

## Schlussbericht (I. Kurzbericht)

### Structur.E: Modellierung und Simulation der Zelldegradation

<b>Zuwendungsempfänger:</b>	Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V.
<b>Förderkennzeichen:</b>	03ETE018D
<b>Vorhabenbezeichnung:</b>	Structur.E: Strukturierte Anoden für verbesserte Schnellladefähigkeit und Steigerung der Energiedichte von Lithium-Ionenbatterien
<b>Teilvorhaben:</b>	Modellierung und Simulation der Zelldegradation
<b>Laufzeit des Vorhabens:</b>	01.05.2019 – 30.04.2023
<b>Berichtszeitraum:</b>	01.05.2019 – 30.04.2023

Zuwendungsbescheid des Bundesministeriums für Wirtschaft und Klimaschutz vom 22.05.2019

Projektträger: Forschungszentrum Jülich GmbH (PT-J.ESN5); Förderprogramm: Energie

Bericht des

Gefördert vom



aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

zum Gesamtvorhaben:



#### Ansprechpartner:

Dr. Timo Danner

DLR Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V.

Am Helmholtz Institut Ulm

Helmholtzstraße 11

89081 Ulm

#### Autoren:

Prof. Dr. Arnulf Latz

Dr. Timo Danner

Dr. Simon Hein

Nireas Rigos

# I. Kurzbericht

## I.1 Aufgabenstellung

Batterien sind eine wesentliche Schlüsseltechnologie für die Elektromobilität. Stand der Technik sind Lithium-Ionen-Batterien (LiB), die jedoch für elektro-mobile Anwendungen noch nicht alle Marktanforderungen, z.B. hinsichtlich Energiedichte, Schnellladefähigkeit und Kosten erfüllen. Aktuelle Studien belegen signifikante Entwicklungspotenziale der LiB-Technologie, die in den kommenden 15-25 Jahren marktdominant sein wird [1]. Um der Reichweitenproblematik zu begegnen und Kosten/kWh zu senken, wird intensiv an der Steigerung der Energiedichte geforscht. Eine Stoßrichtung sind neue Materialsysteme (Zellchemie) mit erhöhter spezifischer Kapazität und höherem Spannungsfenster. Kathodenseitig sind dies z.B. Nickel-reiche Schichtoxide (z.B. NCM811), anodenseitig z.B. siliziumhaltige Graphitsysteme (Si/C-Komposite) unter Nutzung der um 11-fach höheren spezifischen Kapazität des Si (4200 mAh/g) gegenüber reinem Graphit (Stand der Technik). Gleichermassen werden mit erheblichem FuE-Aufwand hochverdichtete Elektroden mit hoher Schichtdicke entwickelt, um möglichst viel Aktivmaterial bezogen auf Fläche und Volumen der Elektrode in das Zellgehäuse integrieren zu können. Dies gelingt durch ein hohes Flächengewicht (hohe Schichtdicken und geringe Anteile von Passivmaterial wie z.B. Binder, Ableiterfolien) sowie durch eine starke Elektrodenverdichtung beim Kalandrieren, um „inaktives“ Porenvolumen zu reduzieren. Diese Ansätze führen zu hohen Energiedichten bei geringen Stromraten (z.B. 1/10 C). Anoden- wie kathodenseitig können diesbezüglich heute beachtliche Werte dargestellt werden (rd. 1800-2200 Wh/l auf Elektrodenebene). Die geringen Stromraten sind für langsames Laden, z.B. über Nacht, sowie für den normalen Fahrbetrieb eines Battery Electrical Vehicle (BEV) realistisch (durchschnittliche Entladerate: rd. 1/3 C; kurzzeitige Peaks: rd. 1 C). Jedoch zeigen derartige Hochenergie-Elektroden ein schlechtes Schnellladeverhalten. So reduziert sich die Energiedichte bei einer Ladestromrate von 3 C (entspricht in erster Näherung einem Ladevorgang innerhalb von 20 Minuten) auf rd. 35 % gegenüber langsamem Laden mit 1/10 C. Zudem degradieren diese Elektroden durch das Schnellladen stark, indem Lithium metallisch auf der Anode abgeschieden wird und anschließend mit dem Elektrolyten abreagiert.

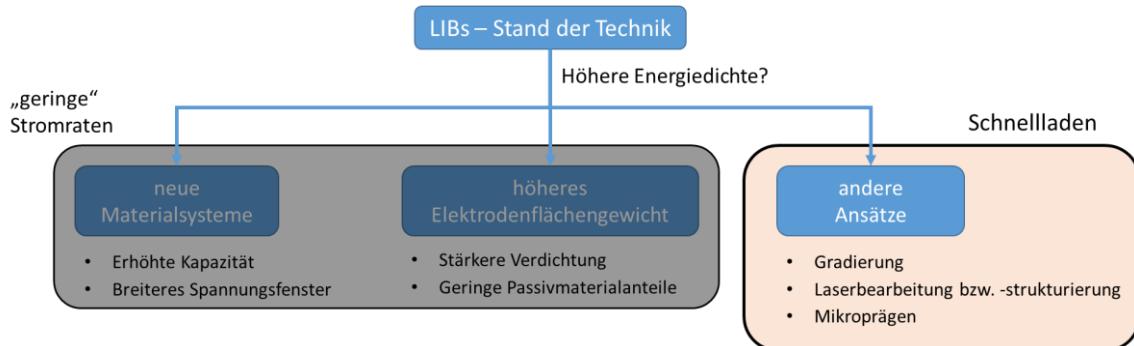


Abbildung 1. Überblick der konventionellen Strategien zur Steigerung der Energiedichte der Lithium-Ionbatterie (links), als auch der im Rahmen des structur.e Projektes eingesetzten Ansätze (rechts)

Das beantragte Vorhaben structur.e setzt sich zum Ziel, einen sichtbaren Beitrag zur Auflösung des Zielkonflikts „Reichweite vs. Schnellladefähigkeit“ zu leisten. Dabei konzentrieren sich die Arbeiten auf die Anode, da diese als geschwindigkeitsbestimmend beim Schnellladen betrachtet wird [2]. Wichtigstes Ziel ist die Steigerung der Stromratenfähigkeit von Hoch-energie-Anoden. Gleichzeitig soll damit

die starke Degradation infolge von Lithium-Plating gemindert und das Sicherheitsrisiko reduziert werden. Hierzu werden neuartige Ansätze zur passgenauen Mikrostrukturierung und Oberflächenmodifikation der Elektroden erforscht.

Die Simulationsaktivitäten des DLR waren auf die folgenden Ziele konzentriert, nämlich einerseits die Entwicklung und Implementierung von Modellen zur Beschreibung des Degradationsverhaltens fokussierend auf Li-Plating und SEI-Wachstum und andererseits die Simulation und Optimierung der Elektrodenleistung und des Alterungsverhaltens.

## I.2 Vorhabenvoraussetzungen

Die Methodik bestehend aus physikalisch-basierten Modellen und numerisch anspruchsvollen 3D mikrostruktur-aufgelösten Simulationen wurde in mehreren laufenden und abgeschlossenen BMBF oder AIF-Projekten unter Beteiligung weiterer Verbundpartner (ITWM und ZSW) bereits erfolgreich angewendet. Dazu zählen die Projekte Multibat und LiECOSafe (BMBF) in denen jeweils separat Modelle für das Li-Plating [3, 4, 5, 6] bzw. SEI Wachstum [7, 8] entwickelt wurden. Eine Kopplung der Modelle zur Untersuchung des dynamischen Degradationsverhaltens im Betrieb der Batterie konnte dabei bisher nicht in Angriff genommen werden. Im Rahmen des Projektes HighEnergy (BMBF) wird die Herstellung und Optimierung hochkapazitiver Elektroden untersucht. Im Fokus steht dabei simulationsseitig eine Steigerung der Energiedichte durch die Reduzierung der Transportlimitierungen in den porösen Elektroden [9]. Die Schnellladefähigkeit der Batterie und das Degradationsverhalten sind jedoch nicht Gegenstand des Projektes. Die geplanten Arbeiten in structur.e bauen auf den Vorarbeiten auf und bilden damit eine stringente Fortsetzung der Aktivitäten.

## I.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Das Forschungsvorhaben structur.e diente als Basis für eine engere Zusammenarbeit zwischen Industrieunternehmen und wissenschaftlichen Instituten zum Ziel der Ermöglichung schnellladefähiger hoch-Energie LiB Zellen (s. I.1 oben). Das Projekt wurde in fünf Arbeitspakete (AP) unterteilt (s. Tabelle 1), welchen die entsprechenden Meilensteine zugeteilt wurden (s. Tabelle 2).

Die Arbeiten des DLR im Rahmen des AP2 waren zweiteilig:

In AP 2.1 wurden physikalische Modelle auf der Kontinuum Ebene entwickelt, um die LiB Zell- bzw. Anodenalterung abzubilden. In dem Modell wurden die Abscheidung von metallischem Lithium (Lithium Plating) und das dynamische Wachstum der SEI während des Betriebs berücksichtigt, welche die zwei dominierenden Alterungsmechanismen darstellen. Der Ansatz basiert auf der Kopplung der obigen Alterungsmechanismen sowohl miteinander als auch mit den Interkalation- und Oberflächendifusionsprozessen auf der Partikeloberfläche. Anschließend wurde daran gearbeitet, die Modelle in verschiedene Simulationstools zu integrieren.

In AP 2.3 wurden verschiedene Simulationstools eingesetzt um sowohl die Elektrodenleistung als auch das Alterungsverhalten während des Ladens zu untersuchen. Der Hauptfokus der Untersuchungen lag auf den Simulationen in dem mikrostrukturaufgelösten Framework BEST bzw. BESTER DLR, wobei andere einfachere elektrochemische Modelle implementiert und zur Validierung verwendet wurden.

Weitere Informationen zu den erreichten Ergebnissen und Einzelheiten der jeweiligen Arbeiten während des Vorhabens werden in den nächsten Abschnitten des Berichtes erörtert.

*Tabelle 1. Projektzeitplan des Verbundprojektes „structur.e“*

AP-Nr.:	Arbeitspaketkurzbeschreibung	2019			2020			2021			2022			
		Q2	Q3	Q4	Q1	Q2	Q3	Q4	Q1	Q2	Q3	Q4	Q1	Q2
		1. Jahr			2. Jahr			3. Jahr			4. Jahr			
AP 1	Projektaufzeit	Q1	Q2	Q3	Q4	Q1	Q2	Q3	Q4	Q1	Q2	Q3	Q4	Q1
AP 1.1	Definition der Anforderungen													
AP 1.2	Erarbeitung einer einheitlichen Bewertungsmatrix													
AP 1.3	Definition eines Referenzsystems													
AP 2	Computergestützte Zellentwicklung und Bewertung													
AP 2.1	Zelldegradation: Physikalische Modellierung und Simulationsentwicklung													MS 2.3
AP 2.2	Strukturmodellierung und Charakterisierung													MS 2.2
AP 2.3	Simulation und Optimierung der Elektrodenleistung und des Alterungsverhaltens													MS 2.1
AP 3	Elektrodenentwicklung und Fertigungsverfahren													MS 3.2
AP 3.1	Herstellung von Referenzzellen													MS 3.1
AP 3.2	Laserstrukturierung													
AP 3.3	Mechanische Strukturierung													
AP 3.4	Gradierte Elektroden													
AP 3.5	Fertigungstechnik													MS 3.3
AP 4	Charakterisierung der Zellen													
AP 4.1	Mikrostrukturelle Analysen													MS 4.1
AP 4.2	Elektrochemische Charakterisierung													MS 4.2
AP 4.3	Zellerprobung/ Alterung und Post Mortem Analytik													
AP 5	Aufbau und Erprobung eines Demonstrators													
AP 5.1	Aufbau eines Demonstrators													MS 5.1
AP 5.2	Konzeptionierung einer möglichen Industrialisierung													

*Tabelle 2. Übersicht der im Rahmen des „structur.e“ Verbundprojektes definierten Meilensteinen*

	Beschreibung des Meilensteins
AP 1	Definition der Anforderungen
MS 1.1	Anforderungen sind definiert und stehen den Projektpartnern zur Verfügung
AP 2	Computergestützte Zellentwicklung und Bewertung
MS 2.1	Modellparameter für das Referenzsystem wurden bestimmt und das Simulationsmodell validiert
MS 2.2	Strukturmodelle für laserstrukturierte, mechanisch strukturierte oder gradierte Elektroden wurden erstellt.
MS 2.3	Gekoppeltes Alterungsmodell für SEI-Bildung und Li-Plating liegt vor
MS 2.4	Vorschläge für optimierte Elektrodenstrukturen wurden erarbeitet
AP 3	Elektrodenentwicklung und Fertigungsverfahren
MS 3.1	Referenzelektroden sind hergestellt und umfassend charakterisiert.
MS 3.2	Strukturierungsverfahren sind bewertet. Bei Bedarf erfolgt eine Konzentration.
MS 3.3	Umsetzung auf Technikumsmaßstab ist erfolgt.
AP 4	Charakterisierung der Zellen
MS 4.1	Analysemikroskop ohne Fluoreszenz und Spektroskopie aufgebaut
MS 4.2	Analysemikroskop mit Fluoreszenz und Spektroskopie aufgebaut
AP 5	Aufbau und Erprobung eines Demonstrators
MS 5.1	Demonstrator fertig gestellt und bewertet

## I.4 Stand der Wissenschaft und Technik

Der Projektantrag listet eine Reihe von bekannten Schutzrechten (u. a. eine Patentanmeldung der Hochschule Aalen vom März 2018 zu verschiedenen Materialsystemen für Kathoden und Anoden von Lithium-Ionen-Batterien) zum Thema Laserstrukturierung auf. Die Patentrecherche ergab keine konkurrierenden Schutzrechte für gradierte Anoden.

Dem Projektantrag wurde eine umfangreiche Bibliographie mit insgesamt 96 Artikeln beigefügt. Dabei handelt es sich hauptsächlich um begutachtete Zeitschriftenartikel, die den wissenschaftlich-technischen Stand der Technik auf dem Gebiet repräsentieren.

## I.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Innerhalb des Konsortiums gab es je nach AP 2 Untereinheit engere Zusammenarbeit des DLR mit unterschiedlichen Partnern.

Insbesondere, im Rahmen der AP 2.1 Arbeiten zur Entwicklung der physikalischen Degradationsmodelle und des Simulationsframeworks für die Alterungssimulationen wurde eng mit ITWM gearbeitet. Zusätzlich kam es zu intensivem Austausch mit M2M bezüglich der Erstellung und Auswertung der digitalen Mikrostrukturdaten aus  $\mu$ CT Aufnahmen und deren Verwendung für die mikrostruktur-aufgelösten Simulationen, an der Schnittstelle zwischen AP 2.2. und AP 2.3. Außerdem gab es regelmäßigen Austausch mit experimentellen Partnern bei den Arbeiten zur Validierung der Simulationsergebnisse von 3D-aufgelösten Simulationen (BEST-Mikro/DLR) mit entsprechenden Simulationen homogenisierten Modellansätzen (BEST-Meso/ITWM) und den jeweiligen experimentellen Messungen (HSAA).

## Literaturverzeichnis

- [1] A. Thielmann, A. Sauer and M. Wietschel, "Gesamt-Roadmap Energiespeicher," Fraunhofer-Institut für System- und Innovationsforschung, Karlsruhe, 2015.
- [2] W.-W. Liu, H. Zhang, L.-h. Liu, X.-c. Qing, Z.-j. Tang, M.-z. Li, J.-s. Yin and H.-c. Zhang, "Remanufacturing cathode from end-of-life of lithium-ion secondary batteries by Nd:YAG laser radiation," *Clean Technologies and Environmental Policy*, vol. 18, no. 1, p. 231–243, 2016.
- [3] C. J. Orendorff, E. P. Roth and G. Nagasubramanian, "Experimental triggers for internal short circuits in lithium-ion cells," *J. Power Sources.*, vol. 196, p. 6554–6558, 2011.
- [4] T. Waldmann, J. B. Quinn, K. Richter, M. Kasper, A. Tost, A. Klein and M. Wohlfahrt-Mehrens, "Electrochemical, Post-Mortem, and ARC Analysis of Li-Ion Cell Safety in Second-Life Applications," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, p. A3154–A3162, 2017.
- [5] T. Waldmann, B.-I. Hogg, M. Kasper, S. Grolleau, C. G. Couceiro, B. P. Matadi and M. Wohlfahrt-Mehrens, "Interplay of Operational Parameters on Lithium Deposition in Lithium-Ion Cells: Systematic Measurements with Reconstructed 3-Electrode Pouch Full Cells," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 163, p. A1232–A1238, 2016.
- [6] S. Hein and A. Latz, "Influence of local lithium metal deposition in 3D microstructures on local and global behavior of Lithium-ion batteries," *Electrochimica Acta*, vol. 201, pp. 354 - 365, 2016.
- [7] J. C. Burns, D. A. Stevens and J. R. Dahn, "In-Situ Detection of Lithium Plating Using High Precision Coulometry," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 162, pp. A959-A964, 2015.
- [8] D. P. Abraham, S. D. Poppen, A. N. Jansen, J. Liu and D. W. Dees, "Application of a lithium-tin reference electrode to determine electrode contributions to impedance rise in high-power lithium-ion cells," *Electrochimica Acta*, vol. 49, p. 4763–4775, 2004.
- [9] P. Arora, M. Doyle and R. E. White, "Mathematical Modeling of the Lithium Deposition Overcharge Reaction in Lithium-Ion Batteries Using Carbon-Based Negative Electrodes," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 146, p. 3543–3553, 1999.

# **Schlussbericht (II. Eingehende Darstellung)**

## **Structur.E: Modellierung und Simulation der Zelldegradation**

Zuwendungsempfänger:	Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V.
Förderkennzeichen:	03ETE018D
Vorhabenbezeichnung:	Structur.E: Strukturierte Anoden für verbesserte Schnellladefähigkeit und Steigerung der Energiedichte von Lithium-Ionenbatterien
Teilvorhaben:	Modellierung und Simulation der Zelldegradation
Laufzeit des Vorhabens:	01.05.2019 – 30.04.2023
Berichtszeitraum:	01.05.2019 – 30.04.2023

Zuwendungsbescheid des Bundesministeriums für Wirtschaft und Klimaschutz vom 22.05.2019

Projekträger: Forschungszentrum Jülich GmbH (PT-J.ESN5); Förderprogramm: Energie

Bericht des

Gefördert vom



aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

zum Gesamtvorhaben:



### **Ansprechpartner:**

Dr.-Ing. Timo Danner  
DLR Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V.  
Am Helmholtz Institut Ulm  
Helmholtzstraße 11  
89081 Ulm

### **Autoren:**

Prof. Dr. Arnulf Latz  
Dr. Timo Danner  
Dr. Simon Hein  
Nireas Rigos

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren

## II. Eingehende Darstellung

### II.1 Projektergebnisse

In diesem Abschnitt soll eingehend auf die im Projekt geleisteten Arbeiten eingegangen werden. Die für die Modellierung und Simulationsentwicklung relevanten Meilensteine anhand derer der Fortschritt der Arbeiten im Projekt gemessen wurden sind

MS 2.1 (Monat 18) Modellparameter für das Referenzsystem wurde bestimmt und das Simulationsmodell validiert.

MS 2.3 (Monat 24) Gekoppeltes Degradationsmodell für SEI-Bildung und Li Plating liegt vor.

MS 2.4 (Monat 30) Vorschläge für optimierte Elektrodenstrukturen wurden erarbeitet: Die Optimierungsläufe generieren ein Elektrodendesign, das die in AP 1.1 definierten Anforderungen (Ziele) optimal erfüllt. Diese Design-Empfehlung wird dann in AP 3 aufgegriffen und dargestellt.

