsbaustein 1* eine umfassende experimentelle Systemanalyse zur Untersuchung des Einflusses von Kalandrieranlage, Prozessparameter und Elektrodenbeschichtung durchgeführt wurde.

Aufbauend auf den experimentellen Erkenntnissen des ersten Lösungsbausteins wurde in *Lösungsbaustein 2* ein simulatives Elektrodenmodell erarbeitet und parametrisiert. Das Konzept zur Modellierung des Kalandrierprozesses und eine erste Vorkalibrierung des modellierten Elektrodenmodells wird in *Publikation III* vorgestellt. Dabei wurden Kontaktmodelle für die Interaktion der Partikel untereinander sowie zwischen Partikel und Geometrie im Elektrodenmodell ausgewählt, um das vertikale Verdichtungsverhalten der Elektrode abbilden zu können. Im Rahmen von *Publikation IV* wird eine allgemein anwendbare Parametrisierungsmethode vorgestellt und eine umfassende Sensitivitätsanalyse zur Identifikation der relevanten Modellparameter des Elektrodenmodells aus *Publikation III* dargestellt. Die Bestimmung der Sensitivität der Parameter erfolgte durch die beiden Korrelationskoeffizienten *Bravais-Pearson* und *Spearman* mit der Methode *ein Faktor nach dem anderen*, ausgehend von den Startwerten durch einen Parameterdurchlauf.

Das im zweiten Baustein erarbeitete Elektrodenmodell wird in *Lösungsbaustein 3* einer umfassenden Parameterstudie unterzogen und experimentell validiert. Dabei werden die im Elektrodenmodell für das vertikale Verdichtungsverhalten ermittelten Parameter in ein Prozessmodell der Kalandrierung überführt. Zudem wurde aufgezeigt, dass die in *Publikation IV* ermittelten sensitiven Modellparameter durch eine Optimierung so eingestellt werden können, dass das Prozessmodell für verschiedene Beschichtungsdicken und Verdichtungsraten eingesetzt werden kann. Damit ermöglicht das in *Publikation V* eingeführte Prozessmodell unter anderem die Vorhersage der Elektrodendicke des gewählten Walzspalts und die Untersuchung der Verdichtungsphasen im Walzeneingriff. Um den experimentellen Zusammenhang zwischen Walzspalt und resultierende Elektrodendicke ermitteln zu können, wurden kapazitive Messsensoren in den Walzspalt eingebracht.

4.3 Publikation I: Analyse des Einflusses der Kalandrieranlage und der Prozessparameter auf die Verdichtungseigenschaften

Im Rahmen der ersten Publikation dieser kumulativen Dissertation wurden die Ergebnisse der Versuche an drei unterschiedlichen Kalandrieranlagen aufgezeigt. In bisherigen Forschungsarbeiten erfolgte bisher keine Betrachtung unterschiedlicher Kalandrieranlagen.

FULL PAPER

Energy Technology
Generation, Conversion, Storage, Distribution
www.entechnol.de

Modelling of the Calendering Process of NMC-622 Cathodes in Battery Production Analyzing Machine/ Material–Process–Structure Correlations

David Schreiner, Maximilian Oguntke, Till Günther, and Gunther Reinhart*

Ausgangspunkt für hier zusammengefasste Publikation war die Tatsache, dass mit Ausnahme der Linienlast das Verhalten von Kalandrieranlagen bei der Verdichtung von Elektroden bislang kaum betrachtet wurde. In einer experimentellen Systemanalyse wurde der Einfluss der Kalandrieranlage und der Einfluss der Kalandrierprozessparameter hinsichtlich ihrer Auswirkungen auf die Walzenverlagerung und auf die Linienlast sowie die resultierende Haftzugfestigkeit der Kathoden untersucht. Die Walzenverlagerung wurde mittels eines Laser-Doppler-Vibrometers gemessen. Die Walzenverlagerung entsteht beim Eintritt der Elektrode in den Walzspalt. Für die Maschinen- / Material-Prozess-Struktur-Korrelationen wurden NMC-622-Kathoden mit konstanter Elektrodendicke (120 μm und 142 μm) an den verschiedenen Kalandrieranlagen bei Raumtemperatur, 40 °C sowie 90 °C mit den Verdichtungsraten 10 %, 16 %, 21 % und 25 % kalandriert.

Die Messungen der Walzenverlagerung zeigen bei den untersuchten Kalandrieranlagen ein unterschiedliches Verlagerungsverhalten der beweglichen Kalenderwalze. Je nach Kalandrieranlage ist eine charakteristische Walzenverlagerungsausprägung ersichtlich. Bei der Analyse wurde deutlich, dass die folgenden Parameter einen signifikanten Einfluss auf die vertikale Walzenverlagerung haben: Anordnung der Lager bzw. Konstruktion des Kalenders, die Beschichtungsdicke, die Walzentemperatur sowie die Verdichtungsrate bzw. die zu erzielende Porosität. Zusätzlich wurde eine Korrelation zwischen Linienlast, Walzenverlagerung und Walzentemperatur aufgezeigt. Bei steigenden Walzentemperaturen ist eine abnehmende Walzenverlagerung sowie eine Reduktion der notwendigen Linienlast festgestellt worden. Bei Verdichtungsraten $\leq 16\%$ ist der Effekt der Walzentemperatur vernachlässigbar.

Zusätzlich wurde der Zusammenhang unterschiedlicher Walzendurchmesser und Walzentemperaturen auf die Haftzugfestigkeit aufgezeigt. Ausgehend von der unkalandrierten Kathode folgt die Haftzugfestigkeit einer parabelförmigen Kurve, welche ihr Minimum bei $\approx 16\%$ Verdichtungsrate hat. Bei steigenden Verdichtungsraten nimmt die Haftzugfestigkeit wieder zu. Die Ergebnisse zeigen, dass größere Walzendurchmesser und eine Walzentemperatur bis 90 °C zu höheren Haftzugfestigkeiten führen, während eine weitere Temperaturerhöhung bei konstanter Verdichtungsrate die Haftzugfestigkeit der Kathoden wieder senkt. Entsprechende Erkenntnisse der Korrelationen der Einflussgrößen auf die vertikale Walzenverlagerung sowie die Haftzugfestigkeit sind in Maschinen / Material-Prozess-Struktur-Korrelationsmodellen auf-

bereitet.

Die wichtigsten Erkenntnisse aus SCHREINER et al. (2019) lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Die auftretende Walzenverlagerung bei konstanter Eingangselektrode und gleichen Prozessparametern ist abhängig von der Kalandrieranlage. Durch die Betrachtung von verschiedenen Kalandrieranlagen mit unterschiedlichen Walzendurchmessern sowie maximaler Hydraulikdrücke konnte die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf andere Kalandrieranlagen nachgewiesen werden.
- Die Walzentemperatur und die Porosität beeinflussen die Walzenverlagerung und die notwendige Linienlast bei konstanter Eingangselektrode über die Verdichtungsrate. Bei konstanter Verdichtungsrate ist die Walzenverlagerung in den betrachteten Walzengeschwindigkeiten von $1\text{--}10\text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ nahezu konstant.
- Eine stärkere Verdichtungsrate führt zu einer größeren Walzenverlagerung. Eine geringe Temperaturerhöhung von 23 °C auf 40 °C führt vor allem bei höheren Verdichtungsrate zu einer signifikanten Reduzierung der Walzenverlagerung und der notwendigen Linienlast. Eine weitere Erhöhung der Temperatur auf 90 °C reduziert zwar weiterhin die Walzenverlagerung sowie die notwendige Linienlast, jedoch in geringerem Maße. Durch die beiden unabhängigen Messgrößen Walzenverlagerung und Linienlast kann daher das Verhalten des Kalenders besser verstanden werden.

Tabelle 4.1 zeigt die Leistungsbeiträge des Autors der Dissertation an Publikation I.

Tabelle 4.1: Prozentuale Anteile des Autors an der Konzeption, der Erarbeitung der Inhalte und der Ausarbeitung der Publikation I

	Konzeption	Erarbeitung der Inhalte	Ausarbeitung	Mittelwert
David Schreiner	85 %	65 %	75 %	75 %

4.4 Publikation II: Untersuchung des Einflusses der Elektrode auf die Verdichtungseigenschaften am Beispiel der Kathoden-Aktivmaterialien LMR-NCM und NCA

Aufbauend auf den Erkenntnissen der experimentellen Systemanalyse der Kalandrieranlage und dem Einfluss der Kalandrierprozessparameter wurde in der zweiten Publikation dieser kumulativen Dissertation experimentell der Einfluss der Elektrodenbeschichtung untersucht. Hierfür wurden die zwei Kathoden-Aktivmaterialien NCA sowie überlithiertes und manganreiches Lithium-Nickel-Cobalt-Mangan-Oxid (LMR-NCM) gegenübergestellt.

Journal of The Electrochemical Society, 2021 168 030507



Comparative Evaluation of LMR-NCM and NCA Cathode Active Materials in Multilayer Lithium-Ion Pouch Cells: Part I. Production, Electrode Characterization, and Formation

David Schreiner,^{1,*} Tanja Zünd,^{2,*} Florian J. Günter,¹ Ludwig Kraft,^{3,*} Benedikt Stumper,¹ Fabian Linsenmann,² Michael Schüßler,¹ Rebecca Wilhelm,^{2,*} Andreas Jossen,³ Gunther Reinhart,¹ and Hubert A. Gasteiger^{2,**}

Diese Publikation stellt dar, wie sich die beiden verwendeten Kathoden-Aktivmaterialien aus produktionstechnischer Sicht unterscheiden. Basierend auf einem Entladeratentest an Kathoden mit unterschiedlichen Massenbeladungen wurde unter Berücksichtigung der spezifischen Energiedichte die Zielmassenbeladung definiert. Zudem wurde für die gewählten Massenbeladungen in einem weiteren Entladeratentest der Einfluss von Porosität bei LMR-NCM- und NCA-Kathoden untersucht. Die NCA-Kathode konnte ohne Walzentemperierung auf $\approx 30\%$ Porosität kalandriert werden. Bei der LMR-NCM-Kathode war dies aufgrund stark ausgeprägter Fehlerbilder, welche eine Rolle-zu-Rolle-Weiterverarbeitung der Elektrode verhinderten, selbst mit einer Walzentemperierung auf $120\text{ }^\circ\text{C}$ nicht möglich. Um die Ursache für das unterschiedliche Kalandrierverhalten von LMR-NCM und NCA herauszufinden, erfolgte eine Gegenüberstellung von REM-Aufnahmen und Quecksilberporosimetrie-Messungen von unkalandrierten Kathoden, von leicht kalandrierten Kathoden auf eine Porosität von 42% sowie von stärker kalandrierten Kathoden mit einer Porosität von 32% .

Durch die Quecksilberporosimetrie-Messungen konnte quantitativ gezeigt werden, dass sich das unterschiedliche Kalandrierverhalten auf die Elektrodenmorphologie zurückführen lässt. Die unkalandrierte Kathode hat drei charakteristische Peaks, welche durch ergänzende Messreihen zu den Porenkategorien *Poren innerhalb der Sekundärpartikel und dem Leitruß*, *Poren zwischen den Sekundärpartikeln* sowie *Extraporen*¹ *zwischen den Sekundärpartikeln* zugeordnet werden können. Bei der Kalandrierung werden vornehmlich die Extraporen und die Poren zwischen den Sekundärpartikeln verringert. Die Poren innerhalb der Sekundärpartikel werden durch die Kalandrierung kaum beeinflusst. Da innerhalb der LMR-NCM-Sekundärpartikel eine höhere Porosität als bei NCA-Sekundärpartikeln vorliegt, erklärt dies den Unterschied im Kalandrierverhalten. Somit lässt sich festhalten, dass die Quecksilberporosimetrie als Methode identifiziert wurde, um die Kalandrierbarkeit von Elektroden bewerten zu können.

Publikation II schließt mit der Formierung und Betrachtung der Energiedichten von jeweils 16 hergestellten, mehrlagigen LMR-NCM- und NCA-Pouchzellen ab. Hierfür wurden LMR-NCM- und NCA-Kathoden mit jeweils 42% Porosität und Grafit-Anoden mit 30% Porosität verwendet. Durch die Erhöhung der Temperatur bei der Formierung von $25\text{ }^\circ\text{C}$ auf $45\text{ }^\circ\text{C}$ kann

¹Extraporen sind zusätzliche Poren aufgrund der Oberflächenrauheit der Beschichtung

ein Großteil der auftretenden Gasmenge der LMR-NCM-Pouchzellen in die drei Formierzyklen vorgezogen werden. Dies wirkt sich positiv auf die weitere Zyklisierung aus. Jeweils sechs LMR-NCM- und fünf NCA-Pouchzellen werden hinsichtlich der Entladeratenfähigkeit, Langzeitstabilität und dem thermischen Verhalten in einer weiteren Publikation von den Autor:innen betrachtet (KRAFT et al. 2021).

Die wichtigsten Erkenntnisse aus SCHREINER, ZÜND et al. (2021) lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Bei identischem Massenverhältnis von Binder (3,5 %), Leitruß (4,0 %) und Kathoden-Aktivmaterial (92,5 %) verhalten sich die LMR-NCM- und NCA-Kathoden beim Kalandrieren unterschiedlich. Die NCA-Kathode konnte auf eine Porosität < 30 % kalandriert werden, wohingegen die LMR-NCM-Kathode aufgrund ausgeprägter Fehlerbilder ab einer Porosität < 40 % nicht mehr weiterverarbeitbar war.
- Es konnte gezeigt werden, dass die Quecksilberporosimetrie als Methode geeignet ist, die Kalandrierbarkeit von Elektrodenbeschichtungen zu identifizieren. Hierbei spielt insbesondere die Verteilung der Porenradien und -volumina eine entscheidende Rolle. Da bei der Kalandrierung hauptsächlich die *Extraporen zwischen den Sekundärpartikeln* sowie die *Poren zwischen den Sekundärpartikeln* verdichtet werden, ist es für die Kalandrierung essenziell, dass die Elektrode in diesem Porenbereich einen größeren Volumenanteil besitzt. Die Angabe der Dichte bzw. Porosität ist nicht hinreichend aussagekräftig, da hierbei auch die *Poren innerhalb der Sekundärpartikel und dem Leitruß* einbezogen werden.
- Zusätzlich lassen sich die mit der Quecksilberporosimetrie identifizierten Porenbereiche durch begleitende REM-Aufnahmen bestätigen. Der Bereich der *Poren zwischen den Sekundärpartikeln* lässt sich anhand des mittleren Partikeldurchmessers (d_{50}) mit der dichtesten Kugelpackung mit tetraedrischen ($d_{tetra} = 0,255 \cdot d_{50}$) und oktaedrischen ($d_{okta} = 0,414 \cdot d_{50}$) Hohlräumen abschätzen.

Die Leistungsbeiträge des Autors der Dissertation an Publikation II sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst.

Tabelle 4.2: Prozentuale Anteile des Autors an der Konzeption, der Erarbeitung der Inhalte und der Ausarbeitung der Publikation II

	Konzeption	Erarbeitung der Inhalte	Ausarbeitung	Mittelwert
David Schreiner	45 %	40 %	50 %	45 %

4.5 Publikation III: Konzept zur Modellierung des Kalandrierprozesses in der DEM

Basierend auf der experimentellen Systemanalyse wurde in der dritten Publikation dieser kumulativen Dissertation ein in der DEM-Simulation erstelltes Elektrodenmodell für die Kalandrierung vorgestellt.



Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

Procedia CIRP 93 (2020) 149–155



www.elsevier.com/locate/procedia

53rd CIRP Conference on Manufacturing Systems

Modeling of the Calendering Process for Lithium-Ion Batteries with DEM Simulation

David Schreiner^{a,*}, André Klinger^a, Gunther Reinhart^a

Im Rahmen dieser Publikation wurde ein Konzept zur Vorhersage der Auswirkungen des Kalandrierens auf die Elektrode vorgestellt. Mittels eines DEM-Modells wurde ein modellbasierter Ansatz eingeführt, um den experimentellen Einstellaufwand beim Kalandrieren durch ein Prozessmodell zu reduzieren. Der Ausgangspunkt war die experimentelle Bestimmung der Partikelgrößen des Aktivmaterials und deren Abbildung im Simulationsmodell. Die simulative Generierung des Partikelbetts der Elektrodenbeschichtung geschieht durch randomisiertes Erzeugen der vorab definierten Partikelgrößenverteilung sowie der ausgewählten Zusammensetzung aus Aktivmaterial, Binder und Leitadditiven. Das Kontrollvolumen besitzt eine Kantenlänge von 250 μm , die NMC-622-Partikel besitzen Partikelgrößen zwischen 3,4 μm und 20,0 μm . Da das kleinste Partikel die Simulationszeiten maßgeblich beeinflusst, wurde angenommen, dass die Binder-Leitadditiv-Matrix sich aus einer einheitlichen Partikelgröße von 3,4 μm zusammensetzt. Durch einen Abgleich von Partikelgrößenverteilung und Elektroden-dichte sowie REM-Aufnahmen zur Verifikation von Partikelform und -verteilung wurde die modellierte Elektrode verifiziert.

Damit das Elektrodenmodell das Verdichtungsverhalten der experimentellen Elektrode nachbilden kann, wurden für die Partikelinteraktionen die beiden Kontaktmodelle EEPA und Bonding ausgewählt. Zur Kalibrierung der Elektrodenstruktur wurden Nanoindentationsmessungen herangezogen. Zuerst wurde der Elastizitätsmodul, welcher den größten Einfluss auf die notwendige Verdichtungskraft und die Simulationszeit besitzt, parametrisiert. In der Folge wurde der Einfluss der Kontaktmodelle auf die resultierende Kraft-Weg-Kurve ermittelt. Um die Komplexität zu reduzieren, erfolgte eine jeweilige Einzelbetrachtung des Einflusses beider Kontaktmodelle auf die Kraft-Weg-Kurve. Der Einfluss des EEPA-Kontaktmodells nimmt mit steigender Verdichtungsrate zu, da die Bindungskräfte mit geringerem Partikelabstand zunehmen. Das Bonding-Kontaktmodell beeinflusst vor allem das Verhalten der Partikel zu Beginn der Verdichtung, da Bonds beim Überschreiten einer spezifizierten Kraftaufnahme brechen und nicht wieder regeneriert werden.

Ziel für die Aufstellung des Elektrodenmodells war es, nach erfolgter Parametrisierung der modellierten Elektrode, durch ein Prozessmodell (vergleiche Publikation 5) geeignete Pa-

parameter zur Erreichung der gewünschten Elektrodeneigenschaften vorherzusagen. Unter der Annahme, dass die elastische Verformung der Walzen vernachlässigt werden kann, entspricht der theoretische Walzspalt der kleinsten Elektrodendicke während des Verdichtungsprozesses. Aufgrund der elastischen Rückfederung nach Verlassen des Walzspalts, welche neben der Elektrodenzusammensetzung und dem Elektrodenmaterial beispielsweise vom Walzendurchmesser und den Prozessparametern abhängig ist, entspricht die gewünschte Elektrodendicke nicht dem geringsten Walzspalt.

