Elektrochemische Kettenleitermodelle zur Analyse und Auslegung von Batterieelektroden

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften
der Universität Bayreuth
zur Erlangung der Würde
Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)
genehmigte Dissertation

von
Maximilian Schamel, M.Sc.
aus
Bayreuth

Erstgutachter:	Prof. Dr.-Ing. Michael A. Danzer
Zweitgutachter:	Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos
Tag der mündlichen Prüfung:	21.10.2026

Lehrstuhl Elektrische Energiesysteme
Universität Bayreuth
2026

Kurzfassung

Batterien stellen heute eine Schlüsseltechnologie dar für die Elektrifizierung des Verkehrssektors, die effiziente Integration erneuerbarer Energien in das Energiesystem und zahlreiche weitere Anwendungen. Lithium-Ionen-Batterien stellen dabei aktuell die vorherrschende Technologie dar und konnten in den letzten Jahrzehnten stetig weiterentwickelt werden, stoßen nun jedoch zunehmend an ihre physikalischen Grenzwerte. Die angestrebte Implementierung neuer Generationen von Batterien mit höherem Entwicklungspotenzial erfordert neben Fortschritten in der Materialentwicklung vor allem auch geeignete Methoden zur anwendungsorientierten Analyse, Auslegung und Designoptimierung. Ortsaufgelöste elektrochemische Modelle leisten hierzu einen wichtigen Beitrag, da sie mit überschaubarem Aufwand in frühen Entwicklungsphasen Prognosen über erreichbare Zielgrößen ermöglichen und die Identifikation ausschlaggebender Design- und Materialparameter zulassen. Vor diesem Hintergrund befasst sich die vorliegende Arbeit mit der Weiterentwicklung und Anwendung eines Kettenleitermodells für zwei vielversprechende Elektrodentypen. Zum einen wird eine Graphit-Siliziumoxid-Mischelektrode behandelt, zum anderen eine Feststoffelektrode für Festkörperbatterien.

Der entwickelte Modellansatz für die Mischelektrode kann die Stromaufteilung zwischen Graphit und Siliziumoxid innerhalb der Elektrode ortsaufgelöst über die Dicke dargestellt. Ein Abgleich mit experimentellen Daten demonstriert, dass die wesentlichen Effekte des Lithiierungsverhaltens der Mischelektrode mit dem Modell bei unterschiedlichen Stromraten reproduziert werden können. Die Simulationsergebnisse zeigen darüber hinaus, dass sich die Stromverteilung zwischen den beiden Materialien während der Lithiierung lokal sehr dynamisch verhält und so lokale Inhomogenitäten verstärkt werden.

Zur Modellierung der Feststoffelektrode wird das elektrochemische Modell mit einem Mikrostrukturmodell gekoppelt, um den Einfluss der Anteile von Aktivmaterial und Festelektrolyt in der Kompositstruktur abzubilden. So können Informationen über die Tortuositäten der ionischen und elektronischen Transportpfade sowie die aktive Austauschoberfläche zwischen den Materialien generiert und deren Einfluss auf die elektrochemischen Eigenschaften berücksichtigt werden. Auf dieser Grundlage werden virtuelle Designstudien durchgeführt, in denen die Auswirkungen von Elektrodenkomposition, Elektrodendicke und ausgewählten kinetischen Parametern auf das Verhalten unter Last untersucht werden. Die Ergebnisse zeigen, dass insbesondere die ionischen Transporteigenschaften der Feststoffelektrode die optimale Auslegung maßgeblich beeinflussen. Dabei ist die gemeinsame Betrachtung der verschiedenen Parameter entscheidend, da sich deren Auswirkungen auf die Energiedichte, die Kapazitätsausnutzung sowie die Homogenität der lokalen Ströme innerhalb der Elektrode teilweise gegenseitig verstärken oder aufheben.

Die entwickelten Modelle schaffen die Grundlage für eine rationale Elektrodenentwicklung und können wichtige Informationen über lokale Zustände liefern, welche beispielsweise bei zur Begrenzung von Alterungserscheinungen im Betrieb herangezogen werden könnten.

Abstract

Batteries have become a key technology for the electrification of the transportation sector, the efficient integration of renewable energy sources into the energy system, and numerous other applications. While lithium-ion batteries currently represent the dominant battery technology and have undergone continuous improvements over the past decades, they are increasingly approaching their physical performance limits. The implementation of next-generation battery concepts with greater development potential therefore requires not only advances in materials science but also suitable methods for application-oriented analysis, design, and optimization. Spatially resolved electrochemical models can play an important role in that context, as they enable the prediction of relevant performance metrics and the identification of key design and material parameters at an early stage of development with moderate effort compared to a purely experimental approach. In that context, this work focuses on the further development and application of a transmission line model for two promising electrode concepts: a graphite/silicon oxide blend electrode for advanced lithium-ion batteries and a solid-state composite electrode for solid-state batteries.

The developed blend electrode model enables a spatially resolved analysis of the current distribution between graphite and silicon oxide across the electrode thickness. Comparison with experimental data demonstrates that the model is capable of reproducing the key features of the lithiation behavior of blend electrodes at different current rates. Furthermore, the simulation results reveal a highly dynamic local current distribution between the two materials during lithiation, leading to an amplification of local inhomogeneities within the electrode.

For the solid-state electrode, the electrochemical model is coupled with a microstructure model in order to account for the influence of the active material and solid electrolyte fractions on effective transport parameters within the composite structure. This approach provides information on the tortuosities of the ionic and electronic transport pathways as well as on the active interfacial area between the materials, allowing for the consideration of their influence on the electrochemical behavior. Based on this framework, virtual design studies are conducted to investigate the effects of electrode composition, electrode thickness, and selected kinetic parameters on the behavior under load. The results show that the ionic conductivity of the solid electrolyte has a particularly strong impact on the optimal electrode composition. Moreover, a joint consideration of the various design and material parameters is essential, as their effects on energy density, capacity utilization, and the homogeneity of local current distributions can either reinforce or counteract one another.

The developed models provide a framework for the rational design of advanced electrodes and offer valuable insights into local internal states that are otherwise difficult to access experimentally. Such information may contribute, for example, to the identification of critical operating conditions and the mitigation of degradation phenomena during battery operation.

Danksagung

Diese Arbeit ist in meiner Zeit als Mitarbeiter am Lehrstuhl Elektrische Energiesysteme entstanden, die 2022 begann, wobei ich zuvor auch schon über ein Jahr lang als Hiwi und Masterand tätig war. Die fachlichen Inhalte der Forschung am Lehrstuhl fand ich von Beginn an stets spannend und interessant, abgesehen davon war aber vor allem die angenehme Arbeitsatmosphäre ausschlaggebend dafür, dass ich mich ab dem ersten Tag als Hiwi sehr wohlgefühlt habe. Deshalb möchte ich mich an dieser Stelle bei allen Kolleginnen und Kollegen aus dieser Zeit bedanken. Felix Katzer, Petra Nestmann, Dominic Birner, Leonard Jahn, Christian Plank, Tom Rüther, Patrick Mößle, Stefan Hofmann, Sandra Endler, Andrea Kinberger, Nicole Böhner, Florian Büttner, Tobias Widmann, Alina Meierhofer und Malte Wegers haben durch den wissenschaftlichen Austausch, die technische Unterstützung im Labor und den Beistand bei sämtlichen organisatorischen und bürokratischen Hürden maßgeblich dazu beigetragen, dass am Ende diese Arbeit entstehen konnte. Herzlichen Dank dafür, aber auch für die netten Gespräche abseits der beruflichen Themen.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Michael A. Danzer, der durch seine fachliche Betreuung einen entscheidenden Beitrag zu meiner Weiterentwicklung während meiner Zeit als Doktorand geleistet hat. Vor allem aber hat er meine zwischenzeitliche Entscheidung, den Lehrstuhl zu verlassen, sehr verständnisvoll akzeptiert und anschließend während meiner Abwesenheit stets den Kontakt aufrechterhalten. Schließlich hat er mich motiviert, dann doch noch die Arbeit an dieser Dissertation aufzunehmen, und mir die Gelegenheit gegeben, wieder als Mitarbeiter an den Lehrstuhl zurückzukommen, was sicher nicht selbstverständlich ist.

Weiterhin möchte ich mich bei den Kollegen des Lehrstuhls für Funktionsmaterialien bedanken. Die Zusammenarbeit im Rahmen des AdBatt-Projektes war stets sehr angenehm, kooperativ und gewinnbringend, sodass wir den Standort Bayreuth im bundesweiten Cluster gut vertreten konnten. Herrn Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos danke ich zudem herzlich für die Übernahme des Zweitgutachtens dieser Arbeit.

Abschließend gilt mein Dank meiner Familie und allen Personen in meinem privaten Umfeld, die mich in schwierigen Phasen immer hervorragend ablenken und wieder zum Lachen bringen können, mir aber auch jederzeit bei allen Problemen wertvolle Ratschläge geben.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis III

Symbolverzeichnis V

1 Einleitung 1
- 1.1 Entwicklungstrends und neue Batteriekonzepte . . . 2
- 1.2 Forschungsfragen und Zielsetzung der Arbeit . . . 4

2 Grundlagen 7
- 2.1 Aufbau und Funktionsweise der Lithium-Ionen-Batterie . . . 7
- 2.2 Transportprozesse und Überspannungen . . . 11
- 2.3 Grundlagen und Herausforderungen der Feststoffbatterie . . . 14
  - 2.3.1 Allgemeines . . . 15
  - 2.3.2 Zellkonzepte . . . 16
  - 2.3.3 Materialklassen der Festelektrolyte . . . 17
  - 2.3.4 Zentrale Herausforderungen . . . 18
  - 2.3.5 Lithium-Lanthan-Zirkoniumoxid als Festelektrolyt . . . 21
  - 2.3.6 Herstellung von Zellkomponenten mittels Pulver-Aerosol-Depositions-methode . . . 22

3 Modellierung von Batterieelektroden 27
- 3.1 Modellansätze zur Beschreibung des Klemmenspannungsverhaltens . . . 27
- 3.2 Anwendungsbereiche von Kettenleitermodellen . . . 30
- 3.3 Struktur des verwendeten Kettenleitermodells . . . 33
- 3.4 Modellstruktur im Frequenzbereich . . . 41
- 3.5 Parametrierungsansätze . . . 42
- 3.6 Diskussion und Zielsetzung des Ansatzes . . . 45
- 3.7 Abgrenzung des Kettenleitermodells von anderen Modellansätzen . . . 46

4 Analyse der Inhomogenitäten einer Gr/SiOx-Mischelektrode 49
- 4.1 Modellansatz und Parametrierung . . . 50
  - 4.1.1 Modifikation für Mischelektroden . . . 51
  - 4.1.2 Parametrierung . . . 55
- 4.2 Validierung bei verschiedenen C-Raten . . . 57
- 4.3 Lokale Zustände und Inhomogenitäten während des Betriebs . . . 64
  - 4.3.1 Lokale materialspezifische C-Raten . . . 64
  - 4.3.2 Inhomogenität des Lithiierungsgrades . . . 67
  - 4.3.3 Kopplung mit materialspezifischer Volumenausdehnung . . . 71
  - 4.3.4 Vergleich mit reiner Graphitelektrode . . . 74

4.4 Diskussion 77

5 Modellbasierte Untersuchung von Feststoffelektroden 81
5.1 Modellansatz 82
5.1.1 Mikrostrukturmodell 83
5.1.2 Modifikation der TLM-Struktur 88
5.1.3 Kopplung zwischen Mikrostrukturparametern und TLM 91
5.1.4 Parametrierung des TLM 93
5.2 Untersuchung des Einflusses zentraler Parameter des Elektrodendesigns 95
5.2.1 Variation der Elektrodenkomposition 95
5.2.2 Variation der Elektrodendicke 101
5.2.3 Optimierung der Energiedichte 106
5.3 Sensitivitätsanalyse relevanter kinetischer Transportparameter 108
5.3.1 Elektronische Leitfähigkeit 108
5.3.2 Ladungstransferwiderstand 114
5.4 Einordnung der Ergebnisse und Ausblick 118
5.4.1 Modellierung einer gradierten Elektrode 119
5.4.2 Verbesserungsansätze 120

6 Zusammenfassung und Ausblick 121

Literaturverzeichnis 124

Abbildungsverzeichnis 149

Tabellenverzeichnis 154

Anhang 155
A Ergänzende Informationen zum Mischelektrodenmodell 155
B Ergänzende Informationen zur Modellierung der Feststoffelektrode 157
C Publikationsliste 159

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	**Bezeichnung**
AM	Aktivmaterial
BMS	Batterie-Management-System
CC	Lade- oder Entladeprotokoll mit konstantem Strom, engl. *constant current*
C-Rate	Stromrate
CT	Ladungstransfer, engl. *charge transfer*
Cu	Kupfer
DAE	Differentiell-algebraische Gleichung, engl. *differential-algebraic equation*
DFN	Doyle-Fuller-Newman-Modell
DGL	Differentialgleichung
DOL	Lithiierungsgrad, engl. *degree of lithiation*
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
ESB	Ersatzschaltbild
FSW	Warburg-Impedanz mit endlicher Diffusionslänge, engl. *finite-space Warburg*
Gr	Graphit
LAGP	Lithium-Aluminium-Germaniumphosphat
LATP	Lithium-Aluminium-Titanphosphat
LCO	Lithium-Cobaltoxid
LE	Flüssigelektrolyt, engl. *liquid electrolyte*
LFP	Lithium-Eisenphosphat
Li	Lithium
LIB	Lithium-Ionen-Batterie
LLZO	Lithium-Lanthan-Zirkoniumoxid

Abkürzung	**Bezeichnung**
LMA	Lithium-Metallanode
LMO	Lithium-Manganoxid
ME	Mischelektrode, auch Blendelektrode
MSM	Mikrostrukturmodell
NCA	Lithium-Nickel-Cobalt-Aluminiumoxid
NMC	Lithium-Nickel-Mangan-Cobaltoxid
OCP	Ruhepotential, engl. *open circuit potential*
PAD	Pulver-Aerosol-Depositionsmethode
REM	Rasterelektronenmikroskop
RMSE	Wurzel des mittleren quadratischen Fehlers, engl. *root mean square error*
SE	Festelektrolyt, engl. *solid electrolyte*
SEI	Feststoff-Elektrolyt-Zwischenphase, engl. *solid electrolyte interphase*
Si	Silizium
SiOx	Siliziumoxid
SOC	Ladezustand, engl. *state of charge*
SSB	Feststoffbatterie, engl. *solid-state battery*
TLM	Kettenleitermodell, engl. *transmission line model*
ZRD	Zustandsraumdarstellung

Symbolverzeichnis

Symbol	Bezeichnung	Einheit
$\boldsymbol{A}$	Systemmatrix	verschiedene
A_a	Spezifische aktive Oberfläche pro Volumen einer Struktur	$\mathrm{m^2\,m^{-3}}$
A_el	Fläche der Elektrode (makroskopisch)	$\mathrm{m^2}$
$\boldsymbol{b}$	Eingangsvektor	verschiedene
c	Ausgangsvektor	verschiedene
c_s	Konzentration im Feststoff	$\mathrm{mol\,m^{-3}}$
C	Kapazität eines Kondensators	F
C_act	Aktuelle Kapazität	Ah
C_diff	Differentielle Kapazität	$\mathrm{As\,V^{-1}}$
C_n	Nennkapazität	Ah
$C\text{-}Rate_\mathrm{loc}$	Lokale C-Rate bezogen auf Kapazität des betrachteten diskreten Elektrodensegments	$\mathrm{h^{-1}}$
d	Durchgangsfaktor	verschiedene
d_el	Elektrodendicke	µm
DOL	Lithiierungsgrad	-
DOL_loc	Lokaler Lithiierungsgrad eines diskreten Elektrodensegments bezogen auf seine Kapazität	%
D_s	Diffusionskonstante im Feststoff	$\mathrm{m^2\,s^{-1}}$
$\boldsymbol{e}$	Fehlervektor	-
e_m	Gravimetrische Energiedichte	$\mathrm{Wh\,kg^{-1}}$
E_n	Nennenergie	Wh
f	Frequenz	Hz
$\boldsymbol{f}$	Vektorwertige Funktion	verschiedene
F	Faraday-Konstante	$\mathrm{C\,mol^{-1}}$
G	Gibbs-Energie	$\mathrm{J\,mol^{-1}}$

Symbol	Bezeichnung	Einheit
h	Hysteresezustand	-
i	Index: Nummer des Elektrodensegments	-
i_0	Austauschstromdichte der Ladungstransferreaktion	$\mathrm{A\,m^{-2}}$
i_{CT}	Durchtrittsstromdichte der Ladungstransferreaktion	$\mathrm{A\,m^{-2}}$
I	Strom	A
I_0	Eingangsstrom	A
I_{diff}	Feststoff-Diffusionsstrom zwischen den Partikelschalen	A
I_{int}	Interkalationsstrom an der Phasengrenze zwischen Elektrolyt und Aktivmaterial	A
I_{ion}	Ionischer Strom zwischen den Elektrodensegmenten	A
I_{mat}	Strom aufgeteilt nach Material in Mischelektrode	A
j	Index: Nummer der Partikelschale	-
j_{dch}	Entladestromdichte	$\mathrm{mA\,cm^{-2}}$
$\boldsymbol{J}$	Jacobimatrix	verschiedene
J_{diff}	Diffusionsgetriebener Teilchenstrom	$\mathrm{mol\,m^{-2}\,s^{-1}}$
k	Index für Zeitschritt	-
m	Anzahl diskreter Partikelschalen in radialer Dimension	-
m_{cell}	Masse der Zelle	g
$\boldsymbol{M}$	Massematrix	verschiedene
n	Anzahl diskreter Elektrodenelemente in Richtung der Ableiternormalen	-
n_{f}	Anzahl der Frequenzpunkte	-
Q	Ladung	Ah
$q_{\mathrm{dch,rel}}$	Relative nutzbare Entladekapazität in Bezug auf die Nennkapazität einer Elektrode	%
Q_{dch}	Entladekapazität	Ah
r	Ortskoordinate im Kettenleitermodell (Partikeldimension)	-
r_{CT}	Spezifischer Ladungsdurchtrittswiderstand	$\Omega\,\mathrm{cm^2}$
r_{par}	Partikelradius	m
R	Widerstand	Ω
R_0	Rein ohmscher Widerstand	Ω
R_{CT}	Ladungsdurchtrittswiderstand	Ω

Symbol	Bezeichnung	Einheit
R_{diff}	Feststoff-Diffusionswiderstand im Partikel	Ω
R_{el}	Elektronischer Widerstand	Ω
$\mathrm{R_{Gas}}$	Allgemeine Gaskonstante	$\mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}$
R_{ion}	Ionischer Widerstand	Ω
R_{SEI}	Widerstand der Feststoff-Elektrolyt-Zwischenphase	Ω
s	Index: Aktivmaterialspezies s	-
SOC	Ladezustand	-
t	Zeit	s
T	Temperatur	K
T_{s}	Schrittweite	s
u	Eingangsgröße	verschiedene
U_{CT}	Ladungstransferüberspannung	V
U_{cutoff}	Lade- oder Entladeschlussspannung	V
U_{eq}	Gleichgewichtsspannung	V
U_{if}	Gesamtüberspannung der Grenzfläche (engl. *interface*), bestehend aus Ladungstransfer- und SEI-Überspannung	V
U_{n}	Nennspannung	V
U_{OCP}	Ruhepotential, engl. *open circuit potential*	V
U_{OCV}	Leerlaufspannung, engl. *open circuit voltage*	V
U_{out}	Klemmenspannung	V
U_{part}	Modellierte Partikelspannung	V
U_{SEI}	Überspannung an der Feststoff-Elektrolyt-Zwischenphase	V
v_{rel}	Relatives Volumen	-
V_{norm}	Normiertes Volumen	-
V_0	Ausgangsvolumen	-
x	Ortskoordinate im Kettenleitermodell (Elektrodendimension)	-
$\boldsymbol{x}$	Zustandsvektor	verschiedene
y	Ausgangsgröße	verschiedene
z	Ladungszahl	-
Z	Impedanz	Ω
Z_{if}	Gesamtimpedanz der Grenzfläche (engl. *interface*)	Ω

Symbol	Bezeichnung	Einheit
α	Durchtrittsfaktor der Ladungstransferreaktion	-
β	Dimensionsloser Skalierungsfaktor	-
γ	Hysteresezustand	-
ϵ_{SE}	Volumenanteil des Festelektrolyten in der Kompositelektrode	%
ϵ_{AM}	Volumenanteil des Aktivmaterials in der Kompositelektrode	%
ϵ	Volumenanteil in der Kompositelektrode	%
η	Gesamtüberspannung	V
θ	Modellparameter	verschiedene
$\boldsymbol{\nu}$	Nichtlinearer Vektor der Zustandsraumdarstellung	verschiedene
ξ	Nichtlinearer Zusatzterm zur Berechnung der Ausgangsgröße	verschiedene
σ	Leitfähigkeit	$\mathrm{S\,cm^{-1}}$
$\sigma_{\mathrm{el,eff}}$	Effektive elektronische Leitfähigkeit einer Elektrodenstruktur	$\mathrm{S\,cm^{-1}}$
$\sigma_{\mathrm{ion,eff}}$	Effektive ionische Leitfähigkeit einer Elektroden- oder Separatorstruktur	$\mathrm{S\,cm^{-1}}$
σ_{el}	Elektronische Leitfähigkeit	$\mathrm{S\,cm^{-1}}$
σ_{ion}	Ionische Leitfähigkeit	$\mathrm{S\,cm^{-1}}$
τ	Tortuosität	-
τ_{el}	Tortuosität des elektronischen Transportpfades	-
τ_{ion}	Tortuosität des ionischen Transportpfades	-

1 Einleitung

Batterien haben sich in den vergangenen Jahrzehnten zu einer Schlüsseltechnologie zahlreicher technischer Anwendungen und Geräte entwickelt. Sie ermöglichen den mobilen Betrieb elektronischer Geräte, vor allem aber erfüllen sie eine zentrale Funktion bei der Elektrifizierung des Verkehrssektors sowie der Integration erneuerbarer Energien in das Stromnetz. Dies führt zu einer von Jahr zu Jahr weiter stark steigenden Nachfrage [1, 2].

Mit der zunehmenden Verbreitung batteriegestützter Anwendungen steigen gleichzeitig die Anforderungen an die eingesetzten Speichersysteme hinsichtlich Energiedichte, Leistungsfähigkeit, Lebensdauer, Sicherheit, Nachhaltigkeit und Kosten [2]. Die Vielfalt der Anwendungsbereiche reicht von Geräten der Kommunikations- und Unterhaltungselektronik über Elektrowerkzeuge, Elektrofahrzeuge, Drohnen und Roboter bis hin zu stationären Energiespeichern im privaten und industriellen Umfeld [3–6]. Diese Bandbreite führt zu einer zunehmenden Diversifizierung der Anforderungen an Batteriezellen und -systeme. Die kontinuierliche Anpassung von Batteriekonzepten an unterschiedliche Einsatzgebiete und Randbedingungen erfordert sowohl die Weiterentwicklung bestehender als auch die Erforschung neuer Batterietechnologien.

Die Lithium-Ionen-Batterie (LIB) hat sich bislang als dominierende Batterietechnologie etabliert aufgrund ihrer hohen Energiedichte, guten Leistungsfähigkeit und hohen Zyklenstabilität. Gleichzeitig gilt diese Technologie aufgrund intensiver Forschungsaktivitäten der letzten Jahrzehnte als vergleichsweise ausgereift mit nur noch eingeschränktem Entwicklungspotential, sofern die derzeit gängigen Zellchemien und -konzepte beibehalten werden [7, 8]. Die herkömmliche LIB auf Basis der bekannten Materialsysteme nähert sich zunehmend ihren theoretischen und praktischen Grenzwerten an, sodass weitere Verbesserungen beispielsweise der Energiedichte allein durch die Optimierungen etablierter Zellkonzepte zunehmend schwieriger werden. Vor diesem Hintergrund richtet sich die Forschung verstärkt auf neue Zellkonzepte und Materialsysteme mit höherem Entwicklungspotential [8–10].

Die erfolgreiche Implementierung neuer Batteriegenerationen erfordert zum einen Fortschritte von Seiten der Materialwissenschaft, gleichzeitig aber ebenso die Entwicklung geeigneter ingenieurwissenschaftlicher Methoden zur Auslegung, Optimierung und Bewertung neuer Zellkonzepte im Hinblick auf anwendungsrelevante Zielgrößen. Modelle können hierbei einen wichtigen Beitrag leisten und die effiziente Untersuchung der Einflüsse von Freiheitsgraden in der Materialauswahl und dem Zelldesign in frühen Entwicklungsphasen unterstützen.

In dieser Arbeit werden Modellansätze für zwei spezielle Elektrodentypen für vielversprechende Zellkonzepte entwickelt und angewandt. Hierbei handelt es sich einerseits um eine Mischelektrode bestehend aus zwei Aktivmaterialien (auch als Blend-Elektrode bekannt) für fortschritt-

liche LIBs und andererseits um eine Feststoff-Kompositelektrode für eine Feststoffbatterie, engl. *solid-state battery* (SSB). Zunächst werden diese beiden Technologien nachfolgend in den allgemeinen Kontext der wichtigsten Optionen und Trends in der Entwicklung neuer Batteriekonzepte eingeordnet (Unterkapitel 1.1). Die Schwerpunkte dieser Arbeit inklusive der konkret zu behandelnden Forschungsfragen werden anschließend im Detail in Unterkapitel 1.2 erläutert.

1.1 Entwicklungstrends und neue Batteriekonzepte

Durch intensive Forschungsaktivität konnte die LIB-Technologie in den letzten Jahrzehnten beachtliche Sprünge erreichen, was entscheidende Zielgrößen wie Energiedichte, Lebensdauer oder Kosten angeht. Die gravimetrische Energiedichte konnte seit der ersten Markteinführung Anfang der 1990er Jahre etwa verdreifacht werden [11, 12]. Die zunehmende Optimierung der Materialien und das gewonnene Verständnis über die physikalischen Prozesse innerhalb der Zelle führten zu einer immer besseren Ausschöpfung der theoretischen Möglichkeiten dieser Technologie.

Jedoch sind die Grenzen der etablierten Materialien und Zellkonzepte der LIB mittlerweile annähernd ausgereizt [8, 13]. Die erreichbare Energiedichte liegt dabei in kommerziellen Zellen in der Spitze aktuell bei etwa 250 $\mathrm{Wh\,kg^{-1}}$ bis 300 $\mathrm{Wh\,kg^{-1}}$ [7, 8, 14, 15]. Langfristig werden jedoch deutlich höhere Energiedichten und weitere Verbesserungen der Eigenschaften von Batterien angestrebt, um einerseits bestehende Anwendungen weiter zu optimieren. Hierbei ist beispielsweise die Steigerung der Reichweite von Elektrofahrzeugen zu nennen. Andererseits sollen Batterietechnologien zudem für neue Anwendungen erschlossen werden wie etwa das elektrische Fliegen oder schwere Baumaschinen [16–18].

Die gestiegenen Ambitionen verdeutlicht beispielsweise das vom US-amerikanischen Forschungskonsortium *Battery500* formulierte Ziel der Entwicklung einer Batterie mit einer Energiedichte von 500 $\mathrm{Wh\,kg^{-1}}$ bzw. 1000 $\mathrm{Wh\,l^{-1}}$ [8, 10, 12]. Die von der Europäischen Union geförderte *Batteries European Partnership Association* nennt in ihrer *Strategic Research and Innovation Agenda* eine Energiedichte von 400 $\mathrm{Wh\,kg^{-1}}$ bis 500 $\mathrm{Wh\,kg^{-1}}$ als mittelfristiges Entwicklungsziel [10, 19]. Auch andere Länder streben in ihren nationalen Förderprogrammen und Technologieroadmaps auf Sicht Werte in einer ähnlichen Größenordnung an, wie ein Überblick über weltweite staatliche Batteriestrategien des Fraunhofer Instituts aus dem Jahr 2024 zeigt [10].

Derartige Zahlen sind aktuell jedoch nicht in kommerziellem Maßstab zu erreichen. Um signifikante Sprünge in Bezug auf die Energiedichte zu erreichen, werden von der Forschung verschiedene Optionen diskutiert und untersucht. Die Möglichkeiten für neue Zelltechnologien sind vielfältig [8, 16]. Im Folgenden werden zunächst zwei wesentliche Optionen zur Entwicklung fortschrittlicher Generationen der klassischen LIB zusammengefasst:

- **Hochenergie-Kathodenmaterialien:** Auf Kathodenseite sind durch die weitere Erhöhung des Nickelgehalts in bereits etablierten Übergangsmetall-Schichtoxiden wie Lithium-Nickel-Mangan-Cobaltoxid (NMC) moderate Fortschritte bei der Energiedichte zu erwarten [20]. Auch die Implementierung von Hochvolt-Spinellmaterialien wie Lithium-Nickel-Mangan-Oxid wird für die kurz- und mittelfristige Zukunft als realistische Option betrachtet [10, 20].
- **Siliziumhaltige Anodenmaterialien:** Für die Anode bietet Silizium (Si) als Alternative zu Graphit (Gr) eine deutlich höhere spezifische Kapazität, was einen signifikanten Schritt auf dem Weg zur Steigerung der Energiedichte darstellt [8, 21]. Aktuell hat sich die Einbringung moderater Mengen von Si oder Siliziumoxid (SiOx) in die Gr-Struktur als gängiger Ansatz durchgesetzt, was in geringen Masseanteilen (bis zu 10 %) bereits weitläufige Anwendung in kommerziellen Zellen findet [22] und in der Forschung intensiv behandelt wird [20]. Eine zunehmende Steigerung des Si-Gehalts ist kurz- und mittelfristig anzustreben, um das Potential dieses Materials bestmöglich auszuschöpfen.

Unter den auf porösen Insertionselektroden basierenden Zellkonzepten versprechen Kombinationen aus Si-haltiger Anode und Hochenergie-Kathode die höchsten Energiedichten [7, 10, 12]. Darüber hinaus existieren neuartige Batterietypen und Zellkonzepte, die sich deutlich vom Aufbau oder den Materialien der LIB abgrenzen:

- **Lithium-Metallanode (LMA):** Den größten Hebel zur signifikanten Steigerung der Energiedichte stellt die vollständige Substitution der etablierten Gr-Anode dar [8]. Die Gr-Anode macht einen großen Teil der Masse und des Volumens einer Zelle aus, was sich deutlich reduzieren lässt durch die Implementierung einer LMA, mit der eine höhere Speicherkapazität erreicht und gleichzeitig durch das geringe Potential des metallischen Lithiums das Potentialfenster vergrößert werden kann [23]. Im Labor wurde mit diesem Ansatz bereits eine Energiedichte von über 700 $\mathrm{Wh\,kg^{-1}}$ erreicht [24]. Jedoch ist metallisches Lithium (Li) im Kontakt mit herkömmlichen flüssigen Elektrolyten äußerst anfällig für Degradationserscheinungen [20, 25], weshalb eine breite Kommerzialisierung dieses Konzepts derzeit noch unrealistisch erscheint.
- **Feststoffbatterie (SSB):** Langfristig wird dem Konzept der SSB, bei dem der flüssige durch einen festen Elektrolyt substituiert wird, großes Potential nachgesagt, um die physikochemischen Limitierungen der konventionellen LIB-Technologie zu überwinden [7, 8, 12, 26]. Dieser Aufbau kann den Einsatz einer LMA erleichtern [13, 23] oder sogar eine anodenfreie Architektur erlauben, bei der kein zusätzliches Li in die Zelle eingebracht wird, sondern nur das initial in der Kathode vorhandene Li zyklisiert wird [27]. Beide Möglichkeiten tragen im Vergleich zu Gr- oder Gr/Si-Anoden signifikant zur Einsparung von Masse und Volumen bei. Eine deutliche Überschreitung der erreichbaren Energiedichte der LIB-Technologie ist hierbei theoretisch möglich. Schmaltz et al. nannten in ihrer Roadmap auf lange Sicht erzielbare Werte von bis zu 500 $\mathrm{Wh\,kg^{-1}}$ bzw. 1275 $\mathrm{Wh\,l^{-1}}$ [23]. Die heimische Fertigung von SSB für den Massenmarkt wird in der

aktuellen Technologieroadmap der deutschen Bundesregierung als mittel- bis langfristiges Ziel eingruppiert [28], während die Entwicklung in anderen Teilen der Welt bereits weiter fortgeschritten ist und schon kurz- bis mittelfristig mit einer schrittweisen Kommerzialisierung gerechnet wird [10, 23]. Einzelne Hersteller befinden sich bereits in der Phase der Skalierung ihrer SSB-Produktion vom Labor- auf den industriellen Maßstab [12, 29].

- **Natrium-Ionen- und Kalium-Ionen-Batterie:** Über die Li-basierten Zellkonzepte hinaus stellen insbesondere die Natrium-Ionen- und Kalium-Ionen-Batterie Alternativen dar, welche vor allem im Hinblick auf Aspekte der Nachhaltigkeit, Kosten und Verfügbarkeit der Rohstoffe Vorteile bieten [30, 31]. Hierbei bleibt das Grundprinzip der LIB erhalten und wird auf Systeme mit anderer Materialbasis übertragen. Die erzielbaren Energiedichten reichen hier allerdings nicht an die LIB-Technologie heran [8, 9]. Natrium-Ionen-Batterien sind derzeit bereits kommerziell verfügbar und gelten unter anderem als praktikable Option für Anwendungen im Bereich stationärer Speicher oder für Fahrzeuge mit geringer Reichweite [32].
- **Metall-Schwefel- und Metall-Luft-Batterie:** Sowohl die Metall-Luft- als auch die Metall-Schwefel-Batterie versprechen in der Theorie eine deutlich höhere gravimetrische Energiedichte gegenüber den anderen genannten Batterietechnologien [2, 3]. Als Metallanode gilt insbesondere Lithium als vielversprechend, da es die höchstmögliche Energiedichte ermöglicht. Darüber hinaus kommen jedoch auch andere Metalle infrage. Dies sind beispielsweise Natrium oder Zink bei der Metall-Luft-Batterie und Natrium, Kalium oder Magnesium bei der Metall-Schwefel-Batterie [33, 34]. Die hohe theoretische Energiedichte beider Konzepte beruht insbesondere auf der hohen spezifischen Kapazität der Kathodenaktivmaterialien Schwefel beziehungsweise Sauerstoff [3]. Beide Konzepte versprechen zudem Vorteile gegenüber der LIB und der SSB in Bezug auf Kosten und Umweltverträglichkeit der Kathodenmaterialien [9]. Die Lithium-Luft-Zelle erreicht in der Theorie die höchste Energiedichte aller genannten Konzepte und liegt im Bereich 3000 $\mathrm{Wh\,kg^{-1}}$ bis 5000 $\mathrm{Wh\,kg^{-1}}$ [2, 3], je nach Annahmen. In der Praxis können diese Werte jedoch bisher nicht erreicht werden [3]. Beide Batterietypen sind nach aktuellem Stand mit zahlreichen Herausforderungen verbunden wie beispielsweise starker Degradation, mangelnder Zyklenstabilität und einem geringen Wirkungsgrad. Sie sind daher aktuell als Gegenstand der Grundlagenforschung einzuordnen [2, 10].

1.2 Forschungsfragen und Zielsetzung der Arbeit

Die dargestellten Entwicklungsperspektiven zeigen, dass zunehmend neuartige Materialsysteme und Zellkonzepte an Bedeutung gewinnen mit dem Ziel, die Grenzen der klassischen LIB-Technologie zu überwinden. Aufbauend auf den durch Materialeigenschaften vorgegebenen Randbedingungen muss aus Perspektive des Ingenieurwesens eine anwendungsorientierte

Implementierung der Zellkonzepte sowie die Auslegung der Zellarchitekturen im Hinblick auf praktische Zielgrößen anvisiert werden. So können neue Batteriezellen sinnvoll ausgelegt und betrieben werden, um die Chancen neuer Technologien und Designansätze bestmöglich zu nutzen. Dabei kann auf bestehendes Wissen und bewährte Methoden aus mehreren Jahrzehnten Forschung und Entwicklung auf dem Gebiet der LIB-Technologie zurückgegriffen werden, dennoch muss jedes neue Zellkonzept individuell untersucht und die Methoden unter Umständen entsprechend angepasst werden. Eine ausschließlich experimentelle Untersuchung relevanter Einflussgrößen ist mit erheblichem zeitlichem und wirtschaftlichem Aufwand verbunden. Die Modellierung stellt daher ein wichtiges Werkzeug dar, um das Verhalten neuer Zellkonzepte besser verstehen zu können, Entwicklungspotentiale frühzeitig zu identifizieren, und vernünftige Vorhersagen über nicht messbare zellinterne Zustände treffen zu können.

Vor diesem Hintergrund befasst sich die vorliegende Arbeit mit der modellbasierten Analyse und Optimierung zweier vielversprechender Zellkonzepte. Dies ist einerseits die aus zwei unterschiedlichen Aktivmaterialien bestehende Mischelektrode zur Steigerung der Energiedichte der klassischen LIB. Andererseits wird eine Feststoff-Kompositelektrode betrachtet, die aus einem Aktivmaterial und einem Festelektrolyten besteht. Die Kompositelektrode ist ein wesentlicher Bestandteil der SSB und stellt daher einen entscheidenden Faktor für eine erfolgreiche Implementierung dieses Zellkonzepts dar.Der Machbarkeitsnachweis beider Konzepte wurde in der Vergangenheit bereits vielfach erbracht. Nun steht die Generierung eines tieferen Verständnisses der zellinternen Prozesse und der wesentlichen Einflussgrößen auf das Betriebsverhalten im Vordergrund, um eine gezielte Optimierung zu ermöglichen.

Für beide betrachteten Technologien ergeben sich zentrale Forschungsfragen, deren Beantwortung die Zielsetzung dieser Arbeit bildet. Zum Themengebiet der Mischelektrode sollen in Kapitel 4 insbesondere die folgenden Fragestellungen untersucht werden:

- Können das Spannungsverhalten und die Stromaufteilung in Mischelektroden mit einem effizienten und parametrierbaren Modellansatz abgebildet werden?
- Welchen Einfluss hat die applizierte C-Rate auf die lokalen C-Raten der Materialien und Inhomogenitäten innerhalb der Elektrode?
- Wie unterscheiden sich reine Gr-Elektroden von Gr/SiOx-Mischelektroden im Hinblick auf die Inhomogenität der lokalen Ströme?

Die identifizierten Forschungsfragen zum Themengebiet der Feststoffelektroden, die in Kapitel 5 behandelt werden, lauten wie folgt:

- Kann ein effizienter Modellansatz entwickelt werden, der die Vorhersage des elektrochemischen Verhaltens von Feststoffelektroden unter Berücksichtigung der Mikrostruktureigenschaften erlaubt?
- Wie wirken sich die Freiheitsgrade des Elektrodendesigns auf die relevanten Zielgrößen von Feststoffelektroden aus?

- Können mittels der Pulver-Aerosol-Depositionsmethode (PAD) und der sich dadurch ergebenden speziellen Eigenschaften der Kompositelektrode konkurrenzfähige Zellen mit hoher Energiedichte hergestellt werden?

Zielsetzung dieser Arbeit ist es somit, geeignete Modellansätze zu entwickeln, die für die jeweilige Technologie angepasst sind und eine Beschreibung des Verhaltens im Betrieb ermöglichen. Mit den Modellen werden Werkzeuge geschaffen, die das Zellverhalten bei verschiedenen Randbedingungen und Anwendungsfällen vorhersagen und so zur Optimierung unterschiedlicher Zielgrößen beitragen können.

Bevor diese Schwerpunkte detailliert bearbeitet werden, legt Kapitel 2 die wesentlichen Grundlagen der LIB- und SSB-Technologie dar. Anschließend folgt in Kapitel 3 ein Überblick über die Modellierung des Klemmenspannungsverhaltens von Batterien. Im Zuge dessen wird das in dieser Arbeit verwendete Kettenleitermodell, engl. *transmission line model* (TLM) in seiner Grundstruktur vorgestellt, welches später gezielt für die beiden betrachteten Elektrodenkonzepte weiterentwickelt wird. Den Abschluss der Arbeit bildet Kapitel 6 mit einer Zusammenfassung inklusive Ausblick.