In der Laufzeit des Projektes wurden alle Meilensteine erreicht.

#### II.1.1 Entwicklung eines gekoppelten Keimbildungsmodells

##### II.1.1.1 Thermodynamik

Im Folgenden wird der Ansatz des gekoppelten Modells und die wichtigsten Formulierungspunkte davon dargestellt.

###### Phasen und Reaktionen

Die Koexistenz der verschiedenen Li Phasen bildet ein komplexes elektrochemisches Netzwerk aus parallelen, gekoppelten Reaktionen. In Abbildung 1 Abbildung 1. Überblick der Interphase Mechanismen während des Zellbetriebes (Lithiierung) ist eine schematische Darstellung der verschiedenen Phasen, Prozesse und Reaktionen zu sehen.

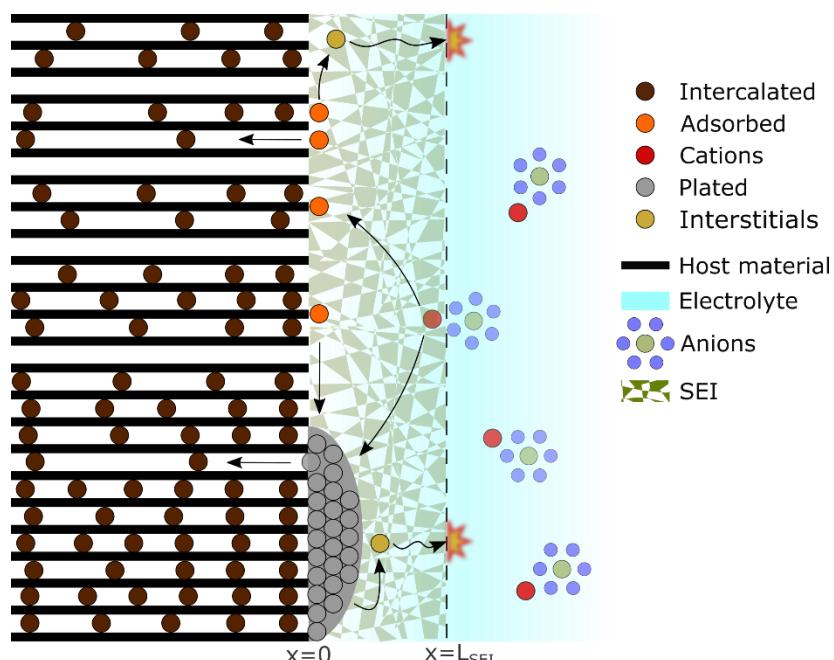


Abbildung 1. Überblick der Interphase Mechanismen während des Zellbetriebes (Lithiierung)

Die folgenden elementaren Reaktionen sind in unserem System berücksichtigt:

- Lithium Adsorption auf der Oberfläche des Aktivmaterialpartikels



- Interkalation in die Bulkphase des Aktivmaterials



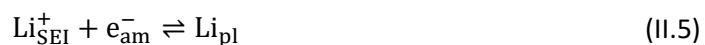
- Chemische Interkalation von abgeschiedenem Lithium



- Lithium Keimbildung auf der Graphitsubstratoberfläche



- Direkte Lithium Abscheidung (bzw. Stripping) vom Elektrolyten auf die (bzw. von der) Keimoberfläche



- Oberflächendiffusion getriebenes Keimwachstum auf der Graphitsubstratoberfläche



- Bildung von neutralen Lithium-Interstitials an der Grenzfläche zwischen adsorbiertem Lithium und SEI-Schicht



- Bildung von neutralen Lithium-Interstitials an der Grenzfläche zwischen abgeschiedenem Lithium und SEI-Schicht.



- SEI-Wachstum wegen Solventreduktion an der Grenzfläche zwischen SEI-Schicht und Elektrolyt



wobei die Subskripte am, el, ad, pl, SEI jeweils der im Aktivmaterial interkalierten-, im Elektrolyten gelöste-, an der Graphitoberfläche adsorbierten-, abgeschiedenen- und SEI-Interstitials-Phase entsprechen.

In dem Fall eines Halbzell-Setups die Reaktion an der Lithium Elektrode/Elektrolyt Schnittstelle liest



#### *II.1.1.1.1 Allgemeine Annahmen*

##### *Elektrolyt*

Der Elektrolyt wird modelliert wie bei [1, 2] ohne zusätzliche Annahmen. Zustandsvariablen sind die Konzentration und das elektrochemische Potenzial der Lithium-Ionen in der Bulk-Phase,  $c_{\text{Li}^+}^{\text{el}}$  und  $\varphi_{\text{Li}^+}^{\text{el}}$ .

##### *Graphit*

Graphit wird modelliert wie bei [1, 2] ohne zusätzliche Annahmen. Bei diesem Ansatz wird das Solid-Solution Modell eingesetzt. Zustandsvariablen sind die Konzentration des Lithium in der Bulk-Phase  $c_{\text{Li}}^{\text{am}}$  und das elektrostatische Potential der Elektrode  $\varphi_{\text{e}^-}^{\text{am}}$

### *Adsorbiertes Lithium*

Das auf der Oberfläche adsorbierte Lithium wird als ladungsneutral betrachtet d.h. sein Ladungszustand in unmittelbarer Nähe wird von den Elektronen des Aktivmaterials kompensiert. Nichtsdestotrotz hat es doch eine verbleibende Polarisierung, welche in Coulomb-Interaktionen zwischen benachbarten Lithium Spezies auf der Oberfläche resultiert. In diesem Ansatz besteht die Gibbs freie Energie der adsorbierten Phase aus folgenden Beiträge: a) Wechselwirkung zwischen adsorbiertes Lithium und Graphit Hostmaterial b) Wechselwirkung zwischen der adsorbierten benachbarten Lithium Spezies auf der Oberfläche. Die Wechselwirkung des adsorbierten Lithiums mit dem SEI und dem abgeschiedenem Lithium hat keinen direkten Einfluss auf die chemische Situation, außer durch Reaktionen. Zustandsvariable zur Beschreibung der Phase ist die gesamte Lithiummenge auf der Oberfläche,  $n_{\text{ad}}$ .

### *Abgeschiedenes Lithium*

Lithium in dieser Phase wird als ladungsneutral betrachtet und eine Abscheidung unter der SEI-Schicht wird angenommen. Die genaue Morphologie des abgeschiedenen Lithiums wird nicht aufgelöst. Der vorliegende Ansatz basiert auf einer Variante der Klassischen (heterogenen) Keimbildungstheorie, welcher ein ideales Wachstum als kugelförmiges Segment mit einem konstanten Kontaktwinkel zum Graphitsubstrat annimmt. Das abgeschiedene Lithium wird durch die Variable  $n_{\text{pl}}$ , welche die gesamte abgeschiedene Lithiummenge wiedergibt.

### *SEI*

In der SEI-Matrix können mehrere Lithium-Punktdefekte koexistieren. „First-Principle“ Berechnungen für ein System von Lithium in  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  [3] zeigen, dass die beiden Lithium-assoziierten Punktdefekte mit der niedrigsten Bildungsenergie (d.h. höchste Gleichgewichtskonzentration) sind: a) positiv geladene überschüssige Lithiumionen, sowie b) neutrale überschüssige Lithium-Interstitials. Hier werden die mechanischen Effekte während des Betriebes in der SEI Schicht nicht berücksichtigt; daher ist die SEI auch gegen abgeschiedenes Lithium stabil, sodass sie keinen Riss bzw. Abbruch erleiden kann. Zustandsvariable zur Beschreibung der Phase ist die gesamte konsumierte Lithiummenge,  $n_{\text{SEI}}$ . Letztere Kenngröße kann mit der SEI-Dicke,  $L_{\text{SEI}}$ , durch die einfache Stöchiometrie gemäß Gleichung II.9 in Zusammenhang gebracht werden.

## II.1.1.2 Elektromische Potentiale

### *II.1.1.2.1 Elektronen im Aktivmaterial*

Das elektrochemische Potenzial der Elektronen im aktiven Material ist gegeben durch

$$\tilde{\mu}_{\text{e}^-}^{\text{am}} = \mu_{\text{e}^-}^{\text{am}} - F\Phi^{\text{am}} \quad (\text{II.11})$$

### *II.1.1.2.2 Lithium im Aktivmaterial*

Das elektrochemische Potenzial des neutralen interkalierten Lithiums in der Aktivmaterialphase ist gegeben durch

$$\tilde{\mu}_{\text{Li}}^{\text{am}} = \mu_{\text{Li}}^{\text{am}} \quad (\text{II.12})$$

### *II.1.1.2.3 Elektrolyt*

Das elektrochemische Potenzial der Lithiumkationen im Bulkelektrolyten liest

$$\tilde{\mu}_{\text{Li}^+}^{\text{el}} = \tilde{\mu}_{\text{Li}^+}^{\text{el,ref}} + RT \ln \alpha_{\text{Li}^+}^{\text{el}}, \quad (\text{II.13})$$

oder in Bezug auf den Referenzzustand und in Elektrisches-Potential Einheiten

$$\varphi_{\text{Li}^+}^{\text{el}} = \frac{\tilde{\mu}_{\text{Li}^+}^{\text{el,ref}} - \hat{\mu}_{\text{Li}}^{\text{ref}}}{F} + \frac{RT}{F} \ln \alpha_{\text{Li}^+}^{\text{el}}, \quad (\text{II.14})$$

wobei

$$\alpha_{\text{Li}^+}^{\text{el}} = f_{\text{Li}^+}^{\text{el}} \frac{c_{\text{Li}^+}^{\text{el}}}{c^{\text{ref}}}. \quad (\text{II.15})$$

#### *II.1.1.2.4 Adsorbiertes Lithium*

Das adsorbierte Lithium wird durch die Oberflächenkonzentration beschrieben

$$\Gamma_{\text{Li}}^{\text{ad}} = \frac{n_{\text{ad}}}{A_{\text{ad}}} = \frac{n_{\text{ad}}}{\theta_{\text{ad}} \cdot A_{\text{tot}}} = \frac{n_{\text{ad}}}{A_{\text{tot}} - A_{\text{pl}}(n_{\text{pl}})} \quad (\text{II.16})$$

Das chemische Potenzial des adsorbierten Lithiums wird durch die Wechselwirkungen sowohl dessen mit dem interkalierten Aktivmaterial (hier Graphit) als auch mit den benachbarten Lithiumatomen an der Oberfläche bestimmt.

#### *Wechselwirkung Substrat-Lithium*

Ein einfaches Modell für diese Wechselwirkung ergibt sich auf der Basis der regulären Lösungstheorie mit konzentrationsunabhängiger Adsorptionsenergie. Im Grenzfall einer geringen Belegung der Oberfläche mit adsorbiertem Lithium ergibt eine Taylor-Erweiterung des rechten Terms um Null folgende Gibbs freie Energie

$$G_{\text{Li}}^{\text{ad,Gr-Li}} = n_{\text{ad}} E_{\text{Gr-Li}}^{\text{ad,max}} + n_{\text{ad}}^{\text{max}} RT \left( \ln \frac{n_{\text{ad}}}{n_{\text{ad}}^{\text{max}}} - 1 \right) \quad (\text{II.17})$$

Der Beitrag zum chemischen Potenzial ist also

$$\mu_{\text{Li}}^{\text{ad,Gr-Li}} = E_{\text{Gr-Li}}^{\text{ad,ref}} + RT \ln \frac{\Gamma_{\text{Li}}^{\text{ad}}}{\Gamma_{\text{Li}}^{\text{ad,ref}}} \quad (\text{II.18})$$

wobei

$$E_{\text{Gr-Li}}^{\text{ad,ref}} = E_{\text{Gr-Li}}^{\text{ad,max}} + RT \ln \frac{n_{\text{ad}}^{\text{ref}}}{n_{\text{ad}}^{\text{max}}} \quad (\text{II.19})$$

#### *Wechselwirkung Lithium-Lithium*

Dieser Term berücksichtigt die enthalpischen Beiträge aufgrund der Paarwechselwirkung von Lithiumatomen an der Oberfläche. Liu et al. [4] berechneten mittels DFT (Generalized Gradient Approximation) die Energie von Lithiumatomen auf einer Graphenschicht. Dadurch bekommt man die Abhängigkeit der Energie zwischen zwei Lithiumatomen auf Graphen mit ihrem Abstand.

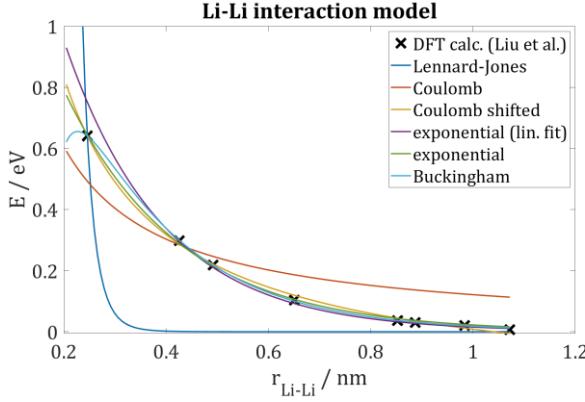


Abbildung 2. Abhängigkeit der Lithium-Lithium Wechselwirkungsenergie auf einer Graphenschicht mit ihrem interatomischen Abstand: DFT-Berechnungen (Kreuze) und gefittete Potentialfunktionen (Kurven).

Die Natur dieser Paarwechselwirkungskräfte ist repulsiv, was auf einen teilweise geladenen Zustand der adsorbierten Lithiumteilchen auf der Oberfläche hindeutet. Das vorgenannte Ergebnis der DFT-Berechnungen dient als erster Ansatz, um den Beitrag der Lithium-Lithium-Wechselwirkung abzuschätzen. Für die Bestimmung der Abhängigkeit der Energie der binären Wechselwirkung vom Abstand wurde eine exponentielle Funktion an die obengenannten DFT-Ergebnisse gefittet (s. Abbildung 2).

$$E_{\text{Li-Li}}^{\text{ad}} = f_0 \exp(-f_1 r_{\text{ad}}). \quad (\text{II.20})$$

Die extrahierten Parameter sind

$$f_0 = 2.7 \text{ eV} \quad (\text{II.21})$$

$$f_1 = 0.5 \text{ nm} \quad (\text{II.22})$$

Die gesamte freie Gibbs-Energie der adsorbierten Spezies, die der Lithium-Lithium-Wechselwirkung entspricht, kann durch folgenden Ausdruck angenähert werden

$$G_{\text{Li}}^{\text{ad,Li-Li}} = n_{\text{ad}} E_{\text{Li-Li}}^{\text{ad}}. \quad (\text{II.23})$$

Unter der Annahme, dass die repulsive Wechselwirkungsenergie die thermische Energie weit übersteigt, d.h. dass die adsorbierte Spezies homogen verteilt und praktisch äquidistant sind, bekommt man den folgenden Ausdruck für ihren Abstand

$$r_{\text{ad}} = \sqrt{\frac{A_{\text{tot}} - A_{\text{pl}}(n_{\text{pl}})}{n_{\text{ad}} N_A}}. \quad (\text{II.24})$$

Der Beitrag zum chemischen Potenzial wird dann über die Ableitung der freien Energie berechnet

$$\mu_{\text{Li}}^{\text{ad,Li-Li}} = \frac{\partial G_{\text{Li}}^{\text{ad,Li-Li}}}{\partial n_{\text{ad}}} = f_0 \exp(-f_1 r_{\text{ad}}) \left( 1 + \frac{1}{2} f_1 r_{\text{ad}} \right) \quad (\text{II.25})$$

Das chemische Potenzial der adsorbierten Phase ergibt sich aus der Kombination der Gleichungen II.18 und II.25 nach Berücksichtigung des Referenzpotentials

$$\mu_{\text{Li}}^{\text{ad}} = \hat{\mu}_{\text{Li}}^{\text{ref}} + E_{\text{Gr-Li}}^{\text{ad,ref}} + RT \ln \frac{\Gamma_{\text{Li}}^{\text{ad}}}{\Gamma_{\text{Li}}^{\text{ad,ref}}} + f_0 \exp(-f_1 r_{\text{ad}}) \left( 1 + \frac{1}{2} f_1 r_{\text{ad}} \right) \quad (\text{II.26})$$

### II.1.1.2.5 Metallisches Lithium

Das chemische Potenzial der abgeschiedenen metallischen Phase wird hier nach der Klassischen (heterogenen) Keimbildungstheorie durch zwei Beiträge beschrieben, die aus der Bulk- und Oberflächenenergie stammen

$$\mu_{\text{Li}}^{\text{pl}} = \mu_{\text{Li}}^{\text{pl,bulk}} + \mu_{\text{Li}}^{\text{pl,surf}} . \quad (\text{II.27})$$

Der erste Term auf der rechten Seite entspricht dem chemischen Potenzial von metallischem Bulk lithium und der zweite Term drückt die Energiebeiträge aufgrund der Oberflächenenergie der Abscheidung aus. Für ausreichend große Ablagerungen ist der Beitrag der Oberflächenenergie im Vergleich zum Bulk-Term vernachlässigbar.