Die wichtigsten Erkenntnisse aus SCHREINER et al. (2020) lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Die Generierung der Elektroden im Modell mit definierten Partikelgrößenverteilungen und Zusammensetzung wurde durch einen Abgleich der Elektrodendichte sowie der Partikelform und -verteilung zwischen Modell und Experiment verifiziert.
- Es konnte gezeigt werden, dass die gewählten Kontaktmodelle EEPA und Bonding für die Modellierung von Elektroden für den Kalandrierprozess geeignet sind. Zusätzlich konnte durch eine Vorkalibrierung der einstellbaren Modellparameter bereits eine verbesserte Übereinstimmung der Kraft-Wege-Kurve des Elektrodenmodells mit den experimentell ermittelten Daten erzielt werden.
- Ein Prozessmodell zur Vorhersage geeigneter Kalandrierparameter bei gegebener Elektrodenkonfiguration unter Berücksichtigung der Anlagenkenngößen wurde konzipiert.

Tabelle 4.3 gibt Aufschluss über die Leistungsbeiträge des Autors der Dissertation an Publikation III.

Tabelle 4.3: Prozentuale Anteile des Autors an der Konzeption, der Erarbeitung der Inhalte und der Ausarbeitung der Publikation III

	Konzeption	Erarbeitung der Inhalte	Ausarbeitung	Mittelwert
David Schreiner	90 %	70 %	95 %	85 %

4.6 Publikation IV: Parametrisierung des Elektrodenmodells in der DEM

Aufbauend auf dem in Publikation III erarbeiteten Elektrodenmodell wurde in Publikation IV die Parametrisierung des Partikelbetts vorgestellt, angewandt und eine umfassende Sensitivitätsanalyse durchgeführt.



Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

Procedia CIRP 104 (2021) 91–97



www.elsevier.com/locate/procedia

54th CIRP Conference on Manufacturing Systems

DEM Simulations of the Calendering Process: Parameterization of the Electrode Material of Lithium-Ion Batteries

David Schreiner^{a,*}, Johannes Lindenblatt^a, Florian J. Günter^a, Gunther Reinhart^a

In der Publikation wird ein iterativer Ansatz zur Parametrisierung des Partikelbetts mittels Nanoindentationsmessungen vorgestellt und durchgeführt. Mit der Methode *ein Faktor nach dem anderen* wurde ausgehend von den Startwerten ein Parameterdurchlauf mit einer festen Schrittweite für jeden Modellparameter ausgeführt. Hierdurch konnte der relevante Parameterraum der untersuchten 78 Modellparameter ermittelt sowie die Sensitivität jedes Parameters bestimmt werden. Die Beurteilung, ob ein Parameter sensitiv ist, erfolgt anhand der beiden Korrelationskoeffizienten *Bravais-Pearson* und *Spearman*. Die Sensitivitätsanalyse der 78 Modellparameter erfolgte für die Interaktions-, die EEPA- und die Bonding-Parameter jeweils getrennt für den Belastungs- und Entlastungsfall. Ziel war es, mit einer reduzierten Parameteranzahl die Parametrisierung des Partikelbetts durchzuführen, um bei verschiedenen Elektroden möglichst schnell durch eine automatisierte Optimierung ein kalibriertes Partikelbett für die Prozesssimulation zu erhalten.

Um die insgesamt 1.415 Simulationen für die Sensitivitätsanalyse durchführen zu können, wurde durch Anwendung der Trägheitsskalierung² die Verdichtungsgeschwindigkeit erhöht. Somit konnte die Simulation von zwei Tagen für eine Simulation auf ≈ 30 Minuten verkürzt werden. Durch eine Integration der Flächen zwischen den resultierenden Kurven für die experimentelle und die simulative Verdichtung wurde jeweils ein Fehlerwert für den Belastungs- und Entlastungsbereich bestimmt. Die Integration der Fläche vom Start der Verdichtung bis zur Maximalverdichtung entspricht dem Belastungsfehlerwert. Der Entlastungsfehlerwert bestimmt sich durch Integration von der Maximalverdichtung bis zur vollständigen Entlastung. Da ab einem Wert $\geq 0,8$ des Korrelationskoeffizienten in der Literatur von einer starken Korrelation ausgegangen wird, werden die Modellparameter mit Korrelationskoeffizienten $\geq 0,8$ als sensitive Modellparameter bezeichnet.

Die Sensitivitätsanalyse zeigt, dass die Partikel-Partikel-Interaktionen im Vergleich zu den Partikel-Geometrie-Interaktionen sensitiver sind. Dies lässt sich damit erklären, dass deutlich mehr Partikel-Partikel-Interaktionen im Vergleich zu Partikel-Geometrie-Interaktionen innerhalb des Partikelbetts auftreten. Die NMC-NMC-Bonds tragen zu einem Großteil zur

²Die Trägheitsskalierung besagt, dass aufgrund der Masse die Verdichtungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit des größten Partikeldurchmessers, der Dehnungsrate und Schüttdichte der Elektrode sowie dem mittleren Druck erhöht werden kann, ohne das Verdichtungsergebnis maßgeblich zu beeinflussen.

Kraftaufnahme des Bonding-Modells bei. Die Bondverbindungen können eine definierte Kraft aufnehmen, sobald diese überschritten ist, brechen die Bonds irreversibel. Durch die Sensitivitätsanalyse wurden fünf EEPA- und vier Bonding-Parameter mit einer starken Korrelation ermittelt. Diese sind für eine anschließende Optimierung der relevanten Parameter ausschlaggebend.

Die wichtigsten Erkenntnisse aus SCHREINER, LINDENBLATT, GÜNTER et al. (2021) lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- In der Sensitivitätsanalyse wurden die für eine Optimierung erforderlichen neun Parameter zur Abbildung des Verdichtungsverhaltens im Elektrodenmodell bei vertikaler Verdichtung ermittelt. Es konnte gezeigt werden, dass die beiden Kontaktmodelle EEPA und Bonding geeignet sind, das Verdichtungsverhalten von Elektroden hinreichend genau abzubilden.
- Die prioritär sensitiven Parameter des EEPA-Kontaktmodells für das Verdichtungsverhalten im Elektrodenmodell sind:
 - 1) der *statische Reibungskoeffizient für Binder-NMC-Interaktionen*,
 - 2) der *statische Reibungskoeffizient für NMC-NMC-Interaktionen*,
 - 3) die *Interaktionen des Plastizitätsverhältnisses von NMC-NMC*,
 - 4) die *Interaktionen des Plastizitätsverhältnisses von Substratfolie-NMC* sowie
 - 5) die *Interaktionen des Plastizitätsverhältnisses von Verdichtungsgeometrie-NMC*.
- Die prioritär sensitiven Bondingparameter des Elektrodenmodells, welche bei korrekter Einstellung hauptsächlich im Belastungsfall einen Einfluss auf das Verdichtungsverhalten des Partikelbetts haben, sind:
 - 6) die *Normalsteifigkeit der NMC-NMC-Bonds*,
 - 7) die *Tangentialsteifigkeit der NMC-NMC-Bonds*,
 - 8) die *kritische Normalspannung der NMC-NMC-Bonds* sowie
 - 9) die *kritische Tangentialspannung der NMC-NMC-Bonds*.

Die Leistungsbeiträge des Autors der Dissertation an Publikation IV sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst.

Tabelle 4.4: Prozentuale Anteile des Autors an der Konzeption, der Erarbeitung der Inhalte und der Ausarbeitung der Publikation IV

	Konzeption	Erarbeitung der Inhalte	Ausarbeitung	Mittelwert
David Schreiner	80 %	60 %	85 %	75 %

4.7 Publikation V: Simulationsbasierte Prozessparameterstudie und experimentelle Validierung

Basierend auf den vorherigen Untersuchungen wurde in Publikation V das Verdichtungsverhalten verschiedener Elektrodendicken im Elektrodenmodell experimentell und simulativ untersucht und die daraus resultierenden Erkenntnisse in ein Prozessmodell überführt.

RESEARCH ARTICLE

Energy Technology
Generation, Conversion, Storage, Distribution
www.entechnol.de

Simulation of the Calendering Process of NMC-622 Cathodes for Lithium-Ion Batteries

David Schreiner,* Johannes Lindenblatt, Rüdiger Daub, and Gunther Reinhart

In der Publikation wurden die in *Publikation IV* ermittelten neun sensitiven Parameter durch die *Global Response Search Method* optimiert und als Initialparameter des Elektrodenmodells festgelegt. Zusätzlich wurde die konstante Abziehungskraft³ f_0 für die Binder-Substratfolie- und NMC-Substratfolie-Interaktion im Elektrodenmodell auf Null gesetzt. Um den Gültigkeitsbereich des Elektrodenmodells festzulegen, wurden die sechs einseitigen Beschichtungsdicken 49 μm , 71 μm , 82 μm , 94 μm , 102 μm und 115 μm sowohl experimentell produziert als auch simulativ erzeugt. Bei allen Elektrodendicken wurden Nanoindentationsmessungen mit den Indentationstiefen 10 μm , 15 μm , 20 μm und 25 μm durchgeführt und die resultierenden Kraft-Wege-Kurven der jeweiligen Experimente mit den resultierenden Kraft-Wege-Kurven der Simulation verglichen. Die Ergebnisse zeigen, dass mit den ermittelten Initialparametern eine hohe Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation erzielt werden kann, jedoch mit zunehmender Indentationstiefe der Verdichtungsdruck im Modell stärker ansteigt als im Experiment, was in einem größeren integralen Fehlerwert der Kraft-Wege-Kurve des Elektrodenmodells im Vergleich zum Experiment resultiert.

Für jede Beschichtungsdicke und Indentationstiefe wurde mittels der *Global Response Search Method* eine Optimierung durchgeführt, um die Änderung der Initialwerte der sensitiven Parameter des Elektrodenmodells zu untersuchen. Für nahezu alle Beschichtungsdicken und Indentationstiefen wurde hierdurch eine Reduktion des Fehlerintegralwerts bei leicht variierenden Parameterwerten festgestellt. Die Ergebnisse zeigen, dass die initialen Parameterwerte für das Elektrodenmodell bereits eine hinreichende genaue Näherung darstellen. Daher wurden diese in das Prozessmodell überführt. Um den Zusammenhang zwischen Walzspalt und Beschichtungsdicke im Experiment ermitteln zu können, wurde an den Kalandrierwalzen auf jeder Seite ein Walzenabsatz mit einer Tiefe von 11 mm und einer Breite von 25 mm angebracht. Je Seite wurden zwei kapazitive Messsensoren in den Walzenabsatz eingebracht und der aktuelle Spaltwert durch Addition der Abstandswerte des oberen und unteren Sensors abzüglich eines empirisch ermittelten Korrekturfaktors angegeben.

Für das Prozessmodell wurde eine repräsentative Partikelbettlänge von 500 μm erzeugt, diese 18 mal in Längsrichtung gespiegelt und periodische Randbedingungen eingestellt, um ein 9 mm langes Partikelbett zu erhalten. Die Validierung des Prozessmodells erfolgte an sechs Beschichtungsdicken (49–115 μm), welche sowohl im Experiment als auch in der Simulation

³Die konstante Abziehungskraft f_0 ist ein Modellparameter, welcher eine konstante Kraft zwischen Partikeln oder zwischen Partikeln und Geometrie darstellt, um beispielsweise van-der-Waals-Kräfte abzubilden.

jeweils auf zwei unterschiedliche Zielelektrodendicken kalandriert wurden. Zudem wurde der resultierende Walzspalt der Elektrodendicke gegenübergestellt. Die Ergebnisse zeigen, dass mit dem erarbeiteten Prozessmodell für NMC-622-Kathoden bei den untersuchten Beschichtungsdicken von 49–115 μm die resultierende Elektrodendicke des gewählten Walzspalts sich mit einer Genauigkeit von 2–5 μm vorhersagen lässt und zudem das Verdichtungsverhalten innerhalb der Elektrode visualisiert werden kann.

Die wichtigsten Erkenntnisse aus SCHREINER et al. (2022) lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Für einseitig beschichtete NMC-622-Kathoden mit einer Beschichtungsdicke zwischen 49–115 μm konnte gezeigt werden, dass die ermittelten Initialparameter des Elektrodenmodells für die untersuchten Indentationstiefen 10 μm , 15 μm , 20 μm und 25 μm eine hohe Übereinstimmung mit den experimentell durchgeführten Nanoindentationsmessungen liefern. Damit wurde validiert, dass die in *Publikation IV* identifizierten neun sensitiven Parameter eine hinreichend genaue Parametrisierung des Elektrodenmodells ermöglichen.
- Von den im Elektrodenmodell parametrisierten und optimierten Modellparametern wurde die *konstante Abziehungskraft* f_0 zwischen Substratfolie und Beschichtung im Prozessmodell von 0 μN auf $-75 \mu\text{N}$ herabgesetzt, um den durch das Walzensegment eingebrachten Tangentialkräften entgegenzuwirken. Zudem wurde das Plastizitätsverhältnis der Partikel-Partikel-Kontakte sowie NMC-Substratfolie und NMC-Walze von Werten $> 0,9$ auf ein Plastizitätsverhältnis von 0,5 reduziert.
- Durch das Prozessmodell, bestehend aus einem Walzensegment mit einem Durchmesser von 400 mm und einer Elektrodenbettlänge von 9 mm, können der notwendige Walzspalt zur Erreichung der Elektrodenziellänge vorhergesagt und die Kraftpfade während der Verdichtung aufgezeigt werden. Die Ergebnisse der Prozessparameterstudie und der experimentellen Validierung zeigen, dass für NMC-622-Kathoden im untersuchten Parameterraum bei gleich eingestelltem Walzspalt in Experiment und Simulation die resultierenden Elektrodendicken zwischen zwei und fünf Mikrometer voneinander abweichen.

Tabelle 4.5 listet die Leistungsbeiträge des Autors der Dissertation an Publikation V.

Tabelle 4.5: Prozentuale Anteile des Autors an der Konzeption, der Erarbeitung der Inhalte und der Ausarbeitung der Publikation V

	Konzeption	Erarbeitung der Inhalte	Ausarbeitung	Mittelwert
David Schreiner	80 %	65 %	80 %	75 %

Kapitel 5

Themenübergreifende Diskussion der Ergebnisse

Dieses Kapitel erörtert die erzielten Ergebnisse, welche zu Publikation I–V geführt haben; dabei liegt der Schwerpunkt auf der Diskussion in Perspektive zu jenen Arbeiten, die im Stand des Wissens vorgestellt wurden. In Abschnitt 5.1 werden die Ergebnisse der einzelnen Publikationen dem Stand des Wissens gegenübergestellt und diskutiert. Abschnitt 5.2 bewertet die simulationsgestützte Prozessauslegung des Kalandrierprozesses im Rahmen einer Szenarioanalyse hinsichtlich ihrer Wirtschaftlichkeit.

5.1 Material-, prozess- und maschinentechnische Bewertung

Wie bereits dargestellt, beschäftigen sich die in der Literatur beschriebenen Untersuchungen hauptsächlich mit den Auswirkungen des Kalandrierens auf die Eigenschaften von LIBs und nur vereinzelt mit dem Kalandrierprozess an sich. Anders ist das bei der vorliegenden Arbeit. Abbildung 5.1 zeigt die Schwerpunktbetrachtungen der im Rahmen dieser Dissertation eingebundenen eigenen Publikationen.

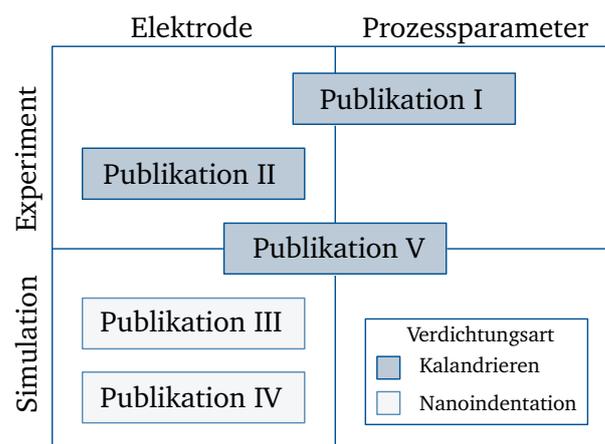


Abbildung 5.1: Hauptuntersuchungsgegenstand der eingebundenen Publikationen, aufgeteilt in experimentelle und simulationsbasierte Betrachtungen

Die im Rahmen der Dissertation erzielten Ergebnisse lassen sich einteilen in: Ermittlung der Einflussgrößen, Untersuchung der Kalandrierbarkeit von Elektroden sowie Modellierung von

Elektrode und Prozess. Dabei befassen sich *Publikation I und II* mit der experimentellen Systemanalyse zur Ermittlung der Einflussgrößen, *Publikation III und IV* mit der Modellierung der Elektrode und *Publikation V* mit der Prozessmodellierung und experimentellen Validierung.

Aus den Ausführungen in Abschnitt 3.1 ist ersichtlich, dass die Kalandrierung einen großen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften, die Elektrodenstruktur und die elektrochemische Performance einer LIB hat. Die bisherigen Schwerpunkte in der Literatur fokussieren sich auf experimentelle Untersuchungen der Elektrode. Der Kalandrierprozess und dessen Prozessparameter wurden bisher wenig beleuchtet. Daher beschäftigt sich *Publikation I* hauptsächlich mit experimentellen Untersuchungen zum Einfluss der Kalandrieranlagen und der Prozessparameter auf die Verdichtungseigenschaften von NMC-622-Kathoden. MEYER et al. (2017) untersuchten exemplarisch die Auswirkung zweier Walzengeschwindigkeiten ($2 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ und $5 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$) auf die Verdichtung von Grafit-Anoden und NMC-Kathoden. BILLOT et al. (2019) untersuchten die Auswirkungen unterschiedlicher Kalandriertemperaturen ($25\text{--}125 \text{ }^\circ\text{C}$) sowie zweier Walzendurchmesser (200 mm und 400 mm) auf die Haftzugfestigkeit von Grafit-Anoden. MEYER et al. (2019) untersuchten den Einfluss der Walzentemperatur ($25\text{--}90 \text{ }^\circ\text{C}$) auf die Haftzugfestigkeit von NMC-111-Kathoden.