2 Grundlagen

Ein grundsätzliches Verständnis des Funktionsprinzips und der wesentlichen Prozesse der zu modellierenden Systeme ist unerlässlich für die Entwicklung und Anwendung von Modellen. Daher sollen in diesem Kapitel zunächst die wesentlichen Grundlagen zum Aufbau und Funktionsprinzip einer LIB (Unterkapitel 2.1) sowie die wichtigsten kinetischen Prozesse (Unterkapitel 2.2) dargelegt werden. Anschließend wird detailliert auf die SSB als Vertreter einer neuen, zunehmend an Bedeutung gewinnenden Klasse von Batterien mit signifikanten Unterschieden zu herkömmlichen LIBs eingegangen (Unterkapitel 2.3). In diesem Kontext werden neben möglichen Zellkonzepten und generellen Herausforderungen im Speziellen die Grundlagen und Besonderheiten des Zellaufbaus erörtert, der im späteren Verlauf der Arbeit in Kapitel 5 von Seiten der Modellierung behandelt wird.

2.1 Aufbau und Funktionsweise der Lithium-Ionen-Batterie

In Batterien wird chemische Energie gespeichert, was intern einen Transport von Ionen zwischen den beiden Elektroden durch elektrochemische Prozesse erfordert. Die kleinste funktionale Einheit wird als Batteriezelle bezeichnet, während ein Batteriesystem in der Regel aus der Verschaltung mehrerer Zellen besteht [3, 35]. Beim Ausspeichern wird die in der Zelle enthaltene chemische Energie mittels einer Redoxreaktion in elektrische Energie umgewandelt und kann extern genutzt werden, indem der Strom über eine Last fließt. Ist dieser Prozess reversibel, handelt es sich um eine wiederaufladbare Batterie, welche als Sekundärbatterie oder Akkumulator bezeichnet wird [3, 35]. Batterien werden umgangssprachlich häufig als elektrische Energiespeicher bezeichnet, da sie von außen betrachtet elektrische Energie aufnehmen und abgeben, obwohl die eigentliche Energiespeicherung in chemischer Form erfolgt. Präziser ist daher die Bezeichnung als elektrochemischer Energiewandler und -speicher.

Funktionsprinzip
In einer LIB werden die namensgebenden Li-Ionen zwischen Anode und Kathode transportiert und dort ein- bzw. ausgelagert, was als Interkalation bzw. Deinterkalation bezeichnet wird. Im Kontext der LIB wird die Interkalation auch als Lithiierung bezeichnet.

Der Separator trennt die beiden Elektroden räumlich voneinander und fungiert als elektrischer Isolator. Bei herkömmlichen LIBs sind sowohl der Separator als auch die porösen Elektroden mit einem Flüssigelektrolyten, engl. *liquid electrolyte* (LE) durchtränkt, der den ionischen Transport zwischen den Elektroden ermöglicht. Es handelt sich somit um eine galvanische Zelle. Die für die Redoxreaktion erforderlichen Elektronen werden über den äußeren Stromkreis

transportiert, sodass beim Entladen ein Strom über eine Last fließt und elektrische Energie bereitgestellt wird. Beim Laden wird extern eine Spannung angelegt, die als treibende Kraft für den Ladungstransport wirkt und Elektronen sowie Ionen in entgegengesetzter Richtung zum Entladevorgang bewegt. Beim Entladen einer Zelle findet an der Anode die Oxidation statt und es wird ein Elektron frei, welches über den äußeren Stromkreis zur Kathode fließt, wo die Reduktion stattfindet. Im Kontext von Batterien wird die negative Elektrode per Konvention stets als Anode und die positive Elektrode stets als Kathode bezeichnet, auch wenn Oxidation und Reduktion im Ladefall vertauscht sind [36]. An der Oberfläche der Partikel des Aktivmaterials (AM) treffen die über den äußeren Stromkreis transportierten Elektronen und die im Elektrolyten solvatisierten Li-Kationen zusammen.

In Gleichung (2.1) ist exemplarisch die ablaufende Reduktionsreaktion am Beispiel der Li-Interkalation in eine Graphit-Anode vom vollständig delithiierten Zustand C_6 zum vollständig lithiierten Zustand LiC_6 dargestellt.

$$Li^+ + C_6 + e^- \underset{\text{Ox.}}{\overset{\text{Red.}}{\rightleftharpoons}} LiC_6 \tag{2.1}$$

Bei der Oxidation läuft die Reaktion in umgekehrter Richtung ab, wobei ein Li-Ion und ein Elektron freigesetzt werden. Dies entspricht der Deinterkalation.

Gemäß der Thermodynamik kann für eine elektrochemische Reaktion die Gleichgewichtsspannung U_{eq} aus der Änderung der Gibbs-Energie ΔG bestimmt werden nach

$$U_{\text{eq}} = -\frac{\Delta G}{z \cdot F}, \tag{2.2}$$

wobei F die Faraday-Konstante und z die Anzahl übertragener Elektronen sind [37–39]. Ist ΔG negativ, läuft die Reaktion spontan ab, d. h. die Zelle kann elektrische Arbeit verrichten [37]. Für Batteriezellen ist dieser Fall während der Entladung gegeben. Im Batteriekontext entspricht U_{eq} der im vollständig relaxierten Zustand messbaren Zellspannung, die als Ruhe- bzw. Leerlaufspannung U_{OCV} bezeichnet wird, engl. *open circuit voltage*. Diese beschreibt die Potentialdifferenz zwischen den beiden Elektroden, deren Höhe von der Kombination der verwendeten Aktivmaterialien und deren Ladezustand abhängt.

Die Zellspannung U_{OCV} ergibt sich gemäß Gleichung (2.3) aus der Differenz der Ruhepotentiale, engl. *open circuit potential* (OCP) von Kathode und Anode. Als Referenzpotential wird bei LIBs das Potential von Li/Li^+ verwendet. Die gängigen Elektrodenmaterialien der LIB weisen jeweils eine charakteristische Abhängigkeit des Ruhepotentials vom Lithiierungsgrad, engl. *degree of lithiation* (DOL) auf.

$$U_{\text{OCV}} = U_{\text{OCP,Kathode}} - U_{\text{OCP,Anode}} \tag{2.3}$$

Aufbau und Materialien

Der grundsätzliche Aufbau einer LIB ist in Abbildung 2.1 schematisch dargestellt. Die Richtung des Elektronen- und Ionentransports ist exemplarisch für den Entladevorgang eingezeichnet, bei dem Li-Kationen aus der Struktur der Anode deinterkalieren und im Elektrolyten durch den Separator zur Kathode wandern.

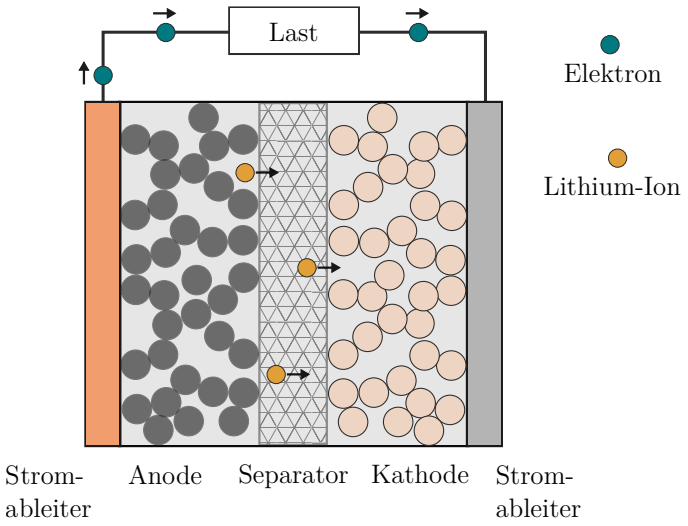


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau einer LIB mit angedeuteter Richtung des Ionen- und Elektronentransport im Entladefall. Der graue Hintergrund innerhalb der Zelle verdeutlicht die Elektrolytdurchflutung.

Weitere wesentliche inaktive Komponenten der Zelle neben dem Separator sind die Stromableiter, die als Träger der Elektrodenaktivmaterialien dienen und die elektrische Kontaktierung nach außen ermöglichen. Diese bestehen üblicherweise aus Aluminiumfolie auf der Kathodenseite und Kupferfolie auf der Anodenseite. Über die Stromableiter werden ausschließlich Elektronen transportiert. Elektrochemische Reaktionen finden dort nicht statt.

Als Anodenmaterial kommt derzeit überwiegend Graphit zum Einsatz, zunehmend auch in Kombination mit geringen Anteilen von Silizium oder Siliziumoxid [40–43]. Für die Kathode werden häufig Schichtoxide wie beispielsweise NMC oder Lithium-Nickel-Cobalt-Aluminiumoxid (NCA) eingesetzt. Als Alternative hat sich unter anderem Lithium-Eisenphosphat (LFP) etabliert [39, 44].

Der Elektrolyt besteht aus einem Leitsalz, typischerweise Lithiumhexafluorophosphat, organischen Lösungsmitteln (z. B. Carbonate wie Ethylencarbonat oder Dimethylcarbonat), sowie Additiven zur gezielten Beeinflussung spezifischer Eigenschaften. Innerhalb des Elektrolyts liegt Lithium in solvatisierter Form vor, was bedeutet, dass jedes Li-Kation von einer Solvathülle aus Lösemittelbestandteilen umgeben ist. Zentrale Anforderungen an den Elektrolyt sind

unter anderem eine möglichst hohe ionische Leitfähigkeit bei gleichzeitig geringer elektronischer Leitfähigkeit, elektrochemische Stabilität gegenüber den eingesetzten Aktivmaterialien sowie eine hohe thermische Stabilität im Betriebsbereich der Zelle [3]. Neben den elektrochemischen Eigenschaften sind aus Sicherheitsgründen zudem eine möglichst geringe Entflammbarkeit sowie eine geringe Toxizität wünschenswert [3].

Als Separator wird üblicherweise eine mikroporöse Polymermembran eingesetzt, die eine hohe mechanische und chemische Stabilität aufweisen muss. Gleichzeitig ist eine hohe Porosität erstrebenswert, um den ionischen Transport im Elektrolyten möglichst wenig zu beeinträchtigen. Als Materialien kommen vorwiegend Polyethylen und Polypropylen zum Einsatz [38].

Kenngrößen

LIBs werden typischerweise in einem Spannungsbereich mit einer unteren Grenze zwischen etwa 2.0 V[1] und 3.0 V sowie einer oberen Grenze zwischen 3.6 V und 4.3 V betrieben. Die exakten Grenzwerte hängen dabei von der Kombination der eingesetzten Aktivmaterialien sowie von der Elektrodenbalancierung, also dem Verhältnis der theoretischen Speicherkapazitäten von Anode und Kathode, ab. Kritische Betriebszustände infolge zu starker (De-)Lithiierung müssen vermieden werden, da so irreversible Nebenreaktionen und Alterungsprozesse bis hin zur Zellschädigung verursacht werden können [39]. Ebenso sind zu hohe Strombelastungen zu vermeiden, da diese ebenfalls Degradationsprozesse beschleunigen können [45, 46]. Die entsprechenden Grenzwerte der zulässigen Lade- und Entladeströme werden vom Hersteller im Datenblatt angegeben.

Die unter Einhaltung der Spannungsgrenzen bei definiertem Strom umsetzbare Ladungsmenge wird als Nennkapazität C_n der Zelle bezeichnet und in Amperestunden angegeben. Auf dieser Grundlage wird üblicherweise der Ladezustand, engl. *state of charge* (SOC) bestimmt, welcher die in der Zelle zum betrachteten Zeitpunkt gespeicherte Ladungsmenge Q auf die aktuelle Kapazität C_act normiert:

$$SOC = \frac{Q}{C_\mathrm{act}}. \tag{2.4}$$

Infolge von Alterung oder bei Betriebsbedingungen (z. B. Temperatur), die von den Standardbedingungen der Kapazitätsmessung abweichen, kann C_act mitunter stark von C_n abweichen und sollte deshalb regelmäßig neu bestimmt werden.

Wird der angelegte Strom I auf C_n bezogen, ergibt sich gemäß Gleichung (2.5) die Stromrate (C-Rate), eine im Batteriekontext etablierte Kenngröße zum Vergleich von Zellen unterschiedlicher Größe und Bauform. Die C-Rate besitzt formal die Einheit h^{-1}. Üblicherweise erfolgt die Angabe jedoch als dimensionslose Kenngröße. So bezeichnet 1C den Strom, mit dem die Gesamtkapazität innerhalb einer Stunde ge- oder entladen werden kann.

$$C\text{-}Rate = \frac{I}{C_\mathrm{n}} \tag{2.5}$$

[1] Entsprechend internationaler wissenschaftlicher Konventionen wird in dieser Arbeit der Punkt als Dezimaltrenner verwendet.

Die Nennenergie E_n einer Zelle kann mittels C_n und der Nennspannung U_n nach

$$E_\mathrm{n} = C_\mathrm{n} \cdot U_\mathrm{n} \tag{2.6}$$

berechnet werden. U_n entspricht dabei der mittleren Zellspannung während der Entladung unter den vom Hersteller spezifizierten Prüfbedingungen.

2.2 Transportprozesse und Überspannungen

Die messbare Klemmenspannung U_out einer Batterie weicht im Betriebsfall von der sich aus der Thermodynamik ergebenden Ruhespannung U_OCV ab, da verschiedene kinetische Prozesse verlustbehaftet sind und so Überspannungen hervorrufen [35]. Es lässt sich der Zusammenhang

$$U_\mathrm{out} = U_\mathrm{OCV} + \eta \tag{2.7}$$

formulieren, wobei η die Gesamtüberspannung ist. Je nach Stromrichtung gilt $\eta > 0$ für den Ladefall und $\eta < 0$ für den Entladefall.

Die dominanten kinetischen Prozesse, die sich zu η aufsummieren, sind nachfolgend aufgezählt und erläutert. Diese zeigen in der Regel ein dynamisches Verhalten und erreichen nach dem Anlegen eines Stroms nicht unmittelbar ihren stationären Endwert, sondern nähern sich diesem mit charakteristischen Zeitkonstanten an. Dies lässt sich beispielsweise an der Spannungsantwort auf eine Pulsanregung beobachten, wie in Abbildung 2.2 schematisch skizziert ist.

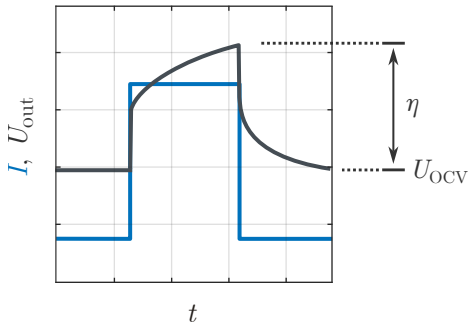


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Antwort der Klemmenspannung einer Batteriezelle auf einen positiven Strompuls.

Ionentransport

Der Transport der Li-Ionen im Elektrolyten zwischen den Elektroden wird durch zwei Mechanismen bestimmt: den elektrischen Potentialgradienten, der Migration der Ionen hervorruft, und den Konzentrationsgradienten, der zu Diffusion führt. Der Konzentrationsgradient entsteht infolge des Verbrauchs bzw. der Entstehung freier Li-Ionen an den Partikeloberflächen durch die Interkalation bzw. Deinterkalation. Dies führt zu einer lokalen Erhöhung oder Verringerung der Li-Ionen-Konzentration im Elektrolyten. Da die ionische Leitfähigkeit des Elektrolyten begrenzt ist, ist der Ionentransport mit ohmschen Verlusten verbunden. Zusätzlich können die Ionen den Separator aufgrund seiner mikroporösen Struktur nicht geradlinig durchqueren, was zu einer erhöhten Weglänge und damit zu einer erhöhten Tortuosität des Transportpfades führt. Dieses geometrische Phänomen tritt ebenfalls in der flüssigen Phase innerhalb der porösen Elektroden auf, die den Ionentransport in die Tiefe der Elektroden ermöglicht. Insgesamt resultiert daraus eine Erhöhung des effektiven ionischen Widerstands. Designtechnische Gegenmaßnahmen sind unter anderem eine möglichst geringe Separatordicke sowie eine ausreichend hohe Porosität der Elektrodenstrukturen. Zudem kann die Leitfähigkeit des Elektrolyten durch gezielte Zugabe von Additiven optimiert werden [47].

Ladungstransfer und Doppelschicht

An den Grenzflächen zwischen Elektrode und Elektrolyt an der Partikeloberfläche reagieren Li-Ionen und Elektronen im Zuge der Redoxreaktionen. Dieser Prozess koppelt den ionischen Ladungstransport im Elektrolyten mit dem elektronischen Ladungstransport im AM und wird als Ladungstransfer, engl. *charge transfer* (CT) bezeichnet. Die zugrunde liegende Reaktionskinetik wird durch die Butler-Volmer-Gleichung beschrieben [48, 49]:

$$i_{\mathrm{CT}} = i_0 \cdot \left[\exp\left(\frac{\alpha \cdot z \cdot \mathrm{F}}{\mathrm{R_{Gas}} \cdot T} \cdot U_{\mathrm{CT}} \right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot \mathrm{F}}{\mathrm{R_{Gas}} \cdot T} \cdot U_{\mathrm{CT}} \right) \right]. \tag{2.8}$$

Für die LIB gilt die Ladungszahl $z = 1$, da für jedes Li-Ion genau ein Elektron übertragen wird. Mit dieser Formel wird der Zusammenhang zwischen der Durchtrittsstromdichte i_{CT} und der CT-Überspannung U_{CT} beschrieben, der ein stark nichtlineares Verhalten aufweist: U_{CT} steigt im Bereich kleiner Ströme besonders stark an, während bei größeren Strömen nur noch eine vergleichsweise geringe Zunahme erfolgt [37]. α bezeichnet den Durchtrittsfaktor, der das Verhältnis zwischen anodischer Hinreaktion und kathodischer Rückreaktion beschreibt. Bei einer symmetrischen Reaktion, was bei LIBs häufig vereinfachend angenommen wird, nimmt dieser den Wert $\alpha = 0.5$ an. i_0 repräsentiert die materialspezifische Austauschstromdichte, welche die Reaktionsgeschwindigkeit im Gleichgewichtsfall abbildet und unter anderem von der Konzentration der Reaktanden abhängt. $\mathrm{R_{Gas}}$ ist die allgemeine Gaskonstante, T die Temperatur und F die Faraday-Konstante. Weiterhin kommt es an der Grenzfläche zwischen AM und Elektrolyt zur Ausbildung einer elektrochemischen Doppelschicht. Ursächlich hierfür ist die räumlich getrennte Ansammlung negativer Ladungsträger (Elektronen) im Partikel und positiver Ladungsträger (Li-Ionen) im Elektrolyten. Die Doppelschicht verhält sich physikalisch wie ein Kondensator, sodass zusammen mit der Ladungstransferreaktion ein resistiv-kapazitives Ver-

halten resultiert [50]. Sie beeinflusst damit die Dynamik des Ladungstransfers und führt dazu, dass sich die zugehörige Überspannung nicht instantan, sondern zeitabhängig auf- bzw. abbaut.

Feststoff-Elektrolyt-Zwischenphase (SEI)

Bevor ein vom Separator kommendes Li-Ion die eigentliche Grenzfläche zum AM erreicht, muss es eine Oberflächen-Deckschicht passieren. Diese wird als Feststoff-Elektrolyt-Zwischenphase, engl. *solid electrolyte interphase* (SEI) bezeichnet, wobei auf Kathodenseite häufig auch der Begriff *cathode electrolyte interphase* verwendet wird. Die kathodenseitige Deckschicht weist typischerweise eine geringere Dicke und damit einen geringeren Widerstand als die anodenseitige Deckschicht auf [36, 51]. Die SEI bildet sich auf den Partikeloberflächen der Elektroden, sobald diese in der assemblierten Zelle mit Elektrolyt in Kontakt kommen, vor allem aber während der ersten Formierungszyklen [3, 45]. Ursächlich ist die mangelnde elektrochemische Stabilität der gängigen Elektrolytmischungen im auftretenden Potentialbereich der Elektroden. Dies gilt vor allem bei Potentialen < 1 V gegenüber $\mathrm{Li/Li^+}$, was für Graphit- und Siliziumanoden zutrifft, und bei Potentialen > 4.5 V gegenüber $\mathrm{Li/Li^+}$, was bei Schichtoxid-Kathodenmaterialien bei starker Delithiierung auftreten kann [3, 45, 47, 52]. Es resultieren parasitäre Reaktionen zwischen Elektrolytbestandteilen, Li-Ionen und Elektronen, was mit der Bildung von Oberflächendeckschichten einhergeht. Da diese Schichten einen hohen elektronischen Widerstand aufweisen und somit passivierenden Charakter zeigen, verlangsamt sich die Reaktion mit steigender Schichtdicke, sodass nach anfänglicher Formierung der SEI ein weitgehend stabiler Betrieb mit nur noch langsamer Degradation möglich ist [3, 47, 53, 54]. Die SEI erfüllt somit eine Schutzfunktion. Sie trägt jedoch zusätzlich zur kinetischen Hemmung des Ladungstransports bei, da Li-Ionen auf dem Weg zur Partikeloberfläche beziehungsweise von dieser weg stets die SEI durchwandern müssen, was dementsprechend eine Überspannung hervorruft. Da sich an der SEI Ladungsträger ansammeln, wird für den Ladungstransport durch die SEI im dynamischen Fall häufig ein resistiv-kapazitives Verhalten angenommen [55–57].

Feststoffdiffusion im Aktivmaterial

Innerhalb der Partikel findet ein Transport des interkalierten Lithiums von der Partikeloberfläche in das Partikelinnere beziehungsweise bei der Deinterkalation in umgekehrter Richtung statt. Die treibende Kraft hierfür ist der Konzentrationsgradient, der entsteht, sobald Li-Ionen an der Partikeloberfläche in das Material eintreten beziehungsweise dieses verlassen. Demnach handelt es sich um einen Diffusionsprozess, der zu einer Angleichung der Li-Konzentration innerhalb der Partikel führt. Der Teilchenstrom J_{diff} lässt sich gemäß dem Fick'schen Gesetz beschreiben [37, 58]:

$$J_{\mathrm{diff}} = -D_{\mathrm{s}} \cdot \nabla c_{\mathrm{s}}. \tag{2.9}$$

Dabei ist ∇c_{s} der Konzentrationsgradient und D_{s} der materialspezifische Diffusionskoeffizient des Festkörpers, der bei Interkalationselektroden vom Ladezustand abhängt. Der Diffusionskoeffizient ist im Feststoff typischerweise deutlich kleiner als in der flüssigen Phase im Elektrolyten [50]. Daher stellt die Feststoffdiffusion in der Regel den langsamsten Transportprozess

in der LIB dar [57, 59]. Speziell bei hohen Strömen stellt die Feststoffdiffusion einen limitierenden Faktor dar, da der Ladungstransfer an der Partikeloberfläche schneller abläuft, als das interkalierte Li innerhalb des AM durch Diffusion transportiert werden kann. Dadurch entstehen Konzentrationsgradienten innerhalb der Partikel, die hohe Diffusionsüberspannungen verursachen [35, 60–62]. Die gehemmte Feststoffdiffusion ist der Hauptgrund für die langsame Relaxation der Klemmenspannung nach Abschaltung des Stromes, die viele Minuten bis Stunden andauern kann [63].

Elektronentransport
Die elektronische Leitfähigkeit der Stromableiter und Elektrodenmaterialien sowie deren Geometrien bestimmen die Höhe der dadurch hervorgerufenen Überspannung. Mit Ausnahme von Graphit werden in der Regel bei nahezu allen AM bei der Herstellung Leitadditive zugesetzt, um die elektronischen Leiteigenschaften der Elektrodenstruktur zu verbessern. Typischerweise zählt der elektronische Transport in kommerziellen LIBs daher nicht zu den limitierenden Prozessen und läuft deutlich schneller ab als die übrigen Transportphänomene [60, 64]. Zur Beschreibung auf Zellebene wird daher häufig entweder ein instantaner Spannungsabfall im Sinne eines idealen resistiven Verhaltens oder ein resistiv-kapazitives Verhalten mit sehr geringer Zeitkonstante angenommen [57, 59, 65]. Darüber hinaus treten Überspannungen durch Kontaktwiderstände zwischen Stromableiter und AM-Partikeln auf. Die Ausbildung einer Doppelschicht resultiert wiederum in resistiv-kapazitivem Verhalten. Im Vergleich zu den CT- und SEI-Überspannungen sind die zugehörigen Zeitkonstanten in der Regel deutlich geringer [55, 66, 67].

2.3 Grundlagen und Herausforderungen der Feststoffbatterie

Eine vielversprechende Weiterentwicklung der etablierten LIB-Technologie bietet die SSB [13, 23]. In der SSB wird der LE der herkömmlichen LIB durch einen Festelektrolyt, engl. *solid electrolyte* (SE) ersetzt. In den letzten Jahren gibt es zunehmende Bestrebungen, dieses Batteriekonzept weiterzuentwickeln, da die SSB gegenüber der LIB grundsätzlich die Möglichkeit zur Steigerung der Energiedichte und der Sicherheit verspricht [13, 68–70].

Während mit herkömmlichen LIBs aufgrund des hohen Reifegrades und der umfassenden Forschungsaktivitäten der letzten Jahrzehnte aktuell nur noch kleine Fortschritte möglich sind und die physikochemischen Limitierungen dieser Technologie nahezu ausgeschöpft sind, bietet die SSB die Chance auf signifikante Durchbrüche bei der gravimetrischen und volumetrischen Energiedichte [13, 69, 71]. Im Folgenden wird ein Überblick über die Grundlagen, Vorteile und Herausforderungen der SSB gegeben. Zudem wird in Unterkapitel 2.3.6 mit der PAD ein neuartiges Verfahren zur Herstellung von Komponenten dieser Zelltechnologie näher vorgestellt.

2.3.1 Allgemeines

Während der flüssige Elektrolyt in der LIB die Separatorstruktur und die porösen Elektroden nach der Assemblierung vollständig durchdringt, wird der SE in der SSB sowohl als Separator als auch innerhalb der Elektrode bereits während der Herstellung eingebracht. Zusammen mit dem AM und optional weiteren inaktiven Komponenten entsteht eine Kompositelektrode rein aus festen Bestandteilen. Das in der Elektrode enthaltene SE-Material wird mitunter auch als Anolyt bzw. Katholyt bezeichnet, je nachdem, ob die Anode oder die Kathode betrachtet wird. Sowohl der Separator als auch die Kompositelektrode weisen im Idealfall eine möglichst geringe Restporosität auf. Dies verkürzt die Transportpfade innerhalb der Struktur, reduziert den Anteil inaktiven Volumens und trägt somit zu einer höheren Energiedichte bei. Die erhofften Vorteile des SSB-Konzeptes sind vielfältig. Nachfolgend sind die bedeutendsten Aspekte genannt.

- **Steigerung der Energiedichte:** Einige SE-Materialien weisen gegenüber metallischem Li eine höhere Stabilität auf als die gängigen flüssigen Elektrolyte [13, 72]. Dadurch liegen im Vergleich zur LIB bessere Bedingungen vor für die Implementierung einer LMA, wodurch sowohl die gravimetrische als auch die volumetrische Energiedichte signifikant gesteigert werden kann im Vergleich zur herkömmlichen Gr-Anode [13].
- **Verbesserte Sicherheit:** Aufgrund der leichten Entflammbarkeit flüssiger Elektrolytmischungen stellen diese ein signifikantes Sicherheitsrisiko dar. SEs hingegen sind je nach Material nur schlecht oder gar nicht entflammbar, was ein thermisches Durchgehen der Zelle verhindert [69, 73, 74]. Besonders anorganische SE-Materialien weisen zudem eine hohe thermische Stabilität in einem deutlich weiteren Temperaturbereich auf im Vergleich zu LEs [73, 75, 76]. Weiterhin enthalten SSBs keine volatilen toxischen Lösemittel oder Leitsalze. Außerdem besteht die Hoffnung, dass das Dendritenwachstum auf der Oberfläche der LMA, das mit dem Risiko zellinterner Kurzschlüsse verbunden ist, durch geeignete SE-Materialien und eine optimierte Grenzflächenmorphologie wirksamer unterdrückt werden [13, 77–79].
- **Elektrochemische Stabilität gegenüber Hochvolt-Kathodenmaterialien:** Sulfidische und insbesondere oxidische SEs neigen erst bei hohem Potential zur Oxidation [73]. Sie eignen sich somit zur Erschließung von Hochvolt-Kathodenmaterialien mit Potentialen im Bereich von 5 V gegen Li/Li^+ für die Verwendung in Batterien, was wiederum die Energiedichte erhöht [13].
- **Verringerte Konzentrationsgradienten im Elektrolyten:** Vor allem anorganische SEs weisen eine hohe Li-Ionen-Transferzahl auf sowie eine deutlich höhere Konzentration an Li-Ionen im Vergleich zu LEs. Dadurch werden Konzentrationsgradienten sowie die daraus resultierenden Konzentrationsüberspannungen im Elektrolyten stark reduziert. Vor allem bei hohen Stromdichten kann dies einen bedeutenden Vorteil darstellen gegenüber der LIB [26, 71].

Auch wenn die genannten Punkte nicht auf alle SSB-Materialien und -Zellkonzepte gleichermaßen zutreffen, bietet sich dennoch ein breiter Spielraum, um mittels gezielter Designs und Materialkombinationen deutliche Fortschritte im Vergleich zur LIB-Technologie zu erzielen. So wird die theoretisch auf lange Sicht erreichbare Energiedichte beispielsweise von Schmaltz et al. auf 410 $\mathrm{Wh\,kg^{-1}}$ bzw. 1275 $\mathrm{Wh\,l^{-1}}$ beziffert [23], was eine signifikante Verbesserung im Gegensatz zu den bislang erreichten Werten kommerzieller LIBs bedeuten würde, die aktuell noch unter 300 $\mathrm{Wh\,kg^{-1}}$ bzw. unter 800 $\mathrm{Wh\,l^{-1}}$ liegen [8, 13, 14].

2.3.2 Zellkonzepte

Bei der Kathode handelt es sich in der SSB um eine Kompositelektrode, bestehend aus AM und SE sowie optionalen Additiven oder Leitzusätzen. Die verwendeten AM unterscheiden sich aktuell nicht von denen in LIB-Kathoden. Die gängigsten in der Forschung untersuchten Zellkonzepte für SSB lassen sich daher im Wesentlichen in Bezug auf die Wahl der Anode und die Architektur des Elektrolyts in Kompositelektrode und Separator differenzieren.

Anode
Die größte Ähnlichkeit zur herkömmlichen LIB in Bezug auf die Architektur weisen Konzepte auf, bei denen lediglich der Flüssigelektrolyt durch einen SE ersetzt wird, welcher die Kompositelektroden auf beiden Seiten durchsetzt und auch als Separatorschicht dazwischen verwendet wird. Hierbei können auf der Anodenseite identische AM verwendet werden wie in der LIB (z. B. Gr, gegebenenfalls mit Si-Zusätzen), was jedoch keinen wesentlichen Fortschritt in Bezug auf die Energiedichte erlaubt. Durch die höhere Masse des SE kann im Gegenteil sogar eine Verschlechterung der gravimetrischen Energiedichte vorliegen [13].

Demgegenüber lassen sich durch die Einbringung einer LMA erhebliche Vorteile realisieren, was letztlich eine zentrale Motivation für die Entwicklung der SSB darstellt. Li-Metall bietet etwa die zehnfache spezifische Kapazität im Vergleich zu Gr bei einem Ruhepotential von 0 V vs. $\mathrm{Li/Li^+}$, sodass sich bei gleichbleibendem Energieinhalt die Masse und das Volumen der Zelle signifikant reduzieren lassen. Zur Senkung des Grenzfächenwiderstandes sowie zur Vermeidung von Porenbildung und Dendritenwachstum sind Zwischenschichten aus verschiedensten Materialien möglich (z. B. legierungsbildende Metalle), die die morphologische Stabilität erhöhen [80–82].

Die Architektur anodenfreier Zellen (engl. *anode-free* oder *reservoir-free*) verzichtet hingegen vollständig auf die Einbringung von metallischem Li oder eines anderen Anodenaktivmaterials während der Fertigung. Stattdessen befindet sich auf der Anodenseite lediglich der Stromableiter, der als Träger für die Abscheidung des aus der Kathode deinterkalierten Li dient [23, 83]. Die LMA bildet sich somit im Zuge des ersten Ladevorgangs an der Grenzfläche zwischen anodischem Stromableiter und Separator. Neben der weiteren Steigerung der Energiedichte werden durch diesen Aufbau der Herstellungsprozess vereinfacht, Kosten gesenkt und mögliche Nachteile durch Unreinheiten in der Li-Folie umgangen [83].

Elektrolyt

Im einfachsten Aufbau wird dasselbe SE-Material in Separator und Kompositelektrode verwendet. Jedoch existiert bisher kein Material, das alle der vielfältigen Anforderungen an den SE einer SSB erfüllt. Um Synergieeffekte zu nutzen und im besten Fall die Vorteile zweier Materialien zu kombinieren, werden deshalb Hybridkonzepte erforscht, bei denen zwei SE-Materialien in einer Zelle kombiniert werden, was auch als Komposit-SE bezeichnet wird [23, 69]. Beispielsweise kann ein sulfidischer Elektrolyt aufgrund seiner hohen ionischen Leitfähigkeit als Katholyt verwendet werden, während als Separator in derselben Zelle ein Oxid zum Einsatz kommt, um Sicherheit und Verträglichkeit mit der LMA zu gewährleisten. Auch kann ein Material lediglich an der Grenzfläche Anode | Separator als dünne Schutzschicht oder zur Stabilisierung der reversiblen Li-Abscheidung eingebracht werden [69, 84]. Neben einem schichtweisen Aufbau sind Ansätze mit einer homogenen Mischung mehrerer SE-Materialien möglich [85–88]. Hierbei muss stets die Verträglichkeit der Materialien untereinander an den Grenzflächen berücksichtigt werden.

Abseits der reinen SSBs werden zunehmend *semi-solid-state-* oder *almost-solid-state*-Konzepte entwickelt, bei denen neben einem SE weiterhin ein gewisser Anteil an LE oder einem gelartigen Polymerelektrolyten in der Zelle vorhanden ist [89]. Ziel dahinter ist unter anderem die bessere Benetzung der AM-Oberfläche in der Elektrode. Als Separator kommt dabei in der Regel ein reiner SE zur Anwendung, um Sicherheit, mechanische Stabilität und Kompatibilität zur LMA zu gewährleisten. Derartige Architekturen können im Zielkonflikt zwischen Energiedichte, Leistungsdichte, Sicherheit und Herstellungsaufwand je nach Anforderung einen geeigneten Kompromiss darstellen.

2.3.3 Materialklassen der Festelektrolyte

Der Transportmechanismus in SEs unterscheidet sich dahingehend von dem in flüssigen Systemen, dass im Festkörper, mit Ausnahme einiger polymerer Elektrolyte, lediglich Li-Ionen beweglich sind und die ionische Transferzahl (engl. *transference number*) dementsprechend nahe eins liegt. Diese gibt den Anteil der übertragenen Gesamtladung an, der durch Li-Ionen transportiert wird. Im LE werden dagegen sowohl positiv geladene Li-Kationen als auch negativ geladene Anionen des Leitsalzes transportiert, was vor allem bei hohen Stromdichten zu einem Konzentrationsgefälle und lokaler Verarmung an Li-Ionen führen kann [13, 35, 90]. Bezüglich der ionischen Leitfähigkeit, eines entscheidenden Kriteriums für die Wahl des Elektrolyts, unterscheiden sich die Werte gängiger SEs stark je nach Material, wobei die Spitzenwerte im Bereich der Leitfähigkeiten von LEs liegen oder diese sogar übertreffen. Bei Raumtemperatur sind Leitfähigkeiten zwischen $1 \cdot 10^{-6}\ \mathrm{S\,cm^{-1}}$ und $1 \cdot 10^{-2}\ \mathrm{S\,cm^{-1}}$ erzielbar [13, 23, 71, 73].

Es kommen verschiedene Materialklassen in Betracht, wobei sich die gängigsten in die Kategorien Oxide, Sulfide, Halide und Polymere einteilen lassen. Diese weisen unterschiedliche Vor- und Nachteile in Bezug auf Leitfähigkeit, chemische und thermische Stabilität, mechanische Eigenschaften oder Prozessierbarkeit auf. Daher lohnt sich bei der Bewertung der Eignung eines

Materials mitunter eine Differenzierung zwischen dem Einsatz als Separatormaterial und dem Einsatz als Ionenleiter innerhalb der Kompositelektrode. Je nach Zellkonzept kann die Verwendung zweier unterschiedlicher SE-Materialien innerhalb einer Zelle als Komposit-Ansatz vorteilhaft sein (siehe Unterkapitel 2.3.2) [23, 73].

Die höchsten Leitfähigkeiten besitzen Sulfide, zu deren bekanntesten Vertretern Thiophosphate und Argyrodite zählen. Nachteilig ist die geringe elektrochemische Stabilität sowohl auf Anoden- als auch auf Kathodenseite, wobei die Einbringung von schützenden Beschichtungen eine mögliche Gegenmaßnahme bietet [26, 73, 76].

Eine etwas geringere Leitfähigkeit weisen oxidische Materialien auf, wie z. B. Lithium-Aluminium-Titanphosphat (LATP), Lithium-Aluminium-Germaniumphosphat (LAGP) oder Lithium-Lanthan-Zirkoniumoxid (LLZO). In oxidischen SE-Schichten können in der Praxis insbesondere die hohe Anzahl an Korngrenzen sowie deren Eigenschaften eine Herausforderung darstellen, da diese die effektive ionische Leitfähigkeit der Schicht reduzieren. LLZO als besonders interessanter Vertreter der Oxide wird detaillierter in Unterkapitel 2.3.5 behandelt.

Halide wie Lithium-Indiumchlorid, die zunehmend größere Aufmerksamkeit in der Forschung erhalten, verfügen über eine hohe ionische Leitfähigkeit und sind zudem besser kompatibel mit den gängigen Kathodenmaterialien als Sulfide. Problematisch ist jedoch vor allem die Reduktionsanfälligkeit in Kontakt mit der Anode, weshalb Halide vor allem für die Verwendung als Katholyt geeignet scheinen [91, 92].

Polymere (z. B. Polyethylenoxid) weisen überwiegend eine geringere Li-Transferzahl und eine im Vergleich geringere Leitfähigkeit bei Raumtemperatur auf [73, 74]. Zudem kann das Dendritenwachstum aufgrund der geringen mechanischen Steifigkeit dieser Materialien nur unzureichend unterdrückt werden, außerdem ist die thermische Stabilität begrenzt [69, 73]. Vorteile bieten Polymere dagegen durch ihre leichte Verformbarkeit, was eine homogene Benetzung der AM-Oberfläche ermöglicht, und sind elektrochemisch stabil gegenüber Li-Metall [73, 74]. Polymer-SEs bestehen aus einer Polymermatrix mit darin gelöstem Leitsalz und weisen damit hohe Ähnlichkeit zu LEs auf, weshalb eine Bezeichnung als Brückentechnologie auf dem Weg von flüssigen zu festen Elektrolyten gängig ist [69].

2.3.4 Zentrale Herausforderungen

Auch wenn im Labormaßstab vereinzelt vielversprechende Prototypen von SSBs realisiert werden, besteht weiterhin erheblicher Entwicklungsbedarf und es verbleiben zahlreiche Herausforderungen auf dem Weg zu einer breiten industriellen Anwendung. Die wesentlichen Themen werden im Folgenden dargelegt.

- **Materialentwicklung des SE:** Die ionische Bulkleitfähigkeit einiger SE-Materialien, also die Leitfähigkeit innerhalb der Körner, ist derzeit bereits mit derjenigen von gängigen Flüssigelektrolyten vergleichbar oder vereinzelt sogar höher [26, 73]. Um einen deutlichen Fortschritt gegenüber der LIB-Technologie zu erzielen und außerdem Nachteile

der SSB durch schlechtere effektive Transporteigenschaften in der Kompositelektrode zu kompensieren, besteht jedoch weiterhin Forschungsbedarf zur Steigerung der ionischen Leitfähigkeit von SEs [26]. Gleichzeitig müssen dabei weiter Eigenschaften wie die thermische und mechanische Stabilität gewährleistet sein. Einen vielversprechenden Ansatz stellt die Kombination verschiedener SE-Materialien zu Komposit-Elektrolyten dar, um die jeweiligen Vorteile der Einzelmaterialien zu vereinen [85, 86]. Hierfür sind weitere Fortschritte bei der Materialentwicklung erforderlich, insbesondere hinsichtlich der Stabilität und Kompatibilität der verschiedenen Materialien untereinander.