#### Bulk-Beitrag

Wir setzen das letztgenannte Bulkpotenzial auf das Referenzpotenzial, wie es im Bereich der Lithium-Ionen-Batterien üblich ist

$$\mu_{\text{Li}}^{\text{pl,bulk}} = \hat{\mu}_{\text{Li}}^{\text{ref}} = \mu_{\text{Li}^0}^{\text{m}} . \quad (\text{II.28})$$

#### Oberflächenbeitrag

Für die Berechnung des Volumens und der freien Oberfläche wird angenommen, dass das abgeschiedene Lithium als Segment einer Kugel wächst, in Anlehnung an die klassische Keimbildungstheorie. Die geometrischen Eigenschaften des Segments werden in Abhängigkeit vom Krümmungsradius  $r_{\text{pl}}$  und dem Kontaktwinkel  $\theta$  wie folgt definiert

$$V_{\text{pl}} = s_V r_{\text{pl}}^3 \quad (\text{II.29})$$

$$A_{\text{pl}}^{\text{base}} = s_{A,\text{base}} r_{\text{pl}}^2 \quad (\text{II.30})$$

$$A_{\text{pl}}^{\text{surf}} = s_{A,\text{surf}} r_{\text{pl}}^2 \quad (\text{II.31})$$

wobei

$$s_V = \frac{\pi}{3} (2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2 \quad (\text{II.32})$$

$$s_{A,\text{base}} = \pi(1 - \cos^2 \theta) \quad (\text{II.33})$$

$$s_{A,\text{surf}} = 2\pi(1 - \cos \theta) \quad (\text{II.34})$$

Die gesamte abgeschiedene Lithiummenge an der Oberfläche kann mit dem gesamten abgeschiedenen Volumen in Beziehung gesetzt werden über

$$n_{\text{pl}} = \frac{V_{\text{pl}}^{\text{tot}}}{v_{\text{Li}}} \quad (\text{II.35})$$

wobei letztere Kenngröße kann von dem Volumen eines einzelnen Clusters berechnet werden

$$V_{\text{pl}}^{\text{tot}} = \rho_{\text{pl}} A_{\text{tot}} V_{\text{pl}} . \quad (\text{II.36})$$

Für den Fall einer idealen Abscheidung in Form eines Kugelsegments ergibt sich eine Oberflächenkraftbilanz im Quasi-Gleichgewicht die Youngsche Gleichung

$$\frac{\gamma_{\text{Li}}^{\text{am-SEI}} - \gamma_{\text{Li}}^{\text{am-pl}}}{\gamma_{\text{Li}}^{\text{pl-SEI}}} = \cos \theta . \quad (\text{II.37})$$

Die freie Oberflächenenergie lautet

$$G_{\text{Li}}^{\text{pl,surf}} = \rho_{\text{pl}} A_{\text{tot}} \gamma_{\text{Li}}^{\text{pl-SEI}} (s_{\text{A,surf}} - s_{\text{A,base}} \cos \theta) r_{\text{pl}}^2 \quad (\text{II.38})$$

und

$$\mu_{\text{Li}}^{\text{pl,surf}} = \frac{\partial G_{\text{Li}}^{\text{pl,surf}}}{\partial n_{\text{pl}}} = \frac{2 \gamma_{\text{Li}}^{\text{pl-SEI}} v_{\text{Li}}}{r_{\text{pl}}}. \quad (\text{II.39})$$

Die Kombination der Gleichungen (II.29), (II.35) und (II.36) führt zu einem Ausdruck für den Krümmungsradius über die gesamte Lithiummenge

$$r_{\text{pl}} = \left( \frac{v_{\text{Li}} n_{\text{pl}}}{\rho_{\text{pl}} A_{\text{tot}} S_V} \right)^{1/3}. \quad (\text{II.40})$$

Das chemische Oberflächenpotential beträgt demnach

$$\mu_{\text{Li}}^{\text{pl,surf}} = \frac{\partial G_{\text{Li}}^{\text{pl,surf}}}{\partial n_{\text{pl}}} = \frac{2 \gamma_{\text{Li}}^{\text{pl-SEI}} v_{\text{Li}}}{r_{\text{pl}}} = 2 \gamma_{\text{Li}}^{\text{pl-SEI}} v_{\text{Li}}^{\frac{2}{3}} \rho_{\text{pl}}^{\frac{1}{3}} S_V^{\frac{1}{3}} \left( \frac{A_{\text{tot}}}{n_{\text{pl}}} \right)^{1/3} \quad (\text{II.41})$$

Der Ausdruck für die gesamte abgeschiedene Oberfläche als Funktion der abgeschiedenen Lithiummenge ohne Berücksichtigung von Überlappungseffekten lautet

$$A_{\text{pl}}^{\text{n/o}} = \frac{\rho_{\text{pl}}^{1/3} S_{\text{A,base}} v_{\text{Li}}^{2/3} A_{\text{tot}}^{1/3}}{S_V^{2/3}} n_{\text{pl}}^{2/3} \quad (\text{II.42})$$

und für die Oberflächenbedeckung

$$\theta_{\text{pl}}^{\text{n/o}} = \frac{A_{\text{pl}}^{\text{n/o}}}{A_{\text{tot}}} = \frac{\rho_{\text{pl}}^{1/3} S_{\text{A,base}} v_{\text{Li}}^{2/3}}{S_V^{2/3}} \left( \frac{n_{\text{pl}}}{A_{\text{tot}}} \right)^{2/3}. \quad (\text{II.43})$$

Anschließend muss man die Überschneidungseffekte im Falle mehrerer wachsenden Lithiumclusters berücksichtigen, um die realen Oberflächenbedeckung zu berechnen. Eine modifizierte Version des Avrami-Johnson-Mehl-Kolmogorov (AJMK)-Modells [5] wird zu diesem Zweck eingesetzt. Für eine instantane Keimbildung in zwei Dimensionen gilt

$$\theta_{\text{pl}} = 1 - \exp \left[ - \left( \theta_{\text{pl}}^{\text{n/o}} \right)^2 \right] \quad (\text{II.44})$$

und daher

$$A_{\text{pl}} = A_{\text{tot}} \left( 1 - \exp \left[ - \left( \frac{A_{\text{pl}}^{\text{n/o}}}{A_{\text{tot}}} \right)^2 \right] \right). \quad (\text{II.45})$$

In dem Fall eines einzelnen abgeschiedenen Lithiumclusters an der Oberfläche ist es

$$\rho_{\text{pl}} = \frac{1}{A_{\text{tot}}}. \quad (\text{II.46})$$

#### II.1.1.2.6 Lithium Interstitials in der SEI

Das elektrochemische Potential der Li-Interstitials und Li-Kationen in der SEI-Matrix wird nach der regulärer Lösungstheorie wie folgt beschrieben [6]

$$\tilde{\mu}_{\text{Li}^0}^{\text{SEI}} = \mu_{\text{Li}^0}^{\text{SEI}} = \mu_{\text{Li}^0}^{\text{SEI,ref}} + RT \ln \left( \frac{c_{\text{Li}^0}^{\text{SEI}}}{c^{\text{ref}}} \right) \quad (\text{II.47})$$

$$\tilde{\mu}_{\text{Li}^+}^{\text{SEI}} = \tilde{\mu}_{\text{Li}^+}^{\text{SEI,ref}} + RT \ln \frac{c_{\text{Li}^+}^{\text{SEI}}}{c^{\text{ref}}} \quad (\text{II.48})$$

und das entsprechende elektrochemische Potential in Bezug auf den Referenzstand ist

$$\varphi_{\text{Li}^0}^{\text{SEI}} = \frac{\tilde{\mu}_{\text{Li}^0}^{\text{SEI}} - \hat{\mu}_{\text{Li}}^{\text{ref}}}{F} + \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{c_{\text{Li}^0}^{\text{SEI}}}{c^{\text{ref}}} \right) \quad (\text{II.49})$$

$$\varphi_{\text{Li}^+}^{\text{SEI}} = \frac{\tilde{\mu}_{\text{Li}^+}^{\text{SEI}} - \hat{\mu}_{\text{Li}}^{\text{ref}}}{F} + \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{c_{\text{Li}^+}^{\text{SEI}}}{c^{\text{ref}}} \right). \quad (\text{II.50})$$

### II.1.1.2.7 SEI Widerstand

Wir setzen das elektrochemische Potenzial von Lithiumkationen in der SEI bei  $x = 0$  - neben der Oberfläche des aktiven Materials (s. Abbildung 1)- mit dem elektrochemischen Potenzial von Lithiumkationen im Bulkelektrolyten in Beziehung, unter der Bedingung, dass Lithiumkationen auf beiden Seiten der SEI/Elektrolyt-Grenzfläche bei  $x = L$  im Gleichgewicht sind. Daher

$$\Delta\varphi_{\text{Li}^+}^{\text{SEI}} = \varphi_{\text{Li}^+}^{\text{SEI},x=L} - \varphi_{\text{Li}^+}^{\text{SEI},x=0} = \varphi_{\text{Li}^+}^{\text{el}} - \varphi_{\text{Li}^+}^{\text{SEI},x=0}. \quad (\text{II.51})$$

In Anlehnung an die Herleitung von Kolzenberg et al. [6] nehmen wir an, dass sich die SEI wie ein Einzelionenleiter ( $t_+ = 1$ ) für Lithium-Kationen verhält. Daraus folgt der Fluss von Lithiumkationen

$$N_{\text{Li}^+}^{\text{SEI}} = - \frac{\kappa_{\text{Li}^+}^{\text{SEI}}}{F} \frac{\partial \Phi^{\text{SEI}}}{\partial x} \quad (\text{II.52})$$

und nach der Integration für die gesamte SEI Dicke

$$\Delta\Phi^{\text{SEI}} = - \frac{j_{\text{Li}^+}^{\text{SEI}} L^{\text{SEI}}}{\kappa_{\text{Li}^+}^{\text{SEI}}} = - \frac{j_{\text{tot}} L^{\text{SEI}}}{\kappa_{\text{Li}^+}^{\text{SEI}}}. \quad (\text{II.53})$$

Da unter obige Annahme die Konzentration der Lithium Kationen entlang der SEI konstant bleibt

$$\Delta\Phi^{\text{SEI}} = \Delta\varphi_{\text{Li}^+}^{\text{SEI}} \quad (\text{II.54})$$

und schließlich kommt man zu den folgenden Ausdrücken für den SEI-Widerstand

$$\varphi_{\text{Li}^+}^{\text{SEI},x=0} = \varphi_{\text{Li}^+}^{\text{el}} + \frac{L^{\text{SEI}}}{\kappa_{\text{Li}^+}^{\text{SEI}}} j_{\text{tot}} \quad (\text{II.55})$$

$$\tilde{\mu}_{\text{Li}^+}^{\text{SEI},x=0} = \tilde{\mu}_{\text{Li}^+}^{\text{el}} + F \frac{L^{\text{SEI}}}{\kappa_{\text{Li}^+}^{\text{SEI}}} j_{\text{tot}}. \quad (\text{II.56})$$

Hierbei wird eine konstante SEI-Leitfähigkeit  $\kappa_{\text{Li}^+}^{\text{SEI}}$  berücksichtigt.

### II.1.1.3 Ansatz zur Bestimmung der OCV-Beiträge

Die Kapazität einer Elektrode, bei der die Adsorption explizit berücksichtigt wird, ergibt sich aus der Summe der Bulk- und Oberflächenbeiträgen. Im Folgenden berechnen wir die OCV-Kurve für eine solche Elektrode als Funktion der übertragenen Ladung.

Zu diesem Zweck betrachten wir eine poröse und homogenisierte Elektrode von Dicke  $L_{\text{el/ode}}$ , spezifischer Oberfläche  $\alpha$  und Aktivmaterialanteil im gesamten Elektrodenvolumen  $x^{\text{am}}$ . Die übertragene Ladung der Elektrode kann dann folglich ausgedrückt werden

$$Q = x^{\text{am}} F L_{\text{el/ode}} (c_{\text{Li}}^{\text{am}} + \alpha \Gamma_{\text{Li}}^{\text{ad}}) . \quad (\text{II.57})$$

Die Doppelschichtkapazität wird hier als vernachlässigbar im Vergleich zu der aus der Adsorption resultierenden Kapazität angenommen. Dies beruht auf experimentellen Hinweisen, dass zwei Oberflächenkapazitätsbeiträge existieren, die sich jedoch um mindestens eine Größenordnung unterscheiden. Außerdem drückt diese Beziehung die Kapazität der Elektrode bei Abwesenheit von Alterungsnebenreaktionen aus, sonst gäbe einen zusätzlichen Verbrauch des Ioneninventars und daher einen von 1 abweichenden coulombschen Wirkungsgrad.

Wir berechnen die maximale übertragene Ladung, indem wir die entsprechenden Konzentrationen ersetzen

$$Q^{\max} = x^{\text{am}} F L_{\text{el/ode}} (c_{\text{Li}}^{\text{am,max}} + \alpha \Gamma_{\text{Li}}^{\text{ad,max}}) . \quad (\text{II.58})$$

Der normierte Anteil der übertragenen Elektrodenladung lautet

$$\bar{q} = \frac{Q}{Q^{\max}} = \frac{c_{\text{Li}}^{\text{am}} + \alpha \Gamma_{\text{Li}}^{\text{ad}}}{c_{\text{Li}}^{\text{am,max}} + \alpha \Gamma_{\text{Li}}^{\text{ad,max}}} . \quad (\text{II.59})$$

Die Verwendung des Begriffs Ladezustand (State of Charge, SoC) wird der Klarheit halber vermieden, da er typischerweise verwendet wird, um den Lithiierungszustand von Elektroden unter ausschließlicher Berücksichtigung von Bulkeffekten zu beschreiben.

Um den Ausdruck für die OCV-Kurve zu berechnen,

$$U_0 = f(\bar{q}) \quad (\text{II.60})$$

ist eine zusätzliche Gleichung erforderlich, die die unabhängigen Konzentrationsvariablen in Beziehung setzt. Eine solche Beziehung lässt sich aus der impliziten Annahme ableiten, dass sich das System während einer OCV-Messung im Gleichgewicht befindet. Demzufolge sind die chemischen Potentiale der interkalierten Ionen im Aktivmaterial und der adsorbierten Spezies an der Partikeloberfläche gleich,

$$\mu_{\text{Li}}^{\text{am}} = \mu_{\text{Li}}^{\text{ad}} = \hat{\mu}_{\text{Li}}^{\text{ref}} - F U_0 . \quad (\text{II.61})$$

Der Übersichtlichkeit halber definieren wir die folgenden chemischen Potenziale in Bezug auf den Referenzzustand

$$\delta \mu_{\text{Li}}^{\text{am}} = \mu_{\text{Li}}^{\text{am}} - \hat{\mu}_{\text{Li}}^{\text{ref}} \quad (\text{II.62})$$

$$\delta \mu_{\text{Li}}^{\text{ad}} = \mu_{\text{Li}}^{\text{ad}} - \hat{\mu}_{\text{Li}}^{\text{ref}} \quad (\text{II.63})$$

Schließlich kann die OCV-Kurve in Abhängigkeit von der durch Gl. (II.60) beschriebenen Kapazität numerisch berechnet werden, indem man gleichzeitig die Gleichungen (II.57) und (II.61) löst.

#### II.1.1.4 Phasenwechselwirkung & Reaktionskinetik

Die treibende Kraft der oben definierten Reaktionen zum Gleichgewicht ist die Differenz der elektrochemischen (bzw. chemischen, im Falle keines Ladungstransfers) Potentiale der jeweiligen teilnehmenden Lithium-Phasen. Anschließend wird die kinetische Rate für jede Reaktion auf der Basis des

Massenwirkungsgesetzes als auch der Abhängigkeit (oder nicht) vom elektrischen Potenzial abgeleitet, je nachdem ob Ladungstransfer stattfindet.

Lithium-Interstitials und adsorbiertes Lithium auf der freien Oberfläche befinden sich im Gleichgewicht; gleiches gilt für Lithium-Interstitials und abgeschiedenes Lithium auf der bedeckten Oberflächenanteil. Daher ist der Nettomassenfluss gleich Null und die Interstitials-Konzentrationen bei  $x=0$  können mit dem Potentialzustand der benachbarten Phasen in Zusammenhang gesetzt werden. Die detaillierten Ableitungen werden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Somit werden die treibende Kraft sowie der Austauschstrom der Reaktionen durch die folgenden Ausdrücke beschrieben

- Reaktion zwischen adsorbiertem Lithium und Li Kationen in der SEI (Gl. II.1)

$$-\Delta\tilde{\mu}_{\text{SEI}^+ \text{-ad}} = \tilde{\mu}_{\text{Li}^+}^{\text{el}} - F\Delta\varphi_{\text{Li}^+}^{\text{SEI}} + \tilde{\mu}_{\text{e}^-}^{\text{am}} - \mu_{\text{Li}}^{\text{ad}} \quad (\text{II.64})$$

$$\eta_{\text{SEI}^+ \text{-ad}} = -\frac{\Delta\tilde{\mu}_{\text{SEI}^+ \text{-ad}}}{F} \quad (\text{II.65})$$

$$N_{\text{SEI}^+ \text{-ad}} = N_{\text{SEI}^+ \text{-ad}}^{00} \left( \frac{\Gamma_{\text{Li}}^{\text{ad}}}{\Gamma_{\text{Li}}^{\text{ad,ref}}} \right)^{1-\alpha_{\text{SEI}^+ \text{-ad}}} \left( \frac{c_{\text{Li}^+}^{\text{SEI}}}{c^{\text{ref}}} \right)^{\alpha_{\text{SEI}^+ \text{-ad}}} \cdot \left[ \exp\left(\frac{\alpha_{\text{SEI}^+ \text{-ad}} F}{RT} \eta_{\text{SEI}^+ \text{-ad}}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha_{\text{SEI}^+ \text{-ad}}) F}{RT} \eta_{\text{SEI}^+ \text{-ad}}\right) \right] \quad (\text{II.66})$$

- Reaktion zwischen im Aktivmaterial (Bulk) interkaliertem und adsorbiertem Lithium (Gl. II.2)

$$-\Delta\tilde{\mu}_{\text{ad-am}} = \tilde{\mu}_{\text{Li}}^{\text{ad}} - \tilde{\mu}_{\text{Li}}^{\text{am}} = \mu_{\text{Li}}^{\text{ad}} - \mu_{\text{Li}}^{\text{am}} \quad (\text{II.67})$$

$$N_{\text{ad-am}} = -M_{\text{surf}} \nabla \mu \quad (\text{II.68})$$

wobei  $M_{\text{surf}}$  die Lithium Oberflächenmobilität darstellt. Der Term am rechten Ende beschreibt den Gradienten des chemischen Potentials zwischen den beiden Phasen.

- Reaktion zwischen im Aktivmaterial (Bulk) interkaliertem und abgeschiedenem Lithium (Gl. II.3)

$$-\Delta\tilde{\mu}_{\text{pl-am}} = \mu_{\text{Li}}^{\text{pl}} - \mu_{\text{Li}}^{\text{am}} = 2\gamma_{\text{Li}}^{\text{pl-SEI}} v_{\text{Li}}^2 \rho_{\text{pl}}^{\frac{1}{3}} S_V^{\frac{1}{3}} \left( \frac{A_{\text{tot}}}{n_{\text{pl}}} \right)^{\frac{1}{3}} - \delta\mu_{\text{Li}}^{\text{am}} \quad (\text{II.69})$$

$$\eta_{\text{pl-am}} = -\frac{\Delta\tilde{\mu}_{\text{pl-am}}}{F} \quad (\text{II.70})$$

$$N_{\text{pl-am}} = N_{\text{pl-am}}^{00} \left( \frac{c_{\text{Li}}^{\text{am}}}{c_{\text{Li}}^{\text{am,max}}} \right)^{1-\alpha_{\text{pl-am}}} \cdot \left[ \exp\left(\frac{\alpha_{\text{pl-am}} F}{RT} \eta_{\text{pl-am}}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha_{\text{pl-am}}) F}{RT} \eta_{\text{pl-am}}\right) \right] \quad (\text{II.71})$$

- Reaktion zwischen adsorbiertem- und abgeschiedenem Lithium (Gl. II.4)

$$\Delta G_{\text{ad-pl}}^* = \frac{16\pi \left( \gamma_{\text{Li}}^{\text{pl-SEI}} \right)^3 v_{\text{Li}}^2 \rho_{\text{pl}} A_{\text{tot}}}{3} \cdot \frac{2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta}{4} \quad (\text{II.72})$$

$$N_{\text{ad-pl}} = Z D_{\text{Li}}^{\text{surf}} \Gamma_{\text{Li}}^{\text{ad}} \rho_{\text{pl}} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{ad-pl}}^*}{k_B T}\right) \quad (\text{II.73})$$

- Reaktion zwischen abgeschiedenem Lithium und Lithium Kationen in der SEI (Gl. II.5)

$$-\Delta\tilde{\mu}_{\text{SEI}^+ \text{-pl}} = \tilde{\mu}_{\text{Li}^+}^{\text{el}} - F\Delta\varphi_{\text{Li}^+}^{\text{SEI}} + \tilde{\mu}_{\text{e}^-}^{\text{am}} - \mu_{\text{Li}}^{\text{pl}} \quad (\text{II.74})$$

$$\eta_{SEI^+ - pl} = - \frac{\Delta \tilde{\mu}_{SEI^+ - pl}}{F} \quad (II.75)$$

$$N_{SEI^+ - pl} = N_{SEI^+ - pl}^{00} \left( \frac{c_{Li^+}^{SEI}}{c^{ref}} \right)^{1-\alpha_{SEI^+ - pl}} \cdot \left[ \exp \left( \frac{\alpha_{SEI^+ - pl} F}{RT} \eta_{SEI^+ - pl} \right) - \exp \left( - \frac{(1 - \alpha_{SEI^+ - pl}) F}{RT} \eta_{SEI^+ - pl} \right) \right] \quad (II.76)$$

- Reaktion zwischen adsorbiertem Lithium und Li-Interstitials in der SEI bei der Aktivmaterial/SEI Schnittstelle x=0 (Gl. II.7)

$$\Delta \tilde{\mu}_{SEI-ad} = \mu_{Li}^{ad} - \mu_{Li^0}^{SEI,x=0} = 0 \quad (II.77)$$

$$c_{Li^0}^{SEI,ad,x=0} = c^{ref} \exp \left( \frac{1}{RT} (\mu_{Li}^{ad} - \mu_{Li^0}^{SEI,ref}) \right) \quad (II.78)$$

$$N_{SEI-ad} = - \frac{D_{Li^0}^{SEI} c^{ref}}{L^{SEI}} \cdot \exp \left( \frac{\mu_{Li}^{ad} - \mu_{Li^0}^{SEI,ref}}{RT} \right) \quad (II.79)$$

- Reaktion zwischen abgeschiedenem Lithium und Li-Interstitials in der SEI bei der Aktivmaterial/SEI Schnittstelle x=0 (Gl. II.8)

$$\Delta \tilde{\mu}_{SEI-pl} = \mu_{Li}^{pl} - \mu_{Li^0}^{SEI,x=0} = 0 \quad (II.80)$$

$$c_{Li^0}^{SEI,pl,x=0} = c^{ref} \exp \left( \frac{1}{RT} (\mu_{Li}^{pl} - \mu_{Li^0}^{SEI,ref}) \right) \quad (II.81)$$

$$N_{SEI-pl} = - \frac{D_{Li^0}^{SEI} c^{ref}}{L^{SEI}} \cdot \exp \left( \frac{\mu_{Li}^{pl} - \mu_{Li^0}^{SEI,ref}}{RT} \right) \quad (II.82)$$

### II.1.1.5 Erhaltungsgleichungen

#### II.1.1.5.1 Bulkvolumen

Die Erhaltungs- bzw. Transportgleichungen für die Bulk-Feststoff- und -Elektrolytvariablen (Konzentration und Potential) basieren auf einer thermodynamisch konsistenten Theorie [1, 2], die zuvor innerhalb der Gruppe entwickelt wurde.