Insbesondere die vorliegenden Untersuchungen der Walzenverlagerung, der Zusammenhang zwischen Walzenverlagerung und Linienlast sowie die erarbeiteten Maschinen-/Material-Prozess-Struktur-Korrelationen in *Publikation I* gehen über den Stand des Wissens hinaus. Durch die Betrachtung von drei unterschiedlichen Kalandrieranlagen im Pilotmaßstab konnte gezeigt werden, dass die Ausprägung der Walzenverlagerung vom Kalandertyp abhängig ist und die Anlagensteifigkeit ein entscheidendes Kriterium bei Kalandern ist. Zusätzlich wurden die Auswirkungen der Walzentemperatur bis $150 \text{ }^\circ\text{C}$ auf die Haftzugfestigkeit bei Kathoden untersucht; damit werden erstmalig in der Literatur die Auswirkungen der Kalandrierung im gesamten Temperaturbereich des Bindemittels PVDF aufgezeigt. Außerdem wurden ebenso erstmalig die Auswirkungen verschiedener Walzendurchmesser beim Kalandrieren auf die Haftzugfestigkeiten von Elektroden dargestellt. Nun gilt es, die auf Pilotanlagen generierten Erkenntnisse auf den industriellen Maßstab zu übertragen. Insbesondere Walzengeschwindigkeiten $\geq 30 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ und mehrstreifig beschichtete Substratfolien mit Breiten $\geq 500 \text{ mm}$ sollten hierbei im Fokus der Betrachtungen stehen. Des Weiteren hätten die Untersuchungen auf weitere Materialsysteme und Massenbeladungen ausgeweitet werden können, um den Gültigkeitsbereich zu vergrößern. Ebenso wäre eine Gegenüberstellung der Walzenverlagerung mit dem Realspalt wünschenswert gewesen, dies war jedoch bei Erstellung der Arbeit aufgrund der vorhandenen Anlagentechnik nicht möglich.

Publikation II dieser Dissertation untersucht, aufbauend auf den Erkenntnissen von *Publikation I*, den Einfluss der Elektrodenbeschichtung auf das Kalandrierverhalten. Zu den wichtigsten Erkenntnissen dieser Untersuchung zählen, dass sich das unterschiedliche Kalandrierverhalten von LMR-NCM und NCA bei gleicher Zusammensetzung auf die Elektrodenmorphologie zurückführen lässt, welche durch die Quecksilberporosimetrie quantifiziert werden kann. Zusätzlich wurde aufgezeigt, dass für die Kalandrierung hauptsächlich Poren zwischen den Sekundärpartikeln sowie Extraporen zwischen den Sekundärpartikeln des Aktivmaterials von Relevanz sind und gewissermaßen ein Limit für die zu erzielende Porosität bilden. Folglich sollten bei der Bestimmung der Elektrodenzielporosität die Poren innerhalb der Sekundärpartikel mit betrachtet werden, da diese insbesondere bei neuen Materialsystemen die minimal erzielbare Elektrodenporosität beeinflussen. Im Rahmen der Untersuchungen konnte die Quecksilberporosimetrie als Methode identifiziert werden, um die Kalandrierbarkeit von Elektroden bewerten zu können.

Publikation II trägt damit zu einem tiefgreifenderen Verständnis der Kalandrierfähigkeit von

Elektroden unterschiedlicher Aktivmaterialien bei. Die hier gewonnenen Erkenntnisse erweitern den bislang in der Literatur beschriebenen Zusammenhang – siehe beispielsweise BOCKHOLT et al. (2016), FROBOESE et al. (2017), MEYER et al. (2017) – zwischen abnehmender Porengröße und -volumen und Kalandrierung. An dieser Stelle gilt es, die Übertragbarkeit der Quecksilberporosimetrie als Methode zur Bewertung der Kalandrierbarkeit an weiteren Materialsystemen zu bestätigen und somit bereits in der Materialentwicklung und -auswahl Aussagen über die Kalandrierbarkeit des Aktivmaterials treffen zu können. Des Weiteren gilt es in weiteren Forschungsarbeiten zu untersuchen, wie durch eine unterschiedliche Mischintensität gezielt die Elektrodenstruktur beeinflusst werden kann. Zudem sollte die thermische Vorbehandlung der Substratfolie sowie eine höhere Walzenschlingung (höhere Kontaktzeit der temperierten Walze mit der Elektrode) untersucht werden, um die Kalandrierbarkeit zu verbessern. Beides konnte an der bestehenden Kalandrieranlage nicht untersucht werden, wurde jedoch basierend auf den gesammelten Erkenntnissen im Rahmen eines Projektantrags für die Ausschreibung einer neuen Kalandrieranlage am *iwb* berücksichtigt.

Publikation III und *Publikation IV* liefern einen Beitrag zur quantitativen Beschreibung des Verdichtungsprozesses von Elektroden. Hierfür wurde ein DEM-Elektrodenmodell erarbeitet und das vertikale Verdichtungsverhalten mittels Nanoindentationsmessungen parametrisiert. Thematisch ähnliche Veröffentlichungen sind zum Beispiel SANGRÓS GIMÉNEZ et al. (2018), SANGRÓS GIMÉNEZ, SCHILDE et al. (2019), SANGRÓS GIMÉNEZ, FINKE, SCHILDE et al. (2019), NGANDJONG et al. (2021), welche ebenfalls Elektroden mittels DEM modellierten. *Publikation III* unterscheidet sich von den existierenden Forschungsarbeiten dahingehend, dass die Partikelgrößenverteilung des NMC-622-Aktivmaterials in der Elektrode modelliert wurde. Die in der Literatur beschriebenen DEM-Elektrodenmodelle basieren auf fünf bzw. sechs (NGANDJONG et al. 2021) repräsentativen Partikelgrößen. Zusätzlich wurden erstmalig die zwei Kontaktmodelle EEPA und Bonding in einem DEM-Modell verwendet, um die Elektrodenstruktur zu modellieren. Des Weiteren wurde ein Prozessmodell der Kalandrierung zur simulationsgestützten Prozessauslegung konzipiert.

Die Parametrisierung des DEM-Elektrodenmodells in Form eines iterativen Ansatzes sowie die Sensitivitätsanalyse der 78 Modellparameter wird in *Publikation IV* präsentiert. Dabei wurden durch die beiden Korrelationskoeffizienten *Bravais-Pearson* und *Spearman* neun sensitive Parameter identifiziert, die für eine Optimierung der Modellparameter vorgeschlagen wurden, um eine bessere Übereinstimmung zwischen simulativer und experimenteller Verdichtung zu erhalten. Die in *Publikation IV* eingeführte Methode zur Parametrisierung von Elektroden ist für verschiedene Elektroden anwendbar und bildet somit die Grundlage weiterer Forschungsarbeiten für die DEM-Modellierung von Elektrodenstrukturen. Durch Betrachtung weiterer Modellparameter und Anpassung des rein elastischen Bonding-Modells in ein elasto-plastisches Bonding-Modell könnte die bestehende Abweichung zwischen Elektrodenmodell und vertikalem Verdichtungsverhalten im Experiment weiter verringert werden. Zudem wäre durch den Einsatz eines elasto-plastischen Bonding-Modells aufgrund eines größeren Simulationszeitschritts mit einer Verringerung der Simulationszeit zu rechnen. Eine Optimierung der zeit- und rechenintensiven Generierung des Partikelbetts würde die Untersuchung neuer Materialsysteme erleichtern. Ebenfalls sollten die sensitiven Modellparameter bei temperierter Verdichtung bestimmt und die Parametrisierung des Elektrodenmodells auf schuppenförmige Grafit-Partikel übertragen werden.

In *Publikation V* wurde, aufbauend auf dem DEM-Elektrodenmodell aus *Publikation III*, die Parametrisierungsmethode aus *Publikation IV* durch begleitende experimentelle Nanoindentationsmessungen an einseitig beschichteten NMC-622-Kathoden mit unterschiedlichen Elektrodendicken angewendet und das Elektrodenmodell in ein Prozessmodell überführt. Hierfür wurde ein 9 mm langes Beschichtungsbett erzeugt, basierend auf den ermittelten Elektro-

deneigenschaften des Elektrodenmodells. Zusätzlich wurde ein Walzensegment mit einem Durchmesser von 400 mm zur Verdichtung eingesetzt, was dem Walzendurchmesser des am *iwb* vorhandenen Kalenders entspricht. Im Vergleich zum Elektrodenmodell wurde im Prozessmodell die *konstante Abziehungskraft* f_0 der Binder- und NMC-Partikel gegenüber der Substratfolie von $0 \mu\text{N}$ auf $-75 \mu\text{N}$ geändert, um den durch die Walze eingebrachten Tangentialkräften entgegenzuwirken und das *Plastizitätsverhältnis* der Partikel-Partikel-Kontakte sowie zwischen NMC und Substratfolie und zwischen NMC und Walze von einem Plastizitätsverhältnis $> 0,9$ auf ein Plastizitätsverhältnis von $0,5$ erniedrigt.

Die bisherigen Betrachtungen in der Literatur (SANGRÓS GIMÉNEZ, FINKE, SCHILDE et al. 2019; NGANDJONG et al. 2021) beschränken sich auf die vertikale Verdichtung mit einer Platte und vernachlässigen dabei die durch die Kalenderwalze eingebrachten Tangentialkräfte während der Verdichtung. Die in *Publikation V* eingeführte Prozesssimulation ermöglicht eine Vorhersage der Elektrodendicke bei gewähltem Walzspalt, um die gewünschte Zielelektrodendicke bzw. Zieldichte zu erreichen. Um den vorherrschenden Walzspalt im Experiment bestimmen zu können, wurden an den Kalenderwalzen Absätze angebracht und an diesen je Walzenseite zwei kapazitive Messsensoren in den Walzenabsatz eingebracht. Die Validierung der vorhergesagten Spaltweite wurde mit experimentellen Ergebnissen des Walzspalts für verschiedene Massenbeladungen von NMC-622-Kathoden verglichen. Die vorgestellte Prozesssimulation beschreibt erstmalig den Kalandrierprozess im realen Maßstab, was neben der Vorhersage der Elektrodendicke auch Untersuchungen zu den Kraftpfaden innerhalb der Elektrode (vergleiche Abbildung 3.2) oder eine Visualisierung des Verdichtungsverhaltens einschließlich der Verdichtungsphasen im Walzeneingriff ermöglicht. Damit ermöglicht das in *Publikation V* vorgestellte Prozessmodell weiterführende modellbasierte Untersuchungen des Kalandrierprozesses wie die temperierte Kalandrierung, die Betrachtung der Wechselwirkung zwischen Substratfolie, Beschichtung und Verdichtungsrate oder die thermische Vorbehandlung der Substratfolie, um die Weiterverarbeitungseigenschaften der Elektrode zu verbessern.

Die Vorhersage der Elektrodendicke bei gewähltem Walzspalt sollte durch eine Verfeinerung der Kontaktmodelle die geforderte Dickentoleranz der kalandrierten Elektrode von $\pm 2 \mu\text{m}$ (vergleiche Abschnitt 2.2.2) erzielen. Höhere Verdichtungsraten ($\leq 20\%$ Porosität) sollten dabei insbesondere betrachtet werden, da bei diesen aufgrund einer größeren elastischen Rückfederung der Elektrode die Bestimmung des Walzspalts mit einem höheren (experimentellen) Aufwand verbunden ist. Zudem sollte bei hohen Verdichtungsraten die Partikelfragmentierung in das Prozessmodell integriert und damit der Gültigkeitsbereich des Prozessmodells auf eine Porosität $\leq 20\%$ ausgeweitet werden. Des Weiteren sollte der Gültigkeitsbereich des Prozessmodells von NMC-622-Kathoden auf andere Elektrodenzusammensetzungen und Aktivmaterialien erweitert werden. Das Prozessmodell könnte dahingehend weiterentwickelt werden, um bei bekannter Zielelektrodendicke den Walzspalt vorherzusagen. Ebenso von Interesse wäre es, die Betrachtung der elastischen Rückdeformation um das Vakuumtrocknen zu erweitern sowie durch eine Kopplung von DEM und Finite-Elemente-Methode (FEM) die Wechselwirkung zwischen Beschichtung und Substratfolie berücksichtigen zu können.

5.2 Wirtschaftliche Bewertung

In diesem Abschnitt wird die wirtschaftliche Bewertung der simulativen Vorhersage der Elektrodendicke bei gewählten Prozessparametern des Kalandrierens vorgestellt. Dazu wird ein Referenz-Szenario einer LIB-Produktion im industriellen Maßstab anhand von Literaturanga-

ben beschrieben und dieses in Form einer Szenarienanalyse der simulationsgestützten Prozessauslegung des Kalandrierprozesses gegenübergestellt. Für die Kostenannahme gilt, dass eine jährliche Produktionskapazität von zwei Gigawattstunden und das Zellformat BEV2¹ mit einer Kapazität von 130 Ah angenommen wird.

Grundsätzlich wird in der Kostenrechnung im produzierenden Gewerbe nach SCHÜNEMANN (2015, S. 35–42) zwischen folgenden sieben Kostenarten unterschieden: Personalkosten, Energiekosten, Raumkosten, Materialkosten, Instandhaltungskosten, kalkulatorische Zinsen und ökonomische Abschreibung. In Tabelle 5.1 sind die allgemeinen Annahmen zur Kostenmodellierung vom *Batteriezellenkalkulationsmodell (BaZeKaMo)* nach SCHÜNEMANN (2015, S. 91–95) sowie die in dieser Arbeit verwendeten Annahmen gegenübergestellt. Diese Grundannahmen werden im Folgenden den Produktionsumfang und die Kosten für die hergestellten Batteriezellen festlegen.

Tabelle 5.1: Gegenüberstellung der Annahmen zur Kostenmodellierung des BaZeKaMo von SCHÜNEMANN (2015, S. 91–95) sowie den in dieser Arbeit verwendeten Annahmen

Parameter	BaZeKaMo	vorliegende Arbeit
Betriebstage pro Jahr	360	360
Schichten pro Tag	3	3
Arbeitsstunden pro Schicht	8	8
Arbeitstage pro Mitarbeitenden	210	210
Führungsspanne (Vorgesetzte:Mitarbeitende)	1:10	1:10
Nutzungsdauer der Anlagen in Jahren	8	8
Nutzungsdauer der Betriebsgebäude in Jahren	50	40¹
Instandhaltungskostensatz in Prozent	1,5	1,5
Jahresproduktionsmenge in Gigawattstunden	2	2
Kapitalkostensatz in Prozent	8	6,5²

¹ Die Nutzungsdauer der Betriebsgebäude wurde den Abschreibungstabellen für die Absetzung für Abnutzung entnommen (BUNDESMINISTERIUM FÜR FINANZEN 2022).

² Der Kapitalkostensatz von 6,5 % wurde dem Geschäftsbericht von Volkswagen entnommen (VOLKSWAGEN AG 2022, S. 129).

Die Personalvollkosten eines Mitarbeitenden werden im Rahmen dieser Arbeit wie in Tabelle 5.2 dargestellt angenommen. Dabei wird bei den Mitarbeitenden (MAs) analog zu SCHÜNEMANN (2015, S. 92) zwischen Hilfskräften (HiKs), Facharbeitskräften (FAs) und Führungskräften (FKs) unterschieden. Bei 210 Arbeitstagen pro Mitarbeitenden und einer durchschnittlichen wöchentlichen Arbeitszeit von 40 Stunden ergeben sich bei einem Lohnnebenkostenzuschlag von 20 % und einem Gemeinkostenzuschlag von 10 % für HiKs (Bruttogehalt 45.000€) und FAs (Bruttogehalt 60.000€) sowie einem zusätzlichen Verwaltungskostenzuschlag von 10 % für FKs (Bruttogehalt 85.000€) die in Tabelle 5.2 gelisteten Personalvollkosten.

Die Abschätzung der Materialkosten erfolgte basierend auf den Preisangaben vom *BaZeKaMo* nach SCHÜNEMANN (2015, S. 89–90, 177) und vom *Battery Performance and Cost Model (Bat-Pac)* nach NELSON et al. (2019, S. 84–86), dabei wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit

¹Bei dem Batteriezellformat BEV2 handelt es sich um eine prismatische Batteriezelle mit den Abmessungen Höhe·Länge·Breite von 115 mm·173 mm·45 mm. (DIN 91252)

Tabelle 5.2: Darstellung der Personalvollkosten für HiKs, FAs und FKs in Deutschland

Beschreibung	HiK	FA	FK
Personalvollkosten pro Jahr in €	58.500	78.0000	119.000
Personalvollkosten pro Monat in €	4.875	6.500	9.917
Personalvollkosten pro Stunde in €	39,80	53,06	80,95

der günstigere Materialpreis aus den beiden Quellen ausgewählt. Dies lässt sich damit begründen, dass günstigere Materialpreise im Rahmen der betrachteten Szenarien zu einer kritischeren Bewertung der simulationsgestützten Prozessauslegung führen. Für die Kathode (Dicke der Substratfolie 12 μm) wurde angenommen, dass diese sich aus den Massenanteilen 95,5 % NMC-622, 2,25 % PVDF, 1,5 % Leitruß und 0,75 % Leitgrafit zusammensetzt, die Slurry einen Feststoffanteil von 78 % (Lösemittel N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP)) besitzt und die Schichtdicke der Kathodenbeschichtung 78 μm beträgt. Bei der Anode (Dicke der Substratfolie 8 μm) wurde angenommen, dass diese sich aus den Massenanteilen 94 % Grafit, 2 % CMC, 3 % SBR und 1 % Leitruß zusammensetzt, die Slurry einen Feststoffanteil von 52 % besitzt und die Schichtdicke der Anode 107 μm beträgt. Eine umfassende Aufstellung der Materialkosten ist in Tabelle 5.3 dargestellt.

Tabelle 5.3: Darstellung der Materialkosten von SCHÜNEMANN (2015), NELSON et al. (2019) sowie den in dieser Arbeit verwendeten Annahmen

Beschreibung	Bezeichnung	BaZeKaMo	BatPac	vorliegende Arbeit
Aktivmaterial Kathode pro kg in €	NMC-622	25,75	14,69	14,69
Binder Kathode pro kg in €	PVDF	18,00	8,17	8,17
Leitruß pro kg in €	C65	5,07	5,85	5,07
Leitgrafit pro kg in €	SFG6L	7,46	-	7,46
Lösemittel Kathode pro kg in €	NMP	2,39	2,66	2,39
Aktivmaterial Anode pro kg in €	Grafit	14,18	10,75	10,75
Binder Anode pro kg in €	CMC/SBR	1,50	-	1,50
Lösemittel Anode pro L in €	H ₂ O	-	-	0,001
Substratfolie Kathode pro m ² in €	Al	0,60	0,26	0,26
Substratfolie Anode pro m ² in €	Cu	1,34	1,03	1,03
Separator in pro m ² in €	Separator	1,49	0,95	0,95
Elektrolyt pro l in €	LiPF ₆	11,16	12,90	11,16
Gehäuse und Tabs pro Zelle in €	BEV2	2,10	-	2,10

Basierend auf der Annahme, dass der Separator in der betrachteten BEV2-Batteriezelle eine Länge von 113 mm und Breite von 119,7 mm besitzt und die Anodenlänge und -breite jeweils 2 mm kleiner als der Separator (Kathodenlänge und -breite jeweils 2 mm geringer als die Anode) ist, sind die benötigten Massen pro BEV2-Batteriezelle für die angegebene Rezeptur die Folgenden: Kathode (611,95 g NMC-622, 14,42 g PVDF, 9,61 g Leitruß, 4,81 g Leitadditiv,

180,74 g NMP), Anode (362,68 g Grafit, 7,72 g CMC, 11,57 g SBR, 3,86 g Leitruß, 356,15 g Wasser). Dabei wird angenommen, dass die Kathode in der Batteriezelle eine Porosität von 20 % besitzt, die Anode eine Porosität von 25 % hat und der Separator (Dicke 20 µm) mit einer Porosität von 40 % vorliegt. Da nach GÜNTER et al. (2019) die Menge an Elektrolyt dem 1,4- bis 1,6-fachen des Porenvolumens entsprechen soll, wird für die vorliegende Arbeit ein Volumenfaktor von 1,5 ausgewählt, was einer Elektrolytmenge von 195,74 ml je BEV2-Batteriezelle entspricht.