- **Grenzflächen innerhalb des SE:** Anorganische polykristalline SEs weisen typischerweise Korngrenzen zwischen den Partikeln auf [75, 93]. Diese sind für Li-Ionen mitunter deutlich schlechter leitfähig als die Körner selbst, weshalb zwischen Bulkleitfähigkeit und Korngrenzenleitfähigkeit unterschieden werden kann [94, 95]. In diesem Fall liegt die tatsächlich messbare Leitfähigkeit einer Schicht mit hohem Korngrenzenvolumen unter der Bulkleitfähigkeit des Materials. Das trifft vor allem auf Oxidkeramiken zu, während in Sulfiden zwar ebenfalls Korngrenzen vorliegen, wobei der Korngrenzenwiderstand hier in der Regel deutlich geringer ausfällt als in Oxiden. Die Gesamtleitfähigkeit wird dementsprechend weniger beeinflusst [96]. In Kapitel 5.2.1 wird mittels Simulationen aufgezeigt und diskutiert, wie sich eine durch Korngrenzeneffekte verringerte ionische Leitfähigkeit konkret auf das Verhalten einer Kompositkathode im Betrieb auswirkt.

  Neben der Beeinträchtigung der Leiteigenschaften wird vermutet, dass Korngrenzen vor allem bei Oxiden eine wesentliche Rolle beim Dendritenwachstum und der Bildung von Li-Filamenten innerhalb von SE-Schichten spielen [93, 97, 98]. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, geeignete Strategien zur Kontrolle der Korngrenzen zu entwickeln, beispielsweise durch eine Verringerung des Korngrenzenvolumens oder durch gezielte Modifikation der Korngrenzeneigenschaften, wobei optimierte Prozessierungsverfahren helfen können [75, 99, 100].

- **Grenzflächen zwischen SE und AM:** Da eine große Kontaktfläche zwischen AM und SE für den Ladungstransfer erstrebenswert ist, steigt auch das Risiko für unerwünschte Nebenreaktionen, Degradation und die Bildung schlecht leitender Zwischenphasen [101–103]. Sowohl während der Herstellung im Zuge von Sinterprozessen als auch im Betrieb der Zelle, wo beispielsweise an der Kathodenseite durch das hohe Potential die Gefahr der Oxidation des SE besteht, stellt dies je nach Kombination der Materialien ein wesentliches Problem dar. Entgegenwirken können schützende Beschichtungen des AM, die als eine Art künstliche SEI fungieren und das Fortschreiten der Nebenreaktionen begrenzen [104].

- **Einfluss der Mikrostruktur auf den effektiven Ladungstransport:** Eine niedrige Tortuosität und eine geringe Restporosität sind nötig, um keine zusätzlichen mikrostrukturellen Transporthemmnisse in Separator und Kompositelektrode zu induzieren [26, 92, 105, 106]. Zudem muss eine hohe Kontaktfläche zwischen den Materialien sichergestellt

werden, was bei Feststoffen deutlich herausfordernder ist als bei Flüssigelektrolyten. Dabei ist unter anderem das Design der Partikelgrößen der beiden Fraktionen entscheidend [107]. Außerdem ist das Mischverhältnis aus AM und SE ein essentieller Designparameter, welcher die effektiven Transporteigenschaften (sowohl ionisch als auch elektronisch) und die aktive Austauschoberfläche beeinflusst. Diese Abhängigkeiten werden in Kapitel 5 in modellbasierten Designstudien aufgezeigt und diskutiert, um die Basis für eine effiziente Optimierung der Kompositelektrode zu schaffen.

- **Integration der LMA:** Zum einen steht hier die Gewährleistung elektrochemischer Stabilität des SE im niedrigen Potentialbereich der metallischen Anode im Fokus. Ähnlich wie auf der Kathodenseite ist starke Alterung durch die fortschreitende Reduktion von SE-Komponenten und die mögliche Bildung resistiver Phasen problematisch. Derzeit diskutierte Maßnahmen beinhalten Beschichtungen der Anode oder zweischichtige Separatorkonzepte, um im direkten Kontakt zur Anode ein Material einzubringen, das eine hohe Stabilität gegenüber Li-Metall gewährleistet (z. B. LLZO) [23, 80, 92, 108]. Zudem ist die Kontrolle der Morphologie während der Zyklisierung von hoher Bedeutung, was unter anderem durch Wahl des extern applizierten Drucks oder durch Zwischenschichten erreicht werden kann. Ein uniformer Kontakt zwischen SE und LMA ist essentiell, um über die Fläche homogene Stromdichten und damit eine gleichmäßige Abscheidung und Auflösung von Li zu ermöglichen [80, 81]. Dies kann zudem zur Unterdrückung des Wachstums von Li-Dendriten senkrecht zur Anode beitragen, was bei inhomogener Stromdichte begünstigt wird [109].
- **Chemo-mechanische Volumenänderung:** Durch die Steifigkeit der Materialien in SSB-Kompositelektroden ohne Flüssigkomponente stellt die volumetrische Expansion des AM eine noch größere Hürde dar als bei konventionellen LIBs [110, 111]. Verlust des Kontaktes zwischen den Partikeln, Aufbrechen der Partikel, Delamination und Porenbildung sind die möglichen Folgen der Dilatation und müssen beherrscht werden [112]. Die mechanischen Eigenschaften der Materialien und die Höhe der Volumenausdehnung des AM sind hierbei entscheidend, wobei auch die Mikrostruktur die effektiven Eigenschaften maßgeblich beeinflussen kann [110]. Das Einbringen geringer Anteile weicherer Elektrolyte oder Binder in einem hybriden Konzept könnte eine Lösung sein, ebenso wie fortschrittliche Designansätze (Partikelgrößenoptimierung, Beschichtung des AM) oder Druckmanagement [107, 110]. Um möglichen negativen Auswirkungen durch mechanische Belastung entgegenzusteuern, ist ein von mikrostruktureller Seite balanciertes Elektrodendesign notwendig, das genügend Transportpfade bereitstellt und auftretenden Kontaktverlust in einem gewissen Ausmaß kompensieren kann. Zudem sollten AMs mit reduzierter Volumenausdehnung entwickelt werden, was möglicherweise mit einer Kombination aus mehreren Materialien erreicht werden kann [111].

2.3.5 Lithium-Lanthan-Zirkoniumoxid als Festelektrolyt

Da in Kapitel 5 ein Zellaufbau mit dem oxidischen $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (LLZO) als SE modelliert wird, werden als Grundlage dafür im Folgenden die Besonderheiten und Herausforderungen dieses Materials im Speziellen beleuchtet. Oxidkeramische Festelektrolyte stellen aufgrund ihrer hohen elektrochemischen, thermischen und mechanischen Stabilität eine aussichtsreiche Option für die Anwendung in Batterien dar [73, 75]. Innerhalb dieser Materialklasse hat sich das granatartige LLZO aufgrund seiner vergleichsweise hohen ionischen Leitfähigkeit sowie der guten Kompatibilität mit Li-Metall als ein führender Kandidat für den Einsatz in SSBs etabliert [75, 113–117]. LLZO zeigt über einen breiten Temperaturbereich eine hohe elektrochemische Stabilität, was einen Vorteil in Bezug auf die Sicherheit bietet. Abhängig von der Dotierung (z. B. Gallium, Tantal, Aluminium) werden bei Raumtemperatur ionische Leitfähigkeiten von etwa 0.5 $\mathrm{mS\,cm^{-1}}$ bis 1 $\mathrm{mS\,cm^{-1}}$ erreicht [78, 118–120].

Allerdings ist der Einsatz von LLZO auch mit verschiedenen Herausforderungen verbunden, die derzeit intensiv in Wissenschaft und Forschung untersucht werden. Die erreichbare Leitfähigkeit liegt unterhalb der Werte sulfidischer SE und damit auch unter der von gängigen LEs [26, 121]. Generell haben die vorhandenen Korngrenzen einen starken negativen Einfluss auf die Leitfähigkeit, da die Korngrenzenleitfähigkeit mehrere Dekaden unter der Bulkleitfähigkeit liegt [75, 95, 122, 123]. Dies ist ein wesentlicher Grund dafür, dass LLZO-Schichten, die mittels unterschiedlicher Herstellungsverfahren und bei verschiedenen Prozesstemperaturen hergestellt werden, stark variierende Leitfähigkeiten aufweisen, die zum Teil deutlich geringer sind als die Bulkleitfähigkeit des Materials [124, 125]. Dementsprechend ist es von zentraler Bedeutung, Schichten mit einem geringen Volumenanteil an Korngrenzen und einer möglichst geringen Porosität herzustellen, um zusätzliche Einschränkungen des effektiven Ionentransports durch eine erhöhte Tortuosität zu vermeiden. Weiterhin sind LLZO-Separatorschichten unter bestimmten Bedingungen anfällig für Kurzschlüsse, wenn Li-Dendriten auf der Anode wachsen, was mutmaßlich bevorzugt entlang der Korngrenzen passiert [126, 127]. Die genauen Mechanismen, die zu diesem Effekt führen, sind derzeit Gegenstand der Forschung. Bei der Verwendung von LLZO als Elektrolyt in einer Kompositelektrode stellt die oftmals unzureichende Benetzung an den Grenzflächen zwischen AM und SE ein Problem dar, da dies die effektive Austauschoberfläche für den Ladungstransfer reduziert.

Sowohl zur Verringerung des Korngrenzenanteils und der Porosität als auch zur Erhöhung der Kontaktfläche in Kompositelektroden sind in der Regel hohe Sintertemperaturen ($> 1000\ ^\circ\mathrm{C}$) erforderlich. Dies führt zu erhöhten Prozesskosten und schränkt die Auswahl geeigneter Kathodenaktivmaterialien ein, da hohe Temperaturen die Zersetzung des AM sowie die Bildung transportlimitierender Zwischenschichten an den Grenzflächen zwischen den Materialien beschleunigen können [26, 75, 113, 124].

2.3.6 Herstellung von Zellkomponenten mittels Pulver-Aerosol-Depositionsmethode

Eine Alternative zu konventionellen Hochtemperatur-Sinterprozessen für die Herstellung von SSBs mit oxidischen SEs stellt die Pulver-Aerosol-Depositionsmethode (PAD) dar, die auch als aerosolbasierte Kaltabscheidung bezeichnet wird. Hierbei handelt es sich um einen lösemittelfreien Prozess zur Erzeugung dichter keramischer Schichten bei Raumtemperatur direkt aus dem Ausgangspulver. Mit der PAD können grundsätzlich Schichtdicken in einem breiten Bereich von etwa 200 nm bis zu mehreren hundert Mikrometern realisiert werden. [128–130]. Das Verfahren kann als Sprühprozess beschrieben werden und weist prinzipiell Ähnlichkeiten zum Sandstrahlen auf. Im Unterschied dazu verbleibt jedoch ein Teil der auftreffenden Partikel auf dem Substrat und bildet bei geeignet gewählten Prozessparametern eine kompakte Schicht. Die PAD stellt damit eine Alternative zu gängigen Dünn- und Dickschichtherstellungsverfahren dar [129].

Der Aufbau einer PAD-Anlage besteht aus einer Aerosolkammer und einer daran angeschlossenen Abscheidekammer [125, 131, 132]. In der Abscheidekammer wird zunächst ein Vakuum erzeugt, wodurch zwischen den Kammern eine Druckdifferenz entsteht. Das Ausgangspulver wird in der Aerosolkammer mit Hilfe eines Trägergases dispergiert, sodass das Aerosol entsteht. Durch eine Düse werden die Partikel aus dem Aerosol mit mehreren Hundert Metern pro Sekunde auf das Substrat in der Abscheidekammer gelenkt, wobei die Druckdifferenz für die Beschleunigung der Partikel sorgt. Beim Auftreffen auf das Substrat fragmentieren die Partikel, wobei ein Teil des Materials haften bleibt und zur Schichtbildung beiträgt.

Der zugrunde liegende Abscheidemechanismus wird als *room temperature impact consolidation* bezeichnet und ist in der einschlägigen Literatur genauer beschrieben [129, 130, 133]. Durch wiederholtes Überfahren eines Bereichs kann die Schichtdicke erhöht und das zuvor bereits abgeschiedene Material weiter verdichtet werden. Durch das Aufbrechen der Partikel entsteht eine nanokristalline Struktur, was die Anzahl der Korngrenzen erhöht. Zudem entstehen infolge des Abscheidemechanismus hohe mechanische Schichtspannungen zwischen den Partikeln. Darüber hinaus wird eine Verzerrung des Kristallgitters beobachtet, was ebenfalls negative Auswirkungen auf die funktionellen Eigenschaften der Schicht hat [125, 134].

Die PAD wird zur Herstellung keramischer Schichten wie beispielsweise Aluminiumoxid, Titanoxid oder Bariumtitanat eingesetzt [130]. Die so erzeugten Schichten finden Anwendung als Schutzschichten, in Sensorapplikationen, als magnetische Keramik sowie zunehmend auch in Komponenten für energietechnische Anwendungen wie Brennstoff-, Solar- oder Batteriezellen [125, 131, 132, 135, 136]. Auch die Co-Deposition einer Mischung aus mehreren Materialien ist möglich, wodurch der Anwendungsbereich erweitert und die Herstellung von Kompositschichten ermöglicht wird [128, 130].

Die mittels PAD hergestellten Schichten zeichnen sich durch eine hohe Dichte aus (etwa 95 % und höher), die ohne jeglichen Wärmeeintrag bei Raumtemperatur erreicht wird [129]. Der

geringe Energieeinsatz stellt somit einen wesentlichen Vorteil gegenüber anderen Techniken zur Herstellung keramischer Schichten dar und kann zur Reduktion der Prozesskosten beitragen. Die Verarbeitung bei Raumtemperatur ermöglicht zudem Materialkombinationen für Substrat und Schicht mit stark unterschiedlichen Schmelzpunkten oder unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten, was bei konventionellen Sinterprozessen problematisch ist.

In den letzten Jahren rücken Anwendungen des PAD-Verfahrens im Bereich der SSB zunehmend in den Fokus der Forschung, da sich aus den Charakteristika des Prozesses und der erzeugten Schichten verschiedene Vorteile ergeben [125, 132]. Die PAD weist Vorteile bei der Herstellung keramischer Separatorschichten auf, da deutlich dünnere Schichten realisiert werden können als beim herkömmlichen Folienziehen und zudem kein Hochtemperatur-Sinterschritt erforderlich ist [137, 138]. Zudem wurden mittels PAD bereits Kompositelektroden hergestellt, indem Pulvermischungen aus SE (z. B. LLZO oder LATP) und AM (z. B. LCO oder NMC) simultan abgeschieden wurden [128, 139, 140].

Gängige Kathodenmaterialien sind bei Hochtemperatur-Sinterprozessen häufig anfällig für Zersetzungsreaktionen an den Grenzflächen sowie für die Bildung unerwünschter, schlecht leitender Zwischenschichten [23, 75]. Dieses Problem kann durch die Verarbeitung bei Raumtemperatur im PAD-Prozess vermieden werden, während gleichzeitig hohe Austauschoberflächen und ein guter Kontakt zwischen den Materialien erreicht werden. Zudem können die Prozesskosten reduziert werden, was das Verfahren für eine industrielle Anwendung interessant macht [125]. Darüber hinaus wird der Anteil inaktiver Materialien reduziert, da der Prozess ohne Binder, Lösungsmittel oder andere Additive auskommt und eine starke Haftung zwischen den Partikeln ermöglicht.

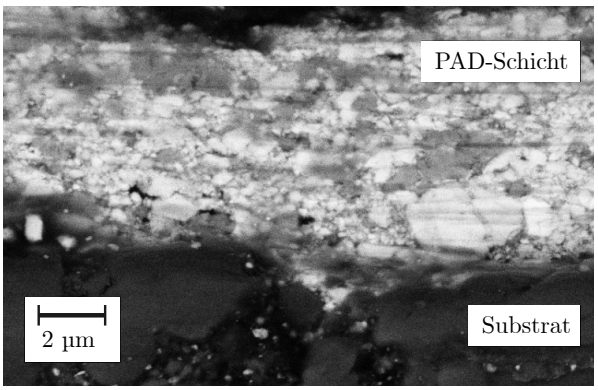


Abbildung 2.3: REM-Aufnahme einer mittels PAD gefertigten Kompositschicht aus LLZO und NMC (je 50 %) auf einem Substrat aus Aluminiumoxid. Angepasste Darstellung von Hennerici et al. [128], veröffentlicht unter CC BY 4.0.

Eine Aufnahme mittels REM einer Kompositschicht aus LLZO und NMC auf einem Substrat aus Aluminiumoxid ist in Abbildung 2.3 dargestellt. Die Probe wurde am Lehrstuhl für Funktionsmaterialien der Universität Bayreuth mittels PAD hergestellt. Nachteilig können sich die Nanokristallinität, Kristallgitterverzerrungen sowie hohe mechanische Schichtspannungen

infolge des Abscheidemechanismus auf die Eignung von PAD-Schichten für Batterieanwendungen auswirken. Eine mögliche Folge ist eine verringerte Leitfähigkeit der so hergestellten SE-Schichten im Vergleich zum Bulkmaterial [125, 132]. Durch gezielte thermische Nachbehandlungen kann dem entgegengewirkt und eine teilweise Wiederherstellung der funktionellen Eigenschaften der Materialien erreicht werden (z. B. elektronische oder ionische Leitfähigkeit) [125, 128, 141]. Einerseits führen höhere Temperaturen zu einem Wachstum der Partikel, andererseits wird eine Relaxation der durch den Abscheidemechanismus induzierten Schichtspannungen beobachtet, was bereits bei Temperaturen deutlich unter der herkömmlichen Sintertemperatur erreicht wird [134]. Bei der thermischen Nachbehandlung muss jedoch sichergestellt werden, dass keine signifikanten Zersetzungsreaktionen auftreten, wie sie bei Hochtemperatursinterprozessen beobachtet werden. Andernfalls würden die Vorteile der PAD gegenüber anderen Herstellungsverfahren relativiert.

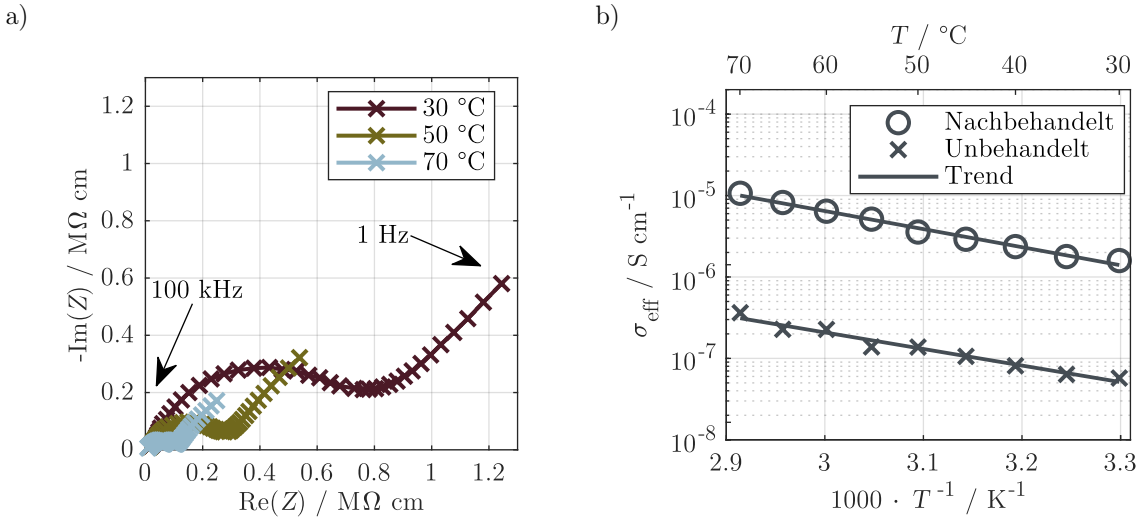


Abbildung 2.4: a) Impedanzspektren einer PAD-LLZO-Schicht im Zellaufbau Cu | LLZO | Li nach moderater thermischer Nachbehandlung bei 400 °C in Abhängigkeit von der Betriebstemperatur. Die Impedanzwerte sind auf die Fläche und Dicke der LLZO-Schicht normiert. b) Berechnete Leitfähigkeit der thermisch nachbehandelten Schicht im Vergleich zu einer unbehandelten Schicht, aufgetragen über der reziproken Temperatur analog zu gängigen Darstellungen der Temperaturabhängigkeit im Arrhenius-Stil. Die durchgezogenen Linien veranschaulichen den Trend. Die Proben wurden vom Lehrstuhl für Funktionsmaterialien der Universität Bayreuth bereitgestellt.

Abbildung 2.4 zeigt den Einfluss der Betriebstemperatur auf die Impedanz sowie die daraus berechnete Leitfähigkeit einer thermisch nachbehandelten PAD-LLZO-Schicht. Dafür wurde LLZO mittels PAD auf einem Substrat aus Kupfer (Cu) abgeschieden. Zur Nachbehandlung wurde die Probe anschließend für eine Stunde einer Temperatur von 400 °C unter Stickstoffatmosphäre ausgesetzt. Danach wurde eine Li-Folie auf der Oberfläche der LLZO-Schicht platziert. Die Leitfähigkeit wurde bei einem kontrollierten uniaxialen Druck auf die Zelle von

2 MPa in einem *CompreDrive*-System des Herstellers rhd instruments mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) im Temperaturbereich zwischen 30 °C und 70 °C charakterisiert (Abbildung 2.4 a)). Die Zellen wurden im Rahmen des Projekts AdBatt innerhalb des FestBatt-Forschungsclusters in Zusammenarbeit mit dem Lehrstuhl für Funktionsmaterialien der Universität Bayreuth untersucht, an dem auch die Herstellung der Schichten erfolgte [142]. Das experimentelle Vorgehen und die Hintergründe der thermischen Nachbehandlung im Kontext von PAD-Schichten sind in der Arbeit von Hennerici et al. beschrieben [143].

In Abbildung 2.4 b) ist die aus den EIS-Daten der thermisch nachbehandelten Schicht berechnete Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Betriebstemperatur aufgetragen. Zum Vergleich sind zudem die Werte einer identischen Schicht ohne Nachbehandlung dargestellt. Es wird deutlich, dass die moderate thermische Nachbehandlung eine signifikante Steigerung der effektiven Leitfähigkeit um über eine Dekade zur Folge hat. Die unbehandelte Schicht weist bei einer Betriebstemperatur von 30 °C lediglich eine Leitfähigkeit von $5.7 \cdot 10^{-8}\ \mathrm{S\,cm^{-1}}$ auf, während mit dem gewählten Nachbehandlungsverfahren ein Wert von $1.6 \cdot 10^{-6}\ \mathrm{S\,cm^{-1}}$ erreicht wird. Trotz dieser deutlichen Verbesserung liegt die effektive Leitfähigkeit weiterhin etwa zwei bis drei Dekaden unter der berichteten Leitfähigkeit von gesinterten LLZO-Schichten [78, 124] sowie um etwa drei Dekaden unter der effektiven Leitfähigkeit von mit Flüssigelektrolyt getränkten Separatoren in der herkömmlichen LIB [144, 145]. Um konkurrenzfähige Batteriezellen herstellen zu können, ist die weitere Optimierung der effektiven Leiteigenschaften von PAD-Schichten durch angepasste Nachbehandlungsverfahren daher essenziell und Gegenstand aktueller Forschungsarbeiten [125, 143].

3 Modellierung von Batterieelektroden

Geeignete Modelle können dazu beitragen, das Verhalten von Batterien auf Elektroden-, Zell- oder Modulebene besser zu verstehen und vorherzusagen. Abhängig von der Zielsetzung und Skala können dabei elektrische, elektrochemische, thermische oder chemo-mechanische Prozesse betrachtet werden, wobei mitunter auch die Kopplung mehrerer Domänen von Interesse ist. In diesem Kapitel liegt der Fokus auf elektrischen und elektrochemischen Modellen zur Beschreibung des Klemmenspannungsverhaltens, da diese für die weiteren Inhalte der Arbeit von besonderer Relevanz sind. Zunächst wird in Unterkapitel 3.1 ein Überblick über bestehende Modellansätze gegeben, die zur Beschreibung des Spannungsverhaltens von Elektroden und Zellen geeignet sind.

Anschließend wird das TLM als ein Vertreter dieser Modellklasse näher betrachtet. Dazu wird zunächst ein Überblick über dessen Anwendung in der Literatur gegeben (Unterkapitel 3.2). Darauf aufbauend werden in Unterkapitel 3.3 die Modellstruktur und die wesentlichen Gleichungen des in dieser Arbeit verwendeten TLM vorgestellt.

Darüber hinaus wird der wesentliche Unterschied in der Modellstruktur zwischen Zeit- und Frequenzbereichsmodell erläutert, wobei das Frequenzbereichsmodell zur Parameteridentifikation verwendet werden kann. Das entsprechende Vorgehen ist in Unterkapitel 3.5 beschrieben. Die der Modellentwicklung zugrunde liegende Motivation sowie die getroffenen Annahmen werden in Unterkapitel 3.6 diskutiert. Den Abschluss des Kapitels bildet eine Abgrenzung gegenüber anderen Modellklassen anhand einer Erörterung der Vorteile und Limitierungen des TLM-Ansatzes (Unterkapitel 3.7).

Das behandelte Modell wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit weiterentwickelt und gezielt angepasst, um neben konventionellen Elektroden auch fortschrittliche Mischelektroden (Kapitel 4) sowie Feststoffelektroden (Kapitel 5) modellieren zu können.

3.1 Modellansätze zur Beschreibung des Klemmenspannungsverhaltens

Den im Folgenden näher behandelten Modellen ist gemeinsam, dass sie die Klemmenspannung einer Elektrode oder Zelle als zentrale Ausgangsgröße beschreiben. Einige Modelle gehen darüber hinaus und geben Informationen über zellinterne Zustände.

Generell dienen Modelle dazu, das Verhalten von Systemen unter definierten Annahmen und Randbedingungen zu beschreiben. Da es nicht möglich ist, komplexe Systeme in all ihren

Dimensionen und Prozessen vollständig und exakt abzubilden, sind stets Vereinfachungen erforderlich. Der Grad der Abstraktion richtet sich dabei in der Regel nach technischen Randbedingungen wie der verfügbaren Rechenleistung, dem akzeptierten Zeit- und Parametrierungsaufwand sowie nach der jeweiligen Zielsetzung, also der Information, die mithilfe des Modells gewonnen werden soll. Folglich muss bei der Modellentwicklung stets ein Kompromiss zwischen Genauigkeit und Aufwand gefunden werden.

Motivation

Die Beweggründe für die Entwicklung und Anwendung von Batteriemodellen sind vielfältig und beeinflussen die Anforderungen an die jeweiligen Modellansätze.

- Modelle können zum grundlegenden Verständnis relevanter Prozesse beitragen und Einblicke in nicht oder nur schwer messbare Zustände ermöglichen, beispielsweise das Anodenpotential einer Vollzelle oder lokale Lithiierungsgrade. Dadurch kann das mechanistische Verständnis vertieft und die Identifikation betriebslimitierender Parameter erleichtert werden.
- Die Entwicklung neuer und optimierter Batteriedesigns sowie Zellarchitekturen kann durch Modellierung unterstützt und signifikant beschleunigt werden. Im Vergleich zu rein empirischen und experimentellen Entwicklungsansätzen lassen sich dadurch Kosten, Ressourcen und Zeit einsparen. Darüber hinaus können neuartige Materialien oder Materialkombinationen mithilfe der Modellierung häufig schneller hinsichtlich ihrer Eignung bewertet werden. Ebenso kann das Potential innovativer Designs aufgezeigt werden, auch wenn diese fertigungstechnisch noch gar nicht umsetzbar sind, sodass gezielt Forschungsschwerpunkte abgeleitet werden können.
- Modelle können dazu beitragen, optimale Betriebsstrategien vorherzusagen. Ebenso können das Alterungsverhalten und die Lebensdauer unter bestimmten Betriebsbedingungen prognostiziert werden.
- Echtzeitfähige Modelle sind insbesondere für die Schätzung des SOCs, der aktuell verfügbaren Spitzenleistung oder der Reichweite eines Fahrzeugs von besonderem Nutzen und können im Idealfall direkt im Batterie-Management-System (BMS) implementiert werden [146].

Klassifizierung nach Abstraktionsgrad

Eine Einteilung der vielfältigen Modellansätze kann sinnvollerweise nach ihrem Abstraktionsgrad erfolgen. Diese Gruppierung verdeutlicht die unterschiedlichen Zielsetzungen, Informationsgehalte und Anwendungsbereiche der drei grundlegenden Modellklassen, die nachfolgend erläutert werden.

- *Black-Box*-Modelle beschreiben das Batterieverhalten rein datenbasiert und phänomenologisch ohne explizite Einbeziehung physikalischer Zusammenhänge. Zu dieser Klasse zählen beispielsweise Ansätze auf Basis neuronaler Netze, Verfahren des maschinellen Lernens oder andere Methoden der künstlichen Intelligenz. Der Zusammenhang zwi-

schen Eingangs- und Ausgangsgrößen wird dabei direkt aus Daten erlernt, ohne dass die zugrunde liegenden physikalischen Prozesse explizit modelliert werden [147–149].

- *Grey-Box*-Modelle stellen eine Zwischenstufe zwischen rein datenbasierten und physikalisch fundierten Ansätzen dar. Sie sind in der Regel ebenfalls phänomenologisch beziehungsweise verhaltensorientiert, erlauben jedoch einen tieferen Einblick in das Systemverhalten als reine *Black-Box*-Modelle. *Grey-Box*-Modelle basieren auf mathematischen Gleichungen, welche die relevanten Prozesse in vereinfachter Form beschreiben. Ein typisches Beispiel hierfür sind elektrische Ersatzschaltbild (ESB)-Modelle [35, 59, 150]. Eine räumliche Auflösung ist bei diesen Modellen nicht enthalten.
- *White-Box*-Modelle beruhen auf einer physikalisch beziehungsweise physikochemisch fundierten Beschreibung der Batterie. Ziel ist die explizite Berücksichtigung der zugrunde liegenden physikalischen Prozesse und elektrochemischen Reaktionen mithilfe der entsprechenden Gleichungen. Zu dieser Klasse zählen beispielsweise Ansätze nach der Theorie poröser Elektroden wie das Doyle-Fuller-Newman-Modell (DFN) [58, 151, 152]. Solche Modelle verfügen üblicherweise über eine Ortsauflösung und ermöglichen damit die Beschreibung räumlich verteilter Zustandsgrößen innerhalb der Zelle [59, 153–155].

Innerhalb dieser Dreiteilung lassen sich physikalisch motivierte ESB-Modelle als Weiterentwicklung der klassischen *Grey-Box*-Ansätze einordnen, hin zu einer detaillierteren Beschreibung der physikalischen Prozesse [156–158]. Diese Modelle sind weiterhin stark abstrahiert, weisen jedoch eine engere Kopplung zwischen dem beobachtbaren Zellverhalten und den zugrunde liegenden physikalischen Ursachen auf als rein verhaltensorientierte Modelle. Das Ziel besteht darin, als Kompromisslösung bei vergleichsweise geringer Modellkomplexität und beherrschbarem Rechenaufwand einen erhöhten physikalischen Interpretationsgehalt zu erreichen, der den *White-Box*-Modellen möglichst nahekommt [156].

Klassifizierung nach Größenordnung

Eine weitere Möglichkeit zur Klassifizierung von Batteriemodellen besteht in ihrer Einteilung nach der betrachteten räumlichen Skala. Da sich die Prozesse in Batterien über unterschiedlichste Skalen erstrecken, existiert auch für die Modellierung eine große Bandbreite möglicher Ansätze. Dabei lassen sich Modelle auf atomistischer beziehungsweise molekularer Ebene, auf der Ebene einzelner Partikel, auf der Elektrodenebene, auf Zellniveau sowie auf Modul- oder Packebene unterscheiden.

Auf makroskopischer Ebene werden Elektrodenmodelle wie das DFN typischerweise auf der Grundlage homogener Volumenelemente formuliert. Hierzu werden mikroskopische Größen über ein kleines, aber endliches Volumen gemittelt, sodass ein Kontinuumsmodell entsteht, in dem mikroskopische Informationen nur implizit in den relevanten kinetischen Parametern enthalten sind. Diese Beschreibung setzt voraus, dass die betrachteten Phasen den ihnen zugeordneten Raum kontinuierlich ausfüllen. Dabei werden die mikroskopischen Details der realen Elektrodenstruktur, etwa die Porengeometrie zwischen den Feststoffpartikeln oder die genaue Form einzelner Partikel, nicht explizit erfasst [35, 153, 159]. Auf Längenskalen, die deutlich

größer als der Partikelradius sind, kann diese Art der Beschreibung jedoch eine hohe Genauigkeit aufweisen. Darüber hinaus existieren elektrochemische Modelle mit dreidimensionaler Auflösung der geometrischen Struktur, welche so eine Kopplung zwischen mikrostruktureller Ebene und elektrochemischem Zellverhalten ermöglichen [160, 161]. Zusätzlich existieren Multiskalenansätze, bei denen Effekte kleinerer Skalen über Homogenisierungsansätze oder daraus abgeleitete konstitutive Beziehungen in Modelle größerer Skalen integriert werden [159].

Unabhängig von der betrachteten Skala kann ferner zwischen Modellen mit expliziter Ortsauflösung (z. B. DFN) und solchen ohne räumliche Information (z. B. ESB) unterschieden werden.

Kontext dieser Arbeit
Bei dem in dieser Arbeit weiterentwickelten Modellansatz handelt es sich um ein TLM mit impliziter Ortsinformation, das nicht den physikochemischen *White-Box*-Modellen zuzuordnen ist. Andererseits geht das Modell in seinem Detaillierungsgrad über rein phänomenologische ESB-Modelle hinaus, da physikalisch motivierte Zusammenhänge berücksichtigt und räumliche Informationen enthalten sind. Die genaue Beschreibung und Einordnung des Modells folgen in den weiteren Unterkapiteln.

3.2 Anwendungsbereiche von Kettenleitermodellen

Das TLM stellt eine Erweiterung zu nulldimensionalen ESB-Modellen dar, besteht aber grundsätzlich aus denselben konzentrierten elektrischen Netzwerkelementen. Es bietet eine Ortsauflösung und lässt sich am Übergangsbereich zwischen phänomenologischen *Grey-Box*- und physikalischen *White-Box*-Modellen einordnen, da es Informationen über lokale Überpotentiale, Interkalationsströme oder Ladezustände bietet. Gleichzeitig reicht es jedoch nicht an die physikalische Detaillierung von physikochemischen Modellen heran, sodass es eine Kompromisslösung darstellt. Es wird sowohl im Frequenz- als auch im Zeitbereich verwendet.

Frequenzbereich
Das TLM findet in verschiedensten Ausprägungen breite Anwendung zur Charakterisierung des Impedanzverhaltens sowie zur gezielten Identifikation einzelner kinetischer Parameter von Batteriezellen [162–169]. In kommerziellen Softwarelösungen zur Impedanzanalyse ist mitunter eine Funktion zur automatisierten Parameteranpassung einer TLM-Struktur an die Messdaten integriert, sodass sich die Methode auch in rein experimentellen Studien als einfach anzuwendendes Werkzeug zur vertieften Analyse von Impedanzspektren etabliert hat. Häufig wird hierbei eine analytische, approximierte Übertragungsfunktion verwendet [92, 163, 166, 170], die je nach Anwendungsfall auf unterschiedlichen Annahmen und Randbedingungen basiert, was eine reduzierte Modellkomplexität ermöglicht. Beispielsweise kann es je nach Eigenschaften der untersuchten Zelle sinnvoll sein, den Widerstand eines der beiden Transportpfade über die Elektrodendicke (ionisch oder elektronisch) zu vernachlässigen, was die Herleitung der Übertragungsfunktion deutlich vereinfacht [171, 172]. Dieser Ansatz wird häufig von Ar-

beitsgruppen mit Fokus auf Material- oder Elektrodenentwicklung genutzt, um die erweiterten Möglichkeiten der TLM-basierten Charakterisierung verteilter Parameter im Vergleich zu nulldimensionalen ESB-Modellen auszuschöpfen.

Im Zuge gezielter Modellentwicklung kann alternativ ein diskretisierter Ansatz verwendet werden, bei dem eine ausreichend große Anzahl von Netzwerkelementen in der Modellstruktur in Serie geschaltet wird, um das Impedanzverhalten über die seriellen und parallelen Stränge zu berechnen und damit möglichst exakt anzunähern [164, 173, 174]. Die Impedanz der einzelnen Netzwerkelemente wird dabei zunächst isoliert bestimmt und anschließend entsprechend der Netzwerktopologie zur Gesamtimpedanz verrechnet. Je nach Zielsetzung und physikalischer Motivation sind beliebige Erweiterungen und Änderungen der Grundstruktur denkbar. Die Komplexität kann dabei flexibel erhöht und die Struktur um zusätzliche Elemente ergänzt werden.

Siroma et al. entwickelten einen Ansatz zur detaillierten Betrachtung des ionischen Transports in Elektrolyten mit mehreren ionischen Spezies, um Diffusion und Migration zu separieren, Konzentrationsgradienten zu berücksichtigen und dadurch das niederfrequente Verhalten der Elektrode genauer abzubilden [175]. Hierfür wurde der ionische Transportpfad als komplexeres Netzwerk mit mehreren parallelen Elementen aufgebaut [175]. In eine ähnliche Richtung geht die Arbeit von Moškon et al., die mit einer adaptierten Modellstruktur den ionischen Transport feiner in aktive und inaktive Spezies unterteilten [176]. Jeon et al. fokussierten sich auf die bessere Erfassung der Effekte der Kohlenstoff-Binder-Matrix, ebenfalls durch eine Adaption des ionischen Pfades [168]. Talian et al. präsentierten ein zweidimensionales TLM, das die komplexe Topologie der SEI auf der LMA berücksichtigt und die Wechselwirkungen zwischen flüssiger und fester Phase in diesem Bereich detaillierter auflösen soll [177]. Hierzu wird die ursprünglich eindimensionale Modellstruktur um eine laterale Dimension erweitert, sodass lokal Poren innerhalb der SEI nachgebildet werden können. Dieselbe Gruppe untersuchte zudem einen eindimensionalen Modellansatz zur Beschreibung des Impedanzverhaltens von Metallanoden mit dendritisch abgeschiedenem Li an der Oberfläche [178]. Eine über die reine Netzwerkstruktur hinausgehende Weiterentwicklung präsentierten kürzlich Ji und Schwartz [174]. Sie kombinierten ein lineares mit einem nichtlinearen TLM, um zusätzlich die Beschreibung der nichtlinearen Antwort zu ermöglichen.

Anwendungen zur reinen Charakterisierung erstrecken sich über ein breites Spektrum, das von der Trennung partieller Leitfähigkeiten in experimentellen SSB-Kompositelektroden [92, 166, 179] über die materialspezifische Identifikation von CT-Parametern in Mischelektroden [169] und die Bestimmung des Kontaktwiderstands zwischen AM und Stromableiter in Pouchzellen [67] bis hin zur Bestimmung der Tortuosität von Elektroden und Separatoren reicht [162]. Togasaki et al. entwickelten einen Ansatz zur Berechnung der effektiv genutzten Dicke in SSB-Kompositelektroden anhand der mittels TLM identifizierten Parameter [167].

Zeitbereich

Im Zeitbereich liegt der Fokus von Kettenleitermodellen unter anderem auf der Optimierung von Betriebsstrategien, Echtzeitanwendungen, dem vertieften Verständnis elektrodeninterner Prozesse und ihrer Wechselwirkungen sowie der Untersuchung des Einflusses von Alterungseffekten auf das Zellverhalten [156–158, 180–183].

Hahn et al. untersuchten die inhomogene Stromverteilung über die Elektrodendicke in Graphit-Anoden [158]. Anschließend wurde das Modell genutzt, um eine echtzeitfähige modellprädiktive Laderegelung zur Vermeidung von Lithium-Metallabscheidung bei gleichzeitiger Minimierung der Ladedauer zu implementieren [180]. Merla et al. entwickelten ein physikalisch motiviertes Vollzellmodell, das aus zwei seriell geschalteten Elektrodenmodellen in TLM-Struktur besteht und auf Basis von Vollzellmessungen parametriert wurde [182]. Analog zum Ansatz von Hahn enthält jeder Strang ein Partikelmodell mit diskreten Schalenelementen. Der Feststoff-Diffusionswiderstand zwischen den Schichten wurde mittels Pulsmessungen parametriert, während die übrigen kinetischen Parameter aus Daten der EIS bestimmt wurden. Auf Grundlage theoretischer Annahmen über den Einfluss verschiedener Designparameter auf die kinetischen Modellparameter wurden simulative Designvariationen durchgeführt, beispielsweise durch Variation der Partikelradien oder die Abbildung einer gradierten Porosität. Zudem wurden die experimentellen Daten einer gealterten Zelle gefittet, um Alterungsmechanismen durch den Vergleich mit den Parametern einer frischen Zelle zu quantifizieren [182]. Zhuo et al. analysierten detailliert das Diffusionsverhalten in den AM-Partikeln, um das Oberflächenpotential mithilfe einer TLM-Struktur auf Partikelebene im Vergleich zu herkömmlichen ESB-Ansätzen genauer abzubilden [181]. Geng et al. entwickelten ihren Ansatz ausgehend von der Kontinuumsmodellierung mit dem Ziel, das DFN zu vereinfachen und den Rechenaufwand bei gleichzeitigem Erhalt des Informationsgehalts zu reduzieren [157]. Das präsentierte Modell stellt eine Hybridlösung dar, bestehend aus einer TLM-Struktur konzentrierter Elemente in Kombination mit zwei partiellen Differentialgleichungen zur Beschreibung des Massentransports in flüssiger und fester Phase, die aus den DFN-Gleichungen abgeleitet wurden. Die Parameter der konzentrierten Netzwerkelemente wurden auf Basis vorhandener physikalischer Datensätze berechnet, sodass keine empirische Parameteridentifikation durchgeführt wurde. Die Validierung erfolgte durch einen Vergleich mit DFN-Simulationen, wobei sowohl die Klemmenspannung als auch interne Zustandsgrößen hohe Übereinstimmung zeigten. Zusätzlich wurden Einflüsse von Metaparametern wie der räumlichen Diskretisierung und der Weite der Zeitschritte analysiert, um die Recheneffizienz zu erhöhen [157].