#### II.1.1.5.2 Schnittstelle

Die Massenerhaltungsgleichung für das abgeschiedene Lithium auf der Partikeloberfläche lautet

$$\frac{\partial n_{pl}}{\partial t} = [\theta_{pl}(-N_{pl-am} + N_{SEI^+ - pl} + N_{SEI - pl}) + N_{ad - pl}] A_{tot} \quad (II.83)$$

Wir schreiben die obige Differentialgleichung in Bezug auf die normierte Variable,  $\bar{n}_{pl} = \frac{n_{pl}}{n_{pl,ML}}$ , wobei  $n_{pl,ML} = d_{Li,ML}/\nu_{Li}$ ,

$$\frac{\partial \bar{n}_{pl}}{\partial t} = [\theta_{pl}(-N_{pl-am} + N_{SEI^+ - pl} + N_{SEI - pl}) + N_{ad - pl}] \frac{\nu_{Li}}{d_{Li,ML}}. \quad (II.84)$$

Die Massenerhaltungsgleichung für das adsorbierte Lithium auf der Partikeloberfläche ist

$$\frac{\partial n_{\text{ad}}}{\partial t} = [(1 - \theta_{\text{pl}})(-N_{\text{ad-am}} + N_{\text{SEI}^+ - \text{ad}} + N_{\text{SEI} - \text{ad}}) - N_{\text{ad-pl}}]A_{\text{tot}}, \quad (\text{II.85})$$

oder in Bezug auf der normierten Oberflächenkonzentration

$$\frac{\partial \bar{\Gamma}_{\text{Li}}^{\text{ad}}}{\partial t} = - \frac{N_{\text{ad-am}} + N_{\text{SEI}^+ - \text{ad}} + N_{\text{SEI} - \text{ad}} - \frac{N_{\text{ad-pl}}}{1 - \theta_{\text{pl}}}}{\bar{\Gamma}_{\text{Li}}^{\text{ad,ref}}} \quad (\text{II.86})$$

### II.1.1.6 Randbedingungen

Die Kopplung zwischen den Massenerhaltungsgleichungen und den Grenzflächenreaktionen erfolgt durch die Randbedingungen. Diese lauten

$$\vec{N}_{\text{am}} \cdot \vec{n} = -[\theta_{\text{pl}} N_{\text{pl-am}} + (1 - \theta_{\text{pl}}) N_{\text{ad-am}}] \quad (\text{II.87})$$

$$\vec{N}_{\text{el}} \cdot \vec{n} = \frac{j_{\text{tot}}}{F} \quad (\text{II.88})$$

$$\vec{J}_{\text{am}} \cdot \vec{n} = j_{\text{tot}} \quad (\text{II.89})$$

$$\vec{J}_{\text{el}} \cdot \vec{n} = j_{\text{tot}}, \quad (\text{II.90})$$

wobei  $\vec{n}$  der senkrecht zur Oberfläche ausgerichtete Einheitsvektor ist. Außerdem gilt

$$A_{\text{ad}} + A_{\text{pl}} = A_{\text{tot}} \quad (\text{II.91})$$

$$\theta_{\text{ad}} + \theta_{\text{pl}} = 1. \quad (\text{II.92})$$

Der gesamte elektrische Strom durch die Grenzfläche ist gegeben durch

$$j_{\text{tot}} = -F[\theta_{\text{pl}} N_{\text{SEI}^+ - \text{pl}} + (1 - \theta_{\text{pl}}) N_{\text{SEI}^+ - \text{ad}}]. \quad (\text{II.93})$$

### II.1.2 Alterungs- bzw. Platingsimulationen

Im Rahmen der Projektarbeiten wurde das Ziel verfolgt, Alterungs- bzw. Platingstudien auf der Elektrodenoberfläche mittels mikrostrukturaufgelöster Simulationen vorzunehmen.

Als erster bzw. Übergangsschritt wurden die entwickelten Modelle in einfacheren low-fidelity Simulationsframeworks und -tools implementiert, welche auf der Porösen-Elektroden-Theorie basieren. Der Verwendungszweck solcher Frameworks ist dreifach:

- i) Die boten die Möglichkeit qualitative Trends durch die Durchführung von schnellen Alterungsstudien auf kleinen Ressourcenaufwand festzustellen (s. Abbildung 3). Bei den kleinen und mittleren Strömen können einigermaßen auch quantitative Schlussfolgerungen gezogen werden, da die zugrunde liegenden impliziten Modellannahmen unter milden Betriebsbedingungen in erheblichem Maße zutreffen,
- ii) die wurden verwendet als ein Mittel die Implementierung und Alterungsergebnisse des mikrostrukturaufgelösten Frameworks zu validieren und somit zuversichtlich weiter simulative Untersuchungen zu erlauben (s. Abbildung 4) und
- iii) die wurden eingesetzt für eine frühzeitige Identifizierung von numerischen Herausforderungen bei der Modellformulierung, in einer Art Kontinuierliche Entwicklung.

Daher dienten diese Tools als eine Überbrückung zwischen Modellentwicklung und Implementierung bzw. Simulation in dem BEST(ER) Framework.

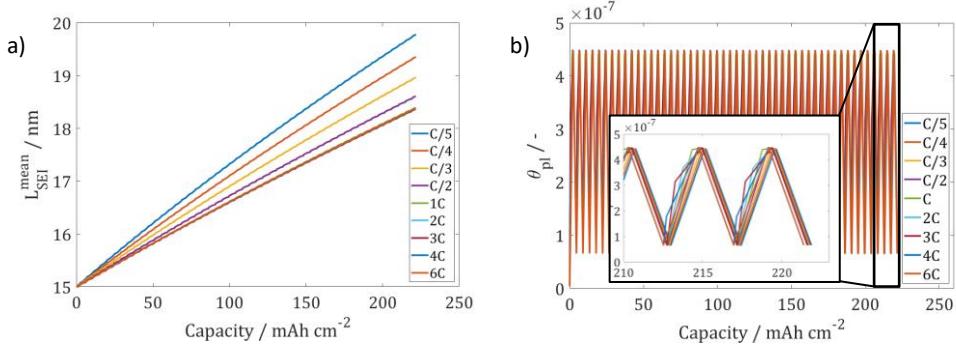


Abbildung 3. Effekt des Zellstromes auf den a) SEI-Wachstums- und b) Platingausmaß, während Zyklisierung einer NMC622-Graphit Vollzelle (P2D Modell). Protokoll: X (CCCV)  $i < C/20$  Laden –  $C/3$  Entladen,  $X=0.2C - 6C$ , Spannungsfenster 2.8–4.2V, 50 Zyklen.

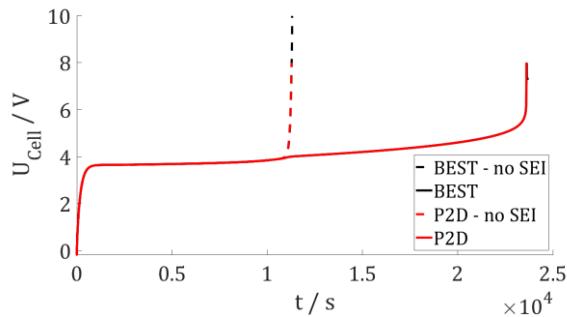


Abbildung 4. Validierung zwischen den BEST(ER) mikrostrukturaufgelösten und „Porösen-Elektroden-Theorie“ (aka. P2D) basierten Simulationsframeworks.

Anschließend wurden einzelne Teile des Alterungsmodells schrittweise in dem BESTER Framework eingebaut, beginnend mit einer vereinfachten Version des Abscheidungsmodells. Aus diesem Ausgangspunkt haben erste digitale Versuche stattgefunden, um das Platingrisiko bei verschiedenen Betriebsbedingungen und Strukturierungskonzepten erstmal qualitativ abzuschätzen (s. Abbildung 5).

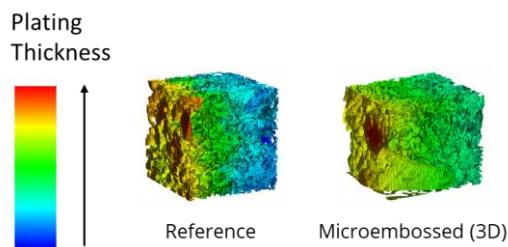


Abbildung 5. Untersuchung des Strukturierungseffektes auf das Platingrisiko in Graphit Elektroden; Halbzelle-Setups beim 2C C-rate ( $6 \text{ mA/cm}^2$ ) Entladen bis zum 10 mV Cutoff-Potential.

Quantitativ waren die Ergebnisse des vereinfachten Platingmodells nicht zufriedenstellend, da sie im Vergleich zu den Experimenten eine Unterschätzung des Platingausmaßes aufwiesen. Diese Tatsache hat die Notwendigkeit des gekoppelten Alterungsmodells während der Modellentwicklungsphase erneut hervorgehoben.

Bei der Implementierung des gesamten gekoppelten Alterungsmodells bzw. Simulation von Alterung kam es zu numerischen Herausforderungen bzw. Problemen, die nicht vollständig behoben werden konnten.

### II.1.3 Validierung Parametersatz der Zellmaterialien mittels mikrostrukturaufgelöster Simulationen

Im Rahmen des Projektes wurde ein gekoppeltes Oberflächen-Modell für die negative Graphitelektrode einer Li-Ion Zelle entwickelt, welches sowohl die Interkalations- als auch die Degradationsmechanismen (Lithium plating und SEI Wachstum) an dem Graphit/Elektrolyt Interface beschreibt. Diese elektrochemische Degradation auf der Partikelebene hängt signifikant von den physikochemischen Eigenschaften des Feststoffmaterials und teilweise von der Interkalationskinetik an der Oberfläche ab. Daher ist eine akkurate Bestimmung der obigen Eigenschaften entscheidend, um zuverlässige Voraussagungen über das Degradationsverhalten der Elektrode während des Zellbetriebes treffen zu können.

Die Arbeiten bauen auf der Parametrierung welche mittels eines homogenisierten Modells von Projektpartnern vorgenommen wurde auf. Ziel war es daher die Parametrierung in mikrostrukturaufgelösten Simulationen zu überprüfen. Um den Parameterraum einzuschränken haben wir erstmal auf den Diffusionskoeffizienten des Bulkmaterials und die Reaktionsratekonstante der Interkalationsreaktion fokussiert. Letztere sind die Parameter, mit den ausgeprägtesten limitierenden Mechanismen. Somit hat ihre Variation den größten Effekt auf die verwendete Zellkapazität. Für das Fitting der Parameter wurden die obigen simulative Ergebnisse mit experimentellen Messungen der HSAA Partner verglichen. Die Parameter wurden ermittelt unter der Annahme eines praktisch konstanten Verlaufs in dem gesamten SoC Bereich.

Es muss an dieser Stelle klargestellt werden, dass folgende Parametrisierung den Arbeiten der Partner mittels Meso Modellen als ergänzend bzw. komplementär ist.

#### II.1.3.1 Graphit Anode

Zunächst wurde der Graphit parametrisiert, welcher als Aktivmaterial der Anodenelektrode erwartungsgemäß direkt relevant für dessen Oberflächenprozesse ist. Zu diesem Zweck wurde ein repräsentativer Geometrieausschnitt aus der digitalen „Referenz“ Graphitmikrostruktur verwendet, welche anhand CT-Bilder Dateien seitens unseres Partners M2M bereitgestellt wurde.

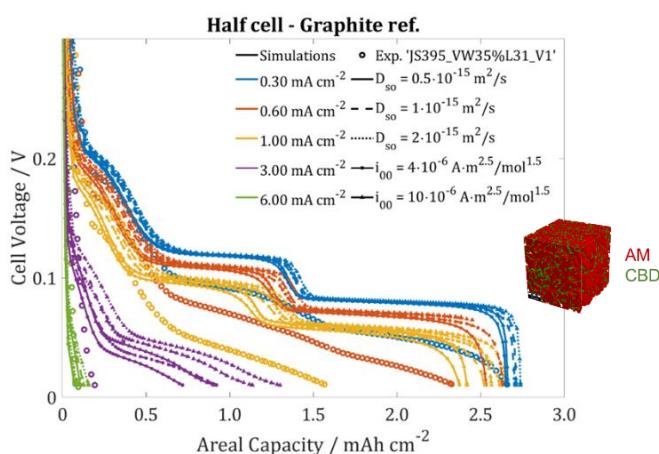


Abbildung 6: Vergleich von Entladungskurven einer  $3.0 \text{ mAh/cm}^2$  Graphit-Halbzelle zwischen i) experimentellen Messungen (Datenpunkte) und ii) Simulationen (Kurven) mit Variation der Diffusivität und der Reaktionsratekonstante. Die Farben entsprechen verschiedenen Lithiierungsströmen.

Auf dieser Basis wurde es mit einem  $3 \times 2$  Feststoffdiffusivitäts-Reaktionsratekonstante Matrize simuliert; dabei wurde der Zellstrom von  $0.1\text{C}$  bis  $2\text{C}$  variiert (s. Abbildung 6). Es ist zu merken, dass es eine

gewisse Abweichung zwischen den Simulationen und der experimentellen C-Raten Tests gibt unabhängig von der Parameter-Kombination. Im Besonderen, sogar für die konservativste durch Meso-Modelle bestimmte Parameterwerte ist die Halbzelle Performance bei der Simulation besser als die experimentell gemessene. Es wird von diesen Ergebnissen nicht eindeutig, wo genau die Ursache für diese Diskrepanz liegt, nämlich ob sie auf die Modellierungsseite oder einen experimentellen Faktor zurückzuführen ist. Dieser Punkt wird auch am Ende des Abschnittes II.1.3.3 ausführlicher angesprochen.

Aus diesem Grund wurde es darauf beschlossen, doch mit einem von den obigen Parametersätzen fortzufahren ( $D = 2 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $i_{00} = 4 \cdot 10^{-6} \text{ A m}^{2.5} \text{ mol}^{-1.5}$ ), auch nach Berücksichtigung von Literaturquellen.

### II.1.3.2 NMC622 Kathode

Die Wichtigkeit der physikochemischen Parameter auf der Kathodenseite kommt indirekt ins Bild, sobald man den Einfluss des Anode-Kathode Kapazitäts-Ausgleiches auf das Potential der Anodenelektrode betrachtet. Im Anschluss wurden deshalb die relevanten Parameter auch für das NMC622 Material auf der Basis eines ähnlichen Halbzell-Setups bestimmt.

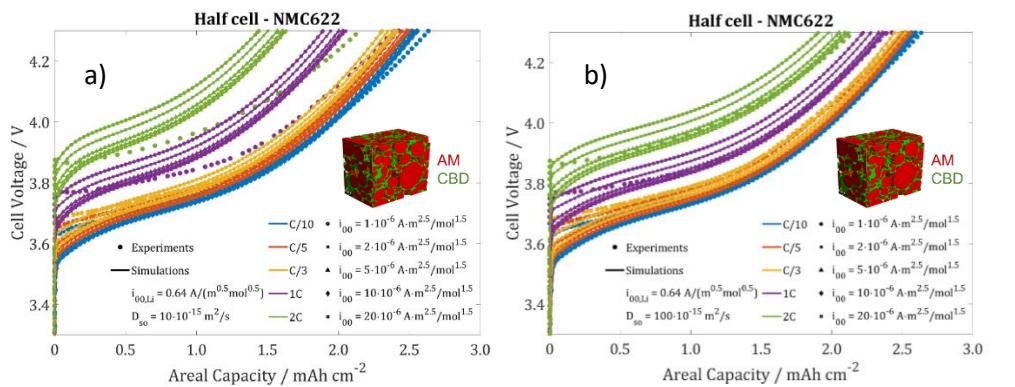


Abbildung 7: Vergleich von Entladungskurven einer 2.6 mAh/cm<sup>2</sup> NMC622-Halbzelle zwischen i) experimentellen Messungen (Datenpunkte) und ii) Simulationen (Kurven) mit Variation der Reaktionsratekonstante. Die Feststoffsdiffusivität variiert zwischen den maximalen durch Meso Modellen bestimmten Wert (a) und den benötigten Wert um den experimentellen Potentialverlauf zu treffen (b). Die Farben entsprechen verschiedenen Delithiierungsströmen.

Im Gegensatz zur Graphitzelle ist hier das umgekehrte Verhalten zu beobachten: Sogar auch für den Maximalen Diffusivitätswert ist die resultierende verwendete Kapazität niedriger bei der Simulation als beim Experiment. Erst für einen um eine Größenordnung höhere Diffusivität des NMC622 stimmen die simulative Ergebnisse mit den Messungen überein. Als endgültiger Parametersatz für das NMC622 wurden die maximalen Werte in dem Bereich gewählt ( $D = 1 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $i_{00} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ A m}^{2.5} \text{ mol}^{-1.5}$ ), der durch die Verwendung von dem Meso-Modell von unserem Partner (VW) ermittelt wurde.

### II.1.3.3 Passivmaterialien

Infolge der erwähnten Bemerkungen (s. Abschnitte II.1.3.1 und II.1.3.2) wurde eine kleine Studie an den Einfluss der Passivmaterialien der Zelle durchgeführt. Ein gleiches NMC622 Halbzelle Setup mit zwei Whatman GFA Separators wurde eingesetzt, um den Effekt des Separators als auch der CBD Phase genauer zu untersuchen.

Der Einfluss des Transportes in der CBD Phase scheint nur zu minimalen Änderungen zu führen (s. Abbildung 8). Theoretisch besteht eine gewisse Unsicherheit auch bei der Porosität der CBD Phase, allerdings da diese verhältnismäßig niedriger ist, wurde dieser Parameter bei 50% fixiert.