Die folgende prozessorientierte Kapazitätsplanung erfolgte grundlegend auf den Annahmen von SCHÜNEMANN (2015, S. 72–83) und wurde durch Wissen des Autors der vorliegenden Arbeit ergänzt. Tabelle 5.4 fasst die den Berechnungen zugrunde liegenden Ausschussquoten, die Anzahl der MAs, welche während der Produktionskampagne der Anlage pro Schicht und Prozessschritt erforderlich sind sowie die notwendigen Investitionskosten in Euro jedes Prozessschritts zusammen.

Tabelle 5.4: Darstellung der Ausschussquoten, Anzahl der MAs pro Schicht bei Betrieb der Anlage und der Investitionskosten in Anlehnung an SCHÜNEMANN (2015, S. 72–83)

Prozessschritt	Ausschuss in %	Anzahl an MAs	Investitionskosten in €
Prüfen und Klassifizieren	5,00	3 HiKs	2.500.000
Reifelagern	0,00	1 HiK & 1 FA	2.202.500
Formieren	0,50	1 HiK & 1 FA	13.800.000
Befüllöffnung verschließen	0,10	0,2 HiKs	450.000
Elektrolyt dosieren	0,00	2 HiKs	15.000.000
Gehäuse verschließen	0,10	0,2 HiKs	650.000
Assemblieren	0,05	0,2 HiKs	2.300.000
Kontaktieren	0,10	0,2 HiKs	950.000
Stapeln	0,20	3 FAs	3.450.000
Konfektionieren	0,20	3 FAs	4.416.000
Intensivtrocknen	0,00	3 HiKs	5.760.000
Längsschneiden	0,20	1 FA	1.100.000
Kalandrieren	1,00	1 FA	2.400.000
Beschichten	2,00	9 FAs	14.400.000
Mischen	1,00	0,5 FAs	5.142.000

Zusätzlich zu den Mitarbeitenden der Prozessschritte liegt die Annahme zugrunde, dass für den Trockenraum eine Facharbeitskraft, für die Logistik zwei Hilfskräfte und für die Koordination aller Mitarbeitenden und Prozesse drei Führungskräfte notwendig sind. Aufbauend auf der Kapazitätsplanung bei einer Auslieferungsmenge von BEV2-Batteriezellen mit einer Gesamtkapazität von zwei Gigawattstunden wird in einem retrograden Vorgehen auf Basis des Ausschusses die notwendige Maschinenkapazität je Prozessschritt berechnet. Dabei wird für die Szenarienanalyse der vorliegenden Arbeit der Bau einer Batteriefabrik in Deutschland betrachtet und ein Kostensatz für Baugenehmigung und -fertigstellung von 1.194€ pro Quadratmeter (STATISTISCHES BUNDESAMT 2021, S. 34) angenommen sowie ein Grundstückspreis von 114€ pro Quadratmeter berücksichtigt (ARNE STOLL 2021). Zudem wurde mit ei-

ner Gesamtanlageneffektivität von 95% gerechnet. Eine Zusammenfassung der angenommenen Anlagen-, Gebäude- und Trockenraumflächen ist in Tabelle A.1 im Anhang zu finden.

Die Energiekosten werden analog zu SCHÜNEMANN (2015, S. 72–84) über den Stromverbrauch der Anlagen sowie zusätzlich 6,80 kWh pro Tag und Quadratmeter Trockenraum festgelegt. Analog zu SCHÜNEMANN (2015, S. 40) wird angenommen, dass die Grundfläche der Fabrik 440% der kumulierten Anlagenfläche beträgt. Als Energiekosten werden die von der BUNDESNETZAGENTUR FÜR ELEKTRIZITÄT, GAS, TELEKOMMUNIKATION, POST UND EISENBAHNEN (2021, S. 271) für den Fall einer Abnahmemenge von 24 GWh pro Jahr angesetzten Kosten von 16,54€ ct. pro Kilowattstunde veranschlagt. Tabelle A.2 im Anhang gibt Auskunft über den Primärenergiebedarf der Anlagen sowie den kalkulierten Durchsatz und die Maschinenauslastung.

Die Gesamtinvestitionskosten berechnen sich durch die Addition der kalkulatorischen Zinsen (Gleichung 5.1), der Abschreibungen (Gleichung 5.2) und der Instandhaltungskosten (Gleichung 5.3).

$$\text{kalkulatorische Zinsen} = 1,1 \cdot \frac{\text{Investitionskosten}}{2} \cdot \text{Kapitalkostensatz} \quad (5.1)$$

$$\text{Abschreibung} = \frac{\text{Investitionskosten}}{\text{Nutzungsdauer}} \quad (5.2)$$

$$\text{Instandhaltungskosten} = \text{Investitionskosten} \cdot \text{Instandhaltungskostensatz} \quad (5.3)$$

Dabei wird angenommen, dass der Kapitalkostensatz wie in Tabelle 5.1 angegeben 6,5% beträgt und der Restwert der Investitionen nach der Nutzungsdauer 10% ist. Die Investitionskosten der Anlagen können Tabelle 5.4, die Investitionskosten des Gebäudes Tabelle A.1 im Anhang entnommen werden. Der flächenbezogene Preis für den Aufbau eines Trockenraums wurde analog zu SCHÜNEMANN (2015, S. 84) mit 4.975€ pro Quadratmeter gewählt. Der Instandhaltungskostensatz in Gleichung 5.3 wird nach Tabelle 5.1 mit 1,5% der Investitionssumme angenommen.

Für die wirtschaftliche Betrachtung der simulationsgestützten Prozessauslegung des Kalandrierens wird das Referenz-Szenario in Tabelle 5.5 als Grundlage verwendet und die Annahme getroffen, dass die Ausschussrate durch die Simulation gesenkt werden kann. Durch die Simulation können sowohl das Verdichtungsverhalten der Elektrode während des Kalandrierprozesses als auch die einzustellenden Prozessparameter vorhergesagt werden, was zu einer Reduzierung der Anzahl an Experimenten und zu einer Verringerung der notwendigen Rohstoffe und Produktionsressourcen führt. Zusätzlich kann durch die Simulation ein tiefgreifenderes Wissen über die herrschenden Verdichtungsvorgänge erlangt werden, was vermutlich zu einer weiteren Ausschussreduktion führt. Die in Tabelle 5.5 dargestellten Zahlenwerte sind bis auf die Ausnahme der Kosten pro Kilowattstunde auf einen Euro gerundet dargestellt.

Die Energiekosten ergeben sich aus dem Primärenergiebedarf der Anlagen, multipliziert mit der Maschinenauslastung. Bei den Personalkosten wurde die Annahme getroffen, dass nicht alle Anlagen zur selben Zeit produzieren, daher liegt den Personalkosten die Maschinenauslastung sowie ein Zuschlagsfaktor von 5% zugrunde.

Im Referenz-Szenario wurde die Ausschussrate des Kalandrierprozesses auf 1% festgesetzt. Durch die vorgeschaltete Simulation und die durch diese Arbeit erlangten Erkenntnisse des Kalandrierprozesses wird, wie bereits erläutert, angenommen, dass die Ausschussrate gesenkt

Tabelle 5.5: Szenarienanalyse zur Bewertung der Wirtschaftlichkeit unter der Annahme einer 2GWh-Batteriezellfabrik

Kostenart	Referenz-Szenario	Worst-Case-Szenario	Medium-Case-Szenario	Best-Case-Szenario
Materialkosten in €	159.076.115	159.076.115	158.397.755	158.061.126
Personalkosten in €	13.651.261	13.718.119	13.700.901	13.692.357
Energiekosten in €	5.026.246	5.032.190	5.025.145	5.021.649
Abschreibungen in €	9.701.250	9.721.250	9.721.250	9.721.250
Kalkulatorische Zinsen in €	2.774.558	2.776.703	2.776.703	2.776.703
Raumkosten in €	1.462.969	1.463.405	1.463.405	1.463.405
Instandhaltungskosten in €	1.164.150	1.165.050	1.165.050	1.165.050
Lizenzkosten in €	-	20.000	20.000	20.000
Gesamtkosten pro Jahr in €	192.856.549	192.972.832	192.270.209	191.921.540
Kosten pro kWh in €	96,43	96,49	96,14	95,96

werden kann. Im Worst-Case-Szenario wird davon ausgegangen, dass der Ausschuss im Vergleich zum Referenz-Szenario nicht reduziert werden kann. Im Medium-Case-Szenario wird eine Ausschussreduktion um die Hälfte vom Referenz-Szenario angenommen, der Ausschuss im Medium-Case-Szenario beträgt demnach 0,5 %. Eine Ausschussreduktion um Dreiviertel wird im Best-Case-Szenario geschätzt, was zu einem Ausschuss von 0,25 % führt.

Für die drei zu untersuchenden Szenarien (Worst-Case, Medium-Case und Best-Case) wird festgelegt, dass die zusätzlichen Aufwände für alle drei Szenarien gleich sind und sich die Szenarien lediglich im Ausschuss unterscheiden. Bei der simulationsgestützten Prozessauslegung werden aufgrund der derzeitigen Simulationszeit von wenigen Tagen vier Simulationsrechner benötigt. Die Kosten eines Simulationsrechners betragen 15.000€, die Nutzungsdauer wird auf drei Jahre festgelegt. Zudem werden für Lizenzkosten je Simulationsrechner 5.000€ veranschlagt. Für die Erstellung, Auswertung und Überwachung der Simulationen ist die Arbeitszeit einer halben Hilfskraft in zwei von drei Schichten ausreichend. Es wird zudem angenommen, dass die Rechner in drei Jahren abgeschrieben werden können und für die Instandhaltung der Simulationsrechner ebenfalls der Instandhaltungsaufwand von 1,5 % der Investitionssumme zum Tragen kommt. Außerdem wird geschätzt, dass die gemittelte Auslastung der Simulationsrechner 80 % beträgt, je Simulationsrechner eine Maximalleistung von 1.300 Watt bezogen wird und für die vier Simulationsrechner eine zusätzliche Fläche von 2,2 Quadratmeter benötigt wird. Dies führt zu zusätzlichen Energie- und Raumkosten. Des Weiteren wird festgelegt, dass die gleichen Anlagen wie im Referenz-Szenario zum Einsatz kommen und sich der verminderte Ausschuss in geringeren Materialkosten und einer reduzierten Maschinenauslastung auswirkt. Die geringe Maschinenauslastung hat wiederum niedrigere Energiekosten sowie einen reduzierten Personalbedarf zur Folge.

Die Kosten für die Auslieferung von 4,158 Millionen BEV2-Batteriezellen, was zwei Gigawattstunden entspricht, betragen im Referenz-Szenario 192.856.549€ pro Jahr bzw. 96,43€ pro Kilowattstunde auf Batteriezelebene. Für die drei Szenarien mit der simulationsgestützten Prozessparameterauslegung ergeben sich zudem Aufwände von insgesamt 116.283€ pro Jahr bzw. 0,06€ pro Kilowattstunde durch die notwendigen Investitions-, Energie-, Flächen-

und Lizenzkosten sowie durch Personalkosten für die Erstellung, die Auswertung und die Überwachung der Simulationen. Demgegenüber stehen im Medium-Case- und im Best-Case-Szenario geringere Aufwände durch einen reduzierten Ausschuss.

Im Worst-Case-Szenario liegen bei im Vergleich zum Referenz-Szenario unveränderten Ausschuss von 1 % beim Kalandrieren die Gesamtkosten für die Auslieferung der 4,158 Millionen BEV2-Batteriezellen mit 192.972.832€ pro Jahr bzw. 96,49€ pro Kilowattstunde auf Batteriezellebene etwas über dem definierten Referenz-Szenario. Im Medium-Case-Szenario mit einem prognostizierten Ausschuss von 0,5 % betragen die Gesamtkosten der BEV2-Batteriezelle für die geforderten zwei Gigawattstunden Auslieferungskapazität 192.270.209€ pro Jahr bzw. 96,14€ pro Kilowattstunde auf Batteriezellebene, was einen wirtschaftlichen Vorteil von 0,29€ pro Kilowattstunde bzw. eine Einsparung von 586.340€ pro Jahr beträgt. Im Best-Case-Szenario, welches einen Ausschuss von 0,25 % berücksichtigt, betragen die Gesamtkosten 191.921.540€ pro Jahr bzw. 95,96€ pro Kilowattstunde auf Batteriezellebene, was einen wirtschaftlichen Vorteil 0,47€ pro Kilowattstunde auf Batteriezellebene bzw. eine Gesamteinsparung von 935.009€ pro Jahr gegenüber dem Referenz-Szenario entspricht.

Die in der Szenarienanalyse ermittelten Kosten auf Batteriezellebene in Euro pro Kilowattstunde befinden sich in dem von GREINER et al. (2020, S. 15–16) prognostizierten Kostenkorridor von ca. 97–92€ pro Kilowattstunde für die Jahre 2021 und 2022. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die in der Szenarienanalyse getroffenen Annahmen des Autors basierend auf den Angaben von SCHÜNEMANN (2015), NELSON et al. (2019) den tatsächlich anfallenden Kosten von Batteriezellen nahekommen.

Abbildung 5.2 fasst die Ergebnisse der Wirtschaftlichkeitsanalyse zusammen und gibt einen Ausblick über die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung für Batteriezellen mit dem Kathodenaktivmaterial NCA².

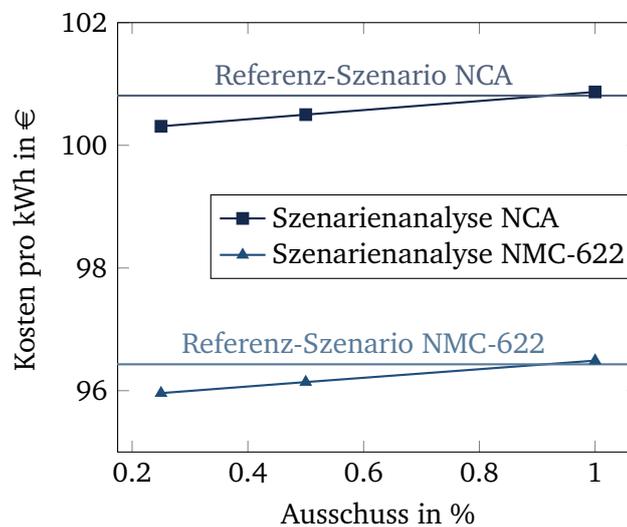


Abbildung 5.2: Gegenüberstellung der Szenarienanalyse zur Bewertung der Wirtschaftlichkeit für Batteriezellen mit den zwei Kathodenaktivmaterialien NMC-622 und NCA

Insbesondere in Bezug auf den Einsatz neuer Materialsysteme und ansteigenden Energie- und Materialkosten ist damit zu rechnen, dass der Einsatz der simulationsgestützten Prozessparameterauslegung wirtschaftlich rentabel ist. Es soll angemerkt werden, dass der Einsatz der

²Für das Kathodenaktivmaterial NCA wurde angenommen, dass dieses im Vergleich zu NMC-622 einen um 20% höheren Materialpreis besitzt. Der Materialpreis für NCA konnte aus der Literatur lediglich als Schätzwert entnommen werden, da dieser von der Abnahmemenge und dem eingesetzten NCA-Typ abhängt.

simulationsgestützten Prozessparameterauslegung vor allem im Serienanlauf und bei kleineren Batteriezellfabriken mit häufigen Produktwechseln wirtschaftliche Vorteile bietet. Je häufiger ein Produktwechsel an den Anlagen vorgenommen wird, desto rentabler wird der Einsatz der simulationsgestützten Prozessparameterauslegung. Ein weiterer Vorteil ist, dass vorab die Kalandrierbarkeit der Elektrode überprüft werden kann und somit die vorgeschalteten und materialkostenintensiven Prozessschritte des Mischens und Beschichtens für Musterserien in geringerem Maße eingesetzt werden müssen. Dies trägt zu einer Reduzierung der Anzahl von Experimenten bei, was zu einer Verringerung von Rohstoffen, Ressourcen und Zeit führt. Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass ab einer Ausschussreduktion von 0,08 % im Vergleich zur Referenz-Annahme, die Gewinnschwelle (Break Even) bei der Anwendung der simulationsgestützten Prozessparameterauslegung erreicht wird. Des Weiteren kann damit gerechnet werden, dass das durch diese Arbeit generierte verbesserte Verständnis des Kalandrierprozesses ebenfalls positive Effekte auf die Wirtschaftlichkeit hat. Hierzu trägt insbesondere das erweiterte Verständnis zum Verhalten der Kalandrieranlage und die Beurteilung der Kalandrierbarkeit von Aktivmaterialien durch die Quecksilberporosimetrie bei. Insbesondere in der Anlaufphase neuer Elektrodenzusammensetzungen oder Aktivmaterialien ist durch den Einsatz der simulationsgestützten Prozessauslegung mit hohen Kosteneinsparungen zu rechnen. Im Technikums- und Pilotmaßstab lassen sich durch den Einsatz der simulationsgestützten Prozessauslegung des Kalandrierprozesses prozentual größere Einsparungen erzielen, da hier häufiger Materialwechsel anstehen.

Kapitel 6

Schlussbetrachtung

In diesem Kapitel werden abschließend die zentralen Inhalte der vorliegenden Arbeit zusammengefasst (Abschnitt 6.1) und darauf aufbauend ein Ausblick (Abschnitt 6.2) für zukünftige Forschungsarbeiten gegeben.