Graule et al. präsentierten einen Ansatz, der sich stärker vom DFN abgrenzt, und verwendeten drei gekoppelte Submodelle, die jeweils rein aus konzentrierten ESB-Elementen bestehen [156]. Neben der TLM-Struktur entlang der Elektrodendicke wurden ein Submodell auf Partikelebene sowie ein Submodell in der flüssigen Phase zur Beschreibung der Diffusionsprozesse im Elektrolyten implementiert. Die Ergebnisse der Diffusionsmodelle dienen im jeweils folgenden Zeitschritt als Input für das elektrische Modell, dessen Parameter von den lokalen Konzentrationen abhängen. Daraus ergibt sich eine zeitliche Verzögerung in der Kopplung, die bei

ausreichend kleinen Zeitschritten als unkritisch bewertet wurde [156]. Das Modell basiert auf einem physikalischen Parametersatz, der auf die konzentrierten Elemente übertragen wurde, sodass der Parametrierungsaufwand weiterhin dem eines DFN-Modells entspricht. Ein Vorteil ergibt sich daher nicht in der Parametrierung, jedoch in der Rechenzeit, die um bis zu den Faktor 30 reduziert werden konnte [156].

Braun et al. nutzten einen TLM-Ansatz zur Modellierung von SSB-Kompositelektroden unter Berücksichtigung der charakteristischen Transporteigenschaften [183]. Sowohl im Zeit- als auch im Frequenzbereich wurden Simulationen durchgeführt, um das Verhalten der Kompositelektrode insbesondere im Hinblick auf die Leistungs- und Energiedichte unter Einbeziehung spezifischer Mikrostruktureigenschaften vorherzusagen. Die Parametrierung basierte auf Literaturwerten [183]. Durch virtuelle Variation der Elektrolyt-Schichtdicke konnten die grundsätzlichen Möglichkeiten des Modells als Werkzeug zur Designoptimierung demonstriert werden.

Auch wenn die Anzahl der Zeitbereichsanwendungen des TLM derzeit noch begrenzt ist, zeigt sich, dass der Modellansatz für unterschiedliche Forschungsgruppen ein geeignetes Werkzeug darstellt, um die Lücke zwischen rein physikalischen und rein phänomenologischen Modellen zu schließen. Insgesamt verdeutlicht der Literaturüberblick die vielseitigen Einsatzmöglichkeiten des Modells, was insbesondere durch seine modulare und variabel anpassbare Struktur begünstigt wird.

3.3 Struktur des verwendeten Kettenleitermodells

Im Gegensatz zu physikalischen DFN-Modellen handelt es sich beim TLM um ein weiterentwickeltes ESB-Modell mit räumlicher Diskretisierung. Die elektrochemischen Prozesse werden durch elektrische Netzwerkelemente (Widerstände, Kondensatoren, Spannungsquellen) beschrieben, wodurch sowohl kinetische als auch thermodynamische Eigenschaften der Elektrode abgebildet werden können. Die Anordnung dieser Elemente ist physikalisch durch die Struktur der porösen Elektrode motiviert, was in einer sich entlang der Elektrodendicke wiederholenden Verschaltung identischer Einheiten resultiert. Somit ist implizit eine Ortsinformation enthalten, da jeder Pfad einer relativen Position entlang der Elektrodendicke zugeordnet werden kann. Die im Modell berücksichtigten Prozesse umfassen den Ionentransport im Elektrolyten, den elektronischen Transport im Netzwerk aus AM und optional enthaltenen Leitadditiven, den Transport durch die SEI, den CT an der Grenzfläche zwischen flüssigem Elektrolyt und festem AM, die Festkörperdiffusion innerhalb des AM sowie das Ruhepotential, engl. *open circuit potential* (OCP) des AM. Da die elektronische Leitfähigkeit des AM in herkömmlichen graphitbasierten Anodenmaterialien die ionische Leitfähigkeit im Elektrolyten deutlich übertrifft, kann der Widerstand des elektronischen Pfades mitunter vernachlässigt werden [158]. SEI und CT werden als serielle Prozesse an der Grenzfläche betrachtet und durch je ein RC-Element modelliert, analog zu klassischen Ansätzen der Ersatzschaltbildmodellierung [184,

185]. Der Ionentransport und die Festkörperdiffusion werden durch rein ohmsche Widerstände repräsentiert. Die räumliche Auflösung kommt zustande durch die Unterteilung der Elektrode entlang der Elektrodendicke (Ortskoordinate x) in $n \in \mathbb{N}$ diskrete Elektrodensegmente. Jedes Segment i stellt dabei einen Interkalationspfad zwischen Elektrolyt und AM dar. Die Zählweise der Segmente ist beliebig, wobei in dieser Arbeit das Segment $i = 1$ als das am Separator gelegene Segment definiert wird, also an der Position $x = 0$. Die Nennkapazität der Elektrode C_n wird zu gleichen Teilen auf alle n Segmente verteilt, da eine Diskretisierung mit konstanter Dicke der Segmente angenommen wird. Zwischen diesen befindet sich ein ionischer Widerstand, der die Transporthemmung der Ionen in die Tiefe der Elektrode abbildet. So wird die Erfassung der räumlichen Verteilung des Stromes möglich. In Serie zur TLM-Struktur wird ein rein ohmscher Widerstand R_0 implementiert, der den Widerstand des Ionentransportes im Separator repräsentiert. Die beschriebene Modellstruktur ist schematisch in Abbildung 3.1 als Anordnung der entsprechenden Netzwerkelemente veranschaulicht. Der obere horizontale Pfad bildet hier den ionischen Transportweg im Elektrolyten ab, während der untere Pfad den elektronischen Transportweg im AM darstellt. In dieser Darstellung ist kein elektronischer Widerstand auf dem unteren Pfad enthalten, was unter der Annahme einer hohen elektronischen Leitfähigkeit des AM-Netzwerks gerechtfertigt ist.

Als zweite räumliche Dimension wird zusätzlich in jedem Elektrodensegment ein Partikelmodell implementiert, welches in radialer Richtung (Ortskoordinate r) eine Diskretisierung des Partikels in $m \in \mathbb{N}$ Partikelschalen abbildet. Hierzu werden ideal kugelförmige Partikel angenommen. Analog zum DFN entsteht so eine pseudo-zweidimensionale Modellstruktur, welche einerseits lokale Zustände entlang der Elektrodendicke und andererseits innerhalb der AM-Partikel abbildet. Abbildung 3.2 zeigt die Topologie des Partikelmodells, welches in das Elektrodenmodell an der Stelle des nichtlinearen Spannungsbeitrags der jeweiligen Partikeloberfläche $U_{\mathrm{part},i}$ integriert wird.

Die systembeschreibenden Gleichungen werden in Zustandsraumdarstellung (ZRD) als Gleichungssystem aufgebaut und iterativ über das linear-implizite Euler-Verfahren gelöst [173]. Grundlage der Beschreibung des entwickelten elektrischen Netzwerks sind die Kirchhoff'schen Gesetze für Strom und Spannung, aus denen sich ein System von differentiell-algebraischen Gleichungen (DAE) der allgemeinen Form

$$\boldsymbol{M} \cdot \dot{\boldsymbol{x}} = \boldsymbol{f}(\boldsymbol{x}, u) \tag{3.1}$$

ergibt mit Massematrix $\boldsymbol{M}$, Zustandsvektor $\boldsymbol{x}$ und Eingangsgröße u. Die Ausgangsgleichung in der allgemeinen Darstellung lautet

$$y = c^\top \cdot \boldsymbol{x} + d \cdot u + \xi. \tag{3.2}$$

Dabei ist c der Ausgangsvektor, d der Durchgangsfaktor und ξ der nichtlineare Beitrag. Im Batteriekontext wird die Ausgangsgröße y in der Regel als Klemmen- bzw. Ausgangsspannung

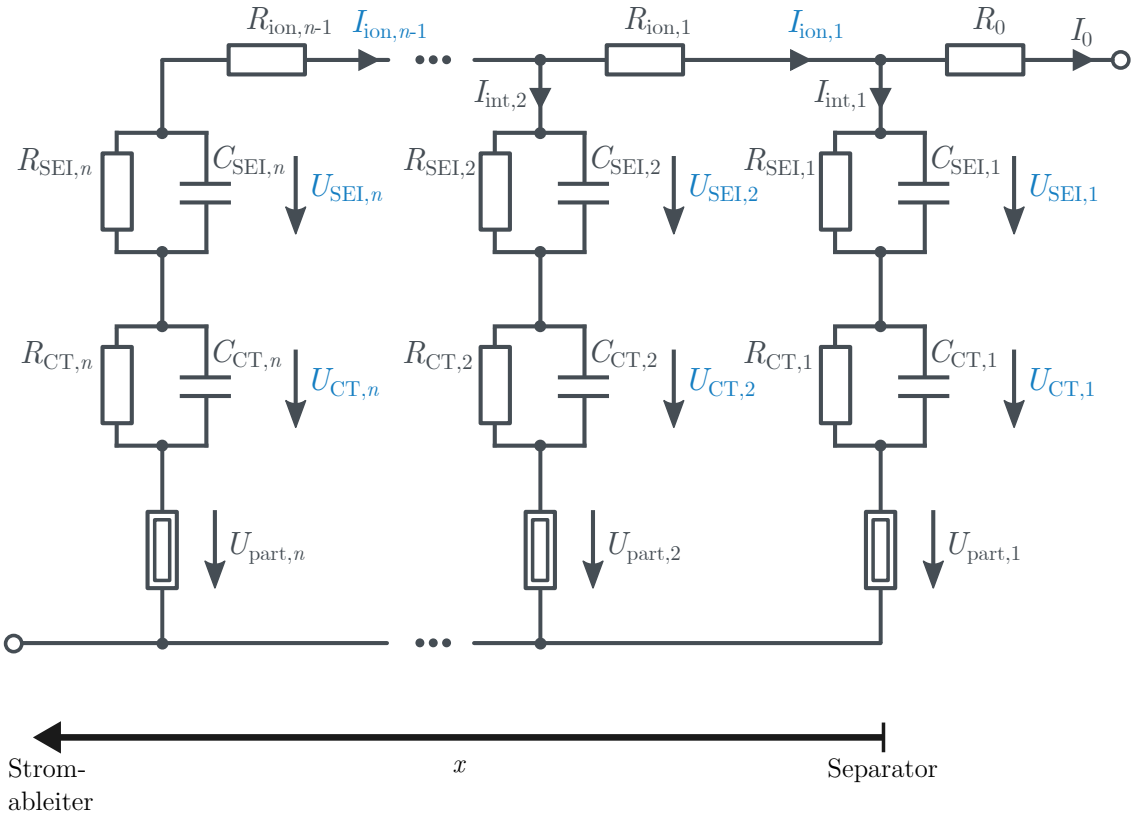


Abbildung 3.1: Elektrodenmodell mit räumlicher Diskretisierung entlang der Ableiternormalen (Ortskoordinate x) und n sich wiederholenden Interkalationssträngen zwischen ionischem Pfad (oben) und elektronischem Pfad (unten). Zustandsgrößen sind blau eingefärbt.

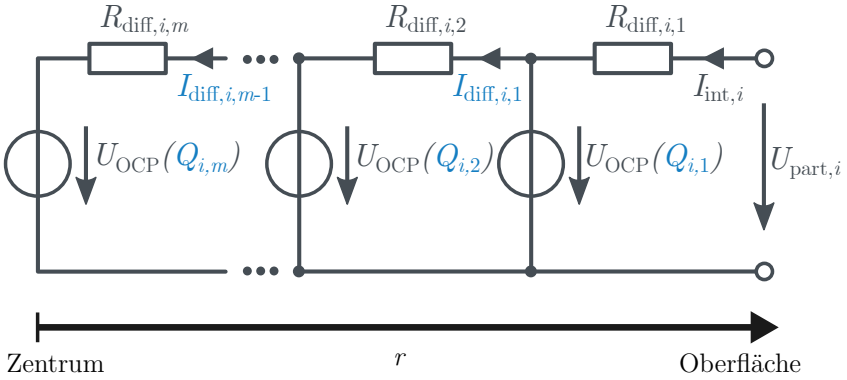


Abbildung 3.2: Partikelmodell mit räumlicher Diskretisierung in radialer Richtung (Ortskoordinate r) von Partikeloberfläche (Partikelschale $j = 1$) zum Zentrum ($j = m$) unter der Annahme ideal sphärischer Partikel. Zustandsgrößen sind blau eingefärbt.

U_{out} definiert, so auch in dieser Arbeit. Passend dazu wird der angelegte Eingangsstrom I_0 als u verwendet. U_{out} und I_0 stellen die beiden einzigen von außen messbaren elektrotechnischen Größen einer Batterie dar. Auf Elektrodenebene ist die Messung der Spannung während des Betriebs nicht trivial, wird aber zumindest in experimentellen Aufbauten mit Referenzelektrode ermöglicht (siehe auch Unterkapitel 3.5). ξ entspricht im vorliegenden Modell dem additiven Beitrag der nichtlinearen, ladungsabhängigen Ruhespannung $U_{\text{OCP}}(Q)$ im Partikel.

Die Zustandsgrößen des Modells sind in den obigen Abbildungen blau markiert und umfassen die dynamischen Spannungen an den RC-Elementen, welche die CT- und SEI-Überspannungen ($U_{\text{CT},i}$, $U_{\text{SEI},i}$) der einzelnen Segmente abbilden, zudem die lokalen ionischen Ströme ($I_{\text{ion},i}$), die Ströme im Festkörper innerhalb der Partikel zwischen den einzelnen Schalen ($I_{\text{diff},i,j}$), sowie die gespeicherte Ladungsmenge in jeder Partikelschale jedes Elektrodensegments ($Q_{i,j}$). Daraus ergibt sich folgender Zustandsvektor der Dimension $2 \cdot n \cdot (m+1) - 1$:

$$\begin{aligned} \boldsymbol{x} = [&U_{\text{CT},1} \ ... \ U_{\text{CT},n} \quad I_{\text{ion},1} \ ... \ I_{\text{ion},n-1} \quad Q_{1,1} \ ... \ Q_{n,m} \\ &I_{\text{diff},1,1} \ ... \ I_{\text{diff},n,m-1} \quad U_{\text{SEI},1} \ ... \ U_{\text{SEI},n}]^\top. \end{aligned} \tag{3.3}$$

Der Interkalationsstrom I_{int} an der Grenzfläche zwischen Elektrolyt und Partikel in Abhängigkeit von der Zeit t ist in der gewählten Form der Systembeschreibung nicht explizit als Zustandsgröße definiert, weshalb dieser mithilfe der $n-1$ ionischen Ströme zwischen den benachbarten Segmenten iterativ für jeden Strang berechnet werden kann:

$$I_{\text{int},i}(t) = I_{\text{ion},i}(t) - I_{\text{ion},i-1}(t), \qquad \text{für } i \in [2, n-1]. \tag{3.4}$$

Im letzten Pfad ($i = n$), per Definition am Stromableiter gelegen, ist der Interkalationsstrom identisch zum Strom des letzten ionischen Pfades, also

$$I_{\text{int},n}(t) = I_{\text{ion},n-1}(t). \tag{3.5}$$

Im ersten Pfad am Separator hingegen ($i = 1$) muss der Eingangsstrom I_0 anstelle von $I_{\text{ion},i-1}$ in der Gleichung berücksichtigt werden:

$$I_{\text{int},1}(t) = I_{\text{ion},1}(t) - I_0(t). \tag{3.6}$$

Die Differentialgleichungen (DGL) der RC-Glieder lassen sich wie folgt formulieren, hier beispielhaft für den CT-Prozess:

$$\dot{U}_{\text{CT},i}(t) = -\frac{1}{R_{\text{CT},i} \cdot C_{\text{CT},i}} \cdot U_{\text{CT},i}(t) + \frac{1}{C_{\text{CT},i}} \cdot I_{\text{int},i}(t). \tag{3.7}$$

Analog werden die DGLs zur Beschreibung der dynamischen Überspannungen $U_{\mathrm{SEI},i}$ an der SEI aufgestellt.

Die Zustandsgrößen $I_{\mathrm{ion},i}$ und $I_{\mathrm{diff},i,j}$ werden durch algebraische Gleichungen auf Basis der Kirchhoff'schen Maschenregel beschrieben. Wird die Masche zweier benachbarter Interkalationspfade betrachtet, kann folgende Beziehung aufgestellt werden, welche für alle n - 1 ionischen Pfade gilt:

$$\begin{aligned} I_{\mathrm{ion},i}(t) = \frac{1}{R_{\mathrm{ion}}} \cdot [&-U_{\mathrm{SEI},i}(t) - U_{\mathrm{CT},i}(t) - R_{\mathrm{diff},i,1} \cdot I_{\mathrm{int},i}(t) - U_{\mathrm{OCP}}(Q_{i,1}) \\ &+ U_{\mathrm{SEI},i+1}(t) + U_{\mathrm{CT},i+1}(t) + R_{\mathrm{diff},i+1,1} \cdot I_{\mathrm{int},i+1}(t) + U_{\mathrm{OCP}}(Q_{i+1,1})]. \end{aligned} \tag{3.8}$$

Um diese Beziehung in die ZRD zu integrieren, werden alle Beiträge auf eine Seite gebracht und die auftretenden Zustandsgrößen gemäß der Reihenfolge in Gleichung (3.3) sortiert. Die Interkalationsströme $I_{\mathrm{int},i}$ und $I_{\mathrm{int},i+1}$ werden dafür nach Gleichung (3.4) als Differenz der jeweiligen ionischen Ströme ausgedrückt, die als Zustandsgrößen definiert sind, sodass sich Gleichung (3.9) ergibt, welche gültig ist für alle $i \in [2, n-1]$. Für den separatornahen Strang ($i = 1$) muss die abweichende Definition des Interkalationsstromes beachtet werden nach Gleichung (3.6).

$$\begin{aligned} 0 \cdot \dot{I}_{\mathrm{ion},i} = \; &- U_{\mathrm{CT},i} + U_{\mathrm{CT},i+1} + R_{\mathrm{diff},i,1} \cdot I_{\mathrm{ion},i-1} \\ &- (R_{\mathrm{diff},i,1} + R_{\mathrm{diff},i+1,1} + R_{\mathrm{ion},i}) \cdot I_{\mathrm{ion},i} + R_{\mathrm{diff},i+1,1} \cdot I_{\mathrm{ion},i+1} \\ &- U_{\mathrm{OCP}}(Q_{i,1}) + U_{\mathrm{OCP}}(Q_{i+1,1}) - U_{\mathrm{SEI},i} + U_{\mathrm{SEI},i+1} \end{aligned} \tag{3.9}$$

Für den Strom innerhalb der Partikel lässt sich die algebraische Gleichung in ähnlicher Form aufstellen, welche für alle $i \in [1, n], j \in [1, m-1]$ gilt:

$$0 \cdot \dot{I}_{\mathrm{diff},i,j} = -U_{\mathrm{OCP}}(Q_{i,j}) + U_{\mathrm{OCP}}(Q_{i,j+1}) + R_{\mathrm{diff},i,j+1} \cdot I_{\mathrm{diff},i,j}. \tag{3.10}$$

Die Ladungsmengen in den Partikelschalen $Q_{i,j}$ sind ebenfalls als Zustandsgrößen festgelegt und werden durch Integration des Stromes berechnet, der in die jeweilige Partikelschale fließt. Da analog zu den Interkalationsströmen in den Elektrodenelementen auch hier nur die Ströme zwischen den Partikelschalen als Zustandsgrößen definiert sind und nicht die Ströme in die Partikelschalen selbst, muss die Differenz der Ströme zwischen den benachbarten Schalen gebildet werden. Somit ergibt sich folgende Beziehung basierend auf der gewählten Zählweise der Elemente und der Definition der Stromrichtung:

$$\dot{Q}_{i,j} = I_{\mathrm{diff},i,j} - I_{\mathrm{diff},i,j-1}, \quad \text{für } i \in [1, n], j \in [2, m-1]. \tag{3.11}$$

Gleichung (3.11) gilt für alle Partikelschalen außer der äußersten und innersten, da diese keine zwei benachbarten Schalen vorweisen und daher gesondert berechnet werden müssen. So gilt für das innerste Schalenelement eines Partikels ($j = m$)

$$\dot{Q}_{i,m} = -I_{\mathrm{diff},i,m-1}, \tag{3.12}$$

während für die äußerste Partikelschale ($j = 1$) gilt:

$$\dot{Q}_{i,1} = I_{\mathrm{diff},i,1} - I_{\mathrm{ion},i} + I_{\mathrm{ion},i-1}, \quad \text{für } i \in [1, n-1]. \tag{3.13}$$

Auf die vollständige Auflistung aller Formeln inklusive der Spezialfälle der Segmente bzw. Partikelschalen an den Rändern wird an dieser Stelle verzichtet und stattdessen auf die ausführliche Darstellung von Hahn verwiesen [173].

Mit der Information über die bilanzierten Ladungsmengen ergibt sich der lokale DOL in jeder Partikelschale und jedem Elektrodensegment wie folgt:

$$DOL_{i,j} = \frac{Q_{i,j}}{C_{\mathrm{n},i,j}}. \tag{3.14}$$

Die Kapazität einer Partikelschale $C_{\mathrm{n},i,j}$ berechnet sich gemäß rein geometrischer Verteilung der Gesamtkapazität der Elektrode auf alle diskreten Partikelschalen, welche jeweils einen Anteil des Gesamtvolumens des AM repräsentieren. Die Verteilung auf die Elektrodensegmente erfolgt gleichmäßig mit konstanter normierter Dicke von $1 \cdot n^{-1}$, sodass die Nennkapazität jedes Segments mit $C_{\mathrm{n},i} = C_{\mathrm{n}} \cdot n^{-1}$ konstant ist. Auf Partikelebene ist die Differenz zwischen Innen- und Außenradius der Partikelschalen konstant und entspricht normiert einem Wert von $1 \cdot m^{-1}$. Dementsprechend weisen alle Schalen ein unterschiedliches Volumen auf. Der normierte Außenradius des Partikels wird mit $r_1 = 1$ angenommen, sodass für die darunterliegende Schale $r_2 = 1 - m^{-1}$ gilt. Für das normierte Volumen $V_{\mathrm{norm},j}$ der Kugelschalen ergibt sich unter Berücksichtigung der Außenradien r_j der Schalen eine nichtlineare Verteilung und das Volumen sinkt von außen nach innen:

$$V_{\mathrm{norm},j} = \begin{cases} r_j^3 - r_{j+1}^3 & j < m \\ r_m^3 = 1 \cdot m^{-3} & j = m \end{cases} \tag{3.15}$$

Somit weist die innerste Partikelschale den geringsten Anteil der Gesamtkapazität auf. Ausführliche Herleitungen und Erklärungen zum Zusammenhang zwischen den geometrischen Beziehungen der Kugelschalen und des Einflusses auf die elektrochemischen Modellparameter können beispielsweise bei Merla et al. nachgelesen werden [182].

Nach der Formulierung der einzelnen Gleichungen zur Beschreibung der Zustandsgrößen lässt sich das Gleichungssystem aufstellen. Die vektorwertige Systemfunktion $\boldsymbol{f}$ ergibt sich in der

allgemeinen Form nach

$$\boldsymbol{f}(\boldsymbol{x}) = \boldsymbol{M} \cdot \dot{\boldsymbol{x}} = \boldsymbol{A}(\boldsymbol{x}) \cdot \boldsymbol{x} + \boldsymbol{b}(\boldsymbol{x}) \cdot u + \boldsymbol{\nu}(\boldsymbol{x}). \tag{3.16}$$

Hierbei sind die Einträge der Systemmatrix $\boldsymbol{A}$ abhängig von einzelnen Zustandsgrößen, sodass es sich um ein nichtlineares Gleichungssystem handelt. Konkret beeinflusst der lokale $DOL_{i,j}$, welcher mittels der interkalierten Ladungsmenge $Q_{i,j}$ für jede Partikelschale berechnet wird, die Werte der Parameter. $\boldsymbol{b}$ ist der Eingangsvektor, der mit der Eingangsgröße u, also im vorliegenden Modell dem Eingangsstrom I_0, multipliziert wird. Die nichtlinearen Beiträge $\boldsymbol{\nu}(\boldsymbol{x})$ umfassen die DOL-abhängigen OCP-Beiträge, welche die Ruhespannungen in den Partikelschalen darstellen.

Alle lokalen Modellparameter sind abhängig vom DOL der jeweils maßgeblichen Partikelschale. Dabei wird angenommen, dass die oberste Partikelschale die Parameter der RC-Glieder des jeweiligen Elektrodensegments bestimmt. Dies gilt nicht für die Parameter $U_{\mathrm{OCP},i,j}$ und $R_{\mathrm{diff},i,j}$ innerhalb der Partikelstruktur, welche spezifisch von der Ladungsmenge $Q_{i,j}$ der jeweiligen Partikelschale beeinflusst werden. Diese Abhängigkeiten werden im Modell durch hinterlegte Wertetabellen abgebildet.

Die Spannung U_{out} als Ausgangsgröße lässt sich mit der Maschenregel berechnen. Betrachtet man die Modellstruktur in Abbildung 3.1, so ist ersichtlich, dass die Formel für U_{out} über jeden Interkalationspfad aufgestellt werden kann. Wird der oberste Pfad am Separator betrachtet ($i = 1$), so ergibt sich die in Abbildung 3.3 dargestellte Masche zur Berechnung der Ausgangsgröße nach Gleichung (3.17).

$$U_{\mathrm{out}} = U_{\mathrm{CT},1} + U_{\mathrm{SEI},1} + (I_{\mathrm{ion},1} - I_0) \cdot R_{\mathrm{diff},1,1} - R_0 \cdot I_0 + U_{\mathrm{OCP}}(DOL_{1,1}) \tag{3.17}$$

Da die Zustandsgrößen des beschriebenen Systems, insbesondere die Ströme und Spannungen, wechselseitig voneinander abhängig sind und sich so gegenseitig beeinflussen, handelt es sich um ein gekoppeltes Gleichungssystem. Die Gleichungen können nicht unabhängig voneinander gelöst werden. Dies stellt einen wesentlichen Unterschied zu klassischen ESB-Ansätzen ohne Ortsinformation dar.

Eine weitere Besonderheit kommt durch das Auftreten der algebraischen Gleichungen zustande, sodass ein DAE-System entsteht. In $\boldsymbol{M}$ treten Nulleinträge auf der Diagonalen in den Zeilen der algebraischen Gleichungen auf. Dies trifft auf die Einträge für $I_{\mathrm{ion},i}$ und $I_{\mathrm{diff},i}$ zu, in deren Gleichungen keine Ableitungen vorkommen (siehe Gleichungen (3.9) und (3.10)). Die Diagonaleinträge in den Zeilen mit DGL sind gleich eins. Außerdem treten Nichtlinearitäten auf durch die vorhandene Abhängigkeit der Parameter von den Zustandsgrößen. Die genannten Eigenschaften beeinflussen maßgeblich die Wahl eines geeigneten Löseverfahrens für das Gleichungssystem. Da keine praktikablen exakten analytischen Lösungsverfahren für derartig komplexe Systeme existieren [173], erfolgt die Lösung des Gleichungssystems numerisch. Da-

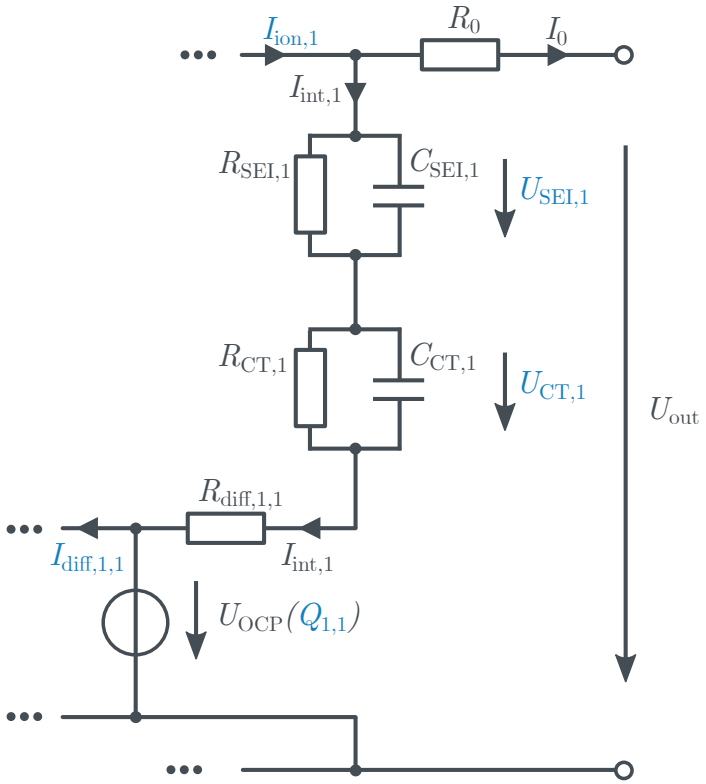


Abbildung 3.3: Masche über den obersten Pfad am Separator ($i = 1$) und dessen oberste Partikelschale ($j = 1$) zur Berechnung von U_{out}. Zustandsgrößen sind blau hervorgehoben.

zu wird das System approximiert und in ein Differenzengleichungssystem überführt. Es wird anschließend für diskrete Zeitschritte iterativ mit definierter Schrittweite T_s gelöst.

Es wird ein angepasstes linear-implizites Euler-Verfahren zur Lösung von Anfangswertproblemen verwendet [158, 186, 187]. Die Diskretisierung an der Stützstelle k mit

$$t_k = t_{k-1} + T_\text{s} \tag{3.18}$$

liefert für die iterative Berechnung der Zustandsgrößen

$$\boldsymbol{x}_{k+1} = \boldsymbol{x}_k + T_s \cdot \boldsymbol{f}(\boldsymbol{x}_{k+1}). \tag{3.19}$$

Mit Linearisierung von $\boldsymbol{f}(\boldsymbol{x}_{k+1})$ um $\boldsymbol{x}_k$ gemäß

$$\boldsymbol{f}(\boldsymbol{x}_{k+1}, t_{k+1}) \approx \boldsymbol{f}(\boldsymbol{x}_k, t_k) + \boldsymbol{f}'(\boldsymbol{x}_k, t_k) \cdot (\boldsymbol{x}_{k+1} - \boldsymbol{x}_k) \tag{3.20}$$

kann die allgemeine Modellgleichung (3.1) wie folgt formuliert werden:

$$\left(\boldsymbol{M} - T_s \cdot \boldsymbol{f}'(\boldsymbol{x}_k, t_k)\right) \cdot (\boldsymbol{x}_{k+1} - \boldsymbol{x}_k) = T_s \cdot \boldsymbol{f}(\boldsymbol{x}_k, t_k). \tag{3.21}$$

Dabei kann mit

$$\boldsymbol{J}(\boldsymbol{x}_k, t_k) = \left(\boldsymbol{M} - T_s \cdot \boldsymbol{f}'(\boldsymbol{x}_k, t_k)\right) \tag{3.22}$$

die Jacobi-Matrix $\boldsymbol{J}$ der Systemfunktion bezüglich des Zustandsvektors aufgestellt werden. Diese wird an der Stützstelle $\boldsymbol{x}_k, t_k$ numerisch mittels finiter Differenzen approximiert. Im Gegensatz zum vollständig impliziten Euler-Verfahren, bei dem pro Zeitschritt ein nichtlineares Gleichungssystem iterativ gelöst werden muss, ist beim linear-impliziten Ansatz aufgrund der Linearisierung der Systemfunktion innerhalb eines Zeitschritts keine Iteration erforderlich, was Vorteile bei der Rechenzeit mit sich bringt. Stattdessen ist pro Zeitschritt lediglich einmal ein lineares Gleichungssystem zu lösen [187].

Eine effiziente Methode zur Lösung bietet die LR-Zerlegung [188]. Für eine ausführlichere Begründung des Vorgehens und der Entwicklung der Lösungsvorschrift sei an dieser Stelle auf die Arbeiten von Hahn verwiesen [158, 173].

3.4 Modellstruktur im Frequenzbereich

Das TLM im Frequenzbereich unterscheidet sich vom Zeitbereichsmodell darin, dass die ladungsgesteuerte Ruhespannung in den Partikelschalen durch eine Kapazität ersetzt wird. Dahinter steckt die Annahme, dass sich ein Partikel bei Kleinsignalanregung und damit konstantem Ladezustand näherungsweise als differentielle Kapazität C_{diff} darstellen lässt und somit wie ein Kondensator verhält. Als Approximation lässt sich in diesem Fall ein linearer Zusammenhang zwischen der Spannungsänderung und der Änderung der gespeicherten Ladungsmenge annehmen [189]. Die Umrechnung zwischen Zeit- und Frequenzbereich kann mittels der Inversen der Steigung der Ruhepotentialkennlinie realisiert werden:

$$C_{\text{diff}} = \frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}U_{\text{OCP}}}. \tag{3.23}$$

Abbildung 3.4 zeigt das entsprechende Partikelmodell für den Frequenzbereich. Die Struktur des restlichen Modells bleibt identisch und ist daher hier nicht dargestellt.

Das diffusive Verhalten kann mit dieser Struktur im niederfrequenten Bereich bei ausreichend feiner Diskretisierung in seinem Verhalten wie ein Warburg-Element mit reflektierender Grenzfläche modelliert werden [173]. Im Nyquist-Plot zeigt sich demnach zunächst ein Winkel von 45° gefolgt von einem rein kapazitivem Ast bei $f \to 0$, was das typische Verhalten von Batterieelektroden darstellt.

Verwendung findet das TLM im Frequenzbereich vor allem im Kontext der experimentellen Charakterisierung von Elektroden und Zellen. Durch Minimierung des Fehlers zwischen model-

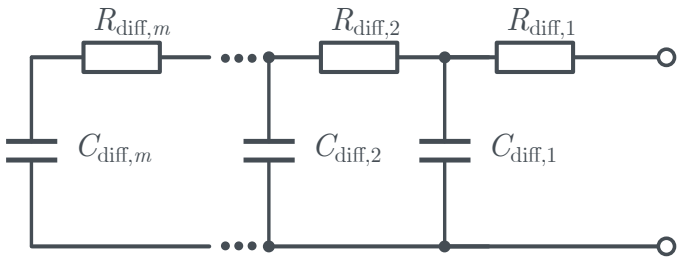


Abbildung 3.4: Partikelmodell im Frequenzbereich mit m diskreten Partikelschalen, jeweils aufgebaut aus Feststoff-Diffusionswiderstand R_{diff} und differentieller Kapazität C_{diff}.

lierter und gemessener Impedanz können die physikalisch motivierten Parameter identifiziert werden (siehe Unterkapitel 3.5). Die Übertragungsfunktion kann iterativ über die n Elektrodensegmente und m Partikelschalen berechnet werden, da sich die Modellstruktur als eine endliche Kombination von Serien- und Parallelschaltungen der Netzwerkelemente zurückführen lässt [173]. Wird die modellierte Impedanz Z_{mod} über einen breiten Bereich von f berechnet, wird so das Impedanzspektrum generiert.

3.5 Parametrierungsansätze

Alle Parameter des TLM können mittels Methoden zur Messung des Strom-Spannungs-Verhaltens an den Klemmen identifiziert werden. Dies geschieht durch Anpassung der Modellparameter an Messdaten unter Minimierung des Fehlers zwischen Modell und Messung. Dies kann sowohl im Zeit- als auch im Frequenzbereich erfolgen, da bei geeigneter Anregung und Auflösung in beiden Dimensionen dieselben Informationen, mit Ausnahme der Ruhespannungskennlinie, über das Systemverhalten erlangt werden können [190]. Eine Übertragung der gewonnenen Parameter auf die jeweils andere Dimension ist möglich.

Im Zeitbereich stellt die Methode des Pulstests ein gängiges Verfahren zur Charakterisierung der Kinetik von Batterien dar [35, 65, 191], während Spannungskennlinie und Kapazität in der Regel mittels kontinuierlicher oder inkrementeller Lade- und Entladezyklen erfasst werden [192, 193]. Im Frequenzbereich wird die Impedanz der Zelle mittels EIS gemessen, wobei hier durch Kleinsignalanregung alle Informationen über die Kinetik des untersuchten Systems am aktuellen Arbeitspunkt innerhalb der gewählten Frequenzgrenzen erfasst werden [154, 194].

In dieser Arbeit soll die Bestimmung der kinetischen Parameter mittels EIS im Frequenzbereich erfolgen. Dazu werden Impedanzspektren über den zu betrachtenden SOC-Bereich aufgezeichnet und die Modellparameter anschließend an jedem Messpunkt identifiziert, sodass die Abhängigkeit der Parameter vom Ladezustand erfasst werden kann. Die Identifikation des Parametervektors $\boldsymbol{\theta}$ erfolgt durch Minimierung eines Fehlervektors, der die normierten Abweichungen zwischen Messung und Modell für Real- und Imaginärteil der Impedanz über alle

n_f Frequenzpunkte enthält. Dabei enthält $\boldsymbol{e}$ nach Gleichung (3.24) den normierten Fehler von Real- und Imaginärteil, wobei die gemessene Impedanz $\boldsymbol{Z}_\mathrm{meas}$ und die modellierte Impedanz $\boldsymbol{Z}_\mathrm{mod}$ Vektoren über die Frequenzpunkte sind.

$$\boldsymbol{e}(\boldsymbol{\theta}) = \begin{bmatrix} \boldsymbol{e}_\mathrm{Re}(\boldsymbol{\theta}) \\ \boldsymbol{e}_\mathrm{Im}(\boldsymbol{\theta}) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \dfrac{\mathrm{Re}(\boldsymbol{Z}_\mathrm{meas}) - \mathrm{Re}(\boldsymbol{Z}_\mathrm{mod}(\boldsymbol{\theta}))}{\mathrm{Re}(\boldsymbol{Z}_\mathrm{meas})} \\ \dfrac{\mathrm{Im}(\boldsymbol{Z}_\mathrm{meas}) - \mathrm{Im}(\boldsymbol{Z}_\mathrm{mod}(\boldsymbol{\theta}))}{\mathrm{Im}(\boldsymbol{Z}_\mathrm{meas})} \end{bmatrix} \tag{3.24}$$

Für die Optimierung wird der Fehlervektor in MATLAB an die vordefinierte Funktion *lsqnonlin* übergeben, welche folgendes Optimierungsproblem numerisch löst:

$$\min_{\boldsymbol{\theta} \in \mathbb{R}^+} \|\boldsymbol{e}(\boldsymbol{\theta})\|_2^2 \tag{3.25}$$

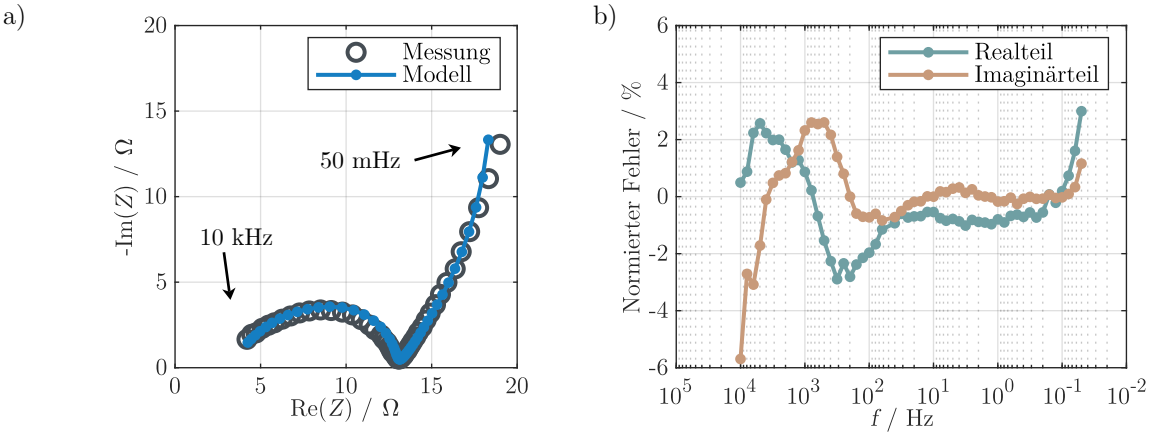


Abbildung 3.5: a) Gemessenes und modelliertes Impedanzspektrum einer SiOx-Elektrode im Frequenzbereich 50 mHz $\leq f \leq$ 10 kHz. b) Normierter Fehler des Real- und Imaginärteils für alle betrachteten Frequenzpunkte.