Für den experimentell verwendeten 2x GFA Separator (unkomprimierte Dicke 2x250 µm) wurden drei verschiedene Setups untersucht, unter der Annahme dass bei der Komprimierung der gesamte Porenraum in allen Fällen erhalten ist: i) stark komprimiert dünnes Setup von 100 µm und idealer Transport ii) mittelmäßig komprimiert mit 380 µm und klassischer Bruggemann Ausdruck für den Transport iii) mittelmäßig komprimiert mit 380 µm und Bruggemann Ausdruck mit stärkeren Abhängigkeit der Separatortortuosität von der -porosität (sphärische Partikel Annahme für den Filler wird behoben).

Die Separatordicke hat einen vernachlässigbaren Effekt auf die Zellperformance, sofern man mit kleinen Tortuositäten rechnet. Sobald der Widerstand in dem Separator steigt, wie bei dem dritten Setup, gibt es einen kleinen Effekt für die hohen Ströme.

Es sei angemerkt, dass das Simulationsverhalten hier nur in die Delithiierungsrichtung untersucht wurde; man kann aber nicht ausschließen, dass eine Änderung des Stromvorzeichens zu stärkeren Widerstandeffekten führen könnte.

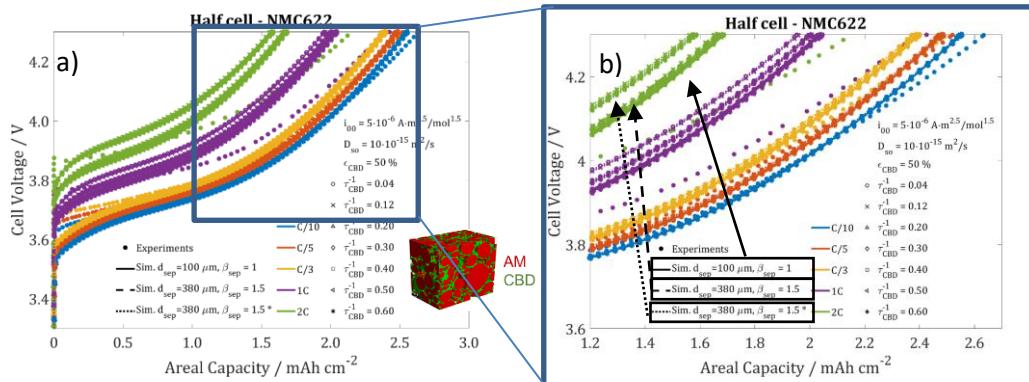


Abbildung 8: Vergleich von Entladungskurven einer 2.6 mAh/cm<sup>2</sup> NMC622-Halbzelle zwischen i) experimentellen Messungen (Datenpunkte) und ii) Simulationen (Kurven) mit Variation des Separator-Eigenschaften und des Transportwiderstandes in den vom Elektrolyt benetzten CBD Poren. Die Feststoffdiffusivität und Reaktionsratekonstante sind konstant. Die Farben entsprechen verschiedenen Delithiierungsströmen. Originale Abbildung (a) und Inset (b) werden dargestellt

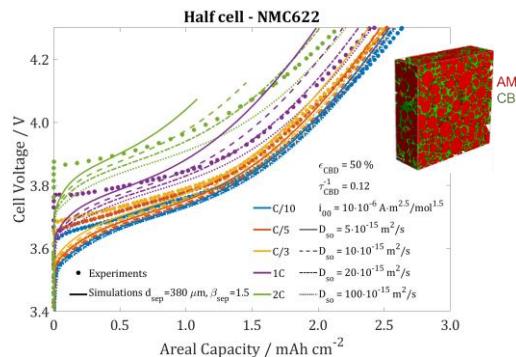


Abbildung 9: Vergleich von Entladungskurven einer 2.6 mAh/cm<sup>2</sup> NMC622-Halbzelle zwischen i) experimentellen Messungen (Datenpunkte) und ii) Simulationen (Kurven) eines größeren Ausschnittes mit Variation der Diffusivität. Die Farben entsprechen verschiedenen Delithiierungsströmen.

Zusätzlich, wurde an dieser Stelle auch probiert eine (um Faktor 4) größere Geometrie zu simulieren um sicherzustellen, dass die obigen Abweichungen nicht ein Artefakt von Randeffekten sind. Dabei wurden der Separator Setup, CBD Eigenschaften und Interkalationsratekonstante konstant gehalten und die Diffusivität wiederum variiert.

Man sieht in der Abbildung 9, dass für dieses Setup wird ebenfalls ein schneller Diffusionskoeffizient als  $D = 1 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  benötigt um den experimentellen Verlauf zu treffen, was beispielsweise bei den 1C Ladenkurven deutlich wird.

#### II.1.4 Arbeiten zum Einfluss des repräsentativen Volumenelementen auf die mikrostrukturaufgelösten Simulationen

Die mikrostrukturaufgelösten Modelle bieten die Möglichkeit, lokale Effekte aufzulösen und realistische Felder in 3D zu berechnen. Allerdings haben solche Simulationsmodellen natürlicherweise einen höheren Bedarf an Rechenressourcen und Zeitaufwand im Vergleich zu vereinfachten Modellen. Grund dafür ist das Trade-off zwischen Simulationsauflösung bzw. Domänengröße und Rechengeschwindigkeit, was lange Studien mit der gesamten verfügbaren Mikrostrukturdaten sehr zeitaufwändig bzw. unrealistisch macht.

Infolgedessen ist das Konzept des Repräsentativen Volumenelementes (REV) wie in vielfältigen anderen wissenschaftlichen Disziplinen auch im Bereich der Batterieforschung besonders von Wichtigkeit und Relevanz. Die klassische Sicht betrachtet ein Ausschnitt als REV, wenn auch alle möglichen Ausschnitte mit gleicher oder größerer Kantenlänge repräsentativ der gesamten Struktur sind. Oberhalb der oben genannten Größenschwelle konvergieren die Eigenschaften und werden dann unabhängig von der Volumengröße. Diese strenge, dennoch mathematisch gut fundierte Definition gerechtfertigt die Verwendung eines Teils der gesamten Geometrie -eines REVs- bei der simulativen Untersuchungen. Dennoch bleibt der Rechenaufwand oft noch relativ hoch.

Strategien diese Problematik zu umgehen und zwar eine weitere Reduzierung der Rechenzeit zu ermöglichen sind:

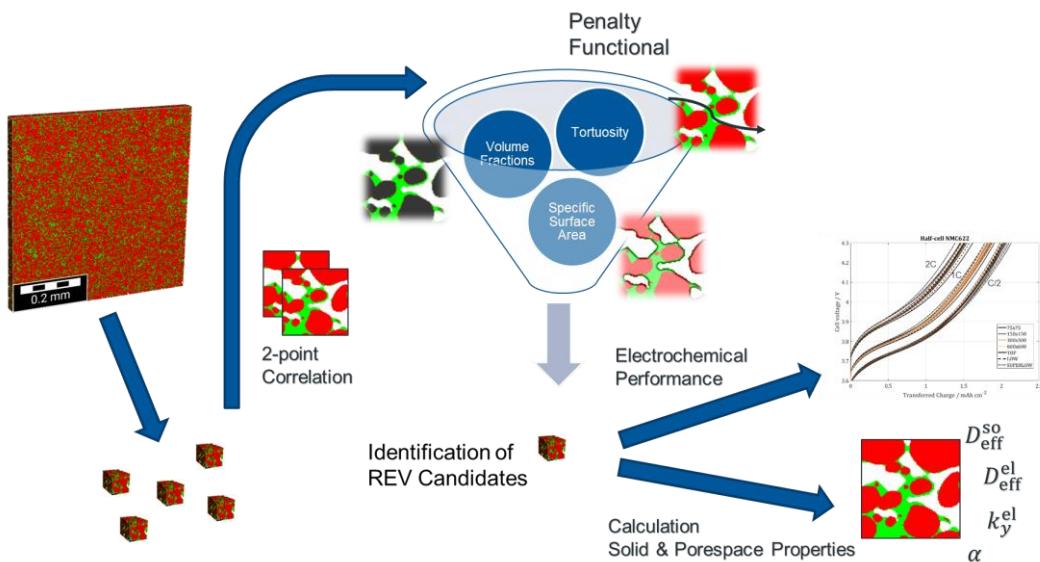
- A. Eine Integration vom mikrostrukturaufgelösten Simulationstools mit low-fidelity Modellen zu hybriden bzw. multiskaligen Ansätzen, welche die Verwendung des angemessensten Modells je nach Zellbetriebsbedingung realisieren können,
- B. Eine clevere Auswahl des zum Simulieren REV unter Berücksichtigung der Abweichungen zwischen REV- und Gesamtstruktureigenschaften, damit letzteres trotz der Informationsverlust das gleiche elektrochemisches Verhalten nahezu perfekt beibehaltet.

In Structur.E wurde auf zweite Strategie fokussiert; dadurch ist im Prinzip sogar möglich die REV-Größe über die typische Homogenitätsschwelle zu verringern, worin auch der innovative Charakter dieser Arbeit sich verkörpert. Im Folgenden werden die Arbeiten des letzteren Ansatzes vorgestellt, worauf der Schwerpunkt der Analyse lag.

##### II.1.4.1 Workflow Etablierung für elektrochemische Simulationen (NMC622)

Der entwickelte Workflow von der Erhaltung der Mikrostrukturdaten bis zur Simulation besteht aus den folgenden Schlüsselschritten:

- a. Festlegung der Parametermatrix für die Erstellung der Strukturausschnitte, nämlich Kantengröße als auch Fensterschrittweite in die lateralen Richtungen (in die Durchrichtung wird immer die gesamte Dicke berücksichtigt).
- b. Definition der mathematischen Funktion (*Penalty-Funktion*) zur Quantifizierung des Abweichungsgrades der Eigenschaften jedes einzelnen Ausschnittes von denen der gesamten Geometrie
- c. Berechnung der geometrischen Eigenschaften von Interesse für Ausschnitte unterschiedlicher Kantenlänge und aus unterschiedlichen Elektrodenbereiche von der gesamten Mikrostrukturgeometrie
- d. Berechnung des Repräsentativitätsgrads jedes Ausschnittes auf Basis des resultierenden Penaltywertes und Auswahl beliebigen bzw. am meisten repräsentativ Kandidaten (*REV*) zum Simulieren
- e. Vergleich der Schlüsseltransportkenngrößen im Aktivmaterial und Porenraum als auch des elektrochemischen Verhaltens zwischen REV-Kandidaten und gesamte Mikrostrukturgeometrie um die Anwendbarkeit des Algorithmus zu validieren



*Abbildung 10. Überblick des entwickelten Workflows zur „smart“ REV-Auswahl samt dessen Validierungsschritten*

Bei der Implementierung des Workflows von der Seite des Anwenders kann der Schritt (f) wegfallen, da dies eher allein dem Workflowvalidierung betrifft und daher bei der Verwendung nicht erforderlich ist.

Als Beispiel ist in Abbildung 11 eine initiale Analyse der Strukturen der zwei im Rahmen des Projektes wichtigen Elektroden, nämlich NMC622 und Graphit. Da wird der Einfluss der Ausschnittsgröße bzw. -kantenlänge auf die Tortuosität, spezifische Oberfläche und mittleren Volumenanteil dargestellt. Mit abnehmender Kantenlänge zeigt sich eine zunehmende Fluktuation der verschiedenen Kenngrößen. Dies unterstreicht deutlich, dass bei der Auswahl des zu simulierenden Ausschnitts auf repräsentative Parameter geachtet werden muss.

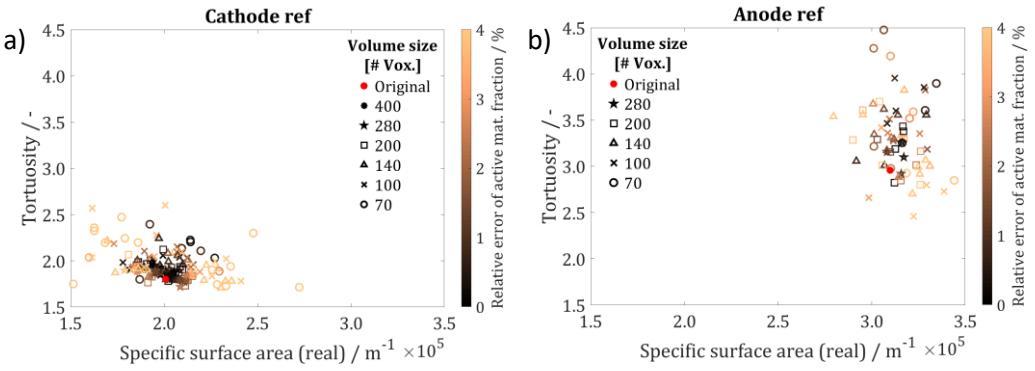


Abbildung 11. Streuung wichtigen geometrischen Struktureigenschaften (Tortuosität, spezifische Oberfläche, Aktivmaterialanteil) von Elektrodengeometrieausschnitten und Abhängigkeit von der Kantenlänge bzw. Volumengröße. Für die Berechnung der Tortuosität,  $\kappa_{CBD}/\kappa_{elyte}^{bulk} = 0.1$ , Voxelgröße 0.3  $\mu\text{m}$ : a) NMC622 b) Graphit.

In einem nächsten Punkt wurde es beschlossen diese erste Studie mit weniger Kantenlängen fortzusetzen, um Verstauungseffekten wegen der Datenmenge zu vermeiden und den Schwerpunkt auf das Konzept zu legen. Dabei wurde es erstmal ausschließlich auf eine NMC622 Elektrodenstruktur fokussiert, deren Aktivmaterialpartikel sie relativ homogener sind im Vergleich mit anderen Materialien z.B. Graphit.

Anschließend wurde die Fallstudie mit elektrochemischen Halbzell-Simulationen einiger stichprobenartig ausgewählter REV-Ausschnitte ergänzt. Dabei sind alle Ausschnitte in 3x4 Hauptgruppen je nach Repräsentativitätsgrad („SUPERLOW“, „LOW“, „TOP“) und Kantenlänge (75, 150, 300, 600) zugeteilt (s. Abbildung 12)

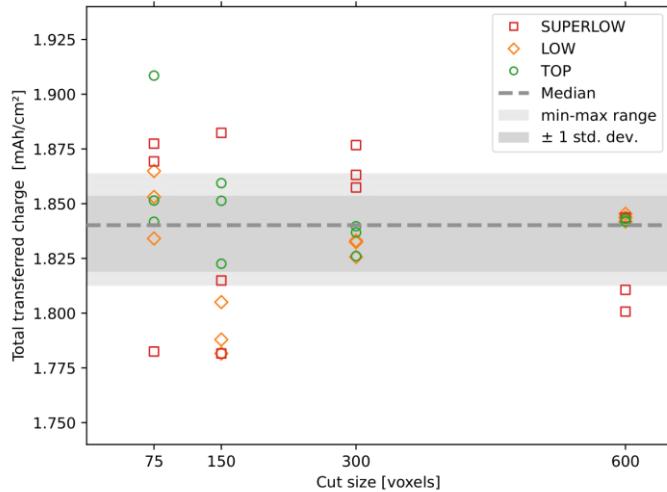


Abbildung 12. Gesamte übertragene Ladung bei elektrochemischen Ladensimulationen von NMC622-Halbzellen für die verschiedenen Ausschnittgrößen (Symbole). Für Vergleich sind der Median (gestrichelte Linie), der Min-Max-Bereich (heller schattierter Bereich) und die Standardabweichung Abweichungsbereich um den Mittelwert (dunkler schattierter Bereich) für die neun größten Simulationen gezeigt, die als Referenz dienten

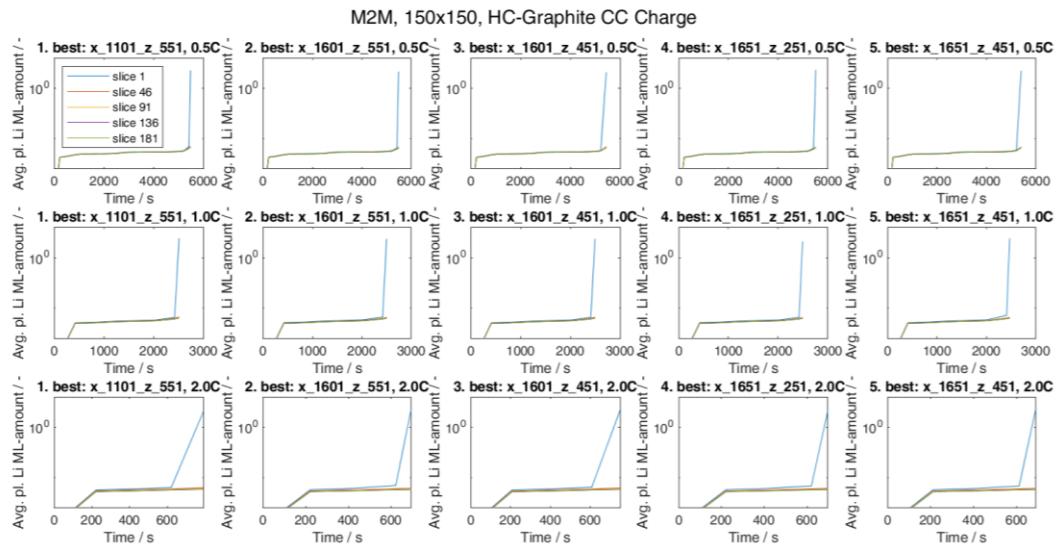
Die Konzipierung und initiale Arbeiten der obigen Studie diente als Ausgangspunkt zur ersten erfolgten im Rahmen des Verbundes Veröffentlichung [7]. Hierbei wird ein systematischer Algorithmus zur informierten REV-Auswahl entwickelt, dessen Zweckmäßigkeit mittels elektrochemischen Mikrostruktursimulationen einer NMC622 Elektrode demonstriert wird. Daher handelte es bei diesem Paper um eine „Proof-of-Concept“, welche der Etablierung des Workflows diente.

Als Nebeninfo muss hier erwähnt werden, dass bei der Publikation [7] wurde als nullter Schritt auf Basis der gesamten Mikrostrukturgeometrie ein Porennetzwerkmodell erstellt, welches für die schnellere Berechnung der Kenngrößen eingesetzt wurde. Dabei wird die Annahme getroffen, dass bei der Verwendung des PNMs anstatt der gesamten Mikrostruktur die relativen Verhältnisse erwartungsgemäß angemessen beibehalten werden, sodass die erfolgte REV-Kandidaten nicht stark beeinflusst werden.

#### II.1.4.2 Workflow Erweiterung für Platingsimulationen (Graphit)

Des Weiteren laufen aktuell Arbeiten an des gleiche Hauptthema mit leicht unterschiedlicher wissenschaftlicher Richtung. Bei dieser verlagert sich der Fokus zur Verwendung des Algorithmus und dessen Erweiterung, um Einblicke in REV-Effekt auf Alterung bzw. Plating auf der Elektrodenebene zu gewinnen. Hier wird voraussichtlich die Zusammenarbeit mit Partner (M2M) noch verstärkt, da das seitens DLR entwickelte und auch von M2M in der Software GeoDict implementierte Arbeitsworkflow mit den simulativen Tools des DLR kombiniert wird.

Zunächst wurde eine Validierung der Ergebnisse der DLR- und M2M-Workflows vorgenommen, um zu gewährleisten, dass die beide ähnliche REV-Kandidaten liefern. Im Anschluss wird das von M2M implementierte Workflow verwendet um „beste“ REV-Kandidaten bei unterschiedlichen Kantenlängen (75, 150, 300, 600) für die Graphitstruktur zu ermitteln. Elektrochemische Plating-Simulationen werden durchgeführt, mit dem Ziel Korrelationen zwischen Ausschnittseigenschaften, Betriebsbedingungen und Platingverhalten zu identifizieren.