6.1 Zusammenfassung

LIBs gewinnen in unzähligen Anwendungen als elektrische Energiespeicher immer mehr an Bedeutung. Sie werden eingesetzt, um tragbare elektronische Geräte zu betreiben, ermöglichen die Herstellung von Elektroautos und die Speicherung von erneuerbar erzeugter Energie. Damit sind leistungsstarke und kostengünstige Batteriezellen zu einem Schlüsselement für verschiedenste Anwendungen geworden und entscheidend für die Erreichung der Klimaziele. Die Leistungsfähigkeit und die Kosten von LIBs werden neben den eingesetzten Materialien maßgeblich von der Produktion bestimmt. Ihre steigende industrielle Relevanz wird noch prominenter durch die in Europa angekündigten und im Bau befindlichen jährlichen Produktionskapazitäten von 600 GWh. Die vorliegende Arbeit trägt zu einem fundierten Verständnis des für die Herstellung von LIBs notwendigen Kalandrierprozesses bei und vereinfacht dessen Auslegung. Hierzu tragen neben dem DEM-Modell insbesondere die erzielten Erkenntnisse zum Einfluss der Prozessparameter und der Kalandrierbarkeit der Elektroden bei.

Die Ausgangssituation und Zielsetzung sowie der forschungsmethodische Rahmen und Aufbau der Arbeit werden in Kapitel 1 beschrieben. Kapitel 2 widmet sich der Vorstellung relevanter Bereiche von LIBs, der Verdichtung mit Walzpaaren, den Verfahren zur Strukturbestimmung von Elektroden sowie notwendigen Grundlagen der DEM. In Kapitel 3 werden die in der Literatur bekannten Erkenntnisse zu Auswirkungen des Kalandrierens bei Elektroden beschrieben und vorhandene Ansätze zur Beschreibung des Kalandrierprozesses vorgestellt. Aus den Ausführungen in Kapitel 3 geht hervor, dass der Betrachtungsschwerpunkt bisheriger Forschungsarbeiten auf die Untersuchung der Auswirkungen des Kalandrierens auf die Eigenschaften von LIBs fokussiert ist. Dabei werden insbesondere die elektrochemische Performance, die Elektrodenstruktur und mechanische Eigenschaften von LIBs betrachtet. Der Kalandrierprozess steht bislang kaum im Fokus dieser Betrachtungen.

In Kapitel 4 erfolgt die kumulative Darstellung der fünf hinterlegten Publikationen. Hierbei wird zunächst der Handlungsbedarf abgeleitet und die drei Teilziele formuliert, welche im Rahmen dieser Dissertation erreicht werden sollen. Die Teilziele werden in einer umfassenden präskriptiven Studie mittels Lösungsbausteinen detailliert und in mindestens einer

Publikation veröffentlicht. Die im Rahmen der Dissertation erzielten Erkenntnisse lassen sich folgendermaßen einteilen: Bestimmung der Einflussgrößen des Kalandrierprozesses, Untersuchung der Kalandrierbarkeit von Elektroden sowie Modellierung von Elektrode und Kalandrierprozess.

Publikation I (Abschnitt 4.3) befasst sich mit der experimentellen Systemanalyse der Einflussgrößen. Dabei wurde der Einfluss der Kalandrieranlage und der Kalandrierprozessparameter auf die Walzenverlagerung, die Linienlast sowie die resultierenden Haftzugfestigkeiten von NMC-622-Kathoden untersucht. Es zeigte sich, dass mit steigenden Walzentemperaturen eine abnehmende Walzenverlagerung sowie eine Reduktion der Linienlast erreicht wird. Die Untersuchungen der Haftzugfestigkeiten zeigten, dass größere Walzendurchmesser und eine Erhöhung der Walzentemperatur bis 90 °C zu höheren Haftzugfestigkeiten führen.

In *Publikation II* (Abschnitt 4.4) steht die Analyse der Kalandrierbarkeit unterschiedlicher Elektrodenmaterialien im Fokus der Betrachtung. Dabei wurde die Quecksilberporosimetrie als Methode identifiziert, die Kalandrierbarkeit von Elektrodenmaterialien quantitativ zu beschreiben. Es konnte gezeigt werden, dass für die Kalandrierung hauptsächlich die Extraporen zwischen den Sekundärpartikeln sowie die Poren zwischen den Sekundärpartikeln verdichtet werden und es daher für die Kalandrierbarkeit entscheidend ist, dass die Elektrode in diesem Porenbereich einen ausreichend großen Volumenanteil der Poren besitzt. Folglich ist bei der Auslegung der Zielporosität der Elektrode neben der Porosität zwischen den Sekundärpartikeln zusätzlich die Porosität innerhalb der Sekundärpartikel zu berücksichtigen.

Publikation III (Abschnitt 4.5) befasst sich mit der Modellierung des Elektrodenmodells. Hierfür wurden die beiden Kontaktmodelle EEPA und Bonding für Partikelinteraktionen ausgewählt und eine Vorkalibrierung der Elektrodenstruktur mittels Nanoindentationsmessungen durchgeführt. Die Generierung der Elektroden mit definierter Partikelgrößenverteilung und Zusammensetzung wurde durch einen Abgleich der Elektrodendichte, der Partikelform und der Partikelverteilung verifiziert.

In *Publikation IV* (Abschnitt 4.6) wird eine Methode zur Parametrisierung von Elektroden vorgestellt sowie die Sensitivitätsanalysen der 78 Modellparameter diskutiert. Hierbei wurde mit der Methode *ein Faktor nach dem anderen* ausgehend von den Startwerten ein Parameterdurchlauf mit einer festen Schrittweite für jeden Modellparameter ausgeführt. Durch die beiden Korrelationskoeffizienten *Bravais-Pearson* und *Spearman* wurde die Sensitivität jedes Modellparameters bewertet. Mittels der Sensitivitätsstudien wurden neun Modellparameter mit starker Korrelation identifiziert und für eine Optimierung vorgeschlagen.

In *Publikation V* (Abschnitt 4.7) wird das Elektrodenmodell in ein Prozessmodell überführt und die Vorhersage der Elektrodendicke bei gewähltem Walzspalt experimentell für verschiedene Elektrodendicken und -dichten validiert. Hierfür wurden die neun sensitiven Modellparameter mit der *Global Response Search Method* optimiert und als Initialparameter festgelegt. Diese wurden im Elektrodenmodell in den Beschichtungsdicken 49–115 µm hinsichtlich des Verdichtungsverhaltens bei den vier Indentationstiefen 10 µm, 15 µm, 20 µm und 25 µm untersucht und mit den experimentell erzeugten Kraft-Wege-Kurven verglichen. Die Ergebnisse zeigen, dass die initialen Parameterwerte im Elektrodenmodell das Verdichtungsverhalten hinreichend genau abbilden und ins Prozessmodell überführt werden können. Im Vergleich zum Elektrodenmodell wurde im Prozessmodell die *konstante Abziehungskraft* der Binder- und NMC-Partikel gegenüber der Substratfolie erhöht, um den durch die Walze eingebrachten Tangentialkräften entgegenzuwirken und das *Plastizitätsverhältnis* der Partikel-Partikel-Kontakte sowie zwischen NMC und Substratfolie und zwischen NMC und Walze erniedrigt. Das Prozessmodell beinhaltet ein Walzensegment mit dem Durchmesser der Kalandrieranlage des *iwb* und ein 9 mm langes Beschichtungsbett. Mittels des Prozessmodells kann die

resultierende Elektrodendicke bei gewähltem Walzspalt simulativ vorhergesagt werden. Zudem können durch das Prozessmodell die Kraftpfade und Verdichtungsphasen während des Verdichtungsprozesses visualisiert werden und somit dazu beitragen, den Kalandrierprozess tiefer zu durchdringen. Für die experimentelle Validierung des Prozessmodells wurde der vorhandene Kalandrierprozess um eine Realspaltmessung mittels kapazitiver Sensoren erweitert.

Kapitel 5 widmet sich der themenübergreifenden Diskussion der Ergebnisse. Dabei werden die erzielten Ergebnisse hinsichtlich ihrer wichtigsten Beiträge zu den relevantesten Arbeiten aus dem Stand des Wissens diskutiert. In der durchgeführten Szenarienanalyse zeigen sich die wirtschaftlichen Vorteile der simulationsgestützten Prozessauslegung gegenüber der konventionellen experimentellen Prozessauslegung.

6.2 Ausblick

Die Ergebnisse dieser Arbeit tragen dazu bei, ein fundiertes Verständnis des Kalandrierprozesses zu erlangen sowie durch die simulationsgestützte Prozessauslegung Expertenwissen zu sichern. Dabei dienen die erzielten Erkenntnisse als Basis für weiterführende Untersuchungen des Kalandrierprozesses. Natürlich existieren darüber hinaus diverse Potenziale zur weiteren Verbesserung des Kalandrierprozesses, welche im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht betrachtet werden konnten.

Zunächst sei hierbei die experimentelle Untersuchung weiterer Materialsysteme erwähnt. Die diskutierten Untersuchungen zur Walzenverlagerung, -temperatur und Linienlast wurden hauptsächlich an NMC-622-Kathoden durchgeführt. Durch Untersuchungen weiterer Materialsysteme und Kalandrieranlagen können die erarbeiteten Erkenntnisse auf andere Systeme übertragen werden. Zudem gilt es, die Kalandrierbarkeit weiterer Materialsysteme und Massenbelastungen zu betrachten. Dabei sollte der Fokus insbesondere auf neue Aktivmaterialien gelegt werden, da diese aufgrund zunehmender Anforderungen bezüglich Energiedichte zusätzlich zu ihrer höheren initialen Kapazität auf höhere Elektrodendichten kalandriert werden. Hierbei ist auch die Bestimmung der Eigenschaften der Substratfolie relevant, um diese während des Kalandrierens gezielt beeinflussen zu können. Ein Beispiel hierfür ist die Untersuchung unterschiedlicher Zugkräfte vor und nach dem Walzspalt, um gezielt eine Deformation der Substratfolie zu erlangen. Des Weiteren gilt es, durch eine thermische Vorbehandlung der Elektrode, insbesondere der Substratfolie die Verdichtungseigenschaften zu verbessern.

Die erarbeitete Prozesssimulation stellt nach aktuellem Stand der Forschung die erste Simulation des Kalandrierprozesses von Elektroden im realen Maßstab dar und kann daher als Grundlage für weiterführende Forschungen gesehen werden. Neben den Vorteilen der Parallelisierung von Experimenten, dem wirtschaftlichen Nutzen und dem Erkenntnisgewinn durch die Prozesssimulation geht es nun darum, diese zu verfeinern und zu erweitern. Zunächst sollte das Prozessmodell auf andere Materialsysteme übertragen werden und die verwendeten Kontaktmodelle verfeinert werden. Dabei sollte insbesondere eine Verringerung der Abweichung zwischen Modell und Experiment bei zunehmender Verdichtung durch eine Erweiterung des Bonding-Modells in ein elasto-plastisches Bonding im Fokus stehen. Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Bonding-Modell beruht auf einem rein elastischen Verhalten. Um den rein elastischen Anteil des Bonding-Modells zu kompensieren, wurden im Rahmen dieser Arbeit im EEPA-Modell erhöhte Plastizitätsverhältnisse angenommen. Dies führt durch die Beeinflussung des Rayleigh-Zeitschritts zu kleineren Simulationszeitschritten und daher zu längeren Simulationszeiten. Neben der Ergänzung des plastischen Verformungsanteils im Bonding-Modell gilt es die Partikelfragmentierung in das Elektroden- und

Prozessmodell zu implementieren. Die genannten Verbesserungen sollten dazu beitragen, die Dicke der kalandrierten Elektrode auf die geforderte Genauigkeit von $\pm 2 \mu\text{m}$ (vergleiche Abschnitt 2.2.2) vorhersagen zu können.

Zudem ist es erstrebenswert, die Simulationszeit im Prozessmodell von $\approx 4\text{--}8$ Tagen (abhängig von der Beschichtungshöhe und der Verdichtungstiefe) zu reduzieren. Hierzu könnte unter anderem das elasto-plastische Bonding-Modell in Kombination mit einem geringeren Plastizitätsverhältnis beitragen, da höhere Plastizitätsverhältnisse einen kleineren Simulationszeitschritt bedingen. Des Weiteren sollte eine Vorhersage des Walzspalts für eine Zielelektroden dicke implementiert werden, um den Anwendungsbereich der simulativen Prozessauslegung zu erweitern.

Ein weiteres Forschungsfeld betrifft die Generierung des Partikelbetts, speziell im Prozessmodell. Die gewählte Generierungsmethode dauerte für das 9 mm und 115 μm hohe Partikelbett mit über 1,21 Millionen Partikeln ≈ 2 Wochen. Eine reduzierte Generierungszeit des Partikelbetts oder die Möglichkeit, bei der Generierung des Partikelbetts direkt den Beschichtungs- und Trocknungsprozess abbilden zu können, wäre vorteilhaft. Eine verkürzte Generierungszeit würde die Untersuchung verschiedener Materialsysteme erheblich erleichtern.

Zudem gilt es das Prozessmodell auf die beidseitig beschichtete Elektroden zu erweitern, um die Einflüsse der Verdichtung auf die Substratfolie mit betrachten zu können. Durch eine gekoppelte DEM-FEM-Simulation könnten sowohl elastische Effekte im Walzspalt als auch die Verformung der Substratfolie genauer beleuchtet werden. Zudem gilt es, die Walzentemperatur als Parameter im Prozessmodell zu implementieren sowie die simulative Abbildung der thermischen Vorbehandlung der Substratfolie zu integrieren und damit das Anwendungsfeld des Prozessmodells zu erweitern.

Literaturverzeichnis

- ALDERBORN, G., Hrsg., (1996). *Pharmaceutical powder compaction technology*. Bd. 71. Drugs and the pharmaceutical sciences. New York: Dekker. ISBN: 0-8247-9376-5.
- ALLEN, T., (1981). *Particle Size Measurement*. Boston: Springer. ISBN: 978-0-412-15410-2. DOI: 10.1007/978-1-4899-3063-7.
- ANDRE, D., HAIN, H., LAMP, P., MAGLIA, F. und STIASZNY, B., (2017). „Future high-energy density anode materials from an automotive application perspective“. In: *Journal of Materials Chemistry A* 5.33, S. 17174–17198. DOI: 10.1039/c7ta03108d.
- ANDRE, D., KIM, S.-J., LAMP, P., LUX, S. F., MAGLIA, F., PASCHOS, O. und STIASZNY, B., (2015). „Future generations of cathode materials: an automotive industry perspective“. In: *Journal of Materials Chemistry A* 3.13, S. 6709–6732. DOI: 10.1039/C5TA00361J.
- ARNE STOLL, (2021). *Grundstückspreise Deutschland*. URL: <https://www.aktuelle-grundstueckspreise.de/20/deutschland>.
- BAUER, H. G. und SCHADT, W., (2017). *Walzen von Flachprodukten*. Berlin: Springer. ISBN: 978-3-662-48090-8. DOI: 10.1007/978-3-662-48091-5.
- BEARD, K. W., REDDY, T. B. und LINDEN, D., Hrsg., (2019). *Linden's handbook of batteries*. Fifth edition. New York: Mc Graw Hill. ISBN: 978-1-260-11592-5.
- BEARD, T. D. und BEARD, K. W., (2019). „Chapter 3: Battery Components: Section A - Electrodes“. In: *Linden's handbook of batteries*. Hrsg. von BEARD, K. W., REDDY, T. B. und LINDEN, D. New York: Mc Graw Hill, S. 54–60. ISBN: 978-1-260-11592-5.
- BHUSHAN, B. und PALACIO, M., (2012). „Nanoindentation“. In: *Encyclopedia of Nanotechnology*. Hrsg. von BHUSHAN, B. Dordrecht: Springer. ISBN: 978-90-481-9750-7.
- BILLOT, N., GÜNTHER, T., SCHREINER, D., STAHL, R., KRANNER, J., BEYER, M. und REINHART, G., (2019). „Investigation of the Adhesion Strength along the Electrode Manufacturing Process for Improved Lithium-Ion Anodes“. In: *Energy Technology*, S. 1801136. DOI: 10.1002/ente.201801136.
- BITSCH, B., WILLENBACHER, N., WENZEL, V., SCHMELZLE, S. und NIRSCHL, H., (2015). „Einflüsse der mechanischen Verfahrenstechnik auf die Herstellung von Elektroden für Lithium-Ionen-Batterien“. In: *Chemie Ingenieur Technik* 87.4, S. 466–474. DOI: 10.1002/cite.201400093.
- BLESSING, L. T. und CHAKRABARTI, A., (2009). *DRM, a Design Research Methodology*. London: Springer. ISBN: 978-1-84882-586-4. DOI: 10.1007/978-1-84882-587-1.
- BLOMGREN, G. E., (2017). „The Development and Future of Lithium Ion Batteries“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 164.1, A5019–A5025. DOI: 10.1149/2.0251701jes.
- BOCKHOLT, H., INDRIKOVA, M., NETZ, A., GOLKS, F. und KWAD, A., (2016). „The interaction of consecutive process steps in the manufacturing of lithium-ion battery electrodes with regard to structural and electrochemical properties“. In: *Journal of Power Sources* 325, S. 140–151. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.05.127.
- BÖGE, A., Hrsg., (2009). *Handbuch Maschinenbau*. Wiesbaden: Vieweg+Teubner. ISBN: 978-3-8348-0487-7. DOI: 10.1007/978-3-8348-9249-2.