Exemplarisch zeigt Abbildung 3.5 a) das gemessene und modellierte Impedanzspektrum einer SiOx-Elektrode. Der Parametersatz wurde nach dem oben beschriebenen Vorgehen durch Minimierung von $\boldsymbol{e}$ ermittelt. Abbildung 3.5 b) zeigt den Verlauf der normierten Fehlerbeiträge von Real- und Imaginärteil über der Frequenz. Die Messung wurde gegen eine Referenzelektrode aufgenommen, sodass kein Impedanzbeitrag der Gegenelektrode in den Messdaten zu erwarten ist.

Da es sich beim TLM um ein Modell auf Elektrodenebene handelt, besteht die Schwierigkeit in der experimentellen Praxis darin, die Beiträge von Anode und Kathode zur Gesamtimpedanz einer Zelle getrennt zu erfassen. Zur sauberen Parametrierung werden daher Halbzelldaten verwendet, die mittels Experimentalzellen generiert werden. Diese können im Drei-Elektroden-Aufbau mit Referenzelektrode (z. B. aus Li, Li-Titanoxid oder Gold) assembliert werden,

sodass aus der Vollzellkonfiguration drei getrennte Datensätze aufgezeichnet werden können [173, 195]: Anode vs. Referenz, Kathode vs. Referenz, Anode vs. Kathode. Da über die Referenzelektrode kein Strom fließt und die Anregung nur über die äußeren Klemmen an Anode und Kathode erfolgt, können verfälschende Überspannungsbeiträge der Referenzelektrode bei ordnungsgemäßer Assemblierung minimiert werden. Auch wenn der Experimentalzellbau, die Einbringung der Referenz sowie deren Geometrie und Material viel Spielraum für Fehler und Ungenauigkeiten lassen [196], stellt dieses Verfahren bis zum heutigen Zeitpunkt dennoch eine weit verbreitete Lösung zur Messung von Halbzellpotentialen und Impedanzbeiträgen der einzelnen Elektroden unter realitätsnahen Bedingungen, also im Betrieb in einer Vollzelle, dar [67, 163, 173, 195, 197, 198].

Wenn dieser Aufbau nicht realisierbar ist, werden mitunter auch Zwei-Elektroden-Konfigurationen mit der zu charakterisierenden Arbeitselektrode und einer metallischen Gegenelektrode (in der Regel Li) zur Trennung der Beiträge von Anode und Kathode in der Vollzelle herangezogen [199, 200]. Dieser Ansatz ist bei der Interpretation kritisch zu betrachten, da eine nur schwer quantifizierbare Überlagerung der Ergebnisse durch Polarisationsbeiträge der Metallelektrode zu erwarten ist. Zwar ist der experimentelle Aufbau vergleichsweise einfach zu realisieren, jedoch wird in der Messung stets auch der Beitrag der stromführenden Gegenelektrode erfasst. Somit wird nicht ausschließlich das Verhalten der zu charakterisierenden Arbeitselektrode abgebildet, sondern das Gesamtverhalten der Zelle inklusive Gegenelektrode, deren Einfluss nicht eindeutig separierbar ist. Dies führt zu einer systematischen Verfälschung der Ergebnisse [201] und stellt daher lediglich eine Kompromisslösung für die Parametrierung von Elektrodenmodellen dar.

Wurden die Parameter der zu modellierenden Elektrode identifiziert, können die effektiven globalen Parameter auf die lokalen Parameter in den diskreten Segmenten i und Partikelschalen j des TLM umgerechnet werden in Abhängigkeit von den gewählten Diskretisierungsparametern n und m. Dies erfolgt gemäß den allgemeinen Netzwerkregeln der Serien- und Parallelschaltung für Widerstände und Kondensatoren. Die parallel zueinander verschalteten Kondensatoren in den Interkalationspfaden für die Prozesse an den Grenzflächen verhalten sich dementsprechend nach $C_{p,\mathrm{global}} = \sum_{i=1}^{n} C_{p,i}$ mit $p \in \{\mathrm{CT}, \mathrm{SEI}\}$. Unter der Annahme, dass die Elektrode in Dickenrichtung homogen ist und somit die Parameter aller Stränge identisch sind, gilt $C_{p,i} = C_{p,\mathrm{global}} \cdot n^{-1}$. Für die Widerstände in den parallelen Strängen ergibt sich $R_{p,i} = R_{p,\mathrm{global}} \cdot n$. Auf dem ionischen Transportpfad in die Tiefe der Elektrode wird der Gesamtwiderstand gleichmäßig über alle in Serie angeordneten diskreten Elemente verteilt, somit gilt $R_{\mathrm{ion},i} = R_{\mathrm{ion,eff}} \cdot n^{-1}$.

Die Nennkapazität jeder Partikelschale $C_{\mathrm{n},i,j}$ wird entsprechend des Volumenanteils des jeweiligen Elements anteilig zugewiesen. Dabei entspricht die Summe aller Einzelkapazitäten in der Elektrodenstruktur der Gesamtkapazität C_{n}.

3.6 Diskussion und Zielsetzung des Ansatzes

Die grundlegende Motivation für die Entwicklung und Anwendung von Kettenleitermodellen besteht in der Kombination der Vorteile von ESB- und DFN-Modellen. Ziel dieses Ansatzes ist die räumlich aufgelöste Abbildung der wesentlichen Zustände innerhalb der Batterieelektrode sowie deren Wechselwirkungen im Betrieb bei gleichzeitig moderatem Rechenaufwand.

Das TLM ist nicht darauf ausgelegt, sämtliche physikalischen Prozesse innerhalb der Elektrode vollständig abzubilden. Vielmehr steht die möglichst genaue Beschreibung des makroskopischen Zellverhaltens, insbesondere der Klemmenspannung, bei variablen Stromprofilen und Anwendungsfällen im Vordergrund. Die zusätzliche Berücksichtigung lokaler Zustände ermöglicht es darüber hinaus, aus dem extern messbaren Spannungsverhalten unter definierter Stromanregung Rückschlüsse auf Inhomogenitäten oder kritische Betriebszustände zu ziehen. Weiterhin kann das Modell zur Vorhersage des Spannungsverhaltens unter vorgegebenen Randbedingungen genutzt werden. Es wird somit eine ingenieurwissenschaftlich zweckmäßige Approximation der relevanten Prozesse angestrebt.

Die Modellstruktur basiert im Wesentlichen auf den folgenden Annahmen und Vereinfachungen, die bei der späteren Interpretation der Ergebnisse zu berücksichtigen sind:

- **Eindimensionale Beschreibung der Elektrode:** Analog zum DFN wird eine in der Fläche homogene Elektrode angenommen, da ihre laterale Ausdehnung die Elektrodendicke um mehrere Größenordnungen übersteigt und ein industriell reproduzierbarer Fertigungsprozess vorausgesetzt wird. Die Elektrode wird daher eindimensional in Dickenrichtung beschrieben. Inhomogenitäten der Stromverteilung oder des Ladezustands können ausschließlich entlang der Elektrodendicke abgebildet werden.
- **Homogene Mikrostruktur und Materialverteilung:** Die elektrochemischen und strukturellen Eigenschaften der Elektrode werden über die gesamte Dicke als homogen angenommen. Es werden somit grundsätzlich eine homogene Mikrostruktur sowie eine gleichmäßige Materialzusammensetzung modelliert.
- **Verteilung globaler Parameter:** Globale elektrochemische Parameter wie der effektive CT-Widerstand oder die Gesamtkapazität C_n werden gleichmäßig auf die n diskreten Elektrodensegmente verteilt. Die Umrechnung globaler in lokale Parameterwerte erfolgt ausschließlich auf Basis geometrischer Zusammenhänge und elektrotechnischer Netzwerkregeln ohne mikroskopische Charakterisierungsmethoden oder die Identifikation physikalischer Parameter (vgl. Unterkapitel 3.5).
- **Berücksichtigte Prozesse:** Das Modell berücksichtigt ausschließlich die wesentlichen, makroskopisch identifizierbaren Polarisationsmechanismen (CT, SEI, Feststoffdiffusion, ionischer Transport im Elektrolyten sowie optional elektronischer Transport im AM) sowie die thermodynamische Ruhespannung des AM. Nicht berücksichtigt werden hingegen beispielsweise Konzentrationsgradienten im Elektrolyten, chemo-mechanische Volumenänderungen sowie parasitäre Nebenreaktionen.

- **Homogene Grenzflächenprozesse und Partikelgeometrie:** Die Prozesse des CT und des Transportes durch die SEI werden als serielle Prozesse an der Grenzfläche zwischen Elektrolyt und Partikel angenommen mit einer homogenen Verteilung über die Partikeloberfläche. Die Partikel werden als ideal sphärisch angesehen, wobei mikroskopische Variationen wie Partikelgrößenverteilungen oder eine Porosität der Partikel nicht berücksichtigt werden.
- **Linearisierte Reaktionskinetik:** Der CT-Prozess wird als linearer Überspannungsbeitrag beschrieben. Die in der Realität auftretende Nichtlinearität gemäß der Butler-Volmer-Charakteristik der Überspannung wird nicht berücksichtigt.

3.7 Abgrenzung des Kettenleitermodells von anderen Modellansätzen

Nachfolgend werden die wesentlichen Limitierungen und Vorteile des behandelten TLM-Ansatzes im Kontext der Abgrenzung von anderen Modellklassen diskutiert.

Limitierungen
Im Vergleich zu physikochemisch begründeten Modellen weist der TLM-Ansatz mehrere grundsätzliche Limitierungen auf. Eine wesentliche Einschränkung besteht darin, dass die zugrunde liegenden physikochemischen Vorgänge nicht explizit modelliert werden. Insbesondere werden keine Erhaltungsgleichungen für Massentransport und Ladung berücksichtigt, sodass sich aus dem Modell keine direkten Informationen über lokale Konzentrationen im Elektrolyten oder über physikalische Transportphänomene ableiten lassen. Die Verknüpfung zwischen physikalischen Materialparametern und dem beobachtbaren Zellverhalten erfolgt vielmehr nur indirekt über effektive Transportparameter, die stets eine Superposition der Effekte mehrerer physikalischer oder geometrischer Parameter darstellen. Größen wie die Li-Transportzahl, die Leitsalzkonzentration oder die materialspezifischen Diffusionskoeffizienten werden nur implizit beziehungsweise in vereinfachter Form über makroskopische Modellparameter erfasst. Eine direkte Kopplung zwischen mikroskopischen Material- oder Strukturparametern und dem resultierenden Elektrodenverhalten ist somit nicht gegeben. Damit geht zwangsläufig ein hoher Abstraktionsgrad einher, der mit vereinfachenden Annahmen verbunden ist und je nach Anwendungsfall zu eingeschränkter Genauigkeit führen kann.

Eine weitere Grenze des Modells besteht in der Beschränkung seiner Gültigkeit für Lastfälle, die den bei der Parametrierung vorherrschenden Betriebsbedingungen hinreichend ähnlich sind. Eine belastbare Extrapolation auf davon stark abweichende Betriebsfälle ist nicht uneingeschränkt möglich, da der Ansatz auf der empirischen Parameteridentifikation mittels Klemmenspannungsdaten basiert und daher keine Informationen über intrinsische physikalische Parameter enthält [35]. Dies kann insbesondere dann problematisch sein, wenn dynamische Stromprofile beschrieben werden sollen, die nicht Bestandteil der Parametrierung und Validierung waren. Entsprechendes gilt für den betrachteten Temperaturbereich. Eine sorgfältige

Validierung der verwendeten Parameter für den jeweiligen Anwendungsfall, beispielsweise in Bezug auf die Höhe der zu simulierenden Ströme und die Dynamik, ist unumgänglich. Ein bedeutendes Beispiel der beiden oben genannten Problematiken ist die Nichtlinearität der Butler-Volmer-Kinetik, welche im TLM nicht abgebildet wird. Stattdessen basiert der Ansatz auf einer linearen Beziehung zwischen Strom und Überspannung. Infolgedessen kann das Zellverhalten bei Strömen, die deutlich von den bei der Parametrierung betrachteten Bedingungen abweichen, unter Umständen nicht adäquat beschrieben werden.

Der TLM-Ansatz ist nur eingeschränkt für die gezielte Untersuchung einzelner physikalischer Parameter und ihrer isolierten Auswirkungen auf das Zellverhalten geeignet. So stellt beispielsweise der im Modell verwendete effektive ionische Widerstand im Allgemeinen das Zusammenwirken mehrerer geometrischer und materialspezifischer Einflussgrößen dar. Unterschiedliche Kombinationen solcher Einflussgrößen können dabei mitunter zu demselben effektiven Widerstand führen.

Vorteile

Demgegenüber weist das TLM wesentliche Vorteile insbesondere im Hinblick auf Rechenaufwand, Interpretierbarkeit und die Abbildung lokaler Zustände auf. Im Unterschied zu physikochemischen Kontinuumsmodellen, die auf partiellen Differentialgleichungen beruhen, basiert der TLM-Ansatz auf einem deutlich reduzierten mathematischen Formalismus, typischerweise in Form gewöhnlicher beziehungsweise differentiell-algebraischer Gleichungssysteme. Dadurch ist grundsätzlich eine echtzeitfähige Simulation möglich. Aus diesem Grund ist der Ansatz für den Einsatz im BMS potentiell besser geeignet als beispielsweise das DFN. Beispielsweise für eine Laderegelung oder die Detektion kritischer Betriebszustände kann das TLM in diesem Zusammenhang vorteilhaft sein, sofern eine hinreichend robuste Parametrierung und Validierung vorliegt.

Ein weiterer Vorteil besteht in der im Vergleich zu physikochemischen Modellen reduzierten Anzahl an Modellparametern. Dies erleichtert die Parametrierung und bietet eine deutlich bessere Identifizierbarkeit der Parameter, da alle Größen direkt aus Strom-Spannungs-Messungen extrahierbar sind. Gleichzeitig sinkt das Risiko von Kollinearität und Uneindeutigkeit der Parameterwerte. Detailliertere Modellansätze sind dagegen teilweise mit dem Problem verbunden, dass Modellparameter nicht eindeutig identifizierbar sind, was zu Unsicherheiten bei der Parametrierung und Interpretation führen kann [202].

Darüber hinaus ermöglicht das TLM trotz seiner vergleichsweise geringen Komplexität eine implizite Ortsauflösung und damit den Zugang zu lokalen Zustandsgrößen. In dieser Hinsicht geht der Ansatz über klassische nulldimensionale ESB-Modelle sowie rein datenbasierte *Black-Box*-Modelle hinaus, da neben der Klemmenspannung zusätzliche Informationen über Vorgänge im Inneren der Zelle generiert und beispielsweise lokale Potentiale an der Partikeloberfläche analysiert werden können.

4 Analyse der Inhomogenitäten einer Gr/SiOx-Mischelektrode

Trotz ihres hohen Entwicklungsstands besteht bei LIBs weiterhin großer Forschungsbedarf, um anwendungsrelevante Eigenschaften zu verbessern. Im Fokus stehen dabei insbesondere die Energie- und Leistungsdichte, Lebensdauer und Schnellladefähigkeit. Ein vielversprechender Ansatz auf dem Weg zur Steigerung dieser Zielgrößen liegt im Einsatz von Mischelektroden (ME), häufig auch als Blendelektroden bezeichnet. Hierbei werden zwei oder mehr Lithium-Insertionsmaterialien innerhalb einer Elektrode kombiniert, um Synergieeffekte zwischen den Materialeigenschaften zu nutzen. Dieses Konzept kann sowohl für Kathoden als auch für Anoden angewendet werden und findet zunehmend Einsatz in kommerziellen Zellen, da es signifikante Verbesserungen hinsichtlich Energiedichte, Leistungsfähigkeit und Zyklenstabilität ermöglicht [203–205].

Durch die gezielte Wahl des Mischverhältnisses innerhalb der Elektrode lässt sich das elektrochemische Verhalten flexibel an spezifische Anwendungsanforderungen anpassen. Ein prominentes Beispiel auf der Kathodenseite ist die Kombination von Lithium-Manganoxid (LMO) mit NCA oder NMC. LMO eignet sich zwar für hohe Ladeströme, weist jedoch eine geringe Zyklenstabilität auf. Demgegenüber ist NCA weniger alterungsanfällig und bietet gleichzeitig eine deutlich höhere spezifische Kapazität, ebenso wie NMC [44, 161, 203, 206].

Auf der Anodenseite ist insbesondere die Kombination von Si bzw. SiOx mit Gr weit verbreitet [14, 40–42]. Dies erlaubt eine Erhöhung der Energiedichte im Vergleich zur herkömmlichen reinen Gr-Anode, da Si und SiOx eine deutlich höhere theoretische Kapazität besitzen. Gleichzeitig weisen reine Si- oder SiOx-Elektroden im Vergleich zu Gr jedoch erhebliche Einschränkungen hinsichtlich der Zyklenstabilität auf. Ursächlich hierfür ist vor allem die starke Volumenausdehnung während der Lithiierung, die zu mechanischer Zerstörung der Partikel, Verlust des elektrischen Kontakts und zusätzlicher SEI-Bildung führen kann [17, 42, 207–210].

Trotz der breiten kommerziellen Nutzung von ME sind die komplexen Wechselwirkungen zwischen den Aktivmaterialien und deren Einfluss auf die internen elektrochemischen Prozesse bislang nicht vollständig verstanden. Die Entwicklung erfolgt bislang in weiten Teilen empirisch. Besonders erschwert wird das Verständnis durch die begrenzte Zugänglichkeit von Messdaten zu ortsaufgelösten internen Zustandsgrößen wie dem lokalen DOL oder lokalen Stromdichten [203, 211, 212]. Lokale Inhomogenitäten und Stromspitzen können jedoch maßgeblich zu Degradationseffekten beitragen und somit Alterungsprozesse beschleunigen. Ein tiefgehendes Verständnis der komplexen Wechselwirkungen zwischen den Materialien während

der Lithiierung und Delithiierung ist entscheidend, um nachvollziehen zu können, wie Inhomogenitäten hervorgerufen werden. Dies kann anschließend helfen, optimierte Betriebsprotokolle zu entwerfen oder relevante Parameter des Elektrodendesigns (z. B. Partikelgrößen oder das Mischverhältnis der Materialien) anzupassen.

Dazu wurden in der Vergangenheit verschiedene Modellierungsansätze entwickelt, die Einblicke in das elektrochemische oder mechanische Verhalten von ME liefern. Einen etablierten Ansatz stellt die Erweiterung des physikalischen DFN dar, das die Beschreibung von zwei aktiven Partikeln pro Knotenpunkt ermöglicht [151, 152, 213–219]. Insbesondere für Gr/Si-Systeme existieren bereits verschiedene Studien mit Fokus auf mechanische Effekte, Schnellladefähigkeit, elektrochemische Wechselwirkungen zwischen den Materialien sowie Inhomogenitäten der Stromdichte in Abhängigkeit vom Massenanteil der Si-Fraktion [215–218].

Weitere Studien auf Basis des DFN behandelten unterschiedliche Partikelradien, SEI- und Kontaktwiderstände [220] oder die Kopplung mit Alterungsmodellen zur Beschreibung von Degradationsprozessen unter variierenden Betriebsbedingungen [221].

Im Gegensatz zu den physikalischen Modellen wird in diesem Kapitel ein Modellansatz für ME vorgestellt, der auf einer Adaption des ortsaufgelösten TLM basiert, welches in seiner Grundstruktur in Unterkapitel 3.3 vorgestellt wurde. Im Vergleich zu gängigen DFN-Modellen weist das TLM eine geringere Komplexität in der Parametrierung auf und ist zudem echtzeitfähig. Der Grundgedanke dieses Ansatzes wurde von Costard im Frequenzbereich eingeführt, um Impedanzspektren von Mischkathoden zu modellieren [222]. Dieses Modellkonzept wird nun in den Zeitbereich übertragen. Ziel dieses Kapitels ist es, ein Werkzeug zu schaffen, mit dem sich das Spannungsverhalten und die Stromaufteilung zwischen den Materialien einer ME abbilden sowie lokale Zustände analysieren lassen.

Zunächst werden in Unterkapitel 4.1.1 die Anpassungen der Modellstruktur und die zugrunde liegenden Annahmen beschrieben. Parametrierung (Unterkapitel 4.1.2) und Validierung des Modells (Unterkapitel 4.2) erfolgen anhand der experimentellen Messdaten einer Gr/SiOx-Anode. Die Simulationsergebnisse werden anschließend genutzt, um Inhomogenitäten lokaler Zustände während der Lithiierung bei unterschiedlichen C-Raten auszuwerten (Unterkapitel 4.3). Dabei werden insbesondere potentielle Stressfaktoren betrachtet, die als Frühindikatoren für eine beschleunigte Alterung dienen können, darunter materialspezifische lokale C-Raten sowie räumliche Gradienten des DOL. Weiterhin wird ein Vergleich zwischen der ME und einer reinen Gr-Anode hinsichtlich der sich ausbildenden Inhomogenitäten durchgeführt. Abschließend werden die Ergebnisse diskutiert und ein kurzer Ausblick gegeben. Der Inhalt dieses Kapitels wurde in ähnlicher Form in [223] veröffentlicht.

4.1 Modellansatz und Parametrierung

Die in Unterkapitel 3.3 beschriebene Modellstruktur des ursprünglichen TLM kann zur Simulation poröser Elektroden herangezogen werden, die ein AM enthalten, wobei sowohl auf

Elektrodenebene als auch innerhalb der Partikel eine Ortsauflösung implementiert ist.

Ähnlich dem DFN [151, 152, 213] handelt es sich dabei um einen pseudo-zweidimensionalen Ansatz, der lokale Zustände sowohl senkrecht zum Stromableiter innerhalb der Elektrode als auch radial innerhalb der Partikel von der Oberfläche bis zum Zentrum abbilden kann.

Im Folgenden wird die Modifikation des TLM erläutert, um die Beschreibung der komplexen Lithiierungsvorgänge in ME zu ermöglichen. Darüber hinaus wird das gewählte Vorgehen zur Parametrierung erläutert.

4.1.1 Modifikation für Mischelektroden

In jedem diskreten Elektrodensegment i des für ME modifizierten TLM befinden sich zwei separate Interkalationspfade an der Grenzfläche zwischen dem flüssigen Medium, dem Elektrolyten, und dem festen Medium, den Partikeln. Soweit ersichtlich, wurde ein entsprechender Ansatz erstmals von Costard vorgestellt, um Impedanzspektren von Mischkathoden im Frequenzbereich zu modellieren [222]. Ebenfalls basierend auf der Annahme zweier paralleler AM-Spezies in jedem Elektrodensegment wurde von Ai et al. ein DFN-Modell für Mischelektroden vorgeschlagen [217]. Der Ansatz wird nun auf das TLM im Zeitbereich übertragen.

Die allgemeine Struktur des modifizierten Modells ist in Abbildung 4.1 a) dargestellt und zeigt exemplarisch eine Mischanode bestehend aus den beiden AM-Spezies Gr und SiOx, während im ursprünglichen Modell in jedem Segment nur ein Interkalationspfad existiert (siehe Unterkapitel 3.3). Das Partikelmodell ist in Abbildung 4.1 b) gezeigt und bildet die zweite räumliche Dimension radial von der Oberfläche bis zum Zentrum der Partikel ab. Im Folgenden muss sprachlich zwischen Elektrodensegmenten und Interkalationspfaden unterschieden werden: Jedes Segment beschreibt ein diskretes Volumenelement i der Elektrode, das zwei parallele Interkalationspfade umfasst, je einen für jede AM-Spezies s.

Es wird angenommen, dass beide Interkalationspfade an derselben Position entlang der Dimension x senkrecht zum Separator lokalisiert sind, wobei diese Richtung in n diskrete Segmente unterteilt wird. In jedem Pfad wird die Kinetik an der Grenzfläche (engl. *interface*; zugehörige Größen im Folgenden mit dem Index „if“ gekennzeichnet) analog zum Standard-TLM durch zwei serielle RC-Elemente modelliert, die zur Vereinfachung in Abbildung 4.1 a) zur Grenzflächenimpedanz $Z_{\mathrm{if},s,i}$ bzw. der dadurch hervorgerufenen Überspannung der Grenzfläche $U_{\mathrm{if},s,i}$ zusammengefasst sind mit

$$U_{\mathrm{if},s,i} = U_{\mathrm{SEI},s,i} + U_{\mathrm{CT},s,i}. \tag{4.1}$$

Darüber hinaus enthält jeder Pfad das Partikelmodell, welches den Feststoff-Diffusionswiderstand $R_{\mathrm{diff},j}$ innerhalb der Partikel sowie das DOL-abhängige Ruhespotential $U_{\mathrm{OCP},j}$ in jeder Partikelschale j berücksichtigt (siehe Abbildung 4.1 b)). Das Partikelmodell bestimmt das effektive Potential der Partikeloberfläche $U_{\mathrm{part},s,i}$ in jedem Interkalationspfad. Die Spannungskennlinien der beiden Materialien, die im Modell als OCP-Kurven hinterlegt sind, können der Abbil-

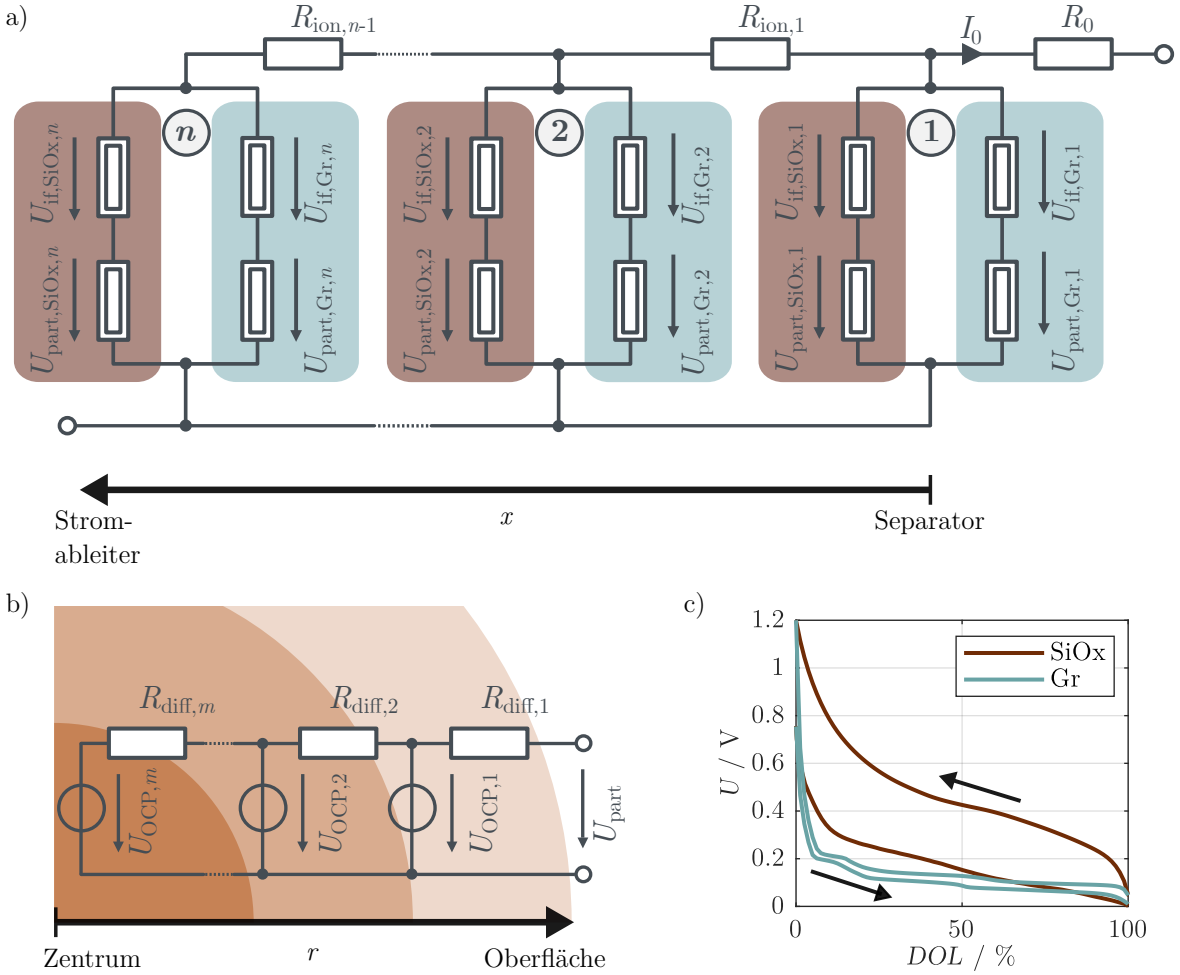


Abbildung 4.1: a) Schematische Darstellung der Modellstruktur für eine Gr/SiOx-Anode mit Veranschaulichung der ortsaufgelösten Diskretisierung entlang der Koordinate x vom Separator ($x = 0$) zum Stromableiter ($x = 1$). b) Partikelmodell mit radialer Diskretisierung entlang der Koordinate r von der Partikeloberfläche bis zum Zentrum unter der Annahme kugelförmiger Partikelgeometrie. c) Mit C/40 gemessene Pseudo-Ruhespannungskennlinien von SiOx und Gr, wobei unterschiedliche Verläufe für Lithiierung (untere Kurve) und Delithiierung (obere Kurve) dargestellt sind. Diese werden im Modell als OCP-Kurven hinterlegt.

dung 4.1 c) entnommen werden, wobei es sich hierbei um experimentelle Pseudo-OCP-Kurven handelt, die mit einem Strom von C/40 aufgenommen wurden.

Als Ausgangsgröße des DAE-Systems wird die Klemmenspannung der Elektrode U_{out} definiert, wobei der Klemmenstrom I_0 als Eingangsgröße fungiert. U_{out} wird zu jedem Zeitschritt mittels Kirchhoff'scher Spannungsregel bestimmt, beispielsweise entlang des ersten Gr-Pfades in Separatornähe:

$$U_{\text{out}} = -I_0 \cdot R_0 + U_{\text{SEI,Gr,1}} + U_{\text{CT,Gr,1}} + U_{\text{part,Gr,1}}. \tag{4.2}$$

Es wird angenommen, dass beide AM-Spezies homogen über die Elektrodendicke verteilt sind. Somit können die Li-Ionen in jedem diskreten Volumenelement der Elektrode in beide AM-Spezies interkalieren und deinterkalieren. Innerhalb eines Elektrodensegments wird kein zusätzlicher ionischer Widerstand zwischen den beiden Materialien berücksichtigt. Physikalisch bedeutet dies, dass die Länge des ionischen Transportpfades vom Separator zur Partikeloberfläche in einem Segment unabhängig vom betrachteten Material ist. Zwischen benachbarten Segmenten wird dagegen ein ionischer Widerstand angenommen, der die zunehmende Entfernung vom Separator und damit den längeren Transportpfad des Ions abbildet.

Dieser Modellaufbau ermöglicht eine ortsaufgelöste Beschreibung der Stromaufteilung zwischen den beiden Spezies entlang der Elektrodendicke. Die Verwendung zweier getrennter Parametersätze ermöglicht es, die unterschiedlichen kinetischen und thermodynamischen Eigenschaften der beiden AM materialspezifisch zu berücksichtigen. Alle kinetischen Parameter der Grenzfläche zwischen Elektrolyt und Feststoff sowie die OCP-Kurven sind materialspezifisch, was durch die Indizes Gr und SiOx der entsprechenden Spannungsbeiträge in Abbildung 4.1 a) gekennzeichnet ist. Die Parameter R_{ion} und R_0 werden hingegen als materialunabhängige Eigenschaften der Elektrode angenommen.

SiOx weist eine signifikante Spannungshysterese auf, deren Einfluss auf U_{out} nicht vernachlässigt werden kann [224–226], was durch die große Abweichung zwischen Lithiierungs- und Delithiierungskurve in Abbildung 4.1 c) deutlich wird. Daher wird die Spannungshysterese als zusätzliche Erweiterung des Standard-TLM berücksichtigt, bei dem dieser Effekt für reine Graphitanoden bislang vernachlässigt wurde [158].

Obwohl in der Literatur verschiedene Modelle zur Beschreibung der Spannungshysterese von Li-Interkalationselektroden existieren [227–230], darunter sowohl mechanistische als auch phänomenologische sowie physikalisch motivierte ESBs, konnte bislang keine universelle Lösung etabliert werden. Insbesondere die Hysteresecharakteristik von Si-haltigen Materialien stellt eine erhebliche Herausforderung dar [231, 232], deren detaillierte Modellierung jedoch nicht Gegenstand dieser Arbeit ist. Daher wird ein einfaches Hysteresemodell nach dem im wissenschaftlichen Umfeld oft verwendeten *one-state model* von Plett [227] verwendet, welches sich aufgrund seiner einfachen Implementierung für die rechenzeiteffiziente Anwendung im TLM eignet. Hierzu wird in jeder Partikelschale ein zusätzlicher Hysterese-Zustand h eingeführt, dessen Wert zu jedem Zeitpunkt k bestimmt, ob sich das Material auf der Lithiierungs- oder der Delithiierungskurve der OCP-Kennlinie befindet. h variiert zwischen -1 (Lithiierung) und +1 (Delithiierung) mit einem stufenlosen Übergang dazwischen, abhängig von der Historie des Interkalationsstroms in der jeweiligen Schale. Die entsprechenden OCP-Kurven, die den Bereich der möglichen Ruhespannungswerte unter Berücksichtigung der Hysterese einhüllen, sind in Abbildung 4.1 c) dargestellt. Die untere Kurve entspricht jeweils der Lithiierung, die obere Kurve der Delithiierung. Die Differenz ΔU_{OCP} der beiden Kurven wird gemäß

$$\Delta U_{\text{OCP}}(DOL) = U_{\text{OCP,delith}}(DOL) - U_{\text{OCP,lith}}(DOL) \tag{4.3}$$

in Abhängigkeit vom DOL berechnet.

Die grundlegende Zustandsgleichung zur Beschreibung von h im Zeitschritt k wird in Differenzendarstellung formuliert und basiert auf der Herleitung von Plett [35]. Für die Implementierung wird die linearisierte Näherung verwendet und ein idealer Stromwirkungsgrad von eins angenommen:

$$h_k = h_{k-1} \cdot \left(1 - \left|\frac{I_k \cdot \gamma \cdot \Delta t}{C_\mathrm{n}}\right|\right) - \left|\frac{I_k \cdot \gamma \cdot \Delta t}{C_\mathrm{n}}\right| \cdot \mathrm{sign}(I_k). \tag{4.4}$$

Die unter Berücksichtigung der Hysterese im Zeitschritt k effektiv geltende Ruhespannung $U_{\mathrm{OCP},k}$ resultiert aus der Addition des Hysteresebeitrags zum Mittelwert $U_{\mathrm{OCP,mean}}$ aus Lithiierungs- und Delithiierungskurven nach Gleichung (4.5). Gemäß diesem Ansatz ist der Hystereseprozess nur abhängig vom Lithiierungsgrad, jedoch nicht von der Zeit. I_k bezeichnet den Strom im betrachteten Zeitschritt, Δt die Abtastzeit und C_n die Nennkapazität der jeweiligen diskreten Partikelschale. Der Parameter γ beschreibt die Rate des Hystereseübergangs und bestimmt somit, wie schnell die OCP-Hüllkurven der Lithierung beziehungsweise Delithiierung nach einem Wechsel der Stromrichtung erreicht werden [233].

$$U_{\mathrm{OCP},k} = U_{\mathrm{OCP,mean}}(DOL_k) + h_k \cdot \frac{1}{2} \cdot \Delta U_{\mathrm{OCP}}(DOL_k). \tag{4.5}$$

Schematisch veranschaulicht Abbildung 4.2 das Prinzip des Hystereseübergangs am Beispiel eines in blau eingezeichneten Wechsels von der Delithiierungs- auf die Lithiierungskurve, was in der Vollzelle einem Wechsel von Entlade- zu Laderichtung entspricht.

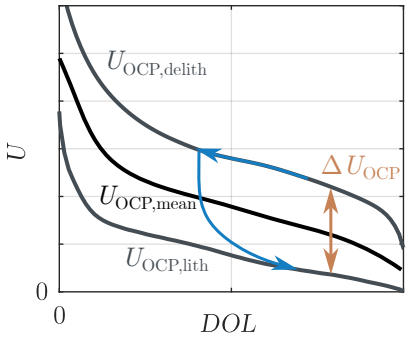


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung des Hystereseübergangs am Beispiel eines in blau eingezeichneten Wechsels von der oberen Delithiierungs- auf die untere Lithiierungskurve.

4.1.2 Parametrierung

Die kinetischen Parameter des TLM, Widerstände und Kapazitäten (R, C), werden durch Fitting an EIS-Messdaten bei verschiedenen DOL-Punkten bestimmt (siehe Unterkapitel 3.5). Dies resultiert in den effektiven globalen Parametern R_{global} und C_{global}, welche das Polarisationsverhalten der betrachteten Elektrode beschreiben. Unter Verwendung der globalen Parameter erfolgt die Umrechnung auf lokale Modellparameter in den Elektrodensegmenten i sowie Partikelschalen j gemäß der in Unterkapitel 3.5 beschriebenen Systematik.

Zur Beschreibung des DOL-abhängigen Ruhepotentials $U_{\mathrm{OCP},i,j}(DOL_{i,j})$ in jeder Partikelschale in jedem Interkalationspfad werden materialspezifische OCP-Kurven benötigt. Der DOL eines diskreten Elements ist definiert als

$$DOL_{i,j} = \frac{Q_{i,j}}{C_{\mathrm{n},i,j}}, \tag{4.6}$$

wobei $Q_{i,j}$ die in der betrachteten Partikelschale gespeicherte Ladungsmenge beschreibt.

Zur Parametrierung der in dieser Arbeit betrachteten Gr/SiOx-Mischanode werden Messdaten zweier separater Elektroden mit jeweils einem AM (Gr beziehungsweise SiOx) herangezogen, die im Rahmen der Arbeit von Knorr et al. [234] jeweils gegen Li-Metall als Gegenelektrode assembliert wurden. Beide Elektroden wurden dabei mittels EIS bei unterschiedlichen DOL charakterisiert. Zusätzlich wurden Pseudo-OCP-Messungen bei einer Stromrate von C/40 durchgeführt. Die detaillierten Elektroden- und Materialeigenschaften sind der Publikation von Knorr et al. zu entnehmen [234].

Die materialspezifischen Nennkapazitäten der modellierten Elektrode entsprechen den in der Messung ermittelten Werten (siehe Unterkapitel 4.2) und betragen 2.2 mAh für SiOx und 6.2 mAh für Gr. Daraus ergibt sich eine Gesamtkapazität der ME von 8.4 mAh, welche anteilig zu 26 % auf die Gr-Spezies und zu 74 % auf die SiOx-Spezies verteilt ist.

Zur Bestimmung der materialspezifischen kinetischen Parameter an der Phasengrenzfläche sowie innerhalb der Partikel wird ein vereinfachtes nulldimensionales ESB der Struktur R_0-$(RC)_1$-$(RC)_2$-FSW an die EIS-Daten bei fünf verschiedenen DOL gefittet. SEI und CT werden den RC-Gliedern $(RC)_1$ und $(RC)_2$ zugeordnet, während der Widerstand des Finite-Space-Warburg-Elements (FSW) den Feststoff-Diffusionswiderstand R_{diff} repräsentiert. Das FSW bildet ein Warburg-Element mit reflektierender Grenzfläche ab und wird häufig zur Modellierung der niederfrequenten Diffusionscharakteristik von Batterien herangezogen [173, 235].