*Abbildung 13. Überblick des Platingausmaßes mit der Zeit entlang Graphitelektrodenausschnitten. Graphit Halbzellesetup, Ausschnittskantenlänge 150 Voxel, für varierten Ladenstrom (vertikale Richung) und REV-Kandidat-Repräsentativitätgrad (waagerechte Richung).*

Die hier beschriebenen Arbeiten sind noch am Laufen; eine weitere Publikation ist geplant.

## II.1.5 Arbeiten auf Anisotropie- und Inhomogenitätseffekten

Im Rahmen des Projektes wurde wiederholt über die Möglichkeit der anisotropen Diffusion in Graphit gesprochen. Da ein Einfluss der richtungsabhängigen Diffusion auf das Verhalten der Lithiumabscheidung an der Graphitoberfläche vermutet wird, wurde eine erste Untersuchung zur Simulation durchgeführt.

Es wird von anisotroper Diffusion gesprochen, wenn der Diffusionskoeffizient durch eine Matrix mit ungleichen Hauptachsenelementen anstatt durch eine skalare Größe beschrieben wird:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot (-\mathbf{D} \vec{\nabla} c)$$

Der Diffusionskoeffizient hat die allgemeine Form:

$$\mathbf{D} = \begin{pmatrix} D_{xx} & D_{xy} & D_{xz} \\ D_{yx} & D_{yy} & D_{yz} \\ D_{zx} & D_{zy} & D_{zz} \end{pmatrix}$$

Die numerische Lösung der Diffusionsgleichung mit einem Diffusionstensor ist komplex. Eine erste Lösung wurde über den Finite-Volumen-Ansatz von G. Yuan [8] gefunden. Dieses Berechnungsschema benötigt in 3D anstatt der bisherigen sechs nächsten Nachbarn insgesamt die nächsten 81 Nachbarn. Die Implementierung in 3D ist somit sehr aufwendig. Aus diesem Grund wurde es zunächst in 2D in MATLAB implementiert und hiermit erste Tests durchgeführt. In Abbildung 14 ist die Orientierung der beiden Diffusionsrichtungen zu sehen. Die Diffusionskonstanten in den beiden Richtungen unterscheiden sich um den Faktor 10.

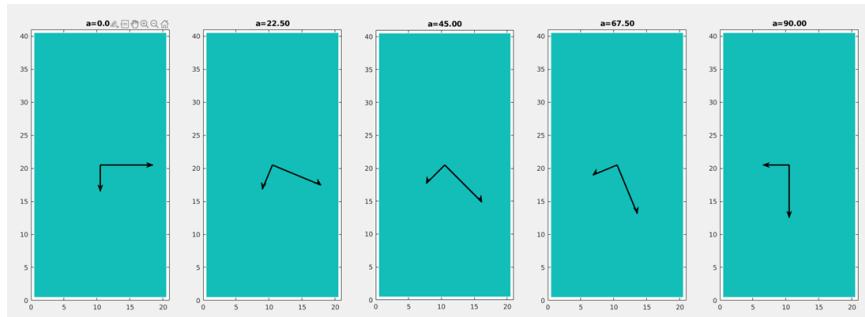


Abbildung 14. Orientierung der anisotropen Diffusion für den 2D-Fall mit einer Phase (Vektorlängenverhältnis nicht maßstabsgetreu)

An der Mitte des linken Rands des Simulationsbereichs ist eine einfache Reaktionsrate ( $N \propto (c^{maximal} - c)$ ) als Lithiumquelle angenommen. In der resultierenden Konzentrationsverteilung (siehe Abbildung 15) zeigen sich deutlich eine inhomogene Verteilung. Die Richtung mit der schnellsten Diffusionskonstante ist klar zu erkennen. Der Bereich der Lithiumquelle ist als Peak ersichtlich.

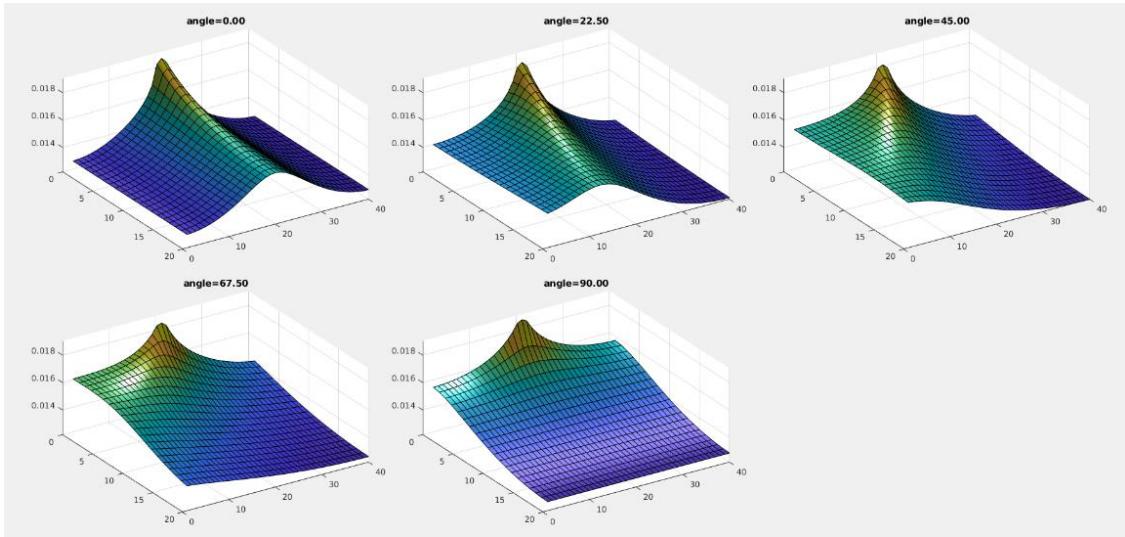


Abbildung 15. Räumliche Lithiumverteilung nach 2500s Simulationsdauer für fünf verschiedene Orientierungen der Diffusionsrichtungen

Die Kombination von unterschiedlichen Phasen mit verschiedener Anisotropie ist mit dem verwendeten FV-Schema auch möglich. Dies ist exemplarisch für die Kombination einer isotropen und einer anisotropen Phase in Abbildung 16 zu sehen.

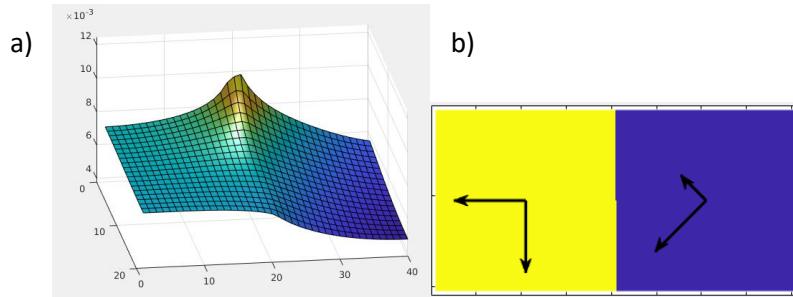


Abbildung 16. a) Räumliche Lithiumverteilung nach 2500s Simulationsdauer samt b) Abbildung der Orientierungsvektoren, für zwei Phasen mit unterschiedlicher Orientierung

Insgesamt lässt sich sagen, dass das FV-Schema von G. Yuan vielversprechend für die Verwendung im elektrochemischen Simulationstool BEST ist. Allerdings wäre die Implementierung sehr zeitintensiv, da anstatt der bisherigen direkten sechs Nachbarn die nächsten 81 Nachbarn für die Berechnung der Diffusionsgleichung in 3D benötigt werden. Diese Anpassung war im Rahmen des Projektes nicht möglich.

Neben der anisotropen Diffusion ist zusätzlich die Kristallstrukturebene von Graphit eine inhomogene Eigenschaft. Es stellt sich daher die Frage, ob die asymmetrische Kristallstruktur von Graphit an der Grenzschicht zwischen Graphit und Elektrolyt einen Einfluss auf die Interkalation und Degradation hat. Um dies untersuchen zu können, wurde das Simulationstool BEST am DLR die Beschreibung der Oberfläche um eine mögliche Asymmetrie erweitert. Der Einfluss der Asymmetrie in einem Aktivmaterial auf die Reaktionen an den Grenzflächen wird über den Faktor  $s_{ani}$  ausgedrückt:

$$s_{ani} = \begin{pmatrix} s_x \\ s_y \\ s_z \end{pmatrix}, \text{ mit } s_i \leq 1$$

Die Stärke der Interkalationsreaktion durch die entsprechenden Oberflächen ergibt sich somit aus der Reaktionsgleichung und dem Modifikationsfaktor zu

$$i_{Inter}^x = s_x \cdot i_{Inter} = s_x \cdot 2 \cdot i_{Inter}^0(c_{El}, c_{So}, \varphi_{El}, \Phi_{So}) \cdot \sinh\left(\frac{F}{RT} \eta_{Inter}\right)$$

Die Modifikation der Oberflächenreaktionen wurde in das Simulationsframework BEST am DLR übertragen. Die Diskretisierung in BEST erfolgt über ein Finite-Volumen-Schema. Da im allgemeinen Fall die Orientierung eines Partikels mit asymmetrische Reaktionsoberfläche nicht mit dem Koordinatensystem der Diskretisierung übereinstimmen wird, muss eine Projektion der Oberflächenmodifikation durchgeführt werden. Die projizierte Oberflächenmodifikation errechnet sich aus den Anteilen der projizierten Partikeloberfläche:

$$s_{ani}^x = \chi_x^x \cdot s_x + \chi_y^x \cdot s_y + \chi_z^x \cdot s_z$$

Hierbei ist  $\chi_i^j$  der Anteil der Partikeloberfläche in Richtung  $i$  projiziert auf die orthogonale Ebene für die Achse  $j$ :

$$\chi_i^j = \frac{A_i^j}{\sum_{j=\{x,y,z\}} A_i^j}$$

Die Oberfläche  $A_i^j$  wird über die Projektion der rotierten Orientierungsvektoren mittels der Rotationsmatrix  $R$  ausgedrückt:

$$R = R_z(\alpha)R_y(\beta)R_x(\gamma) = \begin{pmatrix} \cos \alpha \cos \beta & \cos \alpha \sin \beta \sin \gamma - \sin \alpha \cos \beta & \cos \alpha \sin \beta \cos \gamma + \sin \alpha \sin \gamma \\ \sin \alpha \cos \beta & \sin \alpha \sin \beta \sin \gamma + \cos \alpha \cos \gamma & \sin \alpha \sin \beta \cos \gamma - \cos \alpha \sin \gamma \\ -\sin \gamma & \cos \beta \sin \gamma & \cos \beta \cos \gamma \end{pmatrix}$$

Eine erste Untersuchung an einer einfachen Testelektrode zeigt, dass sich die Oberflächen der Partikel unterschiedlich verhalten. Der Einfluss der inhomogenen Oberfläche auf die Zellspannung hat sich im Testfall als gering erwiesen. Die Kombination des Alterungsmodells mit diesem Oberflächenmodell steht noch aus. Eine große Herausforderung von diesem Modell ist die Parametrisierung.

## II.1.6 Untersuchung Strukturierungseffekt auf Zelleigenschaften und Impedanz

Für die Graphitelektroden wurden einige simulative Arbeiten durchgeführt, um die Auswirkung der Perforationskonzepte auf den Zellbetrieb zu untersuchen. Als Vergleichsbasis wurden Halbzelle-setups mit jeweils einem repräsentativen Ausschnitt der folgenden Elektroden erzeugt: i) Referenz- ii) an der Oberfläche (2D) Laserabgetragene- iii) Laserperforierte- (3D) und iv) Mikrogeprägte Elektrode. Der oben beschriebene elektrochemische Parametersatz des Graphits wurde ebenfalls in dieser Studie verwendet.

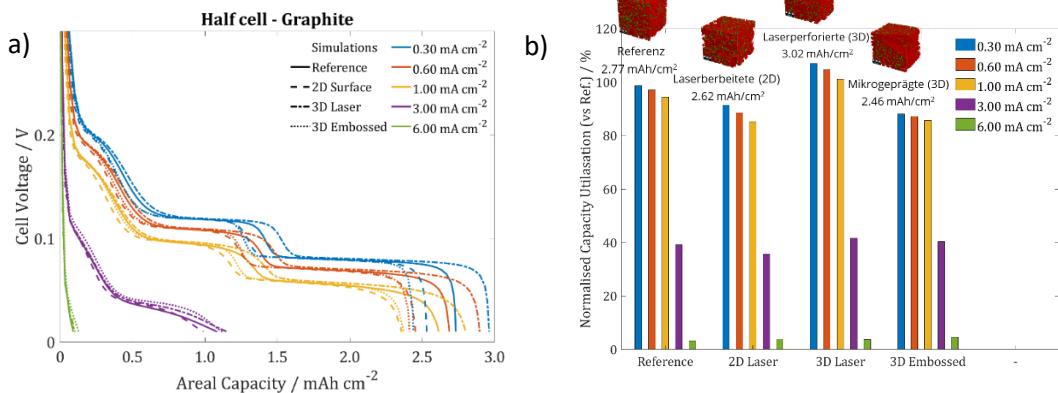


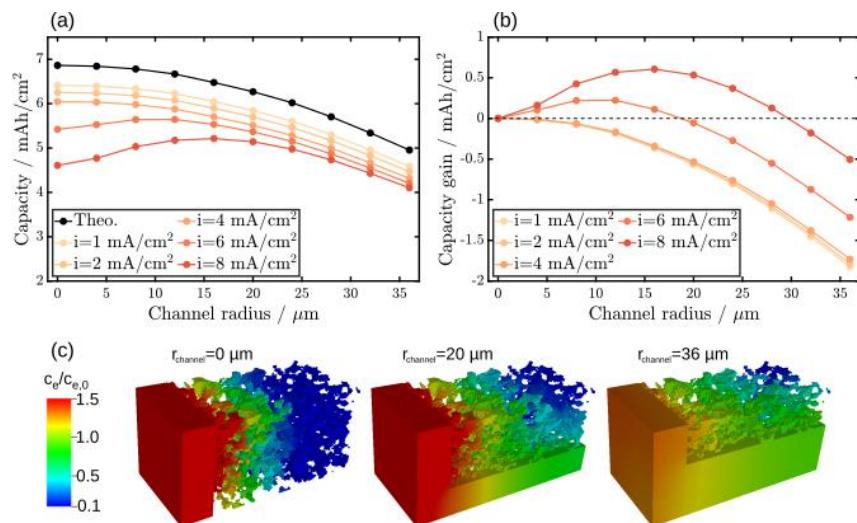
Abbildung 17: Vergleich simulativer Ergebnisse von Graphitelektroden verschiedener Strukturierungskonzepten in Halbzelle-Setup. Die Farben entsprechen verschiedenen Delithiierungsströmen. Die Subplots zeigen (a) den

*Zellspannungsverlauf mit der verwendeten Kapazität und (b) das Kapazitätsverhältnis zwischen der jeweiligen Elektrode und dem maximalen Wert der Referenz.*

Der Einfluss der verschiedenen Strukturierungskonzepte der Elektroden sind genauer in der Abbildung 17 zu sehen. Die Verbesserung der geprägten Elektrode für die höheren C-Raten weist auf die positive Wirkung der Strukturierung hin, auch wenn die gesamte Massenbeladung 15% niedriger als die Referenz ist.

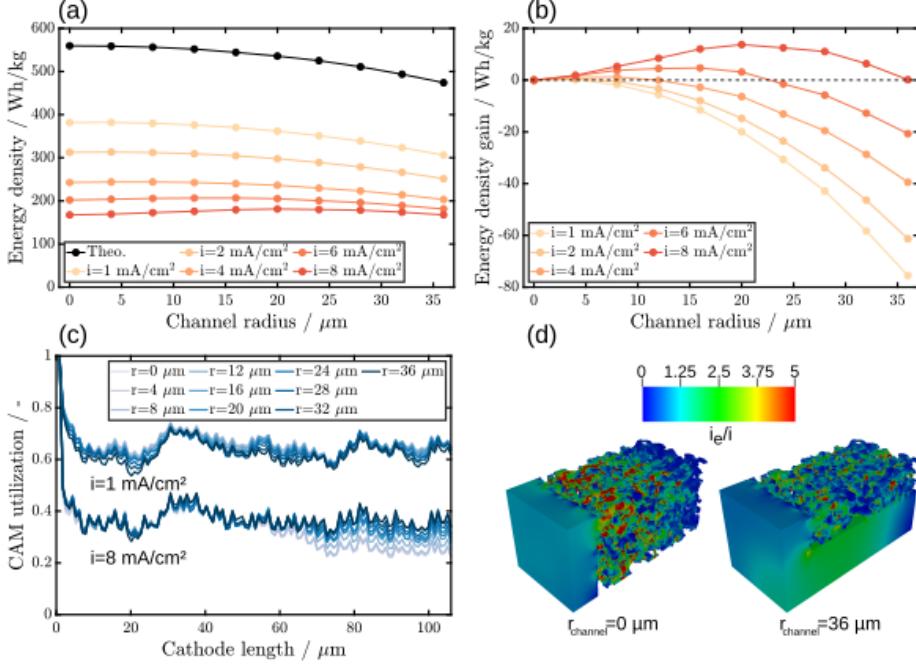
Nichtsdestotrotz, die unterschiedlichen Beladungen der Graphitelektroden mit u. ohne Perforation machen einen unkomplizierten Vergleich zwischen der Zellleistung herausfordernd. Da eine konsistente Analyse eine gleiche Basis Kapazitätswert voraussetzen würde, wurde in der zweiten Hälfte des berichteten Zeitraums eng mit unserem Partner M2M in die Richtung Mikrostrukturdatenauswertung gearbeitet.

Die im Projekt entwickelte Methodik der Strukturierung von Elektroden wurde innerhalb einer virtuellen Elektrodenstudie mit den Arbeiten an Festkörperelektrolyten kombiniert [9] und auf state-of-the-art NMC811 Kathoden übertragen. In der Studie wurden sowohl flüssige Elektrolyte ( $\text{LiPF}_6$  in EC:EMC 3:7), als auch Feststoffelektrolyte ( $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ ) angewendet. Hierfür wurden virtuelle Elektroden mit  $7 \text{ mAh/cm}^2$  Kapazität erzeugt und anschließend mit verschiedenen großen Perforationslöchern versehen. Durch die Perforation reduziert sich die theoretische Kapazität der Elektroden (Siehe schwarze Linie in Abbildung 18(a)). Allerdings hat sich gezeigt, dass für größere Ströme die effektive Kapazität zunimmt und es sogar zu einem Gewinn an Kapazität im Vergleich zur unperforierten Elektrode kommt. Dieser Effekt ist beim Flüssigelektrolyten für einen Strom von  $6 \text{ mA/cm}^2$  (etwa  $0,85\text{C}$ ) schon ab Beginn der Perforation vorhanden (siehe Abbildung 18(a) und (b)) und für etwa  $7 \mu\text{m}$  bzw.  $15 \mu\text{m}$  am Stärksten. Der Vorteil der Perforation im Fall des Flüssigelektrolyten entsteht durch den erhöhten Lithiumtransport durch die Löcher. Dies zeigt sich im reduzierten Konzentrationsgradienten (Siehe Abbildung 18(c)).