- BOLD, B. und FLEISCHER, J., (2018). „Kalandrieren von Elektroden für Li-Ionen-Batterien“. In: *ZWF Zeitschrift für wirtschaftlichen Fabrikbetrieb* 113.9, S. 571–575. DOI: 10.3139/104.111968.
- BREYER ENERGY SOLUTIONS, (2022). *Spezialglättmaschine für die LIB-Folienherstellung*. URL: <https://www.breyer-energy.com/index.php?id=146&line=10> (besucht am 06. 01. 2022).
- BRINKMANN, B., (2012). *Internationales Wörterbuch der Metrologie – Grundlegende und allgemeine Begriffe und zugeordnete Benennungen*. ISO/IEC-Leitfaden 99:2007. Berlin: Beuth. 2012. ISBN: 978-3-410-22472-3.
- BROWN, N. J., (2013). „Discrete Element Modelling of Cementitious Materials“. Dissertation. The University of Edinburgh.
- BROWN, N. J., CHEN, J.-F. und OOI, J. Y., (2014). „A bond model for DEM simulation of cementitious materials and deformable structures“. In: *Granular Matter* 16.3, S. 299–311. DOI: 10.1007/s10035-014-0494-4.
- BUNDESMINISTERIUM FÜR FINANZEN, (2022). *Gesetzliche AfA-Sätze*. URL: <https://www.usp.gv.at/steuern-finanzen/betriebseinnahmen-und-ausgaben/gesetzliche-afa-saetze.html> (besucht am 09. 01. 2022).
- BUNDESMINISTERIUM FÜR WIRTSCHAFT UND ENERGIE, (2022). *Deutsche Klimaschutzpolitik*. URL: <https://www.bmwi.de/Redaktion/DE/Artikel/Industrie/klimaschutz-deutsche-klimaschutzpolitik.html> (besucht am 09. 01. 2022).
- BUNDESNETZAGENTUR FÜR ELEKTRIZITÄT, GAS, TELEKOMMUNIKATION, POST UND EISENBAHNEN, (2021). *Monitoringbericht 2020*. Hrsg. von HOMANN, J. und MUNDT, A. URL: https://www.bundesnetzagentur.de/SharedDocs/Mediathek/Berichte/2020/Monitoringbericht_Energie2020.pdf?__blob=publicationFile&v=8 (besucht am 05. 11. 2021).
- CAO, C., YUAN, X., WU, Y. und VAN REE, T., (2015). „Electrochemical Performance of Lithium-Ion Batteries“. In: *Lithium-ion batteries*. Hrsg. von WU, Y. Electrochemical Energy Storage and Conversion. Boca Raton, Florida: CRC Press. ISBN: 978-1-4665-5734-5.
- CAO, C., YUAN, X., ZHAO, S., WU, Y. und VAN REE, T., (2015). „Assembly Processes for Lithium-Ion Batteries“. In: *Lithium-ion batteries*. Hrsg. von WU, Y. Electrochemical Energy Storage and Conversion. Boca Raton, Florida: CRC Press, S. 479–506. ISBN: 978-1-4665-5734-5.
- CASTAGNET, S., GACOUNOLLE, J.-L. und DANG, P., (2000). „Correlation between macroscopic viscoelastic behaviour and micromechanisms in strained polyvinylidene fluoride (PVDF)“. In: *Materials Science and Engineering: A* 276.1-2, S. 152–159.
- CHU, C.-M., LIU, C.-Y., WANG, Y.-Y., WAN, C.-C. und YANG, C.-R., (2012). „On the evaluation of the factors influencing the rate capability of a LiCoO₂|Li battery“. In: *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 43.2, S. 201–206. DOI: 10.1016/j.jtice.2011.10.015.
- CREATIVE & INNOVATIVE SYSTEMS, (2022). *Roll Press*. URL: <http://www.cisro.co.kr/en/sub01/sub04.html> (besucht am 06. 01. 2022).
- CROCE, F. und SALOMON, M., (2019). „Chapter 4: Electrochemical Principles and Reactions“. In: *Linden's handbook of batteries*. Hrsg. von BEARD, K. W., REDDY, T. B. und LINDEN, D. New York: Mc Graw Hill, S. 95–127. ISBN: 978-1-260-11592-5.
- CUNDALL, P. A. und STRACK, O. D. L., (1979). „Discrete numerical model for granular assemblies“. In: *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences & Geomechanics Abstracts* 16.4, S. 47–65. DOI: 10.1016/0148-9062(79)91211-7.
- DAEMI, S. R., LU, X., SYKES, D., BEHNSEN, J., TAN, C., PALACIOS-PADROS, A., COOKSON, J., PETRUCCO, E., WITHERS, P. J., BRETT, D. J. L. und SHEARING, P. R., (2019). „4D visualisation of in situ nano-compression of Li-ion cathode materials to mimic early stage calendaring“. In: *Materials Horizons* 6.3, S. 612–617. DOI: 10.1039/c8mh01533c.

- DAHAN, J. R. und EHRLICH, G. M., (2019). „Chapter 17: Lithium Secondary Cells: Section A - Lithium-Ion Batteries“. In: *Linden's handbook of batteries*. Hrsg. von BEARD, K. W., REDDY, T. B. und LINDEN, D. New York: Mc Graw Hill, S. 757–824. ISBN: 978-1-260-11592-5.
- DANIEL, C. und BESENHARD, J. O., Hrsg., (2012). *Handbook of battery materials*. 2nd, completely revised and enlarged edition, reprinted. Weinheim: Wiley-VCH. ISBN: 978-3-527-32695-2.
- DAVOODABADI, A., LI, J., ZHOU, H., WOOD, D. L., SINGLER, T. J. und JIN, C., (2019). „Effect of calendaring and temperature on electrolyte wetting in lithium-ion battery electrodes“. In: *Journal of Energy Storage* 26, S. 101034.
- DIN 3953, (2011). *Deutsches Institut für Normung e. V.: Metallpulver – Bestimmung der Klopfdichte*. DIN. ICS 77.160. Berlin: Beuth. 2011.
- DIN 8580, (2020). *Deutsches Institut für Normung e. V.: Fertigungsverfahren – Begriffe, Einteilungen*. DIN. ICS 01.040.25, 25.020. Berlin: Beuth. 2020.
- DIN 8583-1, (2003). *Deutsches Institut für Normung e. V.: Fertigungsverfahren Druckumformen, Teil 1: Allgemeines Einordnung, Unterteilung, Begriffe*. DIN. ICS 01.040.25, 25.020, 25.120.10. Berlin: Beuth. 2003.
- DIN 8583-2, (2003). *Deutsches Institut für Normung e. V.: Fertigungsverfahren Druckumformen, Teil 2: Walzen Einordnung, Unterteilung, Begriffe*. DIN. ICS 01.040.25, 25.020, 25.120.20. Berlin: Beuth. 2003.
- DIN 91252, (2016). *Elektrische Straßenfahrzeuge – Batteriesysteme – Anforderungen an die Gestaltung von Lithium-Ionen-Batteriezellen*. DIN. ICS 43.120. Berlin: Beuth. 2016.
- DIRECTORATE-GENERAL FOR RESEARCH AND INNOVATION, (2021). *Europe's 2030 climate and energy targets*. ISBN: 978-92-76-40275-6. DOI: 10.2777/0948.
- DOMINKO, R., GABERŠČEK, M., DROFENIK, J., BELE, M. und JAMNIK, J., (2003). „Influence of carbon black distribution on performance of oxide cathodes for Li ion batteries“. In: *Electrochimica Acta* 48.24, S. 3709–3716. DOI: 10.1016/S0013-4686(03)00522-X.
- DOSTA, M., COSTA, C. und AL-QURESHI, H., (2017). „Numerical investigation of compaction of deformable particles with bonded-particle model“. In: *EPJ Web of Conferences* 140, S. 15021. DOI: 10.1051/epjconf/201714015021.
- DREGER, H., HASELRIEDER, W. und KWAD, A., (2019). „Influence of dispersing by extrusion and calendaring on the performance of lithium-ion battery electrodes“. In: *Journal of Energy Storage* 21, S. 231–240. DOI: 10.1016/j.est.2018.11.028.
- DUQUESNOY, M., LOMBARDO, T., CHOUGHANE, M., PRIMO, E. N. und FRANCO, A. A., (2020). „Data-driven assessment of electrode calendaring process by combining experimental results, in silico mesostructures generation and machine learning“. In: *Journal of Power Sources* 480, S. 229103. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2020.229103.
- FAYED, M. E. und OTTEN, L., (1997). *Handbook of Powder Science & Technology*. Boston: Springer. ISBN: 978-0-412-99621-4. DOI: 10.1007/978-1-4615-6373-0.
- FRITZ, A. H., (2018). *Fertigungstechnik*. Berlin: Springer. ISBN: 978-3-662-56534-6.
- FRITZ, A. H. und SCHULZE, G., (2015). *Fertigungstechnik*. Berlin: Springer. ISBN: 978-3-662-46554-7. DOI: 10.1007/978-3-662-46555-4.
- FROBOESE, L., TITSCHER, P., WESTPHAL, B., HASELRIEDER, W. und KWAD, A., (2017). „Mercury intrusion for ion- and conversion-based battery electrodes – Structure and diffusion coefficient determination“. In: *Materials Characterization* 133, S. 102–111. DOI: 10.1016/j.matchar.2017.09.002.
- GALLAGHER, K. G., TRASK, S. E., BAUER, C., WOHRLE, T., LUX, S. F., TSCHECH, M., LAMP, P., POLZIN, B. J., HA, S., LONG, B., WU, Q., LU, W., DEES, D. W. und JANSEN, A. N., (2016). „Optimizing Areal Capacities through Understanding the Limitations of Lithium-Ion Electrodes“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 163.2, A138–A149. DOI: 10.1149/2.0321602jes.

- GERMAN, R. M., (1994). *Powder metallurgy science*. 2nd ed. Princeton, N.J: Metal Powder Industries Federation. ISBN: 1-878954-42-3.
- GIESCHE, H., (2006). „Mercury Porosimetry: A General (Practical) Overview“. In: *Particle & Particle Systems Characterization* 23.1, S. 9–19. DOI: 10.1002/ppsc.200601009.
- GRAF, C., (2018). „Cathode materials for lithium-ion batteries“. In: *Lithium-Ion Batteries: Basics and Applications*. Hrsg. von KORTHAUER, R. Berlin: Springer, S. 29–41. ISBN: 978-3-662-53069-6.
- GREINER, O., DEEG, M. und RITTEL, A., (2020). *Status quo der E-Mobilität in Deutschland: Faktencheck der E-Mobilität Update 2020*. Hrsg. von HORVÁTH & PARTNERS. URL: <https://www.horvath-partners.com/de/media-center/studien/faktencheck-e-mobilitaet-status-quo-der-e-mobilitaet-in-deutschland-update-2020/> (besucht am 06.01.2022).
- GROSSMANN, C., ROOS, H.-G. und STYNES, M., (2007). *Numerical Treatment of Partial Differential Equations: Translated and revised by Martin Stynes*. Universitext. Berlin: Springer. ISBN: 978-3-540-71582-5.
- GROVES, D. und WACHTMAN, J. B., (1986). „Materials Characterization — Vital and Often Successful, Yet Still a Critical Problem“. In: *Materials Characterization for Systems Performance and Reliability*. Hrsg. von MCCAULEY, J. W. und WEISS, V. Boston: Springer, S. 425–443. DOI: 10.1007/978-1-4613-2119-4_22.
- GULBINSKA, M. K., Hrsg., (2014). *Lithium-ion Battery Materials and Engineering*. London: Springer. ISBN: 978-1-4471-6547-7. DOI: 10.1007/978-1-4471-6548-4.
- GÜNTER, F. J., BURGSTALLER, C., KONWITSCHNY, F. und REINHART, G., (2019). „Influence of the Electrolyte Quantity on Lithium-Ion Cells“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 166.10, A1709–A1714. DOI: 10.1149/2.0121910jes.
- GÜNTHER, T., SCHREINER, D., METKAR, A., MEYER, C., KWAEDE, A. und REINHART, G., (2019). „Classification of Calendering-Induced Electrode Defects and Their Influence on Subsequent Processes of Lithium-Ion Battery Production“. In: *Energy Technology* 5, S. 1900026. DOI: 10.1002/ente.201900026.
- HABEDANK, J. B., GÜNTER, F. J., BILLOT, N., GILLES, R., NEUWIRTH, T., REINHART, G. und ZAEH, M. F., (2019). „Rapid electrolyte wetting of lithium-ion batteries containing laser structured electrodes: in situ visualization by neutron radiography“. In: *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 102.9-12, S. 2769–2778. DOI: 10.1007/s00170-019-03347-4.
- HASELRIEDER, W., IVANOV, S., CHRISTEN, D. K., BOCKHOLT, H. und KWAEDE, A., (2013). „Impact of the Calendering Process on the Interfacial Structure and the Related Electrochemical Performance of Secondary Lithium-Ion Batteries“. In: *ECS Transactions* 50.26, S. 59–70. DOI: 10.1149/05026.0059ecst.
- HASELRIEDER, W., (2016). „Kalandrierung zur gezielten Einstellung der Batterieelektroden-Performance“. Dissertation. Technische Universität Braunschweig.
- HECKEL, R. W., (1961). „Density-Pressure Relationship in Powder Compaction“. In: *Transaction of the metallurgical society of aime*, Volume 221.
- HERRMANN, W. und RUMPF, H., (1973). *Das Verdichten von Pulvern zwischen zwei Walzen: Einflußgrößen, theoretische Ansätze, Meßmethoden, Auslegung von Walzenpressen; Literaturbericht aus dem Institut für Mechanische Verfahrenstechnik der Universität Karlsruhe*. Weinheim: Chemie. ISBN: 3-527-25547-8.
- HERTZ, H., (1881). „Über die Berührung fester elastischer Körper“. In: *Journal für die reine und angewandte Mathematik* 92, S. 156–171.
- HEUBNER, C., NICKOL, A., SEEBA, J., REUBER, S., JUNKER, N., WOLTER, M., SCHNEIDER, M. und MICHAELIS, A., (2019). „Understanding thickness and porosity effects on the electrochemical performance of $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ -based cathodes for high energy Li-ion

- batteries“. In: *Journal of Power Sources* 419, S. 119–126. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2019.02.060.
- HIRT, G. und OLIGSCHLÄGER, (2012). „Übersicht über die Walzverfahren“. In: *Handbuch Umformen*. Hrsg. von HOFFMANN, H., SPUR, G. und NEUGEBAUER, R. Edition Handbuch der Fertigungstechnik. München: Carl Hanser. ISBN: 978-3-446-43004-4.
- HOFFMANN, H., SPUR, G. und NEUGEBAUER, R., Hrsg., (2012). *Handbuch Umformen*. 2. Auflage. Edition Handbuch der Fertigungstechnik. München: Carl Hanser. ISBN: 978-3-446-43004-4.
- HOFMANN, H. und BOWEN, P., (1994). *Powder Technology: Part II: Compaction*.
- JOHANSON, J. R., (1965). „A Rolling Theory for Granular Solids“. In: *Journal of Applied Mechanics* 32.4, S. 842–848. DOI: 10.1115/1.3627325.
- JOSSEN, A. und WEYDANZ, W., (2019). *Moderne Akkumulatoren richtig einsetzen*. 2. überarbeitete Auflage. Göttingen: Cuvillier Verlag. ISBN: 978-3-7369-9945-9.
- KAISER, J., WENZEL, V., NIRSCHL, H., BITSCH, B., WILLENBACHER, N., BAUNACH, M., SCHMITT, M., JAISER, S., SCHARFER, P. und SCHABEL, W., (2014). „Prozess- und Produktentwicklung von Elektroden für Li-Ionen-Zellen“. In: *Chemie Ingenieur Technik* 86.5, S. 695–706. DOI: 10.1002/cite.201300085.
- KANG, H., LIM, C., LI, T., FU, Y., YAN, B., HOUSTON, N., ANDRADE, V. de, CARLO, F. de und ZHU, L., (2017). „Geometric and Electrochemical Characteristics of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ Electrode with Different Calendering Conditions“. In: *Electrochimica Acta* 232, S. 431–438.
- KOPP, R. und WIEGELS, H., (1998). *Einführung in die Umformtechnik*. 1. Aufl. Aachen: Augustinus-Buchhandlung. ISBN: 3-86073-665-5.
- KOPSCH, H., (1978). *Kalandertechnik*. 1. Aufl. München: Hanser. ISBN: 3-446-12395-4.
- KRAFT, L., ZÜND, T., SCHREINER, D., WILHELM, R., GÜNTER, F. J., REINHART, G., GASTEIGER, H. A. und JOSSEN, A., (2021). „Comparative Evaluation of LMR-NCM and NCA Cathode Active Materials in Multilayer Lithium-Ion Pouch Cells: Part II. Rate Capability, Long-Term Stability, and Thermal Behavior“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 168.2, S. 020537.
- KURZWEIL, P. und DIETLMEIER, O. K., (2015). *Elektrochemische Speicher*. Wiesbaden: Springer. ISBN: 978-3-658-10899-1. DOI: 10.1007/978-3-658-10900-4.
- KWADE, A., HASELRIEDER, W., LEITHOFF, R., MODLINGER, A., DIETRICH, F. und DROEDER, K., (2018). „Current status and challenges for automotive battery production technologies“. In: *Nature Energy* 3.4, S. 290–300. DOI: 10.1038/s41560-018-0130-3.
- LEAD CHINA, (2020). *Rolling and Striping Machine*. URL: <http://www.leadchina.cn/en/products/%e8%be%8a%e5%8e%8b%e6%9c%ba/> (besucht am 06.01.2022).
- LENZE, G., BOCKHOLT, H., SCHILCHER, C., FROBÖSE, L., JANSEN, D., KREWER, U. und KWADE, A., (2018). „Impacts of Variations in Manufacturing Parameters on Performance of Lithium-Ion-Batteries“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 165.2, A314–A322. DOI: 10.1149/2.1081802jes.
- LEUTHNER, S., (2018). „Lithium-ion battery overview“. In: *Lithium-Ion Batteries: Basics and Applications*. Hrsg. von KORTHAUER, R. Berlin: Springer, S. 13–19. ISBN: 978-3-662-53069-6.
- LIM, C., YAN, B., KANG, H., SONG, Z., LEE, W. C., ANDRADE, V. de, CARLO, F. de, YIN, L., KIM, Y. und ZHU, L., (2016). „Analysis of geometric and electrochemical characteristics of lithium cobalt oxide electrode with different packing densities“. In: *Journal of Power Sources* 328, S. 46–55. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.07.119.
- LINDEN, D., (2019). „Chapter 5: Factors Affecting Battery Performance“. In: *Linden's handbook of batteries*. Hrsg. von BEARD, K. W., REDDY, T. B. und LINDEN, D. New York: Mc Graw Hill, S. 129–146. ISBN: 978-1-260-11592-5.