Um den vollständigen Parametersatz für das ME-Modell zu erhalten, werden zusätzlich die globalen Parameter R_0 und R_{ion} benötigt. Da die verwendeten Reinelektroden starke Unterschiede hinsichtlich Schichtdicke und Porosität aufweisen [234], ist davon auszugehen, dass der ionische Widerstand in einer realen ME nicht direkt aus den Werten der Reinelektroden ableitbar ist. Daher erfolgt die Parametrierung von R_{ion} in dieser Arbeit durch Anpassung des ME-Modells an eine Zeitbereichsmessung des experimentellen ME-Aufbaus, der aus der

Parallelschaltung der beiden Reinelektroden besteht. Die Details zum Messaufbau werden in Unterkapitel 4.2 beschrieben.

Da die DOL-abhängige Volumenausdehnung von SiOx die Porosität und somit auch die effektiven ionischen Transporteigenschaften der Elektrode beeinflusst [215, 234], wird in dieser Arbeit vereinfachend ein linearer Zusammenhang zwischen dem DOL der SiOx-Spezies in der modellierten Mischelektrode und dem lokalen ionischen Widerstand $R_{\mathrm{ion},i}$ angenommen. Der Mittelwert über den gesamten DOL-Bereich wird mittels Fitting an die Messdaten eines Lithierungsvorgangs mit C/10 ermittelt. Weitere Einzelheiten zu den Messungen und den verwendeten Parametersätzen sind Anhang A zu entnehmen. Eine Übersicht über das Vorgehen der Parametrierung ist in Tabelle 4.1 gegeben. Die Validierung des so generierten Parametersatzes wird in Unterkapitel 4.2 behandelt.

Tabelle 4.1: Übersicht über das Vorgehen zur Bestimmung der verschiedenen Parameter des ME-Modells. Unterscheidung zwischen den beiden Ebenen der materialspezifischen Parameter (m) für jede AM-Spezies sowie der globalen Parameter der ME (g).

Parameter	Ebene	Ursprung
Ruhepotentialkurve $U_{\mathrm{OCP},s}$	m	Pseudo-OCP mit C/40 (Reinelektroden)
Kapazität C_{n}	m	Kapazitätsmessung (Reinelektroden)
Kinetik an der Grenzfläche und im Partikel (R_{CT}, R_{SEI}, R_{diff}, C_{CT}, C_{SEI})	m	Identifikation mittels EIS (Reinelektroden)
R_{ion}	g	Identifikation anhand Zeitbereichsmessung des ME-Aufbaus (C/10-Lithiierung)
R_0	g	Annahme: mittlerer R_0 aus EIS-Messungen beider Materialien
γ	m	Zahlenwerte heuristisch bestimmt

Aus den ermittelten kinetischen Parametern werden gemäß dem in Unterkapitel 3.5 beschriebenen Vorgehen und unter Berücksichtigung der gewählten Diskretisierung die lokalen Parameter der einzelnen Elektrodensegmente berechnet. Der Diskretisierungsparameter n entspricht im ME-Modell der Anzahl der Elektrodensegmente und nicht der Gesamtzahl der Interkalationspfade. Dies liegt darin begründet, dass jeweils ein Gr- und ein SiOx-Pfad zu einem gemeinsamen

Elektrodensegment zusammengefasst werden (siehe Abbildung 4.1 a)).

Der in dieser Arbeit verfolgte Ansatz, die Parametrierung einer ME anhand experimenteller Daten zweier Reinelektroden, stellt eine pragmatische Lösung für das Problem der materialspezifischen Parameteridentifikation in Elektroden mit zwei stark unterschiedlichen AM dar. Nach aktuellem Stand existiert keine etablierte Methodik oder experimentelle Strategie, um die kinetischen Parameter einzelner Materialkomponenten innerhalb einer realen ME separat zu bestimmen. Zwar beinhaltet das gewählte Vorgehen gewisse Limitierungen und Vereinfachungen, etwa hinsichtlich des vernachlässigten Kontaktwiderstandes zwischen den Partikeln, welcher in realen ME möglicherweise von Bedeutung sein könnte. Zudem ist zu vermuten, dass die verwendeten Messdaten der Reinelektroden durch Polarisationsbeiträge der metallischen Gegenelektrode beeinflusst sind und somit nicht ausschließlich das Verhalten der zu parametrierenden Arbeitselektroden abbilden. Dennoch stellt dieses Vorgehen eine effiziente Möglichkeit dar, die qualitativen materialspezifischen Effekte einer ME im Modell getrennt zu berücksichtigen, ohne den Anspruch zu erheben, sämtliche kinetischen Beiträge quantitativ vollständig korrekt abzubilden.

Dies gilt in ähnlicher Weise für die Modellierung der Hystereseüberspannung nach Gleichung (4.4), wobei die Parameter so gewählt werden, dass die materialbezogenen Besonderheiten zumindest qualitativ berücksichtigt werden können. In dieser Arbeit wird angenommen, dass der Hystereseübergang von Gr doppelt so schnell erfolgt wie der von SiOx.

Es werden $\gamma_{\mathrm{SiOx}} = 50$ und $\gamma_{\mathrm{Gr}} = 100$ gewählt, was bedeutet, dass der Übergang zwischen Lithiierungs- und Delithiierungskurve der OCP nach Gleichung (4.4) bei SiOx ein doppelt so großes ΔDOL erfordert wie bei Gr. Dieses Wertepaar wird durch manuelle Anpassung festgelegt mit dem Ziel, bei praktikabler Abtastrate numerische Stabilität der Simulation und Konvergenz gegen die OCP-Hüllkurven zu gewährleisten. Eine datenbasierte Parametrierung kann nicht durchgeführt werden, da keine geeigneten experimentellen Messungen zur Charakterisierung des Hystereseübergangs der untersuchten Zellen vorliegen.

In der Literatur werden für Hysteresemodelle SiOx-haltiger Elektroden oder Vollzellen weit streuende Werte für γ im Bereich zwischen nahezu null und 200 berichtet [231, 234, 236]. Ein möglicher Gegenstand zukünftiger Arbeiten besteht daher in der verbesserten Identifikation der Hystereseparameter von SiOx und Gr auf Grundlage einer fundierten Versuchsplanung.

4.2 Validierung bei verschiedenen C-Raten

Da eine direkte Messung der internen Stromaufteilung zwischen zwei AM in einer realen ME nicht möglich ist, stellt die Validierung des implementierten Modells eine erhebliche Herausforderung dar. Um dies zu adressieren, werden in dieser Arbeit experimentelle Daten aus der vorangegangenen Studie von Knorr et al. [234] herangezogen, bei der die beiden Spezies Gr und SiOx in zwei Reinelektroden-Halbzellen getrennt wurden, jeweils mit einer Gegenelektrode aus Li-Metall. Die Zellen wurden im sogenannten T-Zell-Aufbau mit einem Durchmesser

von 12.7 mm assembliert [234]. Die beiden Halbzellen wurden parallelgeschaltet, was einen ME-Aufbau nachbilden soll, der die Untersuchung der Stromaufteilung zwischen den Gr | Li- und SiOx | Li-Zellen während des Betriebs und der Relaxationsphase ermöglicht. Die experimentelle Methode wurde ursprünglich von Heubner et al. [203, 237] und Liebmann et al. [238] entwickelt. Die Halbzellen im parallelen Aufbau entsprechen denjenigen, die auch für die Parametrierung des Modells verwendet wurden (siehe Unterkapitel 4.1.2).

In der Studie von Knorr et al. wurde das Lithiierungsverhalten des ME-Aufbaus bei verschiedenen C-Raten in einem Bereich von C/40 bis 1C untersucht, mit besonderem Fokus auf den Einfluss auf die materialspezifischen DOLs der Gr- und SiOx-Fraktionen während der Lithiierung. Durch die Wahl der Elektrodendicke sowie der Anteile von Binder und Additiven in den beiden Elektroden wurde ein SiOx-Massenanteil von 8.5 % erreicht bezogen auf die Gesamtmasse der Gr- und SiOx-Elektroden. Dieser Wert wurde gewählt, um ein ME-Design zu realisieren, dessen Zusammensetzung im Bereich kommerzieller Zellen liegt. Die bei C/40 gemessenen reversiblen Kapazitäten der SiOx- und Gr-Halbzellen betrugen 2.2 mAh bzw. 6.2 mAh. Daraus ergibt sich ein Kapazitätsanteil der SiOx-Fraktion von 26 %. Die in den Experimenten angewandte C-Rate wurde auf Basis der Gesamtkapazität C_n der ME berechnet, welche als Summe der Einzelkapazitäten $C_\mathrm{n,SiOx}$ und $C_\mathrm{n,Gr}$ definiert ist. Für eine umfassende Beschreibung des Versuchsaufbaus, der Materialeigenschaften und der Zellassemblierung wird auf die Originalstudie verwiesen [234]. Der experimentelle Aufbau kann die Bedingungen einer realen ME, bei der sich Partikel beider AM innerhalb einer einzigen Elektrode in direktem Kontakt befinden, nicht vollständig widerspiegeln. Es wird dennoch angenommen, dass die wesentlichen Effekte auf die Stromaufteilung, die sich aus den thermodynamischen und kinetischen Eigenschaften der Materialien ergeben, vergleichbar sind. Im Folgenden werden die Ergebnisse der TLM-Simulationen der Lithiierung bei unterschiedlichen C-Raten mit den Messergebnissen verglichen.

Abbildung 4.3 zeigt die Klemmenspannung U_out der ME für C/40, C/20 und C/10 in a) bis c) zusammen mit der entsprechenden Stromaufteilung auf die SiOx- und Gr-Fraktionen I_mat in d) bis f), jeweils in Abhängigkeit vom Lithiierungsgrad der ME. Aus den Simulationsdaten wird dafür der Strom der SiOx- bzw. Gr-Pfade aller n diskreten Elektrodensegmente aufsummiert, was den gesamten Interkalationsstrom des jeweiligen Materials ergibt. Die entsprechenden Verläufe für die Lithiierung mit den höheren C-Raten (C/3 und 1C) sind in Abbildung 4.4 dargestellt.

Für alle untersuchten C-Raten entfällt der überwiegende Teil des angelegten Klemmenstroms zunächst auf die SiOx-Fraktion, während der Beitrag von Gr vergleichsweise gering ist. Dieser Trend kehrt sich bei etwa 20 % DOL_ME um, von wo an der Stromanteil der Gr-Fraktion den der SiOx-Fraktion übersteigt. Jenseits dieses Punktes dominiert Gr den Interkalationsprozess. Bei den niedrigen C-Raten in Abbildung 4.3 ist während dieser Phase sowohl in der Messung als auch in der Simulation ein wellenförmiges Muster in I_mat zu beobachten, wobei die Kurve von Gr stets über der von SiOx liegt.

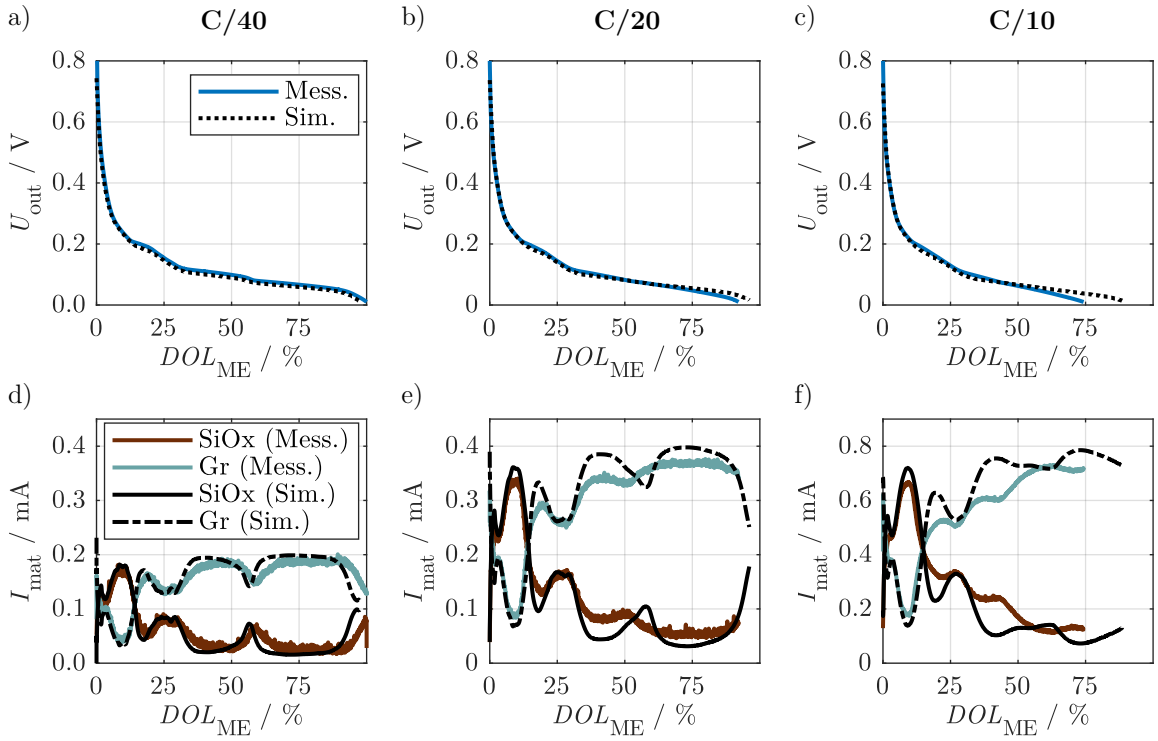


Abbildung 4.3: Lithiierungsvorgang der ME bei drei verschiedenen C-Raten mit Abbruch bei $U_{cutoff} = 10$ mV: Vergleich von Messung und Simulation. Klemmenspannung in a) bis c) und Stromaufteilung zwischen den beiden AM-Spezies in d) bis f), jeweils bei C/40, C/20 und C/10.

Das Verhalten über den gesamten DOL-Bereich lässt sich in erster Linie auf die Wechselwirkung zwischen den unterschiedlichen OCP-Kurven der beiden Spezies sowie auf ihre kinetischen Eigenschaften zurückführen. Für eine detaillierte Diskussion des Zusammenspiels zwischen Gr und SiOx im Allgemeinen wird auf die experimentelle Arbeit verwiesen [234].

Der Vergleich zwischen Messung und Simulation zeigt, dass das Modell in der Lage ist, das elektrochemische Verhalten der ME bei verschiedenen C-Raten qualitativ wiederzugeben. Allerdings treten Abweichungen zwischen den simulierten und den gemessenen Werten auf, wobei der simulierte Gr-Strom bei mittlerem DOL_{ME} höher ausfällt als im Experiment. Zudem sind die Oszillationen in der Simulation stärker ausgeprägt, vor allem bei C/20 und C/10 (siehe Abbildung 4.3 e) und f)). Bei C/3 wird der Bereich mit wellenförmiger Stromaufteilung nicht erreicht, da die Spannungsgrenze von $U_{cutoff} = 10$ mV schon vorher erreicht wird. Bei 1C ist eine deutliche Abweichung in der Stromaufteilung sichtbar, da die Simulation hier nach dem Schnittpunkt der beiden I_{mat}-Kurven eine deutlich stärker ausgeprägte Aufspaltung der beiden Fraktionen zeigt (siehe Abbildung 4.4 d)). SiOx nimmt hier einen höheren Strom auf als im Experiment, in der Spitze knapp 6 mA statt der tatsächlichen 5 mA. Zudem wird die Spannungsgrenze in der Simulation deutlich früher erreicht. Demgegenüber kann die frühe Phase der Lithiierung bis zum Schnittpunkt der beiden materialspezifischen Ströme mit höherer Übereinstimmung abgebildet werden. Bei C/3 ist eine systematische Überschätzung des Beitrags

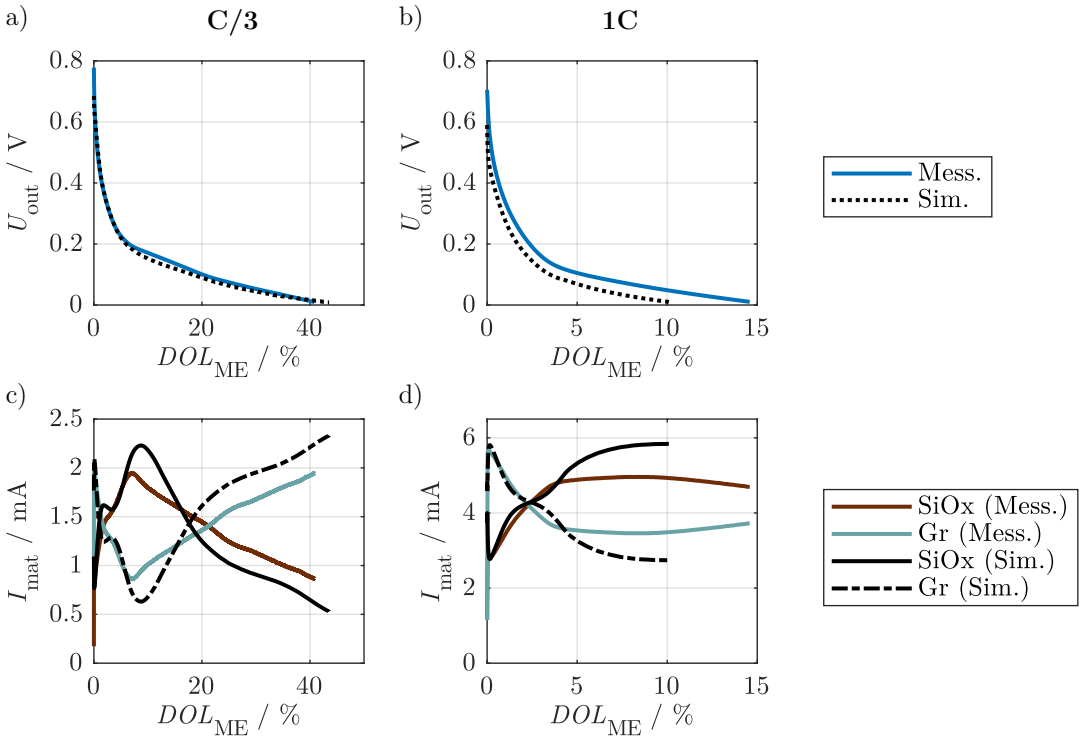


Abbildung 4.4: Lithiierungsvorgang der ME bei C/3 und 1C mit Abbruch bei $U_{\text{cutoff}} = 10$ mV: Vergleich von Messung und Simulation. Klemmenspannung in a) und b), Stromaufteilung zwischen den beiden AM-Spezies in c) und d).

derjenigen Spezies erkennbar, die jeweils den höheren Strom aufnimmt (Abbildung 4.4 c)).

Bei Betrachtung der Verläufe von U_{out} treten die größten Abweichungen zu Beginn des Lithiierungsvorgangs auf, was durch die Auswertung der Absolutwerte der Abweichung zwischen Simulation und Messung in Abbildung 4.5 erkennbar wird. Zur besseren Vergleichbarkeit ist außerdem zu jeder C-Rate die Wurzel des mittleren quadratischen Fehlers, engl. *root mean square error* (RMSE) angegeben. Die geringste Übereinstimmung zwischen Messung und Simulation in Bezug auf U_{out} wird bei 1C erreicht, wo der RMSE mit 49.4 mV mit Abstand am größten ist, während die niedrigeren C-Raten im RMSE alle unter 14 mV liegen.

Unmittelbar nach dem Anlegen des Stroms liegt $U_{\text{out,mess}}$ bei allen C-Raten deutlich über $U_{\text{out,sim}}$. Bei C/20 und C/10 wird gegen Ende des Prozesses ein weiterer Bereich mit deutlichen Abweichungen erreicht. Im Gegensatz zum Beginn liegt $U_{\text{out,mess}}$ dabei unter $U_{\text{out,sim}}$, wie in Abbildung 4.3 b) und c) dargestellt. Dies führt zu einem höheren Ladungsdurchsatz und folglich zu einem höheren DOL_{ME} in der Simulation, bis U_{cutoff} erreicht wird. Bei C/3 ist dieser Effekt weniger ausgeprägt, jedoch ist derselbe Trend erkennbar.

Der Schwerpunkt dieser Studie liegt auf der Untersuchung der Effekte während der Lithiierung. Ergänzend sind in Abbildung 4.6 auch die Ergebnisse eines kompletten Zyklus mit einer Lithiierung bei C/20 gefolgt von einer Delithiierung bei C/40 über der Zeit dargestellt, einschließlich der materialspezifischen DOL-Verläufe über den gesamten Zyklus. Die unterschiedlichen C-

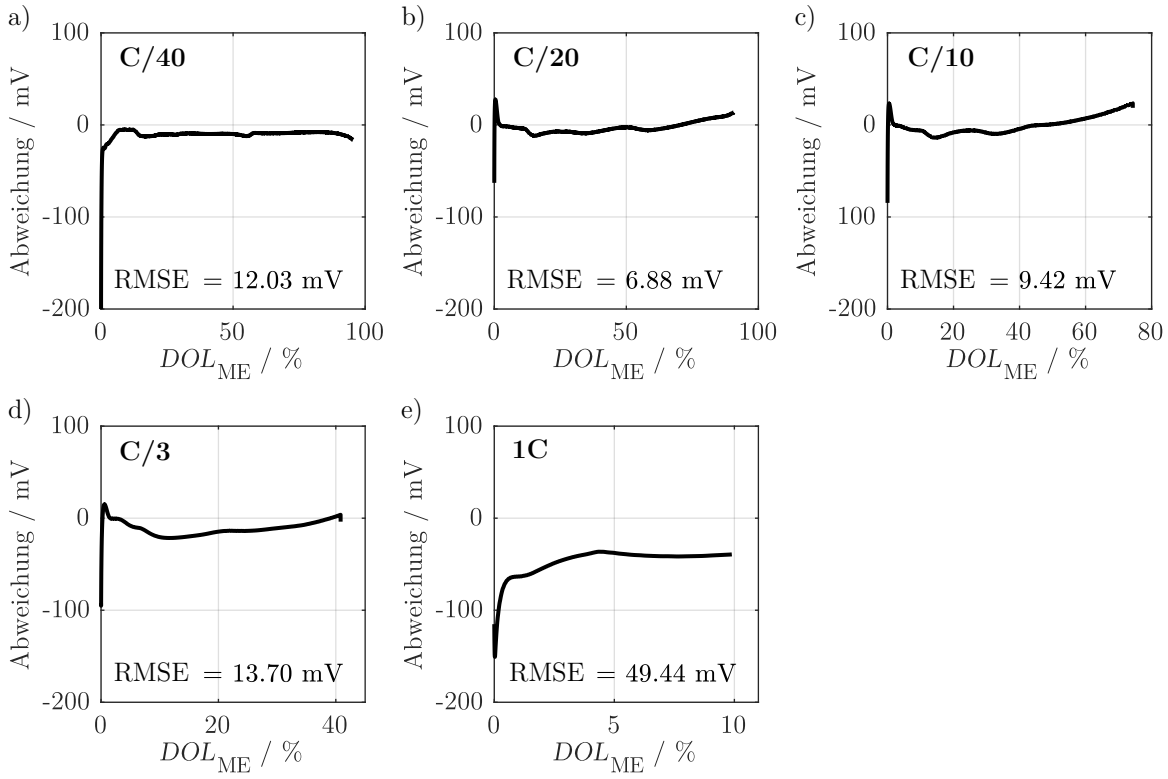


Abbildung 4.5: Absolute Abweichung zwischen Simulation und Messung über dem DOL der ME bei Lithiierung mit verschiedenen C-Raten: a) C/40, b) C/20, c) C/10, d) C/3, e) 1C. Die Abweichung ist mittels $U_{\mathrm{out,sim}} - U_{\mathrm{out,mess}}$ berechnet.

Raten von Lithiierung und Delithiierung sind darin begründet, dass in der experimentellen Arbeit [234] auf eine Lithiierung mit verschiedenen C-Raten stets eine standardisierte Delithiierung bei C/40 folgte.

Die Ergebnisse zeigen, dass das ME-Modell grundsätzlich auch in der Lage ist, die wesentlichen Phänomene während der Delithiierung nachzubilden. Die auffälligste Abweichung tritt im Verlauf des DOL der SiOx-Fraktion in Abbildung 4.6 c) auf, wobei sich der Fehler während der Endphase der Lithiierung aufbaut. SiOx erreicht in der Messung hier einen deutlich höheren DOL als in der Simulation. Die Abweichung bleibt auch während der anschließenden Delithiierung zunächst bestehen, da anfänglich nahezu ausschließlich die Gr-Fraktion delithiiert wird. Die Untersuchung der Ursache für die Abweichung erfordert zukünftig ausführlichere Experimente und womöglich einen optimierten Parametrierungsprozess. Eine mögliche Hypothese ist, dass die kinetischen Parameter oder die OCP-Kennlinie von SiOx im hohen DOL-Bereich fehlerbehaftet sind.

Um den erreichbaren Ladungsdurchsatz Q_{lith} während der Lithiierung explizit zu betrachten, wird die gesamte erreichte Ladungsmenge in der ME sowie in den beiden Materialien in Abbildung 4.7 für alle betrachteten C-Raten dargestellt. Der primäre Trend, der in der experimentellen Studie festgestellt wurde, ist eine Verminderung der nutzbaren Elektrodenkapazität bei erhöhten C-Raten, welche primär auf einen Rückgang des Gr-Ladungsdurchsatzes

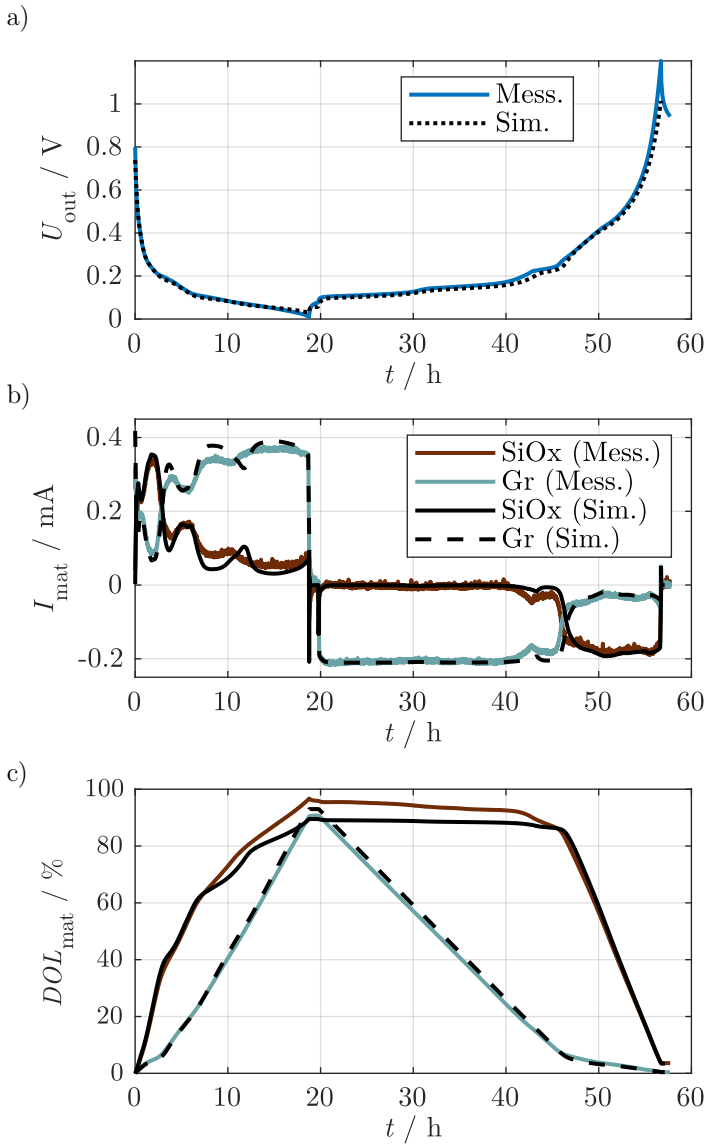


Abbildung 4.6: Lithiierung der ME bei C/20 gefolgt von Delithiierung bei C/40: Vergleich von Messung und Simulation. Klemmenspannung in a), zugehörige Stromaufteilung zwischen den beiden AM-Spezies in b), materialspezifische DOL-Verläufe in c).

zurückzuführen ist, während der SiOx-Ladungsdurchsatz zumindest bis C/3 nur eine geringe Abnahme aufweist [234]. Bei 1C ist der Rückgang des SiOx-Ladungsdurchsatzes dagegen ebenfalls deutlich ausgeprägt. Die Simulationsergebnisse zeigen, dass das Modell diesen Effekt im Allgemeinen reproduziert, insbesondere in Bezug auf die nutzbare SiOx-Kapazität, bei der eine hohe Übereinstimmung für C-Raten bis C/3 vorliegt. Im Gegensatz dazu sind beim Gr- sowie dem Gesamt-Ladungsdurchsatz auffällige Abweichungen bei C/20 und C/10 zu erkennen, wobei die Simulationsergebnisse die gemessenen Werte übertreffen. Bei 1C fällt sowohl die SiOx- als auch die Gr-Ladungsmenge in der Simulation geringer aus als in der Messung.

Eine mögliche Erklärung für die unterschiedlichen Abweichungen bei niedrigen und mittleren C-Raten im Vergleich zu hohen C-Raten könnte in der fehlenden Stromabhängigkeit der ki-

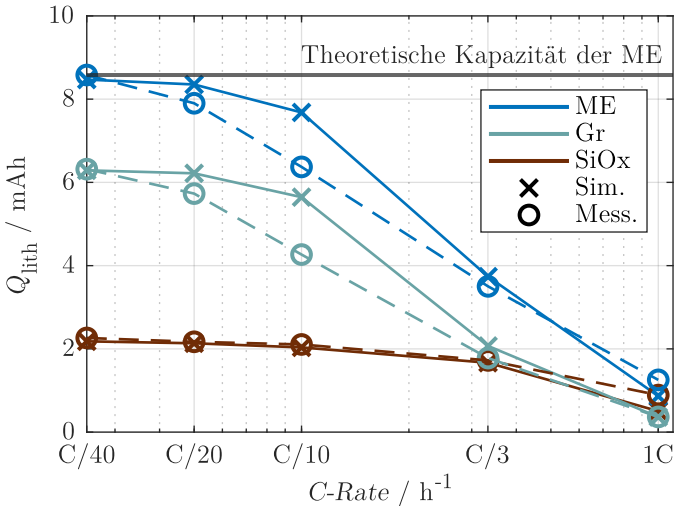


Abbildung 4.7: Beiträge von SiOx und Gr zur insgesamt nutzbaren Kapazität der ME während der Lithiierung bei unterschiedlichen C-Raten. Vergleich zwischen Messung [234] (o) und Simulation (x). Die durchgezogenen und gestrichelten Linien dienen als Orientierungshilfe.

netischen Parameter im Modell liegen. Im Gegensatz zu physikalischen DFN-Modellen wird im hier verwendeten TLM keine Butler-Volmer-Kinetik für den CT-Prozess berücksichtigt. Stattdessen wird das Überpotential durch RC-Elemente modelliert, deren Parameter stromunabhängig sind. Diese Vereinfachung kann dazu führen, dass das Überpotential bei niedrigen C-Raten unterschätzt und bei höheren C-Raten überschätzt wird. Infolgedessen weicht der Ladungsdurchsatz vor Erreichen von U_{cutoff} von den experimentellen Messwerten ab. Da Gr speziell bei höheren Werten von DOL_{ME} stärker lithiiert wird, wirkt sich diese Abweichung insbesondere auf den Gr-Ladungsdurchsatz aus.

Eine weitere nennenswerte Beobachtung ist die Abweichung der Stromaufteilung in dem Bereich, in dem die Gr-Spezies den Lithiierungsprozess dominiert ($DOL_{\mathrm{ME}} > 20$ %). Dies fällt insbesondere bei C/10 und C/20 auf (siehe Abbildung 4.3) und deutet sich auch bei C/3 an. Bei 1C wird dieser Bereich nicht erreicht aufgrund der Spannungsgrenze. Das beobachtete Verhalten könnte ein Indikator dafür sein, dass eine Verbesserung der materialspezifischen Parameter, beispielsweise durch für den Parametrierungsprozess optimierte Versuchsreihen, die Übereinstimmung zwischen Simulation und experimentellen Daten erhöhen könnte, da die Stromaufteilung durch das Verhältnis der OCP und der kinetischen Widerstände der beiden Spezies bestimmt wird.

Dennoch erlauben die verwendeten Parametersätze eine qualitative Reproduktion der wesentlichen Effekte, die in den Messungen sichtbar sind. Die Verfeinerung des Parametrierungsprozesses sowie die detaillierte Untersuchung der Abweichungen, beispielsweise durch eine umfassende Analyse der Parametersensitivitäten, müssen zukünftig gesondert adressiert werden.

4.3 Lokale Zustände und Inhomogenitäten während des Betriebs

Werden die Belastungsgrenzen einer LIB während des Betriebs überschritten, setzt dies die Zelle unter Stress. In Anlehnung an die biologische Definition [239] bezeichnet Stress im Batteriekontext ein Szenario, in dem die betriebs- oder umweltbedingten Anforderungen die Stromratenfähigkeit der Zelle überschreiten. Neben der Belastung mit hohen C-Raten kann auch der Betrieb nahe der Spannungsgrenzen oder bei extremen Temperaturen einen Ursprung von Stress darstellen. Länger andauernder Stress kann Degradationsmechanismen auslösen, welche die Alterung beschleunigen und die Zellen beschädigen. Daher ist die frühzeitige Identifizierung von Stressindikatoren innerhalb der Zelle von entscheidender Bedeutung, um Leistungsfähigkeit und Lebensdauer zu erhalten. Solche Indikatoren können inhomogene Zustände in der Zelle sein [240], da die Limitierung des Stofftransports und der kinetischen Prozesse unterschiedliche Bereiche innerhalb einer Zelle erhöhten Belastungen aussetzt. Weitere Anzeichen können lokal unterschiedliche Reaktionsraten oder Potentiale sein [240], was zu Temperatur- und Ausdehnungsgradienten innerhalb der Zelle führen kann.

In diesem Unterkapitel wird der entwickelte Modellansatz genutzt, um die während des Betriebs auftretenden Inhomogenitäten innerhalb einer ME anhand lokaler materialspezifischer Stromraten, des lokalen DOL sowie der prognostizierten Volumenausdehnung zu untersuchen. Hierzu werden, analog zur Validierung des Modells in Unterkapitel 4.2, unterschiedliche globale C-Raten im Bereich von C/40 bis 1C analysiert.

4.3.1 Lokale materialspezifische C-Raten

Um eine genauere Bewertung der Stromverteilung zwischen den beiden AM-Spezies zu erhalten, ist es hilfreich, den Interkalationsstrom in jedem diskreten Element auf die jeweils zugehörige Kapazität zu normieren. Somit ergibt sich die lokale C-Rate nach

$$C\text{-}Rate_{\mathrm{loc},i,s} = \frac{I_{\mathrm{int},i,s}}{C_{\mathrm{n},i,s}}, \tag{4.7}$$

wobei $C_{\mathrm{n},i,s}$ die Kapazität der AM-Spezies s im Elektrodensegment i bezeichnet und $I_{\mathrm{int},i,s}$ den zugehörigen Interkalationsstrom angibt.

Wie in Unterkapitel 4.2 herausgearbeitet wird, führt die Stromaufteilung zwischen SiOx und Gr dazu, dass die SiOx-Spezies in der frühen Phase der Lithiierung einem hohen Spitzenstrom ausgesetzt ist. Da $C_{\mathrm{n,SiOx}}$ anteilig nur 26 % von $C_{\mathrm{n,ME}}$ ausmacht, sind die berechneten lokalen C-Raten im Kontext des Stresses, dem das Material ausgesetzt ist, von großem Interesse. Als Beispiele werden die lokalen C-Raten in Abbildung 4.8 bei einer Lithiierung mit C/10 in a) und C/3 in b) dargestellt. Zusätzlich sind die auftretenden Maximalwerte, denen jedes Material während des Lithiierungsprozesses bei den fünf verschiedenen simulierten globalen C-Raten ausgesetzt ist, in Tabelle 4.2 aufgeführt. In Abbildung 4.8 sind die lokalen C-Raten mit räumlicher Auflösung vom Separator bis zum Stromableiter aufgetragen, wobei die Ortsinfor-

mation durch die Farbskala ausgedrückt wird. Die unterschiedlichen Linienarten unterscheiden zwischen den beiden Spezies. Es wird deutlich, dass $C\text{-}Rate_{\mathrm{loc}}$ mitunter stark von der an die ME angelegten globalen C-Rate abweichen kann, die zur Orientierung als schwarze horizontale Linie eingezeichnet ist.

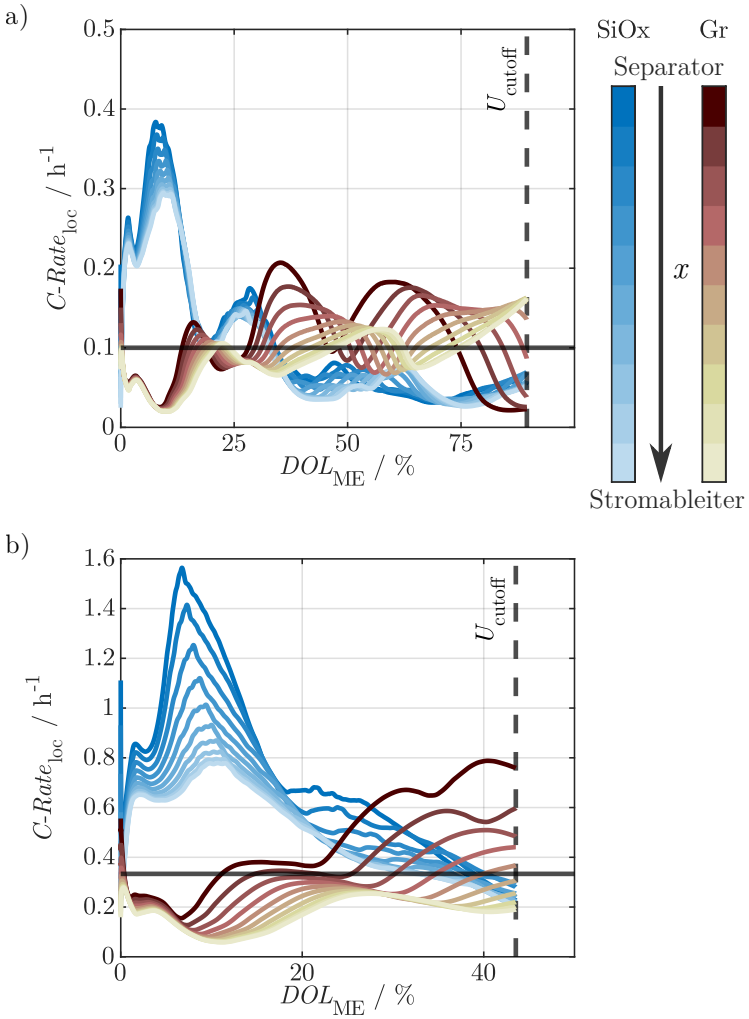


Abbildung 4.8: Materialspezifische C-Raten mit räumlicher Auflösung entlang der Dimension x vom Separator (dunkel) bis zum Stromableiter (hell) während der Lithiierung bei C/10 in a) und C/3 in b). Zur Einordnung gibt die schwarze horizontale Linie die global angelegte C-Rate an. Die gestrichelte vertikale Linie markiert das Ende des Lithiierungsprozesses durch das Erreichen der Spannungsgrenze.

Wie in der Arbeit von Hahn et al. [158] gezeigt wurde, kann das TLM genutzt werden, um die inhomogene Stromverteilung über die Elektrodendicke während des Betriebs zu untersuchen, die durch den limitierten Ionentransport innerhalb der porösen Elektrode verursacht wird. Über diese räumlichen Inhomogenitäten hinaus führt das gleichzeitige Vorhandensein zweier AM-Spezies innerhalb der ME zu zusätzlicher Inhomogenität, da sich der Strom ungleichmäßig

auf die Materialien verteilt. Der allgemeine Trend der Stromaufteilung zwischen SiOx und Gr ist über alle dargestellten C-Raten hinweg konsistent: Die SiOx-Spezies erfährt in der frühen Phase der Lithiierung, etwa bis 20 % DOL_{ME}, einen überproportional hohen Strom.

Für alle betrachteten C-Raten ist die während des gesamten Lithiierungsprozesses in der SiOx-Spezies auftretende maximale lokale C-Rate höher als diejenige in der Gr-Spezies, wie Tabelle 4.2 zu entnehmen ist. Der SiOx-Anteil nahe dem Separator ist lokalen C-Raten ausgesetzt, die mehr als das Dreifache der global angelegten C-Rate betragen. Dieses Phänomen verstärkt sich bei höheren C-Raten und erreicht bei der 1C-Lithiierung lokal Werte von bis zu 5.61C (siehe Tabelle 4.2). Betrachtet man die räumlichen Inhomogenitäten über die Elektrodendicke, so zeigt sich eine deutliche Zunahme mit steigender C-Rate.