*Abbildung 18: Einfluss des Perforationsradius auf die Performanz einer LIB-Kathode. (a) Praktische Kapazität für verschiedene Ströme. Die schwarze Linie entspricht der theoretischen Kapazität. (b) Kapazitätsgewinn durch Perforation im Vergleich zur unperforierten Elektrode ( $r = 0 \mu\text{m}$ ). (c) Normalisierte Lithiumkonzentration im Elektrolyten für einen Strom von  $8 \text{ mA/cm}^2$ .*

Im Falle der Kathode einer ASSB ergibt sich ein Verlust an theoretischer Energiedichte (siehe Abbildung 19(a)) durch die Perforation. Hier zeigt sich ein Gewinn an effektiver Energiedichte durch die Perforation schon bei geringeren Stromstärken (siehe Abbildung 19(b)). Durch die Laserperforation zeigt sich eine zunehmende Ausnutzung des Aktivmaterials für große Ströme und größere Löcher (siehe Abbildung 19(c)). Auch reduziert sich die Anzahl an Bereichen mit großen lokalen Stromdichten für perforierte Elektroden im Vergleich zur unperforierten Elektrode (Siehe Abbildung 19(d)). Insgesamt zeigt sich allerdings nur ein begrenzter Vorteil der Perforation für ASSB.



*Abbildung 19: Einfluss des Perforationsradius auf die Performanz einer ASSB-Kathode. (a) Praktische Energiedichte für verschiedene Ströme. Die schwarze Linie entspricht der theoretischen Energiedichte. (b) Energiedichtegewinn durch Perforation im Vergleich zur unperforierten Elektrode ( $r = 0 \mu\text{m}$ ). (c) Einfluss der Lochgröße auf die mittlere Aktivmaterialausnutzung als Funktion des Abstands zum Separator. (d) Lokale Stromverteilung in der Elektrolytphase für einen Strom von  $8 \text{ mA}/\text{cm}^2$ .*

## II.2 Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Der zahlenmäßige Nachweis erfolgt separat und wurde dem Projektträger entsprechend angezeigt

## II.3 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit,

Die Notwendigkeit der geleisteten Arbeiten zur Etablierung von virtuellen Methoden in der Batterienentwicklung und erste Schritte auf dem Weg hin zu einer virtuellen Optimierung der Schnellladefähigkeit von Lithium-Ionen-Batterien wurde in diesem Bericht und dem Erfolgskontrollbericht (Teil 3) ausführlich dargelegt. Mit den Arbeiten wurden wichtige Grundlagen für ein besseres Verständnis der Auswirkung verschiedener Strukturierungskonzepte auf die Alterung geschaffen. Die meiste Arbeit ist auf die Modellentwicklung abgefallen. Damit wurden die simulativen Möglichkeiten am DLR, als auch für die Simulationscommunity im Allgemeinen signifikant verbessert. Im Laufe der Projektlaufzeit konnten alle angestrebten Meilensteine erfolgreich bewältigt werden. Damit ist das DLR seinen in der

Antragsphase dargelegten Verpflichtungen vollumfängliche nachgekommen und konnte das Projekt erfolgreich abschließen.

## II.4 Verwertbarkeit des Ergebnisses

Das DLR hat durch das Vorhaben seine Expertise im Bereich Batteriemodellierung und Simulationsentwicklung weiter ausgebaut. Die gewonnene Expertise und Erkenntnis aus dem Gebiet Alterungsmodellierung und -simulation könnte unkompliziert auf weitere Materialsysteme erweitert werden. Die versprechende LiB Batterietechnologie von Si/C Kompositanoden wäre beispielsweise ein guter Kandidat zur Integration der entwickelten Modellierungsansätze, da Alterungsprozesse auch auf der Siliziumpartikeloberfläche relevant sind. Auch Erfahrungen aus dem Projekt hinsichtlich technischer Aspekte zur Modellentwicklung und -implementierung wurden reichlich gesammelt. Diese können zukünftig genutzt werden, um eine tiefere Einsicht auf die Aussichten potentiellen Arbeiten zu ermöglichen und versprechende Entwicklungen mit günstigen Aufwänden noch besser identifizieren zu können. Zusätzlich sollen effizientere Simulationstools entwickelt werden, welche die Optimierung der Zell- und Elektrodenarchitektur ermöglichen und beschleunigen sollen.

## II.5 Fortschritt bei anderen Stellen

In der Literatur erfährt das Thema Anodendesign zur Steigerung der Schnellladefähigkeit große Beachtung. Seit der Antragsphase bis zum Ende des Projektes wurden mittlerweile von dritten Seite Ergebnisse bekannt geworden, welche für das Vorhaben relevant waren.

In [10] wird der Effekt von laser-strukturierten Anoden auf die Entladeraten der Zelle untersucht. Die Autoren verfolgen dabei sowohl einen experimentellen als auch einen simulativen Ansatz. Die Strukturierung der Anodenoberfläche wird mittels eines Lasers und weist nach der Bearbeitung gleichmäßig angeordnete Löcher auf. In [11] stellen die Autoren ein experimentelles Gradientenelektrodendesign mit verschiedenen Arten von porösen Kanälen vor, um das Verständnis der strukturabhängigen Elektrochemie zu verbessern und den Horizont für dicke Elektrodendesigns zu erweitern.

In folgender Publikation [12] zielen die Autoren darauf ab, die Schnellladeeigenschaften einer Lithium-Ionenbatterie zu verstehen und zu verbessern, indem die mikrostrukturellen Auswirkungen der Elektroden auf die Batterieleistung in Bezug auf die gelieferte Kapazität, den Temperaturanstieg und die Platingneigung untersucht werden. Zu diesem Zweck wird ein mikrostrukturaufgelöstes, physikalisch basiertes elektrochemisch-thermisches Modell verwendet.

In [13] werden die Auswirkungen des Schnellladens von Lithium-Ionen-Zellen auf den Elektrolyttransport bzw. Platingrisiko simulativ untersucht. In [14] wurde ein mikrostrukturaufgelöstes 3D-Modell unter Verwendung einer neuartigen Röntgen-Nano-Computertomographie (CT) entwickelt. Auf der Basis ihrer Ergebnisse werden potenzielle abgestufte Mikrostrukturdesigns für Batterieelektroden der nächsten Generation vorgeschlagen und verglichen. Obige Arbeiten ähneln folgender Arbeit von DLR im Rahmen anderer Projektes [15].

Cronau et al. [16] gehen auf die begrenzenden Faktoren der ultradicken Compositelektroden in Lithium-Ionen-Batterien ein. Eine auf Impedanz ausgerichtete Studie wird an Kobalt-Oxid-Elektroden durchgeführt. Die Studie ist einer früheren Veröffentlichung des DLR ähnlich [17].

In diesem Artikel [18] demonstrieren die Autoren ein neuartiges druckbasiertes Verfahren zur frühzeitigen Erkennung und Abschwächung von Lithiumabscheidung in Schnellladebatterien an Bord, durch Integration in das BMS. In [19] demonstrieren die Autoren eine experimentelle erweiterte Titrationstechnik, die zur Quantifizierung von inaktivem Li sowie der Gesamtmenge der Schlüsselspezies innerhalb der Solid-Elektrolyt-Interphase (SEI) verwendet werden kann, die nach einer Schnellladung auf der Graphitelektrode verbleibt. Außerdem wird eine elektrochemische Modellierung verwendet, um die Li-Abscheidungskinetik und die Stripping-Effizienz auf Graphit zu bestimmen. In dieser experimentellen Arbeit [20] untersuchen die Autoren den Einfluss der wichtigsten Alterungsfaktoren, wie Elektrodenalterung und Elektrolytverbrauch, auf die Schnellladefähigkeit großformatiger Lithium-Ionen-Beutelzellen für Kraftfahrzeuge. Die Ergebnisse zeigen, dass bei den untersuchten Lithium-Ionen-Pouch-Zellen die Schnellladefähigkeit während des Zyklus nicht durch die Alterung der Elektroden, sondern durch den Verbrauch von Elektrolyt verringert wird.

In [21] wird ein bayes'sches Optimierungsverfahren eingesetzt, um das Ladeprotokoll zu optimieren bzw. die Anzahl der erforderlichen zum Erreichen dieses obigen Ziels Batteriezylusexperimente zu minimieren. In [22] wird eine Methode des maschinellen Lernens zur effizienten Optimierung eines Parameterraums entwickelt und demonstriert, der die Strom- und Spannungsprofile von Schnellladeprotokollen zur Maximierung der Batterielebensdauer spezifiziert. Zwei Schluessellemente werden kombiniert, um die Optimierungskosten zu reduzieren, nämlich ein Modell zur frühen Vorhersage und ein Bayes'scher Optimierungsalgorithmus.

Schließlich werden bei manchen Berichten alternative Designtechniken erörtert, wie z. B. die Funktionalisierung der Elektroden durch Ausrichtung der Partikeln während des Kastings, um dicke Elektroden mit geringer Tortuosität und somit guter Ratenfähigkeit zu ermöglichen [23, 24].

## II.6 Veröffentlichungen und Konferenzen

Im Rahmen des Vorhabens sind seitens DLR die folgenden Papers bereits publiziert bzw. sind zur Veröffentlichung geplant:

- [Kellers2023] B. Kellers, M. P. Lautenschlaeger, N. Rigos, J. Weinmiller, T. Danner und A. Latz, „Systematic Workflow for Efficient Identification of Local Representative Elementary Volumes Demonstrated with Lithium-Ion Battery Cathode Microstructures,“ *Batteries*, Bd. 9, p. 390, 2023. [7]
- [Clausnitzer2023] M. Clausnitzer, T. Danner, B. Prifling, M. Neumann, V. Schmidt, A. Latz, " Influence of Electrode Structuring Techniques on the Performance of All-Solid-State Batteries", *arXiv*, <https://doi.org/10.48550/arXiv.2310.20004>

Des Weiteren sind zwei weitere Paper in Vorbereitung:

- [Paper1] N. Rigos et al. „Modelling and Simulation of Lithium Loss in Graphite Electrodes with a Coupled Plating Model“. (*in Vorbereitung*)
- [Paper2] N. Rigos et al. „Application and Extension of Workflow for Identification of Local Representative Elementary Volumes for Electrochemical Plating Simulations in Graphite Microstructures“. (*in Vorbereitung*)

Weiterhin wurden auch verschiedene nationale und internationale Konferenzen besucht, wo ein intensiver und erkenntnisreicher Austausch mit anderen Arbeitsgruppen stattfand. Die Teilnahme an einigen geplanten Konferenzen war nicht möglich, da diese Pandemie-bedingt nicht stattfanden.

- N. Rigos, T. Danner, S. Hein und A. Latz. *Effect of fast charging on Lithium plating and SEI growth* [Präsentation]. 12<sup>th</sup> European Symposium on Electrochemical Engineering (ESEE 2021, 14.-17. Juni 2021), Leeuwarden, The Netherlands (Online pandemiebedingt).
- N. Rigos, L. v. Kolzenberg, S. Hein, B. Horstmann, T. Danner und A. Latz. *Interplay between Fast Charging and Degradation: Li plating and SEI Growth* [Poster]. 31<sup>st</sup> Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry (31<sup>st</sup> Topical ISE, 15.-19. Mai 2022), Aachen, Germany.
- N. Rigos, L. v. Kolzenberg, S. Hein, B. Horstmann, T. Danner und A. Latz. *Modelling and Simulation of Interface Degradation Processes in LIB Anodes* [Präsentation und Poster]. Lithium Battery Discussions (10<sup>th</sup> LiBD, 18.-23. Juni 2023), Arcachon, France.

## Literaturverzeichnis

- [1] A. Latz and J. Zausch, "Thermodynamic consistent transport theory of Li-ion batteries," *J. Power Sources*, vol. 6, no. 196, p. 3296–3302, 2011.
- [2] A. Latz, J. Zausch and J. Beilstein, "Multiscale modeling of lithium ion batteries: thermal aspects," *J. Nanotechnol.*, no. 6, p. 987–1007, 2015.
- [3] S. Shi, P. Lu, Z. Liu, Y. Qi, L. G. Hector, H. Li and S. J. Harris, "Direct calculation of Li-ion transport in the solid electrolyte interphase," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 134, p. 15476–15487, 2012.
- [4] M. Liu, A. Kutana, Y. Liu and B. I. Yakobson, "First-principles studies of Li nucleation on graphene," *Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 5, p. 1225–1229, 2014.
- [5] W. A. Johnsson and R. F. Mehl, "Reaction kinetics in processes of nucleation and growth," *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng.*, vol. 135, p. 416–442, 1940.
- [6] L. von Kolzenberg, A. Latz and B. Horstmann, "Solid–Electrolyte Interphase During Battery Cycling: Theory of Growth Regimes," *ChemSusChem*, vol. 13, p. 3901–3910, 2020.
- [7] B. Kellers, M. P. Lautenschlaeger, N. Rigos, J. Weinmiller, T. Danner and A. Latz, "Systematic Workflow for Efficient Identification of Local Representative Elementary Volumes Demonstrated with Lithium-Ion Battery Cathode Microstructures," *Batteries*, vol. 9, p. 390, 2023.
- [8] G. Yuan and Z. Sheng, "Monotone finite volume schemes for diffusion equations on polygonal meshes," *Journal of computational physics*, vol. 227, p. 6288–6312, 2008.
- [9] M. Clausnitzer, R. Mücke, F. Al-Jaljouli, S. Hein, M. Finsterbusch, T. Danner, D. Fattakhova-Rohlfing, O. Guillou and A. Latz, "Optimizing the Composite Cathode Microstructure in All-Solid-State Batteries by Structure-Resolved Simulations," *Batteries & Supercaps*, p. e202300167, 2023.
- [10] K.-H. Chen, M. J. Namkoong, V. Goel, C. Yang, S. Kazemiabnavi, S. M. Mortuza, E. Kazyak, J. Mazumder, K. Thornton, J. Sakamoto and others, "Efficient fast-charging of lithium-ion batteries enabled by laser-patterned three-dimensional graphite anode architectures," *Journal of Power Sources*, vol. 471, p. 228475, 2020.
- [11] X. Zhang, Z. Hui, S. T. King, J. Wu, Z. Ju, K. J. Takeuchi, A. C. Marschilok, A. C. West, E. S. Takeuchi, L. Wang and others, "Gradient architecture design in scalable porous battery electrodes," *Nano Letters*, vol. 22, p. 2521–2528, 2022.
- [12] B. S. Vishnugopi, A. Verma and P. P. Mukherjee, "Fast Charging of Lithium-ion Batteries via Electrode Engineering," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 167, p. 090508, 2020.
- [13] A. M. Colclasure, T. R. Tanim, A. N. Jansen, S. E. Trask, A. R. Dunlop, B. J. Polzin, I. Bloom, D. Robertson, L. Flores, M. Evans and others, "Electrode scale and electrolyte transport effects on extreme fast charging of lithium-ion cells," *Electrochimica Acta*, vol. 337, p. 135854, 2020.

- [14] X. Lu, A. Bertei, D. P. Finegan, C. Tan, S. R. Daemi, J. S. Weaving, K. B. O'Regan, T. M. M. Heenan, G. Hinds, E. Kendrick and others, "3D microstructure design of lithium-ion battery electrodes assisted by X-ray nano-computed tomography and modelling," *Nature communications*, vol. 11, p. 2079, 2020.
- [15] V. De Lauri, L. Krumbein, S. Hein, B. Prifling, V. Schmidt, T. Danner and A. Latz, "Beneficial Effects of Three-Dimensional Structured Electrodes for the Fast Charging of Lithium-Ion Batteries," *ACS Applied Energy Materials*, vol. 4, p. 13847–13859, 2021.
- [16] M. Cronau, A. Paulus, L. P. Pescara, M. Kroll, D. Renz, J. A. Mekontso, A. Marx and B. Roling, "What Limits the Rate Capability of Ultrathick Composite Electrodes in Lithium-Ion Batteries? A Case Study on the Thickness-Dependent Impedance of LiCoO<sub>2</sub> Cathodes," *Batteries & Supercaps*, vol. 5, p. e202200194, 2022.
- [17] L. S. Kremer, T. Danner, S. Hein, A. Hoffmann, B. Prifling, V. Schmidt, A. Latz and M. Wohlfahrt-Mehrens, "Influence of the Electrolyte Salt Concentration on the Rate Capability of Ultra-Thick NCM 622 Electrodes," *Batteries and Supercaps*, vol. 3, p. 1172–1182, 2020.
- [18] W. Huang, Y. Ye, H. Chen, R. A. Vilá, A. Xiang, H. Wang, F. Liu, Z. Yu, J. Xu, Z. Zhang and others, "Onboard early detection and mitigation of lithium plating in fast-charging batteries," *Nature Communications*, vol. 13, p. 7091, 2022.
- [19] E. J. McShane, A. M. Colclasure, D. E. Brown, Z. M. Konz, K. Smith and B. D. McCloskey, "Quantification of inactive lithium and solid-electrolyte interphase species on graphite electrodes after fast charging," *ACS Energy Letters*, vol. 5, p. 2045–2051, 2020.
- [20] J. Sieg, A. U. Schmid, L. Rau, A. Gesterkamp, M. Storch, B. Spier, K. P. Birke and D. U. Sauer, "Fast-charging capability of lithium-ion cells: Influence of electrode aging and electrolyte consumption," *Applied Energy*, vol. 305, p. 117747, 2022.
- [21] B. Jiang, M. D. Berliner, K. Lai, P. A. Asinger, H. Zhao, P. K. Herring, M. Z. Bazant and R. D. Braatz, "Fast charging design for Lithium-ion batteries via Bayesian optimization," *Applied Energy*, vol. 307, p. 118244, 2022.
- [22] P. M. Attia, A. Grover, N. Jin, K. A. Severson, T. M. Markov, Y.-H. Liao, M. H. Chen, B. Cheong, N. Perkins, Z. Yang and others, "Closed-loop optimization of fast-charging protocols for batteries with machine learning," *Nature*, vol. 578, p. 397–402, 2020.
- [23] Y. Kuang, C. Chen, D. Kirsch and L. Hu, "Thick electrode batteries: principles, opportunities, and challenges," *Advanced Energy Materials*, vol. 9, p. 1901457, 2019.
- [24] O. Bayındır, I. H. Sohel, M. Erol, O. Duygulu and M. N. Ateş, "Controlling the crystallographic orientation of graphite electrodes for fast-charging li-ion batteries," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 14, p. 891–899, 2021.