- LINDEN, D. und REDDY, T. B., (2001). *Linden's handbook of batteries*. 3rd ed. New York: McGraw-Hill. ISBN: 0-07-135978-8.
- LU, X., DAEMI, S. R., BERTEI, A., KOK, M. D., O'REGAN, K. B., RASHA, L., PARK, J., HINDS, G., KENDRICK, E., BRETT, D. J. und SHEARING, P. R., (2020). „Microstructural Evolution of Battery Electrodes During Calendering“. In: *Joule*. DOI: 10.1016/j.joule.2020.10.010.
- MANTHIRAM, A., (2003). „Materials Aspects: An Overview“. In: *Lithium Batteries Science and Technology*. Hrsg. von NAZRI, G.-A. und PISTOIA, G. Boston: Springer. ISBN: 978-0-387-92674-2.
- MANTHIRAM, A. und MURALIGANTH, T., (2012). „Lithium Intercalation Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries“. In: *Handbook of battery materials*. Hrsg. von DANIEL, C. und BESENHARD, J. O. Weinheim: Wiley-VCH. ISBN: 978-3-527-32695-2.
- MATUTTIS, H.-G. und CHEN, J., (2014). *Understanding the Discrete Element Method*. Singapore: John Wiley & Sons. ISBN: 978-1-118-5672-03. DOI: 10.1002/9781118567210.
- MEYER, C., (2019). „Prozessmodellierung der Kalandrierung von Lithium-Ionen-Batterie-Elektroden“. Dissertation. Göttingen: Technische Universität Braunschweig.
- MEYER, C., BOCKHOLT, H., HASELRIEDER, W. und KWAE, A., (2017). „Characterization of the calendering process for compaction of electrodes for lithium-ion batteries“. In: *Journal of Materials Processing Technology* 249, S. 172–178. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2017.05.031.
- MEYER, C., KOSFELD, M., HASELRIEDER, W. und KWAE, A., (2018). „Process modeling of the electrode calendering of lithium-ion batteries regarding variation of cathode active materials and mass loadings“. In: *Journal of Energy Storage* 18, S. 371–379. DOI: 10.1016/j.est.2018.05.018.
- MEYER, C., WEYHE, M., HASELRIEDER, W. und KWAE, A., (2019). „Heated Calendering of Cathodes for Lithium-Ion Batteries with Varied Carbon Black and Binder Contents“. In: *Energy Technology* 8.2, S. 1900175. DOI: 10.1002/ente.201900175.
- MILLER, G. F. und PURSEY, H., (1955). „On the partition of energy between elastic waves in a semi-infinite solid“. In: *Proc. R. Soc. Lond. A (Proceedings of the Royal Society. Series A. Mathematical and Physical Sciences)* 233.1192, S. 55–69. DOI: 10.1098/rspa.1955.0245.
- MOELLER, K.-C., (2018). „Overview of battery systems“. In: *Lithium-Ion Batteries: Basics and Applications*. Hrsg. von KORTHAUER, R. Berlin: Springer, S. 3–9. ISBN: 978-3-662-53069-6.
- MORRISSEY, J. P., (2013). „Discrete Element Modelling of Iron Ore Pellets to Include the Effects of Moisture and Fines“. Dissertation. The University of Edinburgh.
- NELSON, P. A., AHMED, S., GALLAGHER, K. G. und DEES, D. W., (2019). *Modeling the Performance and Cost of Lithium-Ion Batteries for Electric-Drive Vehicles, Third Edition*. Hrsg. von ARGONNE NATIONAL LAB. (ANL), ARGONNE, IL (UNITED STATES). CHEMICAL SCIENCES AND ENGINEERING DIVISION. DOI: 10.2172/1503280.
- NGANDJONG, A. C., LOMBARDO, T., PRIMO, E. N., CHOUCANE, M., SHODIEV, A., ARCELUS, O. und FRANCO, A. A., (2021). „Investigating electrode calendering and its impact on electrochemical performance by means of a new discrete element method model: Towards a digital twin of Li-Ion battery manufacturing“. In: *Journal of Power Sources* 485, S. 229320. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2020.229320.
- NOH, H.-J., YOUN, S., YOON, C. S. und SUN, Y.-K., (2013). „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“. In: *Journal of Power Sources* 233, S. 121–130. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.01.063.
- OBERKAMPF, W. L. und ROY, C. J., (2012). *Verification and validation in scientific computing*. Reprint. Cambridge: Cambridge Univ. Press. ISBN: 978-0-521-11360-1.

- OGUMI, Z. und WANG, H., (2009). „Chapter 3 – Carbon Anode Materials“. In: *Lithium-Ion Batteries*. Hrsg. von YOSHIO, M., BRODD, R. J. und KOZAWA, A. New York: Springer, S. 49–73. ISBN: 978-0-387-34444-7.
- OLADIMEJI, C. F., MOSS, P. L. und WEATHERSPOON, M. H., (2016). „Analyses of the Calendaring Process for Performance Optimization of Li-Ion Battery Cathode“. In: *Advances in Chemistry* 2016.3, S. 1–7. DOI: 10.1155/2016/7395060.
- OLOF RAMSTRÖM, (2019). *The Royal Swedish Academy of Sciences: Interview about the awarded work*. URL: <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2019/prize-announcement/> (besucht am 21. 02. 2022).
- OPLETAL, G. und BARNARD, A., (2018). *PorosityPlus, v1 CSIRO Software Collection*. DOI: 10.25919/5b8e0ffa8afaa.
- OZAWA, K., (2009). *Lithium ion rechargeable batteries*. Weinheim: Wiley-VCH. ISBN: 978-3-527-31983-1.
- PARIKH, D., CHRISTENSEN, T. und LI, J., (2020). „Correlating the influence of porosity, tortuosity, and mass loading on the energy density of $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ cathodes under extreme fast charging (XFC) conditions“. In: *Journal of Power Sources* 474, S. 228601. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2020.228601.
- PARIKH, D. M., (2010). *Handbook of pharmaceutical granulation technology*. 3rd ed. Bd. vol. 198. Drugs and the pharmaceutical sciences. New York: Informa Healthcare. ISBN: 978-1-4398-0789-7.
- PEOPLE & TECHNOLOGY, (2022). *Electrode Calendaring (roll-pressing) machine*. URL: <http://epnt.co.kr/en/lithium-ion-battery/electrode-calendaring-roll-pressing-machine/?ckattempt=11> (besucht am 02. 04. 2022).
- PETTINGER, K.-H., KAMPKER, A., HOHENTHANNER, C.-R., DEUTSKENS, C., HEIMES, H. und HEMDT, A. von, (2018). „Lithium-ion cell and battery production“. In: *Lithium-Ion Batteries: Basics and Applications*. Hrsg. von KORTHAUER, R. Berlin: Springer, S. 211–226. ISBN: 978-3-662-53069-6.
- PIETSCH, W., (1987). *Roll pressing*. 2. ed. London: Heyden. ISBN: 0-85501-175-0.
- POTYONDY, D. O. und CUNDALL, P. A., (2004). „A bonded-particle model for rock“. In: *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences* 41.8, S. 1329–1364. DOI: 10.1016/j.ijrmms.2004.09.011.
- PRIMO, E. N., CHOUCANE, M., TOUZIN, M., VAZQUEZ, P. und FRANCO, A. A., (2021). „Understanding the calendaring processability of $\text{Li}(\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33})\text{O}_2$ -based cathodes“. In: *Journal of Power Sources* 488, S. 229361. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2020.229361.
- PRIMO, E. N., TOUZIN, M. und FRANCO, A. A., (2021). „Calendaring of $\text{Li}(\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33})\text{O}_2$ -based cathodes: analyzing the link between process parameters and electrode properties by advanced statistics“. In: *Batteries & Supercaps*. DOI: 10.1002/batt.202000324.
- RACKL, M., (2018). „Verifikation eines methodischen Kalibrierungsverfahrens für Diskrete-Elemente-Methode-Parameter unter Einbeziehung des Rayleigh-Zeitschritts“. Dissertation. Technische Universität München.
- RACKL, M., TOP, F., MOLHOEK, C. P. und SCHOTT, D. L., (2017). „Feeding system for wood chips: A DEM study to improve equipment performance“. In: *Biomass and Bioenergy* 98.2, S. 43–52. DOI: 10.1016/j.biombioe.2017.01.003.
- RAYLEIGH, (1885). „On Waves Propagated along the Plane Surface of an Elastic Solid“. In: *Proceedings of the London Mathematical Society* 1, S. 4–11. DOI: 10.1112/plms/s1-17.1.4.
- RAZAVI HESABI, Z., HAFIZPOUR, H. R. und SIMCHI, A., (2007). „An investigation on the compressibility of aluminum/nano-alumina composite powder prepared by blending and mechanical milling“. In: *Materials Science and Engineering: A* 454-455.3, S. 89–98. DOI: 10.1016/j.msea.2006.11.129.

- ROLAND ZENN, (2021). *Li-on Battery Gigafactories in Europe*. URL: <https://www.oroel.net/insights/li-on-battery-gigafactories-in-europe-january-2021> (besucht am 06. 01. 2022).
- RÖTH, T., KAMPKER, A., DEUTSKENS, C., KREISKÖTHER, K., HEIMES, H. H., SCHNITTNY, B., IVANESCU, S., BÜNING, M. K., REINDERS, C., WESSEL, S., HAUNREITER, A., REISGEN, U., THIELE, R., HAMEYER, K., DONKER, R. W. de, SAUER, U., VON HOEK, H., HÜBNER, M., HENNEN, M., STOLZE, T., VETTER, A., HAGEDORN, J., MÜLLER, D., REWITZ, K., WESSELING, M. und FLIEGER, B., (2018). „Entwicklung von elektrofahrzeugspezifischen Systemen“. In: *Elektromobilität*. Hrsg. von KAMPKER, A., VALLÉE, D. und SCHNETTLER, A. Berlin: Springer, S. 279–386. ISBN: 978-3-662-53136-5.
- RÖTHEMEYER, F. und SOMMER, F., (2013). *Kautschuk-Technologie: Werkstoffe – Verarbeitung – Produkte*. Hanser eLibrary. München: Hanser. ISBN: 978-3-446-43776-0.
- SALMAN, A. D., Hrsg., (2007). *Granulation*. 1st ed., Bd. / edited by J. C. Williams and T. Allen; Vol. 11. Handbook of powder technology. Amsterdam: Elsevier. ISBN: 978-0-444-518-71-2.
- SANGRÓS, C., SCHILDE, C. und KWADE, A., (2016). „Effect of Microstructure on Thermal Conduction within Lithium-Ion Battery Electrodes using Discrete Element Method Simulations“. In: *Energy Technology* 4.12, S. 1611–1619. DOI: 10.1002/ente.201600144.
- SANGRÓS GIMÉNEZ, C., FINKE, B., NOWAK, C., SCHILDE, C. und KWADE, A., (2018). „Structural and mechanical characterization of lithium-ion battery electrodes via DEM simulations“. In: *Advanced Powder Technology* 29.10, S. 2312–2321. DOI: 10.1016/j.apr.2018.05.014.
- SANGRÓS GIMÉNEZ, C., FINKE, B., SCHILDE, C., FROBÖSE, L. und KWADE, A., (2019). „Numerical simulation of the behavior of lithium-ion battery electrodes during the calendaring process via the discrete element method“. In: *Powder Technology* 349, S. 1–11. DOI: 10.1016/j.powtec.2019.03.020.
- SANGRÓS GIMÉNEZ, C., SCHILDE, C., FROBÖSE, L., IVANOV, S. und KWADE, A., (2019). „Mechanical, Electrical, and Ionic Behavior of Lithium-Ion Battery Electrodes via Discrete Element Method Simulations“. In: *Energy Technology* 217, S. 1900180. DOI: 10.1002/ente.201900180.
- SCHATT, W., WIETERS, K.-P. und KIEBACK, B., (2007). *Pulvermetallurgie*. Berlin: Springer. ISBN: 978-3-540-23652-8. DOI: 10.1007/978-3-540-68112-0.
- SCHILCHER, C., MEYER, C. und KWADE, A., (2016). „Structural and Electrochemical Properties of Calendered Lithium Manganese Oxide Cathodes“. In: *Energy Technology* 4.12, S. 1604–1610. DOI: 10.1002/ente.201600130.
- SCHMIDT, D., KAMLAH, M. und KNOBLAUCH, V., (2018). „Highly densified NCM-cathodes for high energy Li-ion batteries: Microstructural evolution during densification and its influence on the performance of the electrodes“. In: *Journal of Energy Storage* 17, S. 213–223. DOI: 10.1016/j.est.2018.03.002.
- SCHMUCH, R., WAGNER, R., HÖRPEL, G., PLACKE, T. und WINTER, M., (2018). „Performance and cost of materials for lithium-based rechargeable automotive batteries“. In: *Nature Energy* 3.4, S. 267–278.
- SCHNETTLER, A., KAMPKER, A. und VALLÉE, D., (2013). *Elektromobilität*. Berlin: Springer. ISBN: 978-3-642-31985-3. DOI: 10.1007/978-3-642-31986-0.
- SCHOENERT, K., (1996). „The influence of particle bed configurations and confinements on particle breakage“. In: *International Journal of Mineral Processing* 44-45, S. 1–16. DOI: 10.1016/0301-7516(95)00017-8.
- SCHREINER, D., KLINGER, A. und REINHART, G., (2020). „Modeling of the Calendaring Process for Lithium-Ion Batteries with DEM Simulation“. In: *Procedia CIRP* 93, S. 149–155. DOI: 10.1016/j.procir.2020.05.158.

- SCHREINER, D., LINDENBLATT, J., DAUB, R. und REINHART, G., (2022). „Simulation of the Calendering Process of NMC-622 Cathodes for Lithium-Ion Batteries“. In: *Energy Technology* 2200442, S. 1–14. DOI: 10.1002/ente.202200442.
- SCHREINER, D., LINDENBLATT, J., GÜNTER, F. J. und REINHART, G., (2021). „DEM Simulations of the Calendering Process: Parameterization of the Electrode Material of Lithium-Ion Batteries“. In: *Procedia CIRP* 104, S. 91–97. DOI: 10.1016/j.procir.2021.11.016.
- SCHREINER, D., OGUNTKE, M., GÜNTHER, T. und REINHART, G., (2019). „Modelling of the Calendering Process of NMC–622 Cathodes in Battery Production Analyzing Machine/Material–Process–Structure Correlations“. In: *Energy Technology* 7.11, S. 1900840. DOI: 10.1002/ente.201900840.
- SCHREINER, D., ZÜND, T., GÜNTER, F. J., KRAFT, L., STUMPER, B., LINSENMAN, F., SCHÜSSLER, M., WILHELM, R., JOSSEN, A., REINHART, G. und GASTEIGER, H. A., (2021). „Comparative Evaluation of LMR-NCM and NCA Cathode Active Materials in Multilayer Lithium-Ion Pouch Cells: Part I. Production, Electrode Characterization, and Formation“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 168.3, S. 030507. DOI: 10.1149/1945-7111/abe50c.
- SCHÜNEMANN, J.-H., (2015). „Modell zur Bewertung der Herstellkosten von Lithiumionenbatteriezellen“. Dissertation. Göttingen: Technische Universität Braunschweig.
- SCHÜTH, F., SING, K. S. W. und WEITKAMP, J., (2002). *Handbook of Porous Solids*. Weinheim: Wiley. ISBN: 978-352-730246-8. DOI: 10.1002/9783527618286.
- SCROSATI, B., ABRAHAM, K. M. und VAN SCHALKWIJK, W. A., Hrsg., (2013). *Lithium batteries: Advanced technologies and applications*. The Electrochemical Society series. Hoboken: J. Wiley & Sons. ISBN: 978-1-118-18365-6.
- SHENG, Y., LAWRENCE, C. J., BRISCOE, B. J. und THORNTON, C., (2004). „Numerical studies of uniaxial powder compaction process by 3D DEM“. In: *Engineering Computations* 21.2/3/4, S. 304–317. DOI: 10.1108/02644400410519802.
- SHENG, Y., FELL, C. R., SON, Y. K., METZ, B. M., JIANG, J. und CHURCH, B. C., (2014). „Effect of Calendering on Electrode Wettability in Lithium-Ion Batteries“. In: *Frontiers in Energy Research* 2, S. 83. DOI: 10.3389/fenrg.2014.00056.
- SIEBEL, E., (1925). „Kräfte und Materialfluß bei der bildsamen Formänderung“. In: *Stahl und Eisen* 45.37, S. 1563–1566.
- (1937). „Ueber das Breiten beim Walzen“. In: *Stahl und Eisen* 57.16, S. 413–419.
- SPAHR, M. E., (2009). „Carbon-Conductive Additives for Lithium-Ion Batteries“. In: *Lithium-Ion Batteries*. Hrsg. von YOSHIO, M., BRODD, R. J. und KOZAWA, A. New York: Springer, S. 117–154. ISBN: 978-0-387-34444-7.
- STATISTISCHES BUNDESAMT, (2021). *Bauen und Wohnen: Baugenehmigungen/Baufeststellungen/Baukosten*. Hrsg. von STATISTISCHES BUNDESAMT. URL: https://www.destatis.de/DE/Themen/Branchen-Unternehmen/Bauen/Publikationen/Downloads-Bautaetigkeit/baugenehmigungen-baukosten-pdf-5311103.pdf?__blob=publicationFile (besucht am 06.01.2022).
- STRIEBEL, K., SIERRA, A., SHIM, J., WANG, C.-W. und SASTRY, A., (2004). „The effect of compression on natural graphite anode performance and matrix conductivity“. In: *Journal of Power Sources* 134.2, S. 241–251. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2004.03.052.
- SUDANO, A., (2019). „Chapter 30: Overview of Cell and Battery Manufacturing“. In: *Linden’s handbook of batteries*. Hrsg. von BEARD, K. W., REDDY, T. B. und LINDEN, D. New York: Mc Graw Hill, S. 1289–1302. ISBN: 978-1-260-11592-5.
- TAFEL, W. und SEDLACZEK, H., (1925). „Das Breiten beim Walzen“. In: *Stahl und Eisen* 45.6, S. 190–193.
- THAKUR, S. C., MORRISSEY, J. P., SUN, J., CHEN, J. F. und OOI, J. Y., (2014). „Micromechanical analysis of cohesive granular materials using the discrete element method with

- an adhesive elasto-plastic contact model“. In: *Granular Matter* 16.3, S. 383–400. DOI: 10.1007/s10035-014-0506-4.
- THE ROYAL SWEDISH ACADEMY OF SCIENCES, (2019). *The Royal Swedish Academy of Sciences: Interview about the awarded work*. URL: <https://www.nobelprize.org/uploads/2019/10/press-chemistry-2019-2.pdf> (besucht am 06. 01. 2022).
- THIELMANN, A., (2017). *Energiespeicher-Roadmap (Update 2017): Hochenergie-Batterien 2030+ und Perspektiven zukünftiger Batterietechnologien*. Hrsg. von FRAUNHOFER-INSTITUT FÜR SYSTEM- UND INNOVATIONSFORSCHUNG ISI. URL: <https://www.isi.fraunhofer.de/de/competence-center/neue-technologien/projekte/bema2020-batterie2020.html> (besucht am 21. 12. 2021).
- THOMPSON, T., (2019). „Chapter 3: Battery Components: Section B – Battery Electrolytes“. In: *Linden’s handbook of batteries*. Hrsg. von BEARD, K. W., REDDY, T. B. und LINDEN, D. New York: Mc Graw Hill, S. 61–70. ISBN: 978-1-260-11592-5.
- THORNTON, C., (2015). *Granular Dynamics, Contact Mechanics and Particle System Simulations*. Bd. 24. Cham: Springer. ISBN: 978-3-319-18710-5. DOI: 10.1007/978-3-319-18711-2.
- TOMAS, J., (2007). „Adhesion of ultrafine particles – A micromechanical approach“. In: *Chemical Engineering Science* 62.7, S. 1997–2010. DOI: 10.1016/j.ces.2006.12.055.
- TRAN, H. Y., GRECO, G., TÄUBERT, C., WOHLFAHRT-MEHRENS, M., HASELRIEDER, W. und KWADDE, A., (2012). „Influence of electrode preparation on the electrochemical performance of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ composite electrodes for lithium-ion batteries“. In: *Journal of Power Sources* 210, S. 276–285. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.03.017.
- TRUEB, L. F. und RÜETSCHI, P., (1998). *Batterien und Akkumulatoren*. Berlin: Springer. ISBN: 978-3-540-62997-9. DOI: 10.1007/978-3-642-58741-2.
- TUNDERMANN, J. H. und SINGER, A. R. E., (1969). „Deformation and densification during the rolling of metall powders“. In: *Powder Metallurgy* 12.23, S. 219–242. DOI: 10.1179/pom.1969.12.23.011.
- TURI, R., (2019). „Active Material“. In: *Linden’s handbook of batteries*. Hrsg. von BEARD, K. W., REDDY, T. B. und LINDEN, D. New York: Mc Graw Hill, S. 24–35. ISBN: 978-1-260-11592-5.
- VAN BOMMEL, A. und DIVIGALPITIYA, R., (2012). „Effect of Calendering LiFePO_4 Electrodes“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 159.11, A1791–A1795. DOI: 10.1149/2.029211jes.
- VOLKSWAGEN AG, (2022). *Geschäftsbericht 2020: Die Zukunft in der Hand*. URL: <https://geschaeftsbericht2020.volkswagenag.com/servicesseiten/dateisammlung/files/collection.php> (besucht am 06. 01. 2022).
- VUORILEHTO, K., (2018). „Materials and function“. In: *Lithium-Ion Batteries: Basics and Applications*. Hrsg. von KORTHAUER, R. Berlin: Springer, S. 21–28. ISBN: 978-3-662-53069-6.
- WANG, C.-W., YI, Y.-B., SASTRY, A. M., SHIM, J. und STRIEBEL, K. A., (2004). „Particle Compression and Conductivity in Li-Ion Anodes with Graphite Additives“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 151.9, A1489. DOI: 10.1149/1.1783909.
- WANG, H., ZHU, L. und XU, B., (2018). *Residual Stresses and Nanoindentation Testing of Films and Coatings*. Singapore: Springer. ISBN: 978-981-10-7840-8. DOI: 10.1007/978-981-10-7841-5.
- WEBB, P. A., (2001). *An Introduction To The Physical Characterization of Materials by Mercury Intrusion Porosimetry with Emphasis On Reduction And Presentation of Experimental Data*.
- WEBER, C. J. und ROTH, M., (2018). „Separators“. In: *Lithium-Ion Batteries: Basics and Applications*. Hrsg. von KORTHAUER, R. Berlin: Springer, S. 75–88. ISBN: 978-3-662-53069-6.