Wie in Abbildung 4.8 a) veranschaulicht, liegt die C-Rate von SiOx in der Spitze in allen Elektrodensegmenten bei C/10 im Bereich zwischen 0.3C und 0.38C, während sich der Bereich bei C/3 etwa von 0.7C bis 1.6C erstreckt (siehe Abbildung 4.8 b)). Die maximalen C-Raten und Inhomogenitäten des Gr-Anteils treten später im Lithiierungsprozess auf, ungefähr bei DOL_{ME} zwischen 30 % und 60 %. Aufgrund der unterschiedlichen Verläufe der OCP-Kurven der beiden Materialien ist der Strom bei mittleren und hohen DOL_{ME} größer, da Gr erst nach der anfänglichen Phase der SiOx-Lithiierung bevorzugt aktiv ist.

Tabelle 4.2: Simulationsergebnisse: Maximale lokale C-Raten der Gr- und SiOx-Spezies sowie erreichter Gesamt-DOL der ME während der Lithiierung bis $U_{\mathrm{cutoff}} = 10$ mV für verschiedene global angelegte C-Raten.

C-Rate / h^{-1}	max. *C-Rate*$_{\mathrm{loc}}$ / h^{-1}		DOL_{ME} / %
	SiOx	Gr	
0.025	0.09	0.05	99
0.05	0.18	0.10	97
0.10	0.38	0.21	90
0.33	1.56	0.79	43
1.0	5.61	1.84	10

Abgesehen davon tritt die größte Inhomogenität in Gr in dem Bereich auf, in dem die OCP-Kurve Plateaus aufweist und die Steigung dementsprechend gering ist, was sich auch bei Betrachtung einer reinen Gr-Elektrode zeigt [158]. Ähnlich wie bei SiOx werden die Maxima der C-Raten an der Separatorgrenzfläche beobachtet, wo der ionische Transportweg am kürzesten ist. Im Gegensatz zu SiOx sind die Maximalwerte von *C-Rate*$_{\mathrm{loc}}$, denen der Gr-Anteil ausgesetzt ist, moderat und betragen etwa das Doppelte der globalen C-Rate, mit Ausnahme der 1C-Lithiierung. Hier ist zu berücksichtigen, dass bei 1C in der Simulation aufgrund des frühzeitigen Erreichens der Spannungsgrenze nur ein maximaler DOL_{ME} von 10 % erreicht werden kann. Daher wird der Bereich, in dem Gr bevorzugt aktiv ist und die Spitzenwerte der lokalen C-Rate erreichen würde, nicht abgedeckt. Somit sind die Ergebnisse der 1C-Lithiierung hinsichtlich der maximalen C-Raten der Gr-Spezies nicht aussagekräftig.

Zusammenfassend zeigt die Auswertung der materialspezifischen lokalen C-Raten, dass das gleichzeitige Vorhandensein von SiOx und Gr in einer ME zu deutlich höheren lokalen Spitzenwerten der SiOx-Spezies führt. Die Lithiierung von SiOx erfolgt überwiegend in der Anfangsphase des Ladeprofils, was hier zu hohen Strömen und damit zu erheblichem elektrochemischem Stress der SiOx-Partikel führt. Der zunächst fast ausschließlich in SiOx fließende Strom muss auf die verfügbaren Partikel verteilt werden, wodurch eine hohe lokale Belastung relativ zu deren Kapazität entsteht. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der Massenanteil und folglich die Kapazität von SiOx geringer sind als die von Gr, was nach Stand der Technik typisch für kommerzielle Zellen ist. Bei höheren C-Raten wird der Effekt nahe der Grenzfläche zum Separator aufgrund zunehmender räumlicher Inhomogenität weiter verstärkt.

4.3.2 Inhomogenität des Lithiierungsgrades

Darüber hinaus werden die räumlichen Inhomogenitäten des DOL innerhalb der ME während der simulierten Lithiierungsphasen ausgewertet. Analog zu den lokalen C-Raten in Abbildung 4.8 ist in Abbildung 4.9 nun der materialspezifische lokale Lithiierungsgrad DOL_{loc} in jedem Elektrodensegment für eine Lithiierung bei C/10 und C/3 dargestellt. Die räumliche Information ist durch die Farbskala gegeben. Der globale DOL der ME ist auf der Horizontalachse aufgetragen und ergänzend durch die Winkelhalbierende in Schwarz markiert. Für die Berechnung von DOL_{loc} werden die Partikel innerhalb jedes Elektrodensegments homogenisiert betrachtet, sodass der mittlere DOL für das Partikel im Segment i mittels der gesamten darin gespeicherten Ladungsmenge Q_i bestimmt wird, ohne die Diskretisierung der Partikel von der Oberfläche zum Zentrum zu berücksichtigen:

$$DOL_{\mathrm{loc},i} = \frac{Q_i}{C_{\mathrm{n},i}}. \tag{4.8}$$

Dies ermöglicht eine Bewertung der DOL-Inhomogenität zwischen den Partikeln als kleinster Einheit, nachfolgend als interpartikuläre Inhomogenität bezeichnet, und damit der Unterschiede des lokalen DOL über die Elektrodendicke hinweg.

Wie zu erwarten ist, nehmen die räumlichen Inhomogenitäten bei höherer C-Rate sowohl in der SiOx- als auch in der Gr-Spezies zu. Unabhängig von der globalen C-Rate zeigen Partikel am Separator während des gesamten Prozesses stets einen höheren DOL im Vergleich zu denen nahe des Stromableiters. Wie in der experimentellen Studie von Knorr et al. gezeigt wurde [234], erfährt der SiOx-Anteil zunächst eine schnellere Lithiierung und $DOL_{\mathrm{loc},i,\mathrm{SiOx}}$ liegt in allen Segmenten über DOL_{ME}. Erst bei hohen Lithiierungsgraden von etwa 85 % beginnt DOL_{ME} den lokalen Wert der SiOx-Segmente nahe dem Stromableiter zu übertreffen, vorausgesetzt, dass die angelegte C-Rate niedrig genug ist, um diesen Bereich von DOL_{ME} zu erreichen, bevor die Klemmenspannung unter U_{cutoff} fällt. Dies lässt sich bei C/10 beobachten (Abbildung 4.9 a)). Für den Gr-Anteil bleibt der DOL nahe des Stromableiters durchgehend unter DOL_{ME}, während die Partikel am Separator sowohl bei C/10 als auch bei C/3 im Bereich

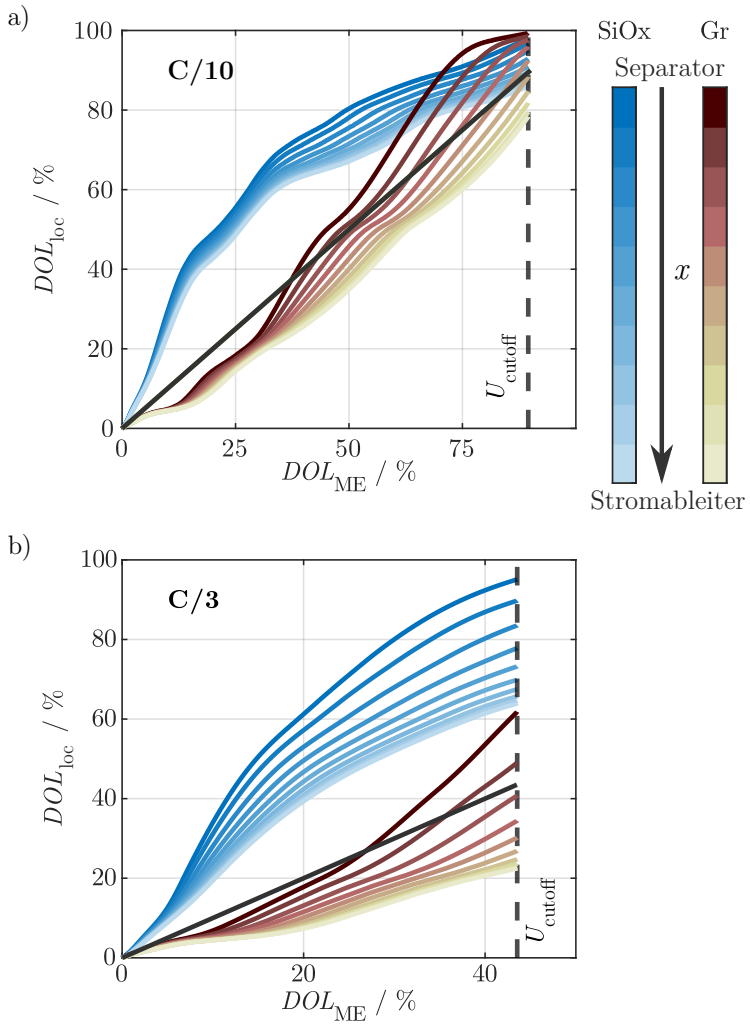


Abbildung 4.9: Lokaler DOL mit räumlicher Auflösung entlang der Dimension x vom Separator (dunkel) bis zum Stromableiter (hell) während der Lithiierung bei C/10 in a) und C/3 in b). Die Verläufe sind über den Gesamt-DOL der ME aufgetragen, der zudem in Form der schwarzen Winkelhalbierenden eingezeichnet ist. Die gestrichelte vertikale Linie markiert das Ende des Lithiierungsprozesses durch das Erreichen der Spannungsgrenze.

von DOL_{ME} zwischen 30 % und 40 % den globalen Wert überschreiten.

Für eine detaillierte Auswertung der auftretenden interpartikulären Inhomogenität zwischen Separator ($i = 1$) und Stromableiter ($i = n$) wird die Differenz zwischen beiden Werten mit

$$\Delta DOL_{\mathrm{inter},s} = DOL_{1,s} - DOL_{n,s} \tag{4.9}$$

getrennt für die zwei AM-Spezies s berechnet.

Der Verlauf über DOL_{ME} ist in Abbildung 4.10 für die Lithiierung bei C/10 bzw. C/3 dar-

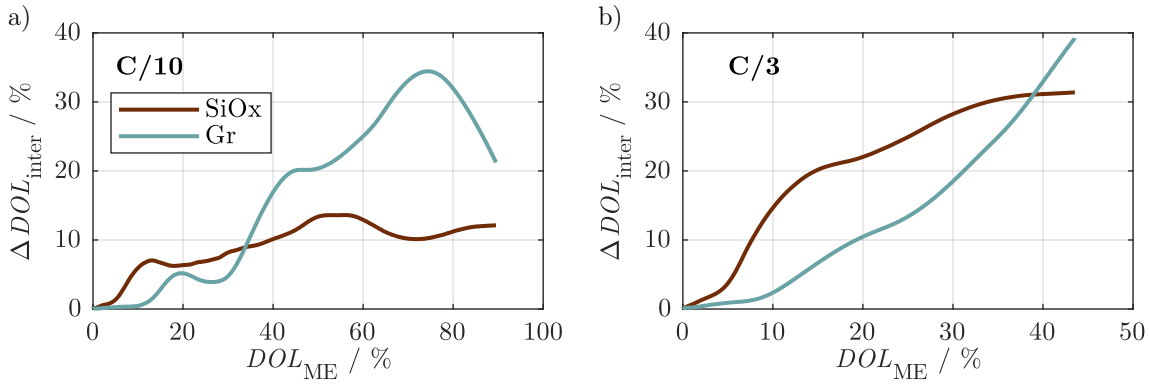


Abbildung 4.10: Interpartikuläre DOL-Inhomogenität zwischen Separator und Stromableiter der beiden Materialfraktionen während der Lithiierung bei C/10 in a) und C/3 in b).

gestellt. Interessanterweise zeigt der SiOx-Anteil im niedrigen Bereich von DOL_{ME}, in dem die Spitzenwerte der lokalen C-Raten auftreten (siehe Abbildung 4.8), nicht die größte Inhomogenität über die Elektrodendicke hinweg. Stattdessen wird bei C/10 das Maximum von $\Delta DOL_{\mathrm{inter}}$, welches 14 % beträgt, bei 50 % bis 60 % DOL_{ME} erreicht, während bei C/3 der Spitzenwert von $\Delta DOL_{\mathrm{inter}}$ mit 32 % bei Beendigung des Lithiierungsprozesses auftritt. DOL_{ME} beträgt hier 42 %. Dies deutet darauf hin, dass eine noch stärkere Inhomogenität zu erwarten ist, wenn eine andere Spannungsgrenze gewählt wird oder diese aufgrund veränderter kinetischer Eigenschaften später erreicht wird. Betrachtet man den Gr-Anteil, so wird ein noch höheres $\Delta DOL_{\mathrm{inter}}$ bei mittleren und hohen DOL_{ME} festgestellt. Bei C/10 beträgt die größte Inhomogenität 34 % und tritt bei einem DOL_{ME} von 74 % auf. Bei C/3 vergrößert sich die Inhomogenität zwischen Separator und Stromableiter weiter und erreicht am Ende des Lithiierungsprozesses 39 %.

Neben den interpartikulären Abweichungen entlang der Dimension x senkrecht zum Separator erlaubt das TLM die Auswertung der Inhomogenitäten innerhalb der Partikel selbst. Im TLM wird hierzu als zweite Dimension jedes Partikel in den einzelnen Elektrodensegmenten radial von der Oberfläche bis zum Zentrum diskretisiert, wobei eine sphärische Geometrie angenommen wird (siehe Unterkapitel 3.3). Dies ermöglicht die Untersuchung der Auswirkungen der Festkörperdiffusion des interkalierten Li. Diese diffusionsbedingten Effekte werden im Folgenden als intrapartikuläre Inhomogenität bezeichnet, wobei $\Delta DOL_{\mathrm{intra},i,s}$ als Differenz zwischen dem DOL an der Partikeloberfläche ($j = 1$) und im Partikelzentrum ($j = m$) im Elektrodensegment i im Material s definiert ist:

$$\Delta DOL_{\mathrm{intra},i,s} = DOL_{i,1,s} - DOL_{i,m,s}. \tag{4.10}$$

Abbildung 4.11 zeigt $\Delta DOL_{\mathrm{intra}}$ für die Lithiierung mit C/10 und C/3. Für jedes Material wird die intrapartikuläre Inhomogenität sowohl für die zum Separator als auch für die zum Stromableiter orientierten Partikel ausgewertet, da diese die Extremfälle entlang der Dimension x darstellen.

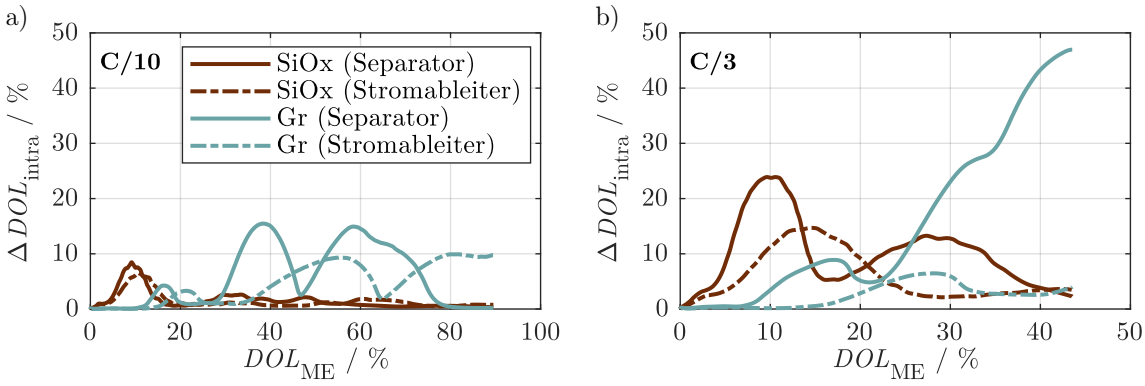


Abbildung 4.11: Intrapartikuläre DOL-Inhomogenität zwischen Partikeloberfläche und Partikelzentrum während der Lithiierung bei C/10 in a) und C/3 in b). Für beide Materialien sind jeweils sowohl die Verläufe der Partikel am Separator als auch die der Partikel am Stromableiter dargestellt.

Auch hier führt eine höhere C-Rate aufgrund kinetischer Limitierungen zu verstärkter Inhomogenität. Im Gegensatz zur interpartikulären Inhomogenität tritt das Maximum von $\Delta DOL_{\mathrm{intra}}$ in der SiOx-Fraktion bei den hier betrachteten C-Raten während der ersten 20 % der Lithiierung auf. Die Maxima der zum Separator orientierten Partikel sind dabei höher und treten zu einem früheren Zeitpunkt auf als die der Partikel am Stromableiter. Dies ist für beide Materialien zu beobachten. Bei C/3 wird das Maximum von $\Delta DOL_{\mathrm{intra}}$ in der Gr-Fraktion am Ende der simulierten Lithiierung erreicht und beträgt 47 %, verglichen mit 15 % bei C/10. Betrachtet man die SiOx-Spezies, so ist zu erkennen, dass die intrapartikuläre Inhomogenität nach Erreichen des Maximums in einer frühen Phase des Lithiierungsprozesses abnimmt und beispielsweise bei C/10 anschließend nahezu auf Null abflacht. Somit kommt es zu einer Homogenisierung des DOL innerhalb der SiOx-Partikel. Der Gr-Anteil zeigt am Ende der C/10-Lithiierung eine höhere intrapartikuläre Inhomogenität in den Partikeln am Stromableiter als am Separator. Dies unterstreicht, dass der begrenzte ionische Transport über die Elektrodendicke hinweg zu einer verzögerten Nutzung der Partikel nahe dem Stromableiter führt.

Es ist anzunehmen, dass die höheren maximalen DOL-Inhomogenitäten in Gr im Vergleich zu SiOx, sowohl inter- als auch intrapartikulär, auf die flachen Bereiche in der OCP-Kurve von Gr zurückzuführen sind. Dies ermöglicht ein breiteres DOL-Fenster, in dem das Ruhepotential nahezu unverändert ist, wodurch die treibende Kraft für eine Homogenisierung des DOL gering ist. Darüber hinaus ist Gr während des simulierten Stromprofils über einen größeren Bereich aktiv, während SiOx hauptsächlich zwischen 0 % und etwa 20 % DOL_{ME} beansprucht wird. Dies ermöglicht der SiOx-Spezies eine Homogenisierung der Ladezustände während der Zeit, in der der Strom bei mittleren und hohen DOL_{ME} überwiegend von der Gr-Spezies aufgenommen wird. Bei der Betrachtung dieser Ergebnisse ist zu berücksichtigen, dass die auftretenden Inhomogenitäten eine hohe Sensitivität gegenüber den kinetischen Parametern aufweisen, die den Transport über die Elektrodendicke und innerhalb der Partikel beschreiben (R_{ion} und R_{diff}). Die Parametrierung des Modells basiert auf EIS-Messdaten mit einer minimalen Frequenz von

100 mHz (siehe Unterkapitel 4.1.2).

Daher werden die Charakteristika der Festkörperdiffusion in der Messung nicht vollständig erfasst, sodass die Parameter $R_{\mathrm{diff,Gr}}$ und $R_{\mathrm{diff,SiOx}}$ einer hohen Unsicherheit unterliegen. Würden alternative Parametrierungsansätze zu abweichenden Parameterwerten führen, so hätte dies auch großen Einfluss auf die intrapartikuläre Inhomogenität. Trotz dieser Sensitivität ist davon auszugehen, dass die in der Simulation aufgezeigten Trends der Inhomogenitäten vergleichbar wären. Die absoluten Werte sollten jedoch mit Vorsicht interpretiert werden, da diese möglicherweise nicht das tatsächliche Ausmaß der DOL-Inhomogenitäten widerspiegeln.

Die gewonnenen Erkenntnisse zur zweidimensionalen DOL-Inhomogenität können wertvolle Hinweise für die Weiterentwicklung und Optimierung von ME-Designs liefern. Große DOL-Gradienten vom Separator bis zum Stromableiter verhindern die vollständige Ausnutzung der Elektrodenkapazität und wirken sich negativ auf die Energie- und Leistungsdichte aus [40, 241, 242]. Daher könnten optimierte Designansätze oder Fortschritte bei Materialeigenschaften eine homogenere Ausnutzung der Partikel ermöglichen. Dies ist insbesondere für ME von Bedeutung, da die Simulationsergebnisse auf einen stark inhomogenen Lithiierungsprozess aufgrund der schwankenden Stromaufteilung zwischen SiOx und Gr hinweisen. Darüber hinaus wird angenommen, dass eine ausgeprägte intrapartikuläre DOL-Inhomogenität die zyklische Alterung beschleunigt, da innerhalb der Partikel mechanische Spannungen entstehen können [161, 243], worauf in Unterkapitel 4.3.3 näher eingegangen wird.

4.3.3 Kopplung mit materialspezifischer Volumenausdehnung

Eine zentrale Herausforderung im Zusammenhang mit Si-haltigen Batterieelektroden ist die erhebliche Volumenausdehnung des Materials, auch als Dilatation bezeichnet, die während der Lithiierung auftritt [207, 244]. Im Allgemeinen kann Volumenausdehnung zu einer beschleunigten Degradation führen, da Partikel aufbrechen und der Kontakt innerhalb der Elektrodenstruktur verloren geht [45, 209, 210, 243, 245]. Um diesem Aspekt Rechnung zu tragen, werden die Ergebnisse der TLM-Simulationen nun genutzt, um die zu erwartende Ausdehnung der diskreten Elektrodensegmente sowie der Partikelschalen der Modellstruktur zu approximieren. In einem ersten Ansatz wird der DOL der einzelnen Partikelschalen mittels eines nicht-parametrischen Modells auf die Volumenausdehnung abgebildet und so die Operando-Volumenausdehnung während des simulierten Lithiierungsprozesses berechnet. Es ist anzumerken, dass der hier verwendete Modellansatz im Gegensatz zu Studien, die komplexere physikalische Modelle einsetzen [246, 247], keine Kopplung zwischen elektrochemischen und mechanischen Prozessen berücksichtigt. In dieser Arbeit wird die Volumenausdehnung nachgelagert auf Grundlage der aus den TLM-Simulationen resultierenden Werte der lokalen DOLs berechnet.

Die Analyse konzentriert sich ausschließlich auf das Ausdehnungsverhalten der SiOx-Spezies, da die Volumenausdehnung von Gr im Vergleich gering ist [248] und deshalb an dieser Stelle nicht näher untersucht werden soll. Es wird angenommen, dass bei $DOL_{\mathrm{SiOx}} = 100\ \%$

die Spezies $Li_{3.5}SiO$ vorliegt. Dieser Zustand wird in der experimentellen Studie während der C/40-Lithiierung bis zur unteren Spannungsgrenze erreicht und für die Parametrierung herangezogen [234]. Dies entspricht einem maximalen relativen Volumen v_{rel} von 220 % in Bezug auf das Anfangsvolumen V_0 im delithiierten Zustand, wie von Jung et al. berechnet wurde [249]. Zwischen 0 % und 100 % DOL wird ein linearer Anstieg von v_{rel} angenommen, welcher den Verlauf aus Literaturbefunden annähert [215, 248, 249]. Somit wird das relative Volumen der SiOx-Fraktion in der ME beschrieben durch

$$v_{\mathrm{rel},i,j}(DOL_{i,j}) = 1 + 1.2 \cdot DOL_{i,j} \tag{4.11}$$

und kann für jeden Zeitschritt und jedes diskrete Element im Elektrodensegment i in der Partikelschale j auf Grundlage der Ergebnisse der elektrochemischen Simulation berechnet werden. Es ist anzumerken, dass dieser Ansatz nur eine grobe Näherung der Dilatation liefern kann, da die genaue chemische Zusammensetzung des Materials bei DOL 100 % weiterhin unsicher ist. Die Koexistenz mehrerer lithiierter SiOx-Verbindungen ist wahrscheinlich [234], wobei jede einen unterschiedlichen Wert von v_{rel} im vollständig lithiierten Zustand aufweist, der von 200 % bis 400 % reichen kann [210]. Folglich können die berechneten absoluten Werte für die Volumenausdehnung je nach den getroffenen Annahmen und dem betrachteten Spannungsbereich variieren.

Abbildung 4.12 zeigt die Ergebnisse für einen Lithiierungsprozess bei C/3, also einer für die behandelte Zelle relativ hohen Stromrate, bei der Degradationsphänomene durch Volumenausdehnung voraussichtlich verstärkt werden. Zur Untersuchung interpartikulärer Inhomogenitäten werden sowohl das relative Volumen während der Lithiierung des Partikels in der Nähe des Separators als auch des Partikels nahe dem Stromableiter analysiert (Abbildung 4.12 a) bzw. b)). Um zudem die intrapartikuläre Inhomogenität bewerten zu können, sind jeweils die Kurven von Partikeloberfläche und -zentrum dargestellt.

Die Ergebnisse zeigen, dass die SiOx-Partikel nahe dem Separator eine deutlich stärkere Volumenausdehnung aufweisen als die Partikel nahe dem Stromableiter, was auf den höheren lokalen DOL an der Separatorgrenzfläche zurückzuführen ist. Darüber hinaus werden innerhalb der Partikel an beiden Grenzflächen, zum Separator und zum Stromableiter, signifikante Inhomogenitäten beobachtet, auch wenn am Ende eine Homogenisierung festzustellen ist. Das zum Separator orientierte Partikel zeigt während des Lithiierungsprozesses eine leicht höhere Inhomogenität im Vergleich zu dem Partikel nahe dem Stromableiter. Große Variationen der Volumenausdehnung innerhalb der Partikel könnten auf ein Risiko zur beschleunigten Rissbildung hindeuten. Aufgrund der hohen lokalen C-Raten von bis zu 1.6C in der SiOx-Spezies nahe dem Separator beim betrachteten Anwendungsfall (siehe Abbildung 4.8) werden die Inhomogenitäten verstärkt und die Partikel höheren mechanischen Spannungen ausgesetzt. Auf der anderen Seite ist aufgrund des geringen Volumenanteils von SiOx in der Elektrode zu erwarten, dass das ME-Design vorteilhaft sein kann, da es die summierte Ausdehnung der SiOx-Partikel dämpft und somit zu einer reduzierten Gesamtausdehnung der Elektrode im

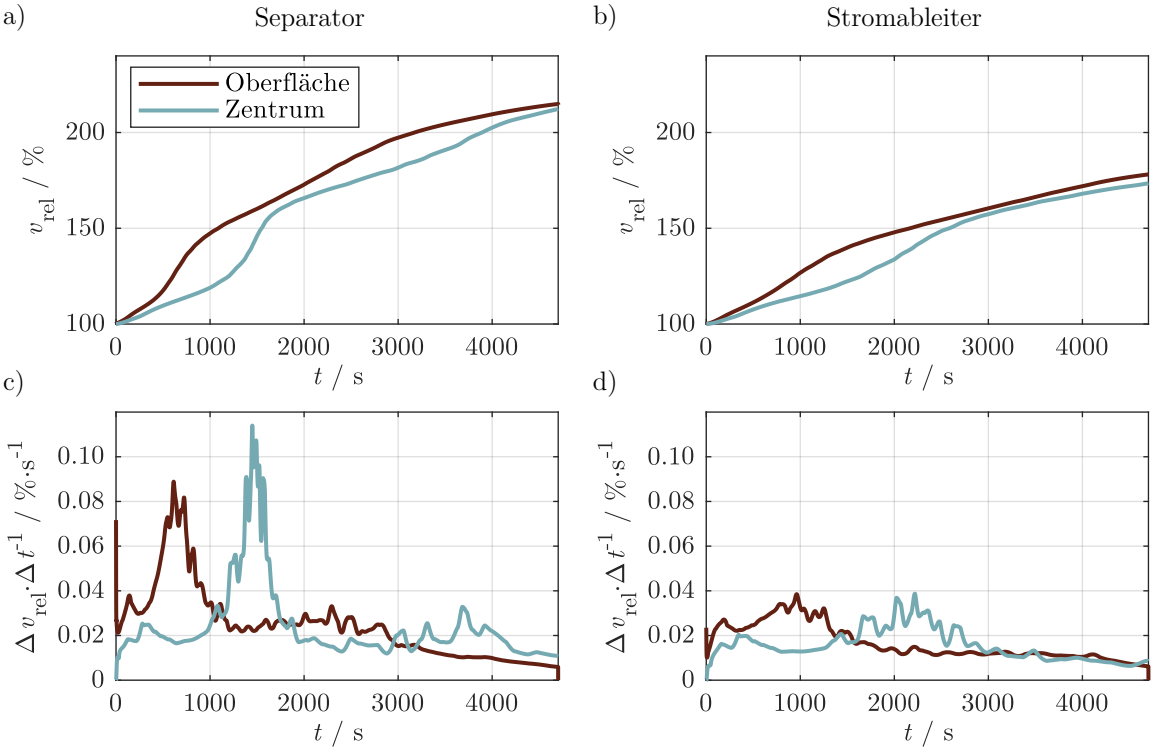


Abbildung 4.12: Relatives Volumen der SiOx-Spezies während der C/3-Lithiierung, berechnet auf Basis der lokalen DOLs aus den Simulationsergebnissen. In a) ist das Partikel am Separator dargestellt, in b) das Partikel am Stromableiter. c) und d) zeigen die Gradienten der Volumenausdehnung über die Zeit. Die Plots enthalten jeweils den Verlauf von Partikeloberfläche und -zentrum.

Vergleich zu reinen Si- oder SiOx-Elektroden führt.

Um mögliche Stressindikatoren auf Partikelebene weiter zu beleuchten, ist in Abbildung 4.12 c) und d) der zugehörige Gradient der Volumenausdehnung über die Zeit dargestellt. Dieser wird definiert als Änderung des normierten Volumens pro Zeitintervall ($\Delta v_{\mathrm{rel}} \cdot \Delta t^{-1}$).

Analog zur Wirkung der Dehnungsrate in der Mechanik, bei der eine schnellere Änderung der Ausdehnung einen Übergang von duktilem zu sprödem Materialverhalten verursachen kann [250], wird angenommen, dass eine schnellere Volumenänderung für die AM-Partikel nachteilig ist. Daraus könnte ein weiteres Risiko für beschleunigte Alterung resultieren. Das zum Separator orientierte Partikel ist dabei einem maximalen Ausdehnungsgradienten ausgesetzt, der mehr als doppelt so hoch ist wie der am Stromableiter (siehe Abbildung 4.12 c) und d)). Dies deutet auf eine langsamere und homogenere Ausdehnung der Partikel in der Nähe des Stromableiters hin, während zum Separator hin eine deutlich erhöhte mechanische Spannung zu erwarten ist. Während des C/3-Lithiierungsprozesses zeigt jede diskrete Partikelschale ein einzelnes ausgeprägtes Maximum in der Kurve des Gradienten, während der Gradient sowohl vor als auch nach diesem Höchstwert relativ niedrig bleibt. Das Maximum tritt im Partikelzentrum später auf als an der Oberfläche, erreicht jedoch mindestens dieselbe Höhe wie an

der Oberfläche. In Partikeln nahe dem Separator übersteigt das Maximum des Gradienten im Partikelzentrum sogar den Gradienten an der Oberfläche (siehe Abbildung 4.12 c)). Folglich sind die Partikel während der Lithiierung mehrfach hohen mechanischen Spannungen ausgesetzt, da sich der DOL und damit die Volumenausdehnung zeitverzögert von der Oberfläche zum Zentrum hin ausbreitet.

Gemäß der Literatur erhöht eine inhomogene Ausdehnung von Partikeloberfläche und -zentrum, verursacht durch begrenzte Transportgeschwindigkeit im Festkörper, unabhängig vom betrachteten Material das Risiko von Rissbildung [161, 243, 251]. Da diese Inhomogenitäten bei höheren Interkalationsströmen stärker ausgeprägt sind, ist anzunehmen, dass die schwankende Stromaufteilung in der Gr/SiOx-ME dieses Problem zusätzlich verschärft. Wie anhand von multiphysikalischen Modellen gezeigt wurde, werden Partikelrisse und -schäden während der (De-)Lithiierung bei höheren C-Raten verstärkt [252, 253]. Um Ausdehnungsgradienten zu verringern, könnten gezielte Designstrategien wie die Verwendung nanoskaliger Partikelgrößen oder poröser Partikel vorteilhaft sein, da dies kürzere Diffusionswege ermöglicht [210].

Darüber hinaus ist das Mischverhältnis der beiden Materialien in der ME ein entscheidender Parameter, der berücksichtigt werden muss, um Inhomogenitäten zu reduzieren. Dies konnte in Simulationsstudien von Kespe et al. [161] und Ai et al. [217] gezeigt werden, die verschiedene virtuelle Designs einer NMC/LMO-Mischkathode bzw. einer Gr/Si-Mischanode untersuchten. Eine gezielte Abstimmung könnte auch dazu beitragen, die Entstehung mechanischer Spannungen zu minimieren, wenn eine homogenere Lithiierung der Partikel ermöglicht wird.

4.3.4 Vergleich mit reiner Graphitelektrode

Darüber hinaus werden nun die zu auftretenden Stressindikatoren in der ME durch einen Vergleich zwischen der Gr/SiOx-ME und einer reinen Gr-Elektrode bewertet. Dazu werden die Parameter der in der ME enthaltenen Gr-Spezies in das Standard-TLM zur Abbildung einer reinen Elektrode (vgl. Kapitel 3) übernommen. Dies ermöglicht eine vergleichende Analyse desselben Materials in zwei Elektrodentypen. Dahinter steht die Annahme, dass ähnliche Gr-Materialien sowohl für ME als auch für reine Elektroden verwendet werden können. Außerdem wird in der reinen Elektrode derselbe mittlere ionische Widerstand R_{ion} vorausgesetzt, um vergleichbare Mikrostruktureigenschaften abzubilden.

Abweichend vom ME-Modell wird ein konstanter Wert für R_{ion} über den gesamten DOL-Bereich angewendet, da bei Gr nur eine minimale Volumenausdehnung und damit eine vernachlässigbare Änderung der Porosität bzw. der ionischen Tortuosität zu erwarten ist. Dies steht im Gegensatz zur SiOx-haltigen Elektrode, bei der ein linearer Anstieg von R_{ion} mit dem DOL angenommen wird (siehe Unterkapitel 4.1.2). Auf Grundlage des beschriebenen Parametrierungsansatzes werden die beiden modellierten Elektroden als geeignete Paarung aus Rein- und Mischelektrode betrachtet, um das elektrochemische Verhalten der zwei Designansätze im Betrieb vergleichend zu analysieren.

Der wesentliche Vorteil der Integration von Si oder SiOx in eine Gr-Anode liegt in der erhöhten spezifischen Kapazität und damit in der gesteigerten Energiedichte. Da diese Kennwerte jedoch nicht im Fokus dieser Studie stehen, werden nachfolgend weder Kapazitäts- noch Energieeffekte analysiert. Stattdessen liegt der Schwerpunkt auf Stressindikatoren und lokalen Zuständen bei angelegtem Strom.

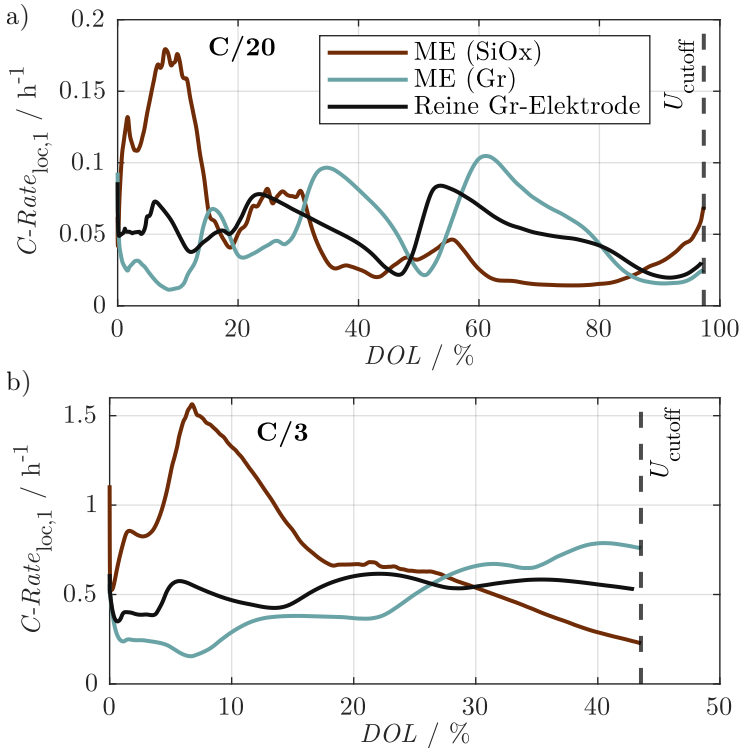


Abbildung 4.13: Vergleich zwischen der Gr/SiOx-ME und einer reinen Gr-Elektrode. Lokale C-Rate an der Separatorgrenzfläche ($i = 1$) während der Lithiierung bei a) C/20 und b) C/3. Die gestrichelte vertikale Linie markiert das Ende des Lithiierungsprozesses der ME, wenn U_{cutoff} erreicht ist.

Für die Analyse wird die Konstantstrom-Lithiierung der reinen Gr-Elektrode bei fünf verschiedenen C-Raten simuliert, analog zur ME in den vorherigen Unterkapiteln. Da die Partikel in der Nähe des Separators den höchsten Interkalationsstrom erfahren, zeigt Abbildung 4.13 die Verläufe von $C\text{-}Rate_{\text{loc},1}$, also der lokalen C-Rate im Elektrodensegment am Separator ($i = 1$), während der Lithiierung bei C/20 bzw. C/3. Die Ergebnisse werden bis zum Erreichen des Ladezustandes dargestellt, bei dem die Klemmenspannung der ME in der Simulation U_{cutoff} unterschreitet. Im Fall der ME sind die lokalen C-Raten getrennt für die Gr- und SiOx-Fraktionen aufgetragen.

Bei beiden betrachteten Betriebsfällen zeigt die lokale C-Rate am Separator in der reinen Gr-Elektrode einen gleichmäßigeren und stabileren Verlauf, während das entsprechende Segment in der Gr- und SiOx-Spezies in der ME erhebliche Schwankungen erfährt. Wie bereits

zuvor diskutiert, führt die Koexistenz der beiden AM-Fraktionen in der ME zu hohen SiOx-Spitzenwerten zu Beginn der Lithiierung, während die Maximalwerte der Gr-Fraktion erst bei höheren DOL auftreten (vgl. Unterkapitel 4.3.1). Im Vergleich zur reinen Gr-Elektrode sind die auftretenden Maximalwerte der Gr-Fraktion in der ME höher, während die Minima sowohl bei C/20 als auch bei C/3 niedriger liegen. Folglich wird deutlich, dass der Lithiierungsprozess der Reinelektrode homogener und gleichmäßiger verläuft, obwohl dieselbe globale C-Rate appliziert wird. Dennoch sind auch in der reinen Gr-Elektrode die Partikel am Separator lokalen Stromspitzen ausgesetzt, die die globale C-Rate deutlich überschreiten, was auf den begrenzten ionischen Transport in der porösen Elektrode zurückzuführen ist. Neben Effekten der Transportlimitierung führen die unterschiedlichen OCP-Kurven von Gr und SiOx (siehe Abbildung 4.1 c)) in der ME zu einer zusätzlichen Verstärkung der Inhomogenität während der Lithiierung, wobei höhere Spitzenwerte im Vergleich zur reinen Elektrode auftreten, bei der alle Partikel identische OCP-Kurven aufweisen.

Für einen ganzheitlichen Überblick sind die wesentlichen Ergebnisse in Bezug auf Stressindikatoren bei allen fünf simulierten C-Raten in Tabelle 4.3 gegenübergestellt. Hier werden die höchsten lokalen C-Raten in jedem Material sowie die während des Lithiierungsprozesses beobachtete maximale DOL-Inhomogenität (inter- und intrapartikulär) verglichen.

Tabelle 4.3: Vergleich zwischen der Gr/SiOx-ME und der reinen Gr-Elektrode. Auswertung von Stressindikatoren während der Lithiierung bei verschiedenen global angelegten C-Raten.