# Nomenklatur

## Abkürzungen

eq	„equilibrium“/Gleichgewicht
ML	„Mono-layer“/Mono-Schicht
n/o	“no-overlap”/keine-Überschneidung

## Physikalische Konstante

$k_B$	Boltzmann Konstante
$N_A$	Avogadro Konstante
$F$	Faraday Konstante
$R$	Gaskonstante

## Phasen

ad	Oberflächenadsorbiert
am	Aktivmaterial
el	Elektrolyten
m	Metallische
pl	Oberflächenabgeschiedene
SEI	„Solid-Electrolyte Interphase“ Schicht

## Spezies

$\text{LiSol}_v$	Elektrochemisches Produkt der SEI-Wachstum Reaktion
Sol	organischer Solvent
$e_{\text{am}}^-$	Elektronen im Aktivmaterial
$e_m^-$	Elektronen im Lithium Metall
$\text{Li}_{\text{ad}}$	Lithium Atomen adsorbiert auf der Aktivmaterialoberfläche
$\text{Li}_{\text{am}}$	Lithium Atomen interkaliert in dem Aktivmaterialgitter
$\text{Li}_{\text{el}}^+$	Lithium Kationen im Bulk-Elektrolyten
$\text{Li}^0$	neutrales Lithium Atomen in dem Metallgitter
$\text{Li}_{\text{pl}}$	abgeschiedenes Lithium auf der Aktivmaterialoberfläche
$\text{Li}_{\text{SEI}}^+$	Lithium Kationen in der SEI-Schicht
$\text{Li}_{\text{SEI}}$	neutrale Lithium Interstitials in der SEI-Schicht

## Variablen

$A_{\text{ad}}$	verfügbare zur Lithiumadsorption Aktivmaterialoberfläche
$A_{\text{pl}}$	abgeschiedene Aktivmaterialoberfläche
$A_{\text{pl}}^{\text{base}}$	Grundfläche einer kugelkappenförmigen Lithiumablagerung
$A_{\text{pl}}^{\text{surf}}$	freie Oberfläche einer kugelkappenförmigen Lithiumablagerung
$A_{\text{pl}}^{\text{n/o}}$	abgeschiedene Aktivmaterialoberfläche ohne Berücksichtigung von Überschneidungseffekten
$A_{\text{tot}}$	gesamte Aktivmaterialoberfläche
$\alpha_{\text{Li}^+}^{\text{el}}$	Aktivität der Lithiumkationen im Elektrolyten
$\alpha_{\text{pl-am}}$	Koeffizient für die chemische interkalationsreaktion
$\alpha_{\text{SEI}^+ - \text{ad}}$	Ladungstransferkoeffizient für die elektrochemische Adsorptionsreaktion
$\alpha_{\text{SEI}^+ - \text{pl}}$	Ladungstransferkoeffizient für die elektrochemische Abscheidungsreaktion
$c^{\text{ref}}$	Referenzkonzentration
$c_{\text{Li}}^{\text{am}}$	Lithiumkonzentration im Aktivmaterial
$c_{\text{Li}}^{\text{am,max}}$	maximale Lithiumkonzentration im Aktivmaterial
$c_{\text{Li}^+}^{\text{el}}$	Lithiumkationenkonzentration im Elektrolyten
$c_{\text{Li}^+}^{\text{SEI}}$	Lithiumkationenkonzentration in der SEI Schicht
$c_{\text{Li}^0}^{\text{SEI}}$	Lithiuminterstitialskonzentration in der SEI Schicht
$c_{\text{Li}^0}^{\text{SEI,ad},x=0}$	Lithiuminterstitialskonzentration in der SEI Teil über der freien Oberfläche bei x=0
$c_{\text{Li}^0}^{\text{SEI,pl},x=0}$	Lithiuminterstitialskonzentration in der SEI Teil über der abgeschiedenen Oberfläche bei x=0
$D_{\text{Li}}^{\text{surf}}$	Oberflächendiffusivität von adsorbiertem Lithium

$D_{\text{Li}^0}^{\text{SEI}}$	Lithiuminterstitialdiffusivität in der SEI Schicht
$d_{\text{Li},\text{ML}}$	Dicke einer Monoschicht von abgeschiedenem Lithium
$E_{\text{Gr-Li}}^{\text{ad,max}}$	Adsorptionsenergie wegen der Wechselwirkung von adsorbiertem Lithium mit dem Graphitsubstrat, bezogen auf die maximale Oberflächenkonzentration
$E_{\text{Gr-Li}}^{\text{ad,ref}}$	Adsorptionsenergie wegen der Wechselwirkung von adsorbiertem Lithium mit dem Graphitsubstrat, bezogen auf die Referenz-Oberflächenkonzentration
$E_{\text{Li-Li}}^{\text{ad}}$	Adsorptionsenergie wegen der Wechselwirkung zwischen Lithiumpartikeln auf dem Graphitsubstrat
$f_0$	Parameter des binären Lithium-Lithium-Wechselwirkungspotenzials, der die Stärke der Wechselwirkung ausdrückt
$f_1$	Parameter des binären Lithium-Lithium-Wechselwirkungspotenzials, der die Auswirkung des Abstands auf die ausgeübten Kräfte ausdrückt
$f_{\text{Li}^+}^{\text{el}}$	Aktivitätskoeffizient der Lithiumkationen im Elektrolyten
$G_{\text{Li}}^{\text{ad,Gr-Li}}$	Beitrag der freien Energie der adsorbierten Phase wegen der Graphit-Lithium Wechselwirkung
$G_{\text{Li}}^{\text{pl,surf}}$	Beitrag der freien Energie der abgeschiedenen Phase wegen Oberflächeneffekte
$\vec{j}_{\text{am}}$	Ladungsfluss von Lithium-Ionen von/zur Aktivmaterialphase
$\vec{j}_{\text{el}}$	Ladungsfluss von Lithium-Ionen von/zur Elektrolytenphase
$j_{\text{Li}^+}^{\text{SEI}}$	Ladungsfluss von Lithiumkationen durch die SEI-Schicht
$j_{\text{tot}}$	gesamter Strom durch die Grenzfläche zwischen adsorbierten Oberflächen und Elektrolytphasen
$L_{\text{el/ode}}$	Elektrodendicke
$L_{\text{SEI}}$	SEI-Schicht Dicke
$M_{\text{surf}}$	Oberflächenmobilität des adsorbierten Lithiums
$\vec{N}_{\text{am}}$	Massenfluss von Lithium-Ionen von/zur Aktivmaterialphase
$\vec{N}_{\text{el}}$	Massenfluss von Lithium-Ionen von/zur Elektrolytphase
$N_{\text{ad-am}}$	Massenfluss für den Oberflächendiffusionsprozess vom/zum Bulk-Aktivmaterial
$N_{\text{ad-pl}}$	Massenaustauschrate für die Oberflächenkeimbildungsreaktion
$N_{\text{Li}^+}^{\text{SEI}}$	Massenfluss von Lithiumkationen durch die SEI-Schicht
$N_{\text{pl-am}}$	Massenaustauschrate für die chemische Lithiiierungsreaktion
$N_{\text{pl-am}}^{00}$	Massenaustauschvorfaktor für die chemische Lithiiierungsreaktion
$N_{\text{SEI-ad}}$	Massenaustauschrate für die SEI-Interstitialbildungsreaktion aus dem adsorbierten Lithium
$N_{\text{SEI-pl}}$	Massenaustauschrate für die SEI-Interstitialbildungsreaktion aus dem abgeschiedenem Lithium
$N_{\text{SEI+--ad}}$	Massenaustauschrate für die elektrochemische Adsorptionsreaktion
$N_{\text{SEI+--ad}}^{00}$	Massenaustauschvorfaktor für die elektrochemische Adsorptionsreaktion
$N_{\text{SEI+--pl}}$	Massenaustauschrate für die elektrochemische Abscheidungsreaktion
$N_{\text{SEI+--pl}}^{00}$	Massenaustauschvorfaktor für die elektrochemische Abscheidungsreaktion
$n_{\text{ad}}$	adsorbierte Lithiummenge auf der Oberfläche des Aktivmaterials
$n_{\text{ad}}^{\max}$	maximale adsorbierte Lithiummenge auf der Oberfläche des Aktivmaterials
$n_{\text{ad}}^{\text{ref}}$	adsorbierte Referenzlithiummenge auf der Oberfläche des Aktivmaterials
$\bar{n}_{\text{pl}}$	normierte abgeschiedene Lithiummenge auf der Oberfläche des Aktivmaterials
$n_{\text{pl}}$	abgeschiedene Lithiummenge auf der Oberfläche des Aktivmaterials
$n_{\text{SEI}}$	abreagierte Lithiummenge für das SEI-Wachstum
$\vec{n}$	senkrecht zur Oberfläche ausgerichtet Einheitsvektor
$Q$	übertragene Ladung ins Elektrodenaktivmaterial
$Q^{\max}$	maximale übertragene Ladung ins Elektrodenaktivmaterial
$\bar{q}$	Anteil der übertragenen Elektrodenladung
$r_{\text{ad}}$	Abstand zwischen zwei adsorbierten Lithiumspezies auf der Aktivmaterialoberfläche
$r_{\text{pl}}$	Krümmungsradius einer kugelförmigen Lithiumablagerung
$T$	absolute Temperatur
$t$	Zeit
$S_{\text{A,base}}$	Grundflächenformfaktor eines kugelförmigen abgeschiedenen Kugelsegments
$S_{\text{A,surf}}$	Oberflächenformfaktor eines kugelförmigen abgeschiedenen Kugelsegments
$S_V$	Volumenformfaktor eines kugelförmigen abgeschiedenen Kugelsegments
$U_0$	Gleichgewichtsspannung (OCV) des aktiven Elektrodenmaterials gegenüber Li/Li <sup>+</sup>
$V_{\text{pl}}$	Volumen einer Lithiumablagerung

$V_{\text{pl}}^{\text{tot}}$	Gesamtes Volumen des abgeschiedenen Lithiums auf der Aktivmaterialoberfläche
$v_{\text{Li}}$	Partielles Molvolumen von metallischem Lithium
$x^{\text{am}}$	Aktivmaterialvolumenanteil einer porösen Elektrode
$Z$	Zeldovich Faktor der Keimbildungsreaktion
$\Gamma_{\text{Li}}^{\text{ad}}$	Oberflächenkonzentration des adsorbierten Lithiums
$\Gamma_{\text{Li}}^{\text{ad,max}}$	maximale Oberflächenkonzentration des adsorbierten Lithiums
$\Gamma_{\text{Li}}^{\text{ad,ref}}$	Referenzoberflächenkonzentration des adsorbierten Lithiums
$\bar{\Gamma}_{\text{Li}}^{\text{ad}}$	normierte Oberflächenkonzentration des adsorbierten Lithiums
$\gamma_{\text{Li}}^{\text{am-pl}}$	Oberflächenenergie zwischen Aktivmaterial und abgeschiedenem Lithiumablagerung
$\gamma_{\text{Li}}^{\text{am-SEI}}$	Oberflächenenergie zwischen Aktivmaterial und SEI-Schicht
$\gamma_{\text{Li}}^{\text{pl-SEI}}$	Oberflächenenergie zwischen abgeschiedenem Lithiumablagerung und SEI-Schicht
$\Delta G_{\text{ad-pl}}^*$	Keimbildungsbarriere für die Keimbildungsreaktion
$\Delta \tilde{\mu}_{\text{ad-am}}$	Gibbssche freie Energie der chemischen (De-)Interkalationsreaktion
$\Delta \tilde{\mu}_{\text{pl-am}}$	Freie Gibbs-Energie der Lithium-Interstitialbildungsreaktion von/zu der adsorbierten Phase
$\Delta \tilde{\mu}_{\text{SEI-ad}}$	Freie Gibbs-Energie der Lithium-Interstitialbildungsreaktion von/zu der abgeschiedenen Phase
$\Delta \tilde{\mu}_{\text{SEI-pl}}$	Freie Gibbs Energie der Ad-/Desorptionsreaktion von/zu der Aktivmaterialoberfläche
$\Delta \tilde{\mu}_{\text{SEI}^+ - \text{ad}}$	elektrostatische Potentialdifferenz (ohmscher Spannungsabfall) über der SEI-Schicht
$\Delta \phi^{\text{SEI}}$	elektrochemische Potenzialdifferenz der Lithiumkationen über der SEI-Schicht
$\delta \mu_{\text{Li}}^{\text{ad}}$	chemisches Potenzial des adsorbierten Lithiums auf der Aktivmaterialoberfläche gegen Li/Li <sup>+</sup>
$\delta \mu_{\text{Li}}^{\text{am}}$	chemisches Potenzial des interkalierten Lithiums im Aktivmaterial gegen Li/Li <sup>+</sup>
$\eta_{\text{pl-am}}$	elektrochemische Überspannung der chemischen Lithiumreaktion
$\eta_{\text{SEI}^+ - \text{ad}}$	elektrochemische Überspannung die Ad-/Desorptionsreaktion an der Aktivmaterialoberfläche
$\eta_{\text{SEI}^+ - \text{pl}}$	elektrochemische Überspannung die Abscheidungsreaktion an der Aktivmaterialoberfläche
$\theta_{\text{ad}}$	frei für Adsorption Oberflächenanteil
$\theta_{\text{pl}}$	abgeschiedener Oberflächenanteil
$\theta_{\text{pl}}^{\text{n/o}}$	abgeschiedener Oberflächenanteil ohne Berücksichtigung von Überschneidungseffekten
$\theta$	Kontaktwinkel einer kugelkappenförmigen Lithiumablagerung
$\kappa_{\text{Li}^+}^{\text{SEI}}$	spezifische Leitfähigkeit der Lithiumkationen in der SEI-Schicht
$\mu_{e^-}^{\text{am}}$	chemisches Potenzial der Elektronen im Aktivmaterial
$\mu_{\text{Li}}^{\text{ad}}$	chemisches Potenzial des auf der Aktivmaterialoberfläche adsorbierten Lithiums
$\mu_{\text{Li}}^{\text{ad,Gr-Li}}$	Beitrag zum chemischen Potenzial des adsorbierten Lithiums wegen der Graphit-Lithium Wechselwirkung
$\mu_{\text{Li}}^{\text{ad,Li-Li}}$	Beitrag zum chemischen Potenzial des adsorbierten Lithiums wegen der Lithium-Lithium Wechselwirkung
$\mu_{\text{Li}}^{\text{am}}$	chemisches Potenzial des im Aktivmaterial interkalierten Lithiums
$\mu_{\text{Li}}^{\text{pl}}$	chemisches Potenzial des auf der Aktivmaterialoberfläche abgeschiedenen Lithiums
$\mu_{\text{Li}}^{\text{pl,bulk}}$	Beitrag zum chemischen Potenzial des abgeschiedenen Lithiums wegen Bulk-Effekte
$\mu_{\text{Li}}^{\text{pl,surf}}$	Beitrag zum chemischen Potenzial des abgeschiedenen Lithiums wegen Oberflächeneffekte
$\mu_{\text{Li}^0}^{\text{m}}$	chemisches Potenzial von metallischem Lithium
$\mu_{\text{Li}^0}^{\text{SEI}}$	chemisches Potenzial der neutralen Lithium-Interstitials in der SEI-Schicht
$\mu_{\text{Li}^0}^{\text{SEI,ref}}$	Referenzzustand des chemischen Potenzials der neutralen Lithium-Interstitials in der SEI-Schicht
$\mu_{\text{Li}^0}^{\text{SEI,x=0}}$	chemisches Potenzial der neutralen Lithium-Interstitials in der SEI-Schicht bei x=0
$\tilde{\mu}_{e^-}^{\text{am}}$	elektrochemisches Potenzial der Elektronen im Aktivmaterial
$\tilde{\mu}_{\text{Li}}^{\text{am}}$	elektrochemisches Potenzial des im Aktivmaterial interkalierten Lithiums
$\tilde{\mu}_{\text{Li}^0}^{\text{SEI}}$	elektrochemisches Potenzial der neutralen Lithium-Interstitials in der SEI-Schicht
$\tilde{\mu}_{\text{Li}^+}^{\text{el}}$	elektrochemisches Potenzial der Lithium-Kationen im Elektrolyten
$\tilde{\mu}_{\text{Li}^+}^{\text{el,ref}}$	Referenzzustand des elektrochemischen Potenzials der Lithium-Kationen im Elektrolyten
$\tilde{\mu}_{\text{Li}^+}^{\text{SEI}}$	elektrochemisches Potenzial der Lithium-Kationen in der SEI-Schicht
$\tilde{\mu}_{\text{Li}^+}^{\text{SEI,x=0}}$	elektrochemisches Potenzial der Lithium-Kationen in der SEI-Schicht bei x=0
$\tilde{\mu}_{\text{Li}^+}^{\text{SEI,ref}}$	Referenzzustand des elektrochemischen Potenzials der Lithium-Kationen in der SEI-Schicht
$\hat{\mu}_{\text{Li}}^{\text{ref}}$	globaler Referenzzustand des chemischen Potenzials

$\rho_{\text{pl}}$	Anzahl der Ablagerungen pro Aktivmaterialoberfläche
$\phi^{\text{am}}$	elektrostatisches Potential im Aktivmaterial
$\phi^{\text{SEI}}$	elektrostatisches Potential in der SEI-Schicht
$\phi_{e^-}^{\text{am}}$	elektrochemisches Potenzial der Elektronen im Aktivmaterial
$\varphi_{\text{Li}^0}^{\text{SEI}}$	elektrochemische Potenzialdifferenz der Lithium-Interstitials in der SEI-Schicht vom Referenzzustand in Einheiten V
$\varphi_{\text{Li}^+}^{\text{el}}$	elektrochemische Potenzialdifferenz der Lithium-Kationen im Elektrolyten vom Referenzzustand in Einheiten V
$\varphi_{\text{Li}^+}^{\text{SEI}}$	elektrochemische Potenzialdifferenz der Lithium-Kationen in der SEI-Schicht vom Referenzzustand in Einheiten V
$\varphi_{\text{Li}^+}^{\text{SEI},x=0}$	elektrochemische Potenzialdifferenz der Lithium-Kationen in der SEI-Schicht vom Referenzzustand in Einheiten V bei x=0
$\varphi_{\text{Li}^+}^{\text{SEI},x=L}$	elektrochemische Potenzialdifferenz der Lithium-Kationen in der SEI-Schicht vom Referenzzustand in Einheiten V bei x=L

## Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN Geplant	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Schlussbericht	
3. Titel  Abschlussbericht „Verbundprojekt: Structur.E: Strukturierte Anoden für verbesserte Schnellladefähigkeit und Steigerung der Energiedichte von Lithium-Ionenbatterien“ (03ETE018D) Teilprojekt: Modellierung und Simulation der Zelldegradation		
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] Prof. Dr. Arnulf Latz Dr. Timo Danner Dr. Simon Hein Nireas Rigos		5. Abschlussdatum des Vorhabens April 2023
		6. Veröffentlichungsdatum 31.10.2023
		7. Form der Publikation Bericht
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse)  Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt Am Helmholtz Institut Ulm Helmholtzstraße 11 89081 Ulm		9. Ber. Nr. Durchführende Institution 9
		10. Förderkennzeichen 03ETE018D
		11. Seitenzahl 34
12. Fördernde Institution (Name, Adresse)  Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn		13. Literaturangaben 24
		14. Tabellen 2
		15. Abbildungen 19
16. Zusätzliche Angaben		
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum) Technische Informationsbibliothek (TIB), Ulm, 01.11.2023		
18. Kurzfassung  Lithium-Ionen Batterien sind der Energiespeicher für die Elektromobilität. Das schnelle Laden mit großen Strömen ermöglicht das zügige Nachladen für große Strecken. Allerdings ist die Stromstärke durch Transportlimitierungen für Lithium Ionen im Elektrolyten begrenzt. Zudem erhöht das Laden mit großen Strömen den irreversiblen Kapazitätsverlust und reduziert somit die Lebenszeit der Batterien. Die Transportlimitierungen können mittels Strukturierungen der Elektroden vermindert werden. Hierzu zählt die Laserperforation (Einbringen von 3D-Transportkanälen) oder Erhöhung der Porosität an der Elektrodenoberfläche (2D-Abtrag). Die verschiedenen Ansätze werden durch 3D-aufgelöste Mikrostruktursimulationen untersucht und die Laserperforation als am vielversprechendsten identifiziert. Die Problematik des Kapazitätsverlustes kann durch ein besseres Verständnis der beteiligten Prozesse abgeschwächt werden. Hierzu wurde ein Alterungsmodell, welches sowohl die Lithiummetallabscheidung als auch das Wachstum der SEI beschreibt, entwickelt. Dieses Modell ermöglicht die Untersuchung digitaler Zwillinge von Lithium-Ionen-Batterien bezüglich dem Einflusses verschiedener Schnellladeprotokolle und Strukturierungskonzepte auf das Alterungsverhalten. Die eingesetzten Methoden, sowie resultierende Ergebnisse werden in den Berichten umfassend dargestellt.		
19. Schlagwörter Li-Ionen Batterie, Strukturierungskonzepte, Modellierung und Simulation, Degradation, Schnellladen, mikrostrukturaufgelöste Simulationen		
20. Verlag	21. Preis	