- WEILER, R., RIPP, M., DAU, G. und RIPPERGER, S., (2009). „Anwendung der Diskrete-Elemente-Methode zur Simulation des Verhaltens von Schüttgütern“. In: *Chemie Ingenieur Technik* 81.6, S. 749–757. DOI: 10.1002/cite.200800154.
- WESTERMEIER, M., REINHART, G. und STEBER, M., (2014). „Complexity Management for the Start-up in Lithium-ion Cell Production“. In: *Procedia CIRP* 20, S. 13–19. DOI: 10.1016/j.procir.2014.05.026.
- WESTPHAL, B. G., MAINUSCH, N., MEYER, C., HASELRIEDER, W., INDRIKOVA, M., TITSCHER, P., BOCKHOLT, H., VIÖL, W. und KWADE, A., (2017). „Influence of high intensive dry mixing and calendering on relative electrode resistivity determined via an advanced two point approach“. In: *Journal of Energy Storage* 11, S. 76–85. DOI: 10.1016/j.est.2017.02.001.
- WINTER, M. und BESENHARD, J. O., (2012). „Lithiated Carbons“. In: *Handbook of battery materials*. Hrsg. von DANIEL, C. und BESENHARD, J. O. Weinheim: Wiley-VCH, S. 433–478. ISBN: 978-3-527-32695-2.
- WOEHRLE, T., (2018). „Lithium-ion cell“. In: *Lithium-Ion Batteries: Basics and Applications*. Hrsg. von KORTHAUER, R. Berlin: Springer, S. 101–111. ISBN: 978-3-662-53069-6.
- WURM, C., OETTINGER, O., WITTKAEMPER, S., ZAUTER, R. und VUORILEHTO, K., (2018). „Anode materials for lithium-ion batteries“. In: *Lithium-Ion Batteries: Basics and Applications*. Hrsg. von KORTHAUER, R. Berlin: Springer, S. 43–58. ISBN: 978-3-662-53069-6.
- YAMAMOTO, H. und MORI, H., (2009). „SBR Binder (for Negative Electrode) and ACM Binder (for Positive Electrode)“. In: *Lithium-Ion Batteries*. Hrsg. von YOSHIO, M., BRODD, R. J. und KOZAWA, A. Bd. 49. New York: Springer, S. 163–179. ISBN: 978-0-387-34444-7. DOI: 10.1007/978-0-387-34445-4-7.
- YAN, Z., WILKINSON, S. K., STITT, E. H. und MARIGO, M., (2015). „Discrete element modelling (DEM) input parameters: understanding their impact on model predictions using statistical analysis“. In: *Computational Particle Mechanics* 2.3, S. 283–299. DOI: 10.1007/s40571-015-0056-5.
- YOSHIO, M. und NOGUCHI, H., (2009). „Chapter 2 – A Review of Positive Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries“. In: *Lithium-Ion Batteries*. Hrsg. von YOSHIO, M., BRODD, R. J. und KOZAWA, A. New York: Springer, S. 9–48. ISBN: 978-0-387-34444-7.
- ZHANG, Z. und ZHANG, S. S., (2015). *Rechargeable Batteries*. Cham: Springer. ISBN: 978-3-319-15457-2. DOI: 10.1007/978-3-319-15458-9.
- ZHAO, Z., LI, H., LIU, J. und YANG, S. X., (2020). „Control method of seedbed compactness based on fragment soil compaction dynamic characteristics“. In: *Soil and Tillage Research* 198, S. 104551. DOI: 10.1016/j.still.2019.104551.
- ZHENG, H., TAN, L., LIU, G., SONG, X. und BATTAGLIA, V. S., (2012). „Calendering effects on the physical and electrochemical properties of Li[Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}]O₂ cathode“. In: *Journal of Power Sources* 208, S. 52–57. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.02.001.

Anhang A

Anhang

A.1 Annahmen der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

In Tabelle A.1 sind die für die Berechnung der Wirtschaftlichkeit zugrunde liegenden Anlagen-, Gebäude- und Trockenraumflächen angegeben.

Tabelle A.1: Darstellung der zugrunde liegenden Anlagen-, Gebäude- und Trockenraumflächen

Prozessschritt	Anlagenfläche in m ²	Gebäudefläche in m ²	Trockenraum
Prüfen und Klassifizieren	20,00	88,00	nein
Reifelagern	340,50	1498,20	nein
Formieren	79,80	351,12	nein
Befüllöffnung verschließen	4,00	17,60	ja
Elektrolyt dosieren	30,00	132,00	ja
Gehäuse verschließen	2,30	10,12	ja
Assemblieren	6,80	29,92	ja
Kontaktieren	12,00	52,80	ja
Stapeln	64,20	282,48	ja
Konfektionieren	86,40	380,16	ja
Intensivtrocknen	83,52	367,49	ja
Längsschneiden	32,00	140,80	ja
Kalandrieren	48,00	211,2	ja
Beschichten	339,00	1491,60	ja
Mischen	22,80	100,32	ja
Gesamtfläche in m²	1.171,32	5.153,81	3.216,49

In Tabelle A.2 ist der für die Berechnung der Wirtschaftlichkeit zugrunde liegenden Primärenergiebedarf sowie die Maschinenauslastung der einzelnen Prozessschritte angegeben. Dabei ist die Maschinenauslastung bei identischem Primärenergiebedarf für Anode und Kathode

gemittelt, ansonsten werden die Maschinen einzeln angenommen. Der Primärenergiebedarf der Formierung berechnet sich nach SCHÜNEMANN (2015, S. 82) über $1,1 \cdot \text{Energiegehalt der Zelle } (E_{\text{Zelle}})$, wobei dieser gemittelt mit 357,62 Wh angenommen wird. Insgesamt berechnet sich der Energiebedarf pro Jahr für die Formierung mit 1.635.689,75 kWh. Der angenommene Durchsatz der Anlagen wird in der Elektrodenherstellung in Liter bzw. Meter pro Zeiteinheit angegeben. In der Zellmontage wird der Durchsatz entweder in Einzelblatt (EB) oder Batteriezelle (BZ) pro Zeiteinheit verwendet.

Tabelle A.2: Darstellung des Primärenergiebedarfs, des kalkulierten Durchsatzes und der Maschinenauslastung je Anlage

Prozessschritt	Primärenergiebedarf	Durchsatz	Maschinenauslastung
Prüfen und Klassifizieren	5 kW	10 BZs·min ⁻¹	84,00 %
Reifelagern	100 kW	8,44 BZs·min ⁻¹	50,00 %
Formieren	$1,1 \cdot E_{\text{Zelle}}$	8,49 BZs·min ⁻¹	-
Befüllöffnung verschließen	5 kW	20 BZs·min ⁻¹	42,00 %
Elektrolyt dosieren	100 kW	1,84 BZs·min ⁻¹	92,00 %
Gehäuse verschließen	5 kW	15 BZs·s ⁻¹	57,00 %
Assemblieren	5 kW	15 EBs·s ⁻¹	57,00 %
Kontaktieren	5 kW	15 EBs·s ⁻¹	57,00 %
Stapeln	48 kW	360 EBs·s ⁻¹	93,00 %
Konfektionieren	12 kW	360 EBs·s ⁻¹	40,00 %
Intensivtrocknen	806 kW	18 m·min ⁻¹	86,86 %
Längsschneiden	14 kW	50 m·min ⁻¹	37,60 %
Kalandrieren Anode	10 kW	30 m·min ⁻¹	64,19 %
Kalandrieren Kathode	30 kW	28 m·min ⁻¹	66,68 %
Beschichten Anode	350 kW	20 m·min ⁻¹	98,25 %
Beschichten Kathode	1020 kW	18 m·min ⁻¹	53,07 %
Mischen Anode	14 kW	7,00 l·min ⁻¹	68,33 %
Mischen Kathode	19 kW	5,05 l·min ⁻¹	56,87 %

A.2 Relevante, betreute Studienarbeiten

Im Rahmen der Tätigkeit des Autors als wissenschaftlicher Mitarbeiter am *iwb* der Technischen Universität München entstanden unter wesentlicher wissenschaftlicher, fachlicher und inhaltlicher Anleitung des Autors dieser Arbeit die in Tabelle A.3 chronologisch aufgeführten studentischen Arbeiten. Den Studierenden sei an dieser Stelle herzlich für die Unterstützung des Promotionsvorhabens gedankt.

Tabelle A.3: Verzeichnis relevanter betreuter Studienarbeiten

Studierende	Titel der Studienarbeit	Zeitraum
Oguntke, Maximilian (Semesterarbeit)	Untersuchung des Maschinenverhaltens von Kalandern im Rahmen der Batterieproduktion mit Auswirkungen auf die Haftungsfestigkeit	12.2017– 05.2018
Bock, Lukas Wolfgang (Bachelorarbeit)	Analyse des dynamischen Verhaltens von Kalandern bei der Herstellung von neuartigen Elektrodenmaterialien	11.2017– 06.2018
Schüßler, Michael (Bachelorarbeit)	Analyse des Kalandrierprozesses von neuartigem Elektrodenmaterial	11.2017– 07.2018
Billinger, Christoph (Semesterarbeit)	Vergleich der Walzenverlagerung von ausgewählten Kalandern und Analyse der resultierenden Haftungseigenschaften von verdichteten Dickschichtelektroden	04.2018– 10.2018
Clausen, Thies (Semesterarbeit)	Simulation des Kalandrierprozesses der Batterieproduktion auf Partikelebene	05.2018– 11.2018
Martin, Nuria (Masterarbeit)	Development of a simulation for the calendaring process of cathodes of a lithium-ion cell	06.2018– 12.2018
Oguntke, Maximilian (Masterarbeit)	Modellierung des Kalandrierprozesses von NMC-622-Kathoden in der Batterieproduktion durch Analyse der Maschine-Struktur-Prozess-Korrelationen	11.2018– 05.2019
Schüßler, Michael (Semesterarbeit)	Auswirkungen des Kalandrierprozesses auf die Porenstruktur verschiedener Materialsysteme von Lithium-Ionen-Batterien	06.2019– 01.2020
Klinger, André (Semesterarbeit)	Parametrisierung des Bonding-Kontaktmodells und Inertial Scaling der Simulation des Kalandrierprozesses von Li-Ionen-Elektroden	10.2019– 04.2020
Kupec, Moritz (Bachelorarbeit)	Untersuchung des Kalandrierprozesses von Lithium-Ionen-Batterien mit der diskreten Elemente Methode	04.2020– 09.2020
Lindenblatt, Johannes (Semesterarbeit)	Entwicklung eines Verfahrens zur automatisierten Parametrisierung von DEM-Simulationen des Kalandrierprozesses von Li-Ionen-Elektroden	08.2020– 02.2021
Klinger, André (Masterarbeit)	Multi-Skalen-Modellierung und simulationsbasierte Prozessparameterstudie des Kalandrierprozesses von Li-Ionen-Elektroden	01.2021– 07.2021
Schüßler, Michael (Masterarbeit)	Befähigung einer Kalandranlage zur Erfassung von Inline-Prozessgrößen bei der Herstellung von Lithium-Ionen-Batterien	02.2021– 08.2021
Lindenblatt, Johannes (Masterarbeit)	Diskrete-Elemente-Simulation des Kalandrierprozesses von Lithium-Ionen-Batterien	04.2021– 10.2021

A.3 Publikationsliste

Die Publikationen des Autors, die im Rahmen der Erstellung dieser Dissertation erarbeitet wurden, werden im Folgenden in chronologischer Reihenfolge aufgeführt.

In diese Dissertation eingebettete Publikationen

SCHREINER ET AL. (2019)

Schreiner, D.; Oguntke, M. ; Günther, T.; Reinhart, G.: *Modelling of the Calendering Process of NMC-622 Cathodes in Battery Production Analyzing Machine/Material-Process-Structure Correlations*. Energy Technology 7 (2019), 1900840, 1–11.

DOI: 10.1002/ente.201900840. **Publikation I dieser Dissertation.**

SCHREINER ET AL. (2020)

Schreiner, D.; Klinger, A.; Reinhart, G.: *Modeling of the Calendering Process for Lithium-Ion Batteries with DEM Simulation*. Procedia CIRP 93 (2020), 149–155.

DOI: 10.1016/j.procir.2020.05.158. **Publikation III dieser Dissertation.**

SCHREINER ET AL. (2021)

Schreiner, D.; Zünd, T.;Günter, F. J.; Kraft, L.; Stumper, B.; Linsenmann, F; Schüßler, M.; Wilhelm, R.; Jossen, A.; Reinhart, G.; Gasteiger, H. A.: *Comparative Evaluation of LMR-NCM and NCA Cathode Active Materials in Multilayer Lithium-Ion Pouch Cells: Part I. Production, Electrode Characterization, and Formation*. Journal of the Electrochemical Society 168 (3) (2021), 030507.

DOI: 10.1149/1945-7111/abe50c. **Publikation II dieser Dissertation.**

SCHREINER ET AL. (2021)

Schreiner, D.; Lindenblatt, J.; Günter, F. J.; Reinhart, G.: *DEM Simulations of the Calendering Process: Parameterization of the Electrode Material of Lithium-Ion Batteries*. Procedia CIRP 104 (2021), 91–97.

DOI: 10.1016/j.procir.2021.11.016. **Publikation IV dieser Dissertation.**

SCHREINER ET AL. (2022)

Schreiner, D.; Lindenblatt, J.; Daub, R. ; Reinhart, G.: *Simulation of the Calendering Process of NMC-622 Cathodes for Lithium-Ion Batteries*. Energy Technology (2022), 2200442, 1–14.

DOI: 10.1002/ente.202200442. **Publikation V dieser Dissertation.**

Weitere Publikationen

CHINNATHAI ET AL. (2017)

Chinnathai, M. K.; Günther, T.; Mussawar, A.; Stocker, C.; Richter, L.; **Schreiner, D.**; Vera, D.; Reinhart, G.; Harrison, R.: *An Application of Physical Flexibility and Software Reconfigurability for the Automation of Battery Module Assembly*. Procedia CIRP 63 (2017), 604–609.

DOI: 10.1016/j.procir.2017.03.128.

GÜNTHER ET AL. (2018)

Günter, F. J.; Habedank, J. B.; **Schreiner, D.**; Neuwirth, T.; Gilles, R.; Reinhart, G.: *Introduction to Electrochemical Impedance Spectroscopy as a Measurement Method for the Wetting Degree of Lithium-Ion Cells*. Journal of the Electrochemical Society 165 (2017), A3249–A3256.

DOI: 10.1149/2.0081814jes.

BILLOT ET AL. (2019)

Billot, N.; Günther, T.; **Schreiner, D.**; Stahl, R.; Kranner, J.; Beyer, M.; Reinhart, G.: *Investigation of the adhesion strength along the electrode manufacturing process for improved lithium-ion anodes*. Energy Technology 8 (2019), 1801136.

DOI: 10.1002/ente.201801136.

GÜNTHER ET AL. (2019)

Günther, T.; **Schreiner, D.**; Metkar, A.; Meyer, C.; Kwade, A.; Reinhart, G.: *Classification of Calendering-Induced Electrode Defects and Their Influence on Subsequent Processes of Lithium-Ion Battery Production*. Energy Technology 8 (2019), 1900026.

DOI: 10.1002/ente.201900026.

KRAFT ET AL. (2021)

Kraft, L.; Zünd, T.; **Schreiner, D.**; Wilhelm, R.; Günter, F. J.; Reinhart, G.; Gasteiger, H. A.; Jossen, A.: *Comparative Evaluation of LMR-NCM and NCA Cathode Active Materials in Multilayer Lithium-Ion Pouch Cells: Part II. Rate Capability, Long-Term Stability, and Thermal Behavior*. Journal of the Electrochemical Society 168 (2) (2021), 020537.

DOI: 10.1149/1945-7111/abe5e6.

MAYR ET AL. (2022)

Mayr, A.; **Schreiner, D.**; Stumper, B.; Daub, R.: *In-Line Sensor-based Process Control of the Calendering Process for Lithium-Ion Batteries*. Procedia CIRP 107 (2022), 295–301.

DOI: 10.1016/j.procir.2022.04.048.

STUMPER ET AL. (2022)

Stumper, B.; Dhom, J.; Schlosser, L.; **Schreiner, D.**; Mayr, A.; Daub, R.: *Modeling of the Lithium Calendering Process for Direct Contact Prelithiation of Lithium-Ion Batteries*. Procedia CIRP 107 (2022), 295–301.

DOI: 10.1016/j.procir.2022.05.096.