		Max. $C\text{-}Rate_{\mathrm{loc}}$ / h^{-1}		$\Delta DOL_{\mathrm{inter}}$ / %		$\Delta DOL_{\mathrm{intra}}$ / %	
C-Rate / h^{-1}	Typ	SiOx	Gr	SiOx	Gr	SiOx	Gr
0.025	ME	0.09	0.05	4	12	2	5
	Gr		0.04		8		4
0.05	ME	0.18	0.10	8	22	4	10
	Gr		0.09		15		8
0.10	ME	0.38	0.21	14	34	9	15
	Gr		0.18		26		14
0.33	ME	1.56	0.79	31	39	24	47
	Gr		0.63		37		39
1.0	ME	5.60	1.80	28	6	50	11
	Gr		2.10		10		25

Es ist zu beachten, dass die Simulation jeweils dann beendet wird, sobald U_{out} unter U_{cutoff} fällt. Daher kann der volle DOL-Bereich insbesondere bei höheren C-Raten nicht genutzt werden (vgl. Abbildung 4.7). Das hat zur Folge, dass beispielsweise die Bereiche, in denen die Spitzenwerte der C-Raten von Gr in der ME auftreten würden, bei 1C und C/3 nicht erreicht werden können. Infolgedessen ist bei 1C die beobachtete maximale C-Rate von Gr in

der reinen Elektrode höher als in der ME, da Gr im zugänglichen Bereich der ME nur minimal lithiiert wird. Bei allen anderen betrachteten C-Raten bleibt die maximale C-Rate in der reinen Elektrode jedoch niedriger als in der Gr-Fraktion der ME. Beispielsweise ergibt sich bei C/3 eine lokale Spitzen-C-Rate von 0.79C in der Gr-Fraktion der ME im Vergleich zu 0.63C in der reinen Elektrode. Darüber hinaus ist die maximal auftretende DOL-Inhomogenität in der reinen Elektrode bei allen C-Raten unter 1C geringer als in der ME, was sowohl für die inter- als auch die intrapartikuläre Inhomogenität gilt.

Abgesehen von den durch die Kombination der zwei AM in der ME verstärkten Inhomogenitätseffekten werden ähnliche Trends in der reinen Elektrode beobachtet, was den Einfluss der C-Rate betrifft. Von C/40 bis C/3 nehmen die inter- und intrapartikulären DOL-Inhomogenitäten aufgrund von Limitierungen im Ladungstransport über die Elektrodendicke und innerhalb der Partikel mit Erhöhung der C-Rate zu. In der ME sind diese Effekte noch ausgeprägter, wobei die Gr-Fraktion während der Lithiierung höhere maximale C-Raten erreicht als die reine Elektrode. Dieser Trend gilt für alle C-Raten mit Ausnahme von 1C, wo hauptsächlich die SiOx-Fraktion den angelegten Strom aufnimmt und Gr kaum aktiv ist, da die Simulation aufgrund des Erreichens von U_{cutoff} in einem frühen Stadium beendet wird.

Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Kombination der beiden Spezies in der Gr/SiOx-ME zu einer Zunahme der betrachteten Stressindikatoren in der Gr-Fraktion führen kann, insbesondere wenn der DOL-Bereich, in dem Gr aktiv ist, vollständig genutzt wird. Der Verlauf des lokalen Interkalationsstromes ist in der reinen Gr-Elektrode stabiler und die Höhe der Stromspitzen geringer. Andererseits wird die Gr-Fraktion in der ME geschont, wenn nur der niedrige DOL-Bereich beansprucht wird, in dem primär SiOx aktiv ist. In diesem Fall kann allerdings auch nur ein Teil der Gesamtkapazität der Elektrode genutzt werden. Dies unterstreicht die komplexen Wechselwirkungen der Effekte, die sich aus dem Konzept der ME ergeben.

Ein optimiertes Elektrodendesign muss abhängig vom spezifischen Anwendungsfall gefunden werden und durch die gezielte Anpassung des Mischverhältnisses der beiden Spezies realisiert werden, wie bereits in anderen modellbasierten Studien mit unterschiedlichen Materialanteilen gezeigt wurde [161, 217]. Somit bietet der vorgestellte Modellansatz ein leistungsfähiges Werkzeug für zukünftige Studien im Kontext der Designoptimierung von ME.

4.4 Diskussion

In diesem Kapitel wurde ein Modellierungsansatz für ME entwickelt und konkret auf eine Gr/SiOx-Anode angewandt. Die ortsaufgelöste Struktur des TLM wurde adaptiert, um das elektrochemische Verhalten von Elektroden mit zwei AM im Zeitbereich zu simulieren. Das entwickelte Modell reproduziert zentrale Effekte der ME, einschließlich des Klemmenspannungsverhaltens sowie der Stromaufteilung zwischen den beiden Materialien. Dies wurde anhand von Daten eines experimentellen Aufbaus mit parallel verschalteten Gr- und SiOx-Elektroden aus einer Studie von Knorr et al. validiert [234]. Die Simulation von Konstantstrom-

Lithiierungsprofilen bei unterschiedlichen C-Raten (C/40 bis 1C) zeigt, dass das Modell die experimentell beobachtete Stromaufteilung zwischen Gr und SiOx qualitativ abbilden kann. Der TLM-Ansatz bietet dabei erhebliche Vorteile gegenüber physikochemischen Modellen wie dem DFN, darunter eine geringere Parameterzahl, niedrigere Rechenzeiten und eine einfachere Parametrierung, welche auf Impedanzdaten und OCP-Kurven basiert. Es sind somit lediglich Informationen aus Messungen an den Klemmen nötig.

Basierend auf den Simulationsergebnissen können interne Zustände hinsichtlich möglicher Stressindikatoren analysiert werden, die potentiell Anzeichen für eine beschleunigte Elektrodenalterung liefern. Das Modell bietet wertvolle Erkenntnisse über die sowohl zeitlich als auch räumlich (entlang der Elektrodendicke) schwankenden Interkalationsströme, denen die Partikel ausgesetzt sind, wobei zwischen den beiden aktiven Materialspezies differenziert werden kann. Die Ergebnisse zeigen verstärkte Inhomogenitäten der lokalen C-Rate und des DOL in der Gr/SiOx-Mischelektrode, die hauptsächlich durch Unterschiede in den charakteristischen OCP-Kurven hervorgerufen werden. Zum Vergleich wurde eine reine Gr-Elektrode mit Parametern simuliert, die mit der Gr-Fraktion der ME identisch sind. In der Reinelektrode sind geringere Schwankungen der lokalen C-Raten und somit eine homogenere Lithiierung zu beobachten, was unterstreicht, dass die Kombination zweier AM in einer ME zu einer signifikanten Verstärkung von lokalen Stromspitzen führen kann. Die Inhomogenitätseffekte in der ME sind insbesondere bei mittleren und hohen C-Raten ausgeprägt. So erfahren vor allem die SiOx-Partikel nahe des Separators hohe lokale C-Raten, die die global angelegte C-Rate deutlich übersteigen. Dies verstärkt die räumlichen DOL-Gradienten aufgrund kinetischer Transportlimitierungen. Folglich sagt das Modell deutliche Gradienten in der Volumenausdehnung voraus, mit starken Inhomogenitäten innerhalb der Partikel in Separatornähe und einem vergleichsweise homogenen Verhalten nahe dem Stromableiter. Der Modellansatz liefert damit wertvolle Einblicke in das komplexe Zusammenspiel des materialspezifischen Verhaltens der beiden AM sowie zum Einfluss des Anwendungsfalls. Die Möglichkeit, lokale Zustände auf Elektroden- und Partikelebene spezifisch für beide Materialien sichtbar zu machen, bietet die Chance, Ursachen für inhomogene Belastungen und damit verbundene Degradationsmechanismen zu identifizieren.

Obwohl sich diese Studie auf eine Gr/SiOx-Elektrode begrenzt, lässt sich der Ansatz grundsätzlich auf verschiedene Materialkombinationen in einer ME übertragen, sofern die Parameter entsprechend angepasst werden. Zur Erweiterung der Anwendbarkeit sollten künftige Arbeiten dynamische Stromprofile berücksichtigen und das Modell an Daten realer ME validieren, um seine Übertragbarkeit über den hier untersuchten experimentellen Aufbau mit zwei parallelgeschalteten Halbzellen hinaus zu bestätigen.

Zudem können Alterungstests sinnvoll sein, um zu prüfen, ob die im Modell identifizierten Stressindikatoren tatsächlich mit einer verstärkten Degradation der Elektroden korrelieren. Darüber hinaus könnte die Integration erweiterter physikalischer Modellelemente, wie eine stromabhängige Ladungstransferkinetik oder direkte Wechselwirkungen zwischen Mechanik und Elektrochemie, die Genauigkeit weiter erhöhen und den Anwendungsbereich ausweiten.

Ein interessanter Schwerpunkt für weiterführende Forschung ist außerdem die simulationsbasierte Untersuchung der Effekte variierender Materialanteile der beiden Spezies, was eine Skalierung der effektiven Modellparameter erfordert.

Das Modell kann zukünftig als Baustein für eine effiziente Elektrodenentwicklung dienen. Mit einer simulationsgestützten Anpassung von Designparametern, z. B. der Materialanteile der beiden Spezies, könnten Inhomogenitäten verringert und damit je nach Zielsetzung die Ratenfähigkeit oder Lebensdauer der Zelle gesteigert werden.

5 Modellbasierte Untersuchung von Feststoffelektroden

Die Weiterentwicklung und Optimierung von SSBs gilt als ein zentraler Ansatz zur Steigerung der Energiedichte und Betriebssicherheit von Batterien [13, 68, 69], wie bereits in Unterkapitel 2.3 beschrieben wurde. Perspektivisch bieten SSBs die Möglichkeit, signifikante Fortschritte gegenüber der herkömmlichen LIB-Technologie zu erreichen [23, 254]. Um das theoretische Potential von SSBs auszuschöpfen, müssen jedoch zunächst die vielfältigen Herausforderungen adressiert werden. Hier besteht Forschungsbedarf in der gezielten Optimierung der Materialeigenschaften, etwa durch die Modifikation der Grenzflächeneigenschaften zwischen SE und AM. Zum anderen kommt dem Elektrodendesign und der Auslegung eine zentrale Rolle zu, um durch eine geeignete Gestaltung von Mikrostruktur, Partikelgrößen, Grenzflächen und Transportpfaden das Potential vorhandener Materialien optimal auszuschöpfen und im Hinblick auf den jeweiligen Anwendungsfall anzupassen [26, 75, 107, 255]. Ergänzend zu experimentellen Studien bietet die Simulation eine effiziente Möglichkeit, die Auswirkungen von einzelnen Material- und Designparametern auf die zentralen Zielgrößen einer Elektrode systematisch zu analysieren. Modellbasierte Parameterstudien ermöglichen die isolierte Untersuchung des Nutzens verschiedener Designansätze oder der Optimierung von einzelnen Materialeigenschaften.

In diesem Kapitel wird ein Modellansatz entwickelt, um das Potential eines Zellaufbaus mit PAD-gefertigten Kompositelektroden zu untersuchen. Das in Unterkapitel 2.3.6 vorgestellte Verfahren der PAD zur Schichtherstellung bietet neue Möglichkeiten und Chancen, um perspektivisch einige der Problemstellungen von SSBs anzugehen. PAD-gefertigte Schichten zeichnen sich durch spezifische mikrostrukturelle Eigenschaften aus, darunter eine geringe Porosität und Partikelgrößen im Sub-Mikrometerbereich. Letzteres führt jedoch zu einem erhöhten Volumenanteil an Korngrenzen, was als eine der Ursachen für die bislang geringen erzielbaren ionischen Leitfähigkeiten angesehen wird, die deutlich unterhalb der theoretisch möglichen Bulkleitfähigkeit liegen [125, 143]. Daraus resultieren ein erhöhter Widerstand und eine insgesamt limitierte Leistungsfähigkeit PAD-gefertigter Zellen. Ansätze zur gezielten Beeinflussung der Mikrostruktur und Grenzflächen zur Reduktion der damit verbundenen Transportverluste, beispielsweise durch moderate thermische Nachbehandlung oder Beschichtung des Ausgangspulvers, sind daher aktuell Gegenstand intensiver Forschungsaktivitäten [131, 256, 257].

Zur Modellierung wird ein weiterentwickeltes TLM eingesetzt, dessen Parameter mit den Daten eines Mikrostrukturmodells (MSM) gekoppelt werden, um einen Zusammenhang zwischen Mikrostruktureigenschaften und elektrochemischem Verhalten herzustellen. Das Modell wird

in diesem Kapitel angewandt für den spezifischen Fall der mittels der PAD hergestellten Kompositelektroden und ihrer charakteristischen Eigenschaften. Als SE-Material wird das oxidkeramische LLZO angenommen, dessen Eignung für das PAD-Verfahren bereits umfassend demonstriert wurde [125, 143]. Darüber hinaus ist der generische Ansatz des Modellkonzeptes hervorzuheben. Die gewählte Modellstruktur ermöglicht durch entsprechende Adaption der Modellparameter prinzipiell auch eine Anwendung auf andere Festelektrodentypen und Materialien.

Das Ziel dieses Kapitels besteht darin, mithilfe des entwickelten Modellansatzes die Auswirkungen zentraler Transportparameter (ionische und elektronische Leitfähigkeit, Ladungstransfer) und Designvariablen (Komposition, Schichtdicke) zu untersuchen. Auf Basis der durchgeführten Studien sollen Handlungsempfehlungen für das Design von SSB-Kompositelektroden abgeleitet und aktuelle Problemstellungen des PAD-Ansatzes, welche bevorzugt angegangen werden sollten, identifiziert werden. Damit leistet die Arbeit einen Beitrag zur modellbasierten Auslegung von SSB-Elektroden und liefert Impulse für die experimentelle Weiterentwicklung.

Zunächst wird in Unterkapitel 5.1 der Modellansatz entwickelt. Anschließend werden Studien zur modellbasierten Demonstration des Einflusses der Designparameter Komposition und Dicke durchgeführt, um letztlich die Optimierung des Designs vorzubereiten (Unterkapitel 5.2). Unterkapitel 5.3 beschäftigt sich mit dem Einfluss zweier designunabhängiger kinetischer Elektrodenparameter (elektronische Leitfähigkeit, Ladungstransferwiderstand), um Effekte verbesserter Materialeigenschaften aufzuzeigen und Unsicherheiten bei der Identifikation der Parameter zu berücksichtigen. Abschließend ist eine kritische Einordnung des Modellansatzes mit Ausblick auf zukünftige Anwendungs- und Verbesserungsmöglichkeiten gegeben (Unterkapitel 5.4).

5.1 Modellansatz

Im Folgenden wird der implementierte Modellansatz für die Auslegung und das Design von SSB-Elektroden vorgestellt. Dieser kombiniert ein voxelbasiertes MSM mit einem ortsaufgelösten TLM, sodass sowohl die material- als auch die designbedingten Einflüsse auf die elektrochemische Performance der Feststoffelektrode untersucht werden können.

Die Modellierung von Feststoffkompositelektroden stellt besondere Anforderungen an die Abbildung der relevanten Transport- und Reaktionsprozesse. Im Gegensatz zu herkömmlichen Systemen mit Flüssigelektrolyt werden hierbei ausschließlich feste Phasen miteinander kombiniert, was zu einer deutlich komplexeren Mikrostruktur führt. Die resultierenden elektrochemischen Eigenschaften hängen daher nicht nur von den intrinsischen Materialparametern, sondern in hohem Maße auch von der jeweiligen Anordnung und Verteilung der verwendeten Feststoffpartikel ab (siehe Unterkapitel 2.3). Insbesondere die effektive Leitfähigkeiten (ionisch und elektronisch) der Kompositstruktur sowie die aktive Austauschoberfläche zwischen AM- und SE-Partikeln erweisen sich als limitierende Faktoren für den Transport von Ladungsträ-

gern in der Kompositelektrode. Für die Bewertung und Optimierung der Elektrodenstrukturen hilft es daher, Modelle einzusetzen, die eine realitätsnahe Abbildung der Mikrostruktur erlauben. Auf diese Weise können die effektiven Struktureigenschaften der Elektrode ermittelt und anschließend beispielsweise als Eingangsgrößen für elektrochemische Modelle verwendet werden.

Die wesentlichen Unterschiede im Kontrast zur LIB, die bei der Modellierung einer SSB speziell mit eher harten SE-Materialien wie Oxiden oder Sulfiden berücksichtigt werden sollten, lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Reduzierte effektive Kontaktfläche zwischen AM- und SE-Partikeln aufgrund der Steifigkeit der Materialien, die keine perfekte Benetzung der AM-Oberfläche mit Elektrolyt erlaubt.
- Beeinträchtigung der Perkolation, also der Ausbildung durchgängiger ionischer und elektronischer Transportpfade, und erhöhte Tortuosität durch Restporosität (Leerstellen) in der Kompositelektrodenstruktur.
- Reduzierung der effektiven ionischen Leitfähigkeit durch Korngrenzen zwischen den SE-Partikeln.

Dementsprechend müssen die mikrostrukturellen Eigenschaften der Elektroden und Separatoren bei SSB-Zellen im Detail verstanden und optimiert werden. Insbesondere bei neuartigen Fertigungsmethoden wie der PAD, die mit charakteristischen Mikrostruktureigenschaften einhergehen, sind modellbasierte Untersuchungen unerlässlich, um relevante Einflussgrößen systematisch zu erfassen und Optimierungspotentiale frühzeitig aufzuzeigen.

5.1.1 Mikrostrukturmodell

Zur Untersuchung der mikrostrukturellen Kenngrößen von Kompositelektroden aus AM und SE wird ein voxelbasiertes MSM verwendet, das ursprünglich an der Technischen Universität Braunschweig zur Modellierung konventioneller LIB-Elektroden mit Flüssigelektrolyt sowie von Feststoffelektroden mit weichen Polymerelektrolyten entwickelt wurde [258, 259]. Im Gegensatz zu Flüssig- oder Polymerelektrolyten weisen keramische Festelektrolyte klar definierte Partikel auf, die grundsätzlich nicht die vollständige Oberfläche der AM-Partikel benetzen. Dieser Effekt wird in der Regel durch nachgelagerte Sinterprozesse (typischerweise bei Temperaturen im Bereich von 700 °C bis über 1000 °C) zumindest zum Teil kompensiert, um die Kontaktfläche zwischen den Phasen zu maximieren und Kornwachstum zu erreichen [75, 124]. Entsprechend ist die elektrochemisch aktive Oberfläche geringer als die Oberfläche der AM-Partikel, kann jedoch durch eine gezielte Wahl von Partikelgrößen und Materialanteilen optimiert werden [105, 107, 260].

Um diese veränderten Partikeleigenschaften im MSM berücksichtigen zu können, wird das Modell in dieser Arbeit erweitert. Anstelle des von Laue et al. [259] implementierten Vorgehens,

bei dem ausschließlich die AM-Partikel explizit vorgegeben und der verbleibende Freiraum vollständig mit Elektrolyt aufgefüllt wird, werden zwei klar definierte Partikelfraktionen im dreidimensionalen Volumen verteilt. Der verbleibende Hohlraum wird nicht befüllt, sodass eine Restporosität verbleibt. Es entsteht dementsprechend eine Struktur aus drei Volumenkomponenten. Dabei können die AM- und SE-Phase jeweils weiter in Einzelpartikel aufgelöst werden, um beispielsweise Korngrenzenwiderstände bei Bedarf explizit berücksichtigen zu können.

Das Modell ermöglicht somit die Generierung dreidimensionaler, repräsentativer Volumenelemente, bestehend aus AM- und SE-Partikeln sowie dazwischenliegender Hohlräume (Restporosität). Optional können zusätzliche Leitzusätze berücksichtigt werden. Das MSM liefert zunächst rein geometrische Informationen über die generierten Strukturen:

- ionische Tortuosität τ_{ion}
- elektrische Tortuosität τ_{el}
- spezifische aktive Oberfläche A_{a} zwischen AM und SE

A_{a} berücksichtigt nur die Oberfläche zwischen Partikeln mit Kontakt zu einem durchgängigen Leitpfad der jeweiligen Fraktion, sodass beispielsweise vollständig von SE eingeschlossene und damit isolierte AM-Partikel nicht dazu beitragen. A_{a} ist definiert als Fläche pro Volumen und wird in der Einheit $\mathrm{m^2\,m^{-3}}$ angegeben.

Abbildung 5.1 zeigt anhand zweidimensionaler Ausschnitte die Unterschiede zwischen den modellierten Mikrostrukturen einer SSB-Elektrode mit SE und Restporosität sowie einer konventionellen LIB-Elektrode mit Flüssigelektrolyt, der die Poren vollständig ausfüllt. Die in Abbildung 5.1 a) dargestellte Mikrostruktur orientiert sich hinsichtlich der Partikelgrößen an den mittels PAD hergestellten Schichten (vgl. REM-Aufnahme in Abbildung 2.3). Für die Flüssigelektrode wird hingegen eine konventionelle Elektrodenstruktur mit deutlich größeren Partikeln angenommen.

Unter Verwendung materialspezifischer Leitfähigkeiten (ionische Leitfähigkeit σ_{ion} des SE sowie elektronische Leitfähigkeit σ_{el} des AM) lassen sich aus den ermittelten geometrischen Eigenschaften die entsprechenden effektiven Leitfähigkeiten $\sigma_{\mathrm{ion,eff}}$ und $\sigma_{\mathrm{el,eff}}$ der virtuellen Elektrodenmikrostruktur ableiten. Mittels τ kann gemäß Gleichung (5.1) der allgemeine Zusammenhang zwischen Volumenanteil ϵ, Bulkleitfähigkeit σ_{bulk} des Materials und resultierenden effektiven Leitfähigkeit σ_{eff} der Kompositstruktur beschrieben werden [261].

$$\sigma_{\mathrm{eff}} = \frac{\epsilon}{\tau^2} \cdot \sigma_{\mathrm{bulk}} \tag{5.1}$$

Mit dieser Information lässt sich anschließend nach Gleichung (5.2) der resultierende effektive Widerstand R_{eff} einer Elektrode der Fläche A_{el} und Dicke d_{el} berechnen.

$$R_{\mathrm{eff}} = \frac{1}{\sigma_{\mathrm{eff}}} \cdot \frac{d_{\mathrm{el}}}{A_{\mathrm{el}}} \tag{5.2}$$

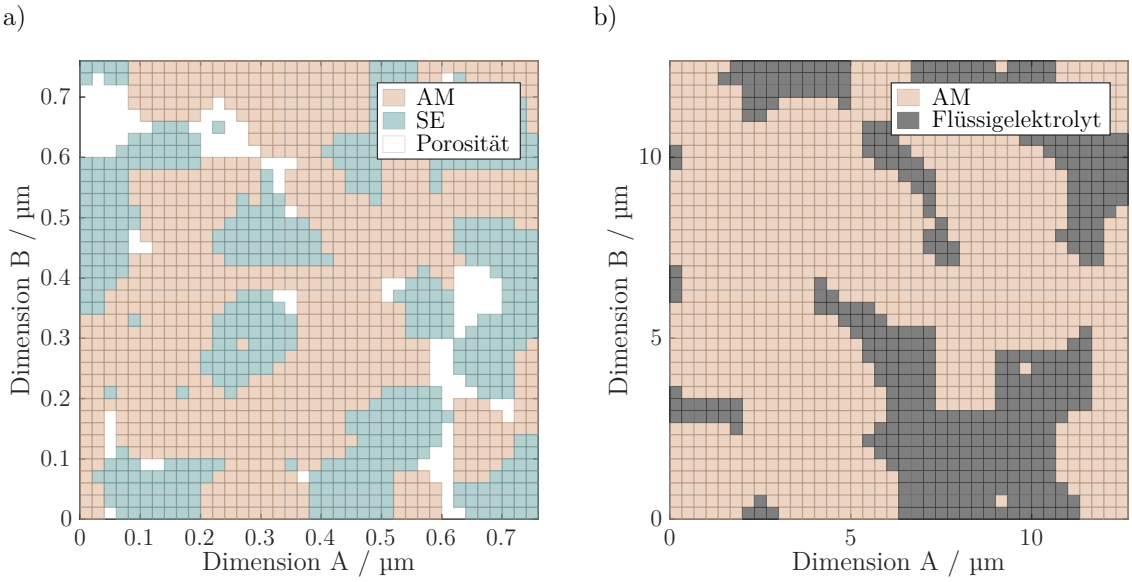


Abbildung 5.1: Zweidimensionale Ausschnitte der modellierten Mikrostrukturen einer Feststoffelektrode bestehend aus SE, AM und Restporosität in a) sowie einer konventionellen LIB-Elektrode bestehend aus AM und Flüssigelektrolyt in b). Die unterschiedlichen Maßstäbe der Achsen resultieren aus der stark abweichenden Größenordnung der Partikel: Der Ausschnitt in a) stellt eine mittels PAD gefertigte Schicht dar, die deutlich kleinere Partikel aufweist als konventionell hergestellte LIB-Elektroden.

Zudem liefert die Mikrostrukturmodellierung Informationen über das Perkolationsverhalten der einzelnen Phasen, also die Ausbildung zusammenhängender Transportpfade innerhalb der Struktur. Die Perkolationsschwelle beschreibt den Mindestwert des Volumenanteils einer Komponente innerhalb des Komposits, der zur Ausbildung eines durchgängigen Netzwerks erforderlich ist [105]. Unterhalb dieser Schwelle sind die Partikel der betrachteten Fraktion voneinander isoliert und leisten entsprechend keinen Beitrag zum Ladungstransport oder zur Ladungsspeicherung. Diese Effekte werden durch das MSM abgebildet und können anhand der berechneten Werte von σ_{eff} und A_{a} quantifiziert werden. Abbildung 5.2 illustriert schematisch eine Kompositelektrodenstruktur unter Hervorhebung des ionischen Transportpfades, welcher infolge der Koexistenz der drei Phasen stark gewunden ist.

Die für das MSM benötigten Eingangsgrößen und die in dieser Arbeit verwendeten Werte sind in Tabelle 5.1 aufgeführt. Die Volumenanteile ϵ_{AM} und ϵ_{SE} der Komponenten AM und SE werden vorgegeben, wobei diese in Summe mit der Restporosität 100 % ergeben müssen. Es werden Elektrodenstrukturen ohne zusätzliche inaktive Bestandteile wie Binder oder Additive angenommen. Zusätzlich werden die Wertebereiche der Partikelgrößen von AM und SE vorgegeben, wobei für jede Partikelfraktion ein minimaler und ein maximaler Partikeldurchmesser definiert werden. Dies definiert den zulässigen Größenbereich, innerhalb dessen die Partikel zufällig generiert werden.

Die Werte der Restporosität und der Partikelgrößen orientieren sich an Kompositelektroden-

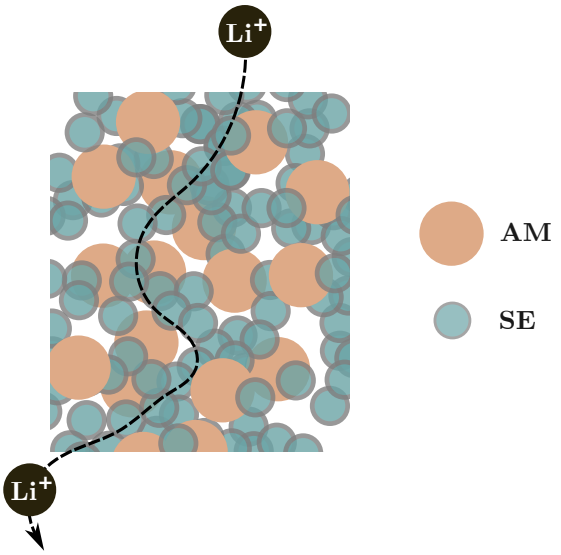


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung einer Kompositelektrodenstruktur mit Hervorhebung des stark gewundenen ionischen Transportpfades in Anlehnung an Janek und Zeier [26].

Tabelle 5.1: Eingangsgrößen des Mikrostrukturmodells.

Größe	Wert
AM-Volumenanteil (ϵ_{AM})	Variation von 30 % bis 75 %
SE-Volumenanteil (ϵ_{SE})	Variation von 18 % bis 63 %
Restporosität	7 %
Bereich der AM-Partikelgrößen (Durchmesser)	100 nm bis 220 nm
Bereich der SE-Partikelgrößen (Durchmesser)	100 nm bis 220 nm
Kantenlänge der Voxel	10 nm

strukturen, die mittels PAD hergestellt sind, und werden auf Basis von REM-Aufnahmen sowie ergänzenden Erfahrungswerten aus der Literatur festgelegt [125, 128], siehe dazu auch Unterkapitel 2.3.6. Darüber hinaus muss als Metaparameter die Kantenlänge eines Voxels definiert werden. Über diesen Parameter kann die räumliche Auflösung der modellierten Mikrostruktur beeinflusst werden, da kleinere Voxel eine feinere Abbildung der Partikelgeometrie erlauben.

Es ist zu berücksichtigen, dass sich die gewählte Voxelgröße unmittelbar auf die berechnete Oberfläche A_{a} auswirkt. Aus diesem Grund sollten die ermittelten Absolutwerte von A_{a} nicht isoliert interpretiert werden. Stattdessen ist eine Auswertung ausschließlich im relativen Vergleich zwischen Strukturen mit identischer Voxelgröße sinnvoll.

Für den Vergleich unterschiedlicher Elektrodenkompositionen können verschiedene Kompositstrukturen mit identischer Materialbasis generiert werden, um den Einfluss der volumetrischen Zusammensetzung der Elektrode auf die Transporteigenschaften isoliert zu untersuchen. Das MSM erlaubt somit eine direkte Verknüpfung zwischen geometrischen Struktureigenschaften und relevanten Transportgrößen.

Für detailliertere theroretische Ausführungen und Hintergründe zur Thematik der Elektrodenmikrostruktur und deren Modellierung wird an dieser Stelle verzichtet. Stattdessen wird auf einschlägige Arbeiten von Costard [222], Randau et al. [262] und Bielefeld et al. [105, 261] verwiesen, die sich vertieft mit diesem Themengebiet beschäftigen. Bielefeld et al. stellten einen ähnlichen Modellierungsansatz vor und untersuchten insbesondere den Einfluss mikrostruktureller Parameter wie variierter Partikelgrößenverteilungen und des Hohlraumvolumens auf die resultierenden Transporteigenschaften [105, 261]. Darüber hinaus befassen sich weitere Arbeitsgruppen mit der mikrostrukturell aufgelösten Rekonstruktion digitaler Zwillinge realer Elektrodenstrukturen auf Basis von REM-Aufnahmen sowie der Analyse der zugehörigen geometrischen Kenngrößen, um diese Modelle anschließend für elektrochemische Simulationen nutzbar zu machen [263, 264].

Mit den getroffenen Annahmen werden in dieser Arbeit insgesamt sechs unterschiedliche Kompositionen modelliert, wobei ϵ_{AM} im Bereich von 30 % bis 75 % variiert werden soll bei konstanter Porosität von 7 %. Aufgrund der diskreten Volumenelemente sowie der stochastischen Strukturgenerierung und Partikelverteilung im MSM (Details dazu in [258, 259]) können die Volumenanteile der generierten Strukturen geringfügig von den definierten Eingabewerten abweichen. Im betrachteten Fall führt dies an den Randpunkten des untersuchten Wertebereichs zu einer Abweichung von je einem Prozent, sodass der realisierte Bereich von ϵ_{AM} zwischen 29 % und 76 % liegt. Dementsprechend variiert ϵ_{SE} zwischen 64 % und 17 %. Abbildung 5.3 zeigt die mit dem Mikrostrukturmodell berechneten Geometrieparameter in Abhängigkeit von ϵ_{AM}. Dargestellt sind τ_{ion}, τ_{el} sowie A_{a}.

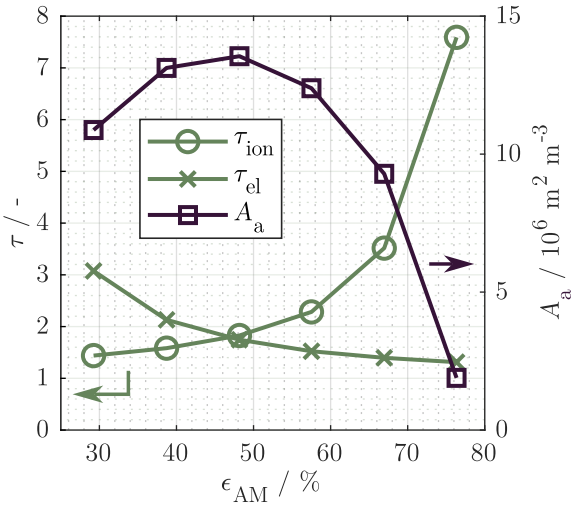


Abbildung 5.3: Ergebnisse der Mikrostrukturmodellierung: Abhängigkeit der Transportparameter τ_{ion}, τ_{el} und A_{a} von ϵ_{AM} bei konstanter Restporosität von 7 %.

Mit zunehmendem ϵ_{AM} steigt τ_{ion} deutlich an, was auf eine zunehmende Einschränkung der zusammenhängenden Elektrolytpfade zurückzuführen ist. Gegensätzlich verhält sich τ_{el}, da die elektronischen Leitpfade des AM zunehmend weniger gewunden sind, während ein Anstieg hier

bei geringerem ϵ_{AM} auftritt. A_{a} weist ein Maximum im mittleren Bereich der untersuchten Kompositionen auf und nimmt sowohl bei hohen als auch niedrigen AM-Anteilen stark ab, was auf eine reduzierte Kontaktfläche zwischen AM und SE zurückzuführen ist, wenn eine der beiden Fraktionen nicht mehr ausreichend vorhanden ist. Gleichzeitig kommt es vermehrt zur Isolation von Partikeln, welche nicht mehr an Perkolationspfade angebunden sind. Dies resultiert ab einem gewissen Schwellwert zum starken Einbruch von A_{a}. Das Maximum von A_{a} liegt in dem Bereich, wo sich die Kurven von τ_{ion} und τ_{el} schneiden.

Die beobachteten Trends sind grundsätzlich unabhängig von Materialien oder Herstellungsverfahren, da rein geometrische Zusammenhänge betrachtet werden. Ausführliche Studien und Diskussionen zu den Kenngrößen der Elektrodenmikrostruktur bei variierender Komposition finden sich in der Literatur [92, 105, 106].

5.1.2 Modifikation der TLM-Struktur

In der ursprünglichen Struktur des TLM, auf der diese Arbeit aufbaut und die in Kapitel 3 beschrieben ist, wird der ionische Transport in den porösen Elektroden durch einen rein ohmschen Widerstand R_{ion} beschrieben. Diese Vereinfachung ist für Flüssigelektrolyte oftmals ausreichend, erweist sich jedoch als unzureichend für Festelektrolyte, insbesondere für Oxidkeramiken wie LLZO oder Sulfide. Diese Materialien weisen ein ausgeprägtes resistiv-kapazitives Verhalten auf, das durch kapazitive Effekte an Korngrenzen sowie innerhalb der Körner selbst verursacht wird, wo sich Ladungsträger sammeln und eine Doppelschicht ausbilden [94, 99].

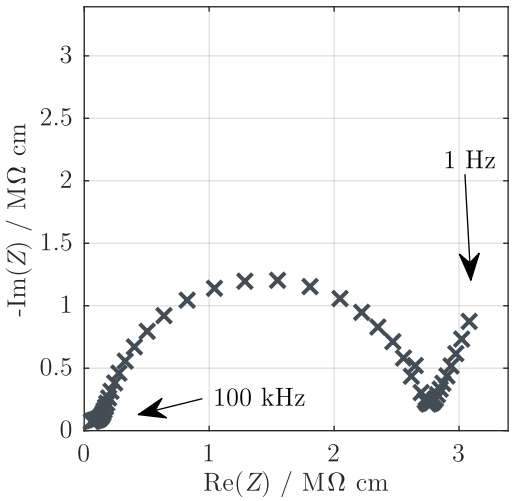


Abbildung 5.4: Impedanzspektrum einer mittels PAD hergestellten LLZO-Separatorschicht ohne thermische Nachbehandlung im Zellaufbau Cu | LLZO | Li. Die Messung wurde bei 70 °C durchgeführt. Die Probe wurde vom Lehrstuhl für Funktionsmaterialien der Universität Bayreuth hergestellt und freundlicherweise zur Charakterisierung des Impedanzverhaltens zur Verfügung gestellt.

Eigene Impedanzmessungen der mittels PAD hergestellten LLZO-Schichten im Aufbau Cu | LLZO | Li bestätigen dieses Verhalten, wie Abbildung 5.4 zeigt. Hierbei handelt es sich um das Spektrum einer Schicht ohne thermische Nachbehandlung. Im mittleren Frequenzbereich ist in diesem Fall ein nahezu idealer Halbkreis erkennbar. Dies verdeutlicht die Notwendigkeit, kapazitive Beiträge für den ionischen Transport in das Modell zu integrieren. Zur Abbildung dieser Effekte wird das TLM erweitert, indem die bis dahin verwendeten rein ohmschen Widerstände in den einzelnen ionischen Pfaden durch RC-Elemente ersetzt werden. Vor diesem Hintergrund muss der Beitrag der LLZO-Separatorschicht ebenfalls als RC-Glied modelliert werden, welches außerhalb der TLM-Struktur in Serie angesiedelt wird und durch die Parameter $R_{\mathrm{ion,sep}}$ und $C_{\mathrm{ion,sep}}$ beschrieben wird.

Durch diese Modifikation kann das Modell neben ohmschen auch kapazitive Transportphänomene im Festelektrolyten abbilden. Insbesondere wird die Verzögerung des ionischen Transports, wie sie in keramischen Festelektrolyten auftritt, realistisch nachgebildet. Damit erweitert das TLM seine Gültigkeit von konventionellen Flüssigelektrolyten auf Festkörpersysteme mit Korngrenzen im Elektrolyten und ermöglicht eine genauere Analyse dynamischer Prozesse, vor allem im Frequenzbereich. Je nach Größenordnung der Zeitkonstante des betrachteten Festelektrolyten kann das RC-Verhalten auch bei niedrigdynamischen Stromprofilen in Zeitbereichssimulationen sichtbar sein. Neben den Transporteigenschaften innerhalb der Kompositelektrode lassen sich in der angepassten Modellstruktur auch die resistiv-kapazitiven Effekte einer optional in Serie geschalteten Separatorschicht berücksichtigen.

Darüber hinaus wird das Modell um einen zusätzlichen elektronischen Widerstand R_{el} in jedem Elektrodenelement ergänzt. Im für diese Arbeit als Ausgangspunkt dienenden TLM von Hahn et al. wurde bei der Modellierung einer Graphit-Anode auf einen Widerstand auf dem elektronischen Pfad verzichtet, was mit der hohen elektronischen Leitfähigkeit des Graphits begründet wurde [158, 173]. Im Vergleich dazu weisen die gängigen Kathodenmaterialien wie NMC, LFP oder NCA allerdings eine deutlich geringere elektronische Leitfähigkeit auf.

Siroma et al. arbeiteten vor diesem Hintergrund heraus, dass im Falle niedriger elektronischer Leitfähigkeit der untersuchten Elektrode eine TLM-Struktur mit resistiven und/oder resistiv-kapazitiven Elementen auf dem elektronischen Transportpfad zu valideren Ergebnissen bei der Analyse des Impedanzverhaltens führen [265].

Bei der Betrachtung von PAD-gefertigten Kompositkathoden mit sehr kleinen Partikelgrößen, einer dementsprechend hohen Anzahl an Korngrenzen und der Abwesenheit von Leitadditiven ist es dementsprechend zwingend erforderlich, die Transportlimitierung auf dem elektronischen Pfad zu berücksichtigen, um anschließend belastbare Aussagen über das Verhalten der Elektrode treffen zu können.

Aus streng physikalischer Sicht existieren Argumente dafür, auch den elektronischen Transportpfad als resistiv-kapazitives Element zu modellieren, da zwischen den AM-Partikeln Grenzflächen vorliegen und dort eine Ansammlung der Elektronen zu erwarten ist. Optional kann zur Abbildung einer Trennung von Bulk- und Grenzflächenbeiträgen ein zusätzlicher rein ohm-

scher Widerstand in Serie zum RC-Glied eingeführt werden [166, 260]. In der Literatur wird meist dann ein RC-Element anstelle eines rein ohmschen Widerstandes angenommen, wenn der jeweilige Transportmechanismus im betrachteten Material signifikant langsamer als der jeweils andere ist. So verwenden Schlautmann et al. und Minnmann et al. resistiv-kapazitive elektronische Pfade, während Hendriks et al. rein resistiven Elektronentransport, dafür aber RC-Elemente auf dem ionischen Pfad des TLM annehmen [92, 166, 260].

In der vorliegenden Arbeit wird auf kapazitive Elemente auf dem Elektronenpfad verzichtet, da die angenommene elektronische Bulkleitfähigkeit von NMC weiterhin etwa eine Größenordnung über der ionischen Bulkleitfähigkeit von LLZO liegt (siehe Tabelle 5.3). Um die Rechenzeit zu reduzieren und die Modellstruktur möglichst einfach zu halten, wird daher ein rein ohmscher Widerstand auf dem elektronischen Pfad angenommen. Für eine detaillierte Beschreibung des Frequenzbereichsverhaltens wäre eine entsprechende Erweiterung des Modells durchaus sinnvoll. Diese Arbeit beschränkt sich jedoch auf den Zeitbereich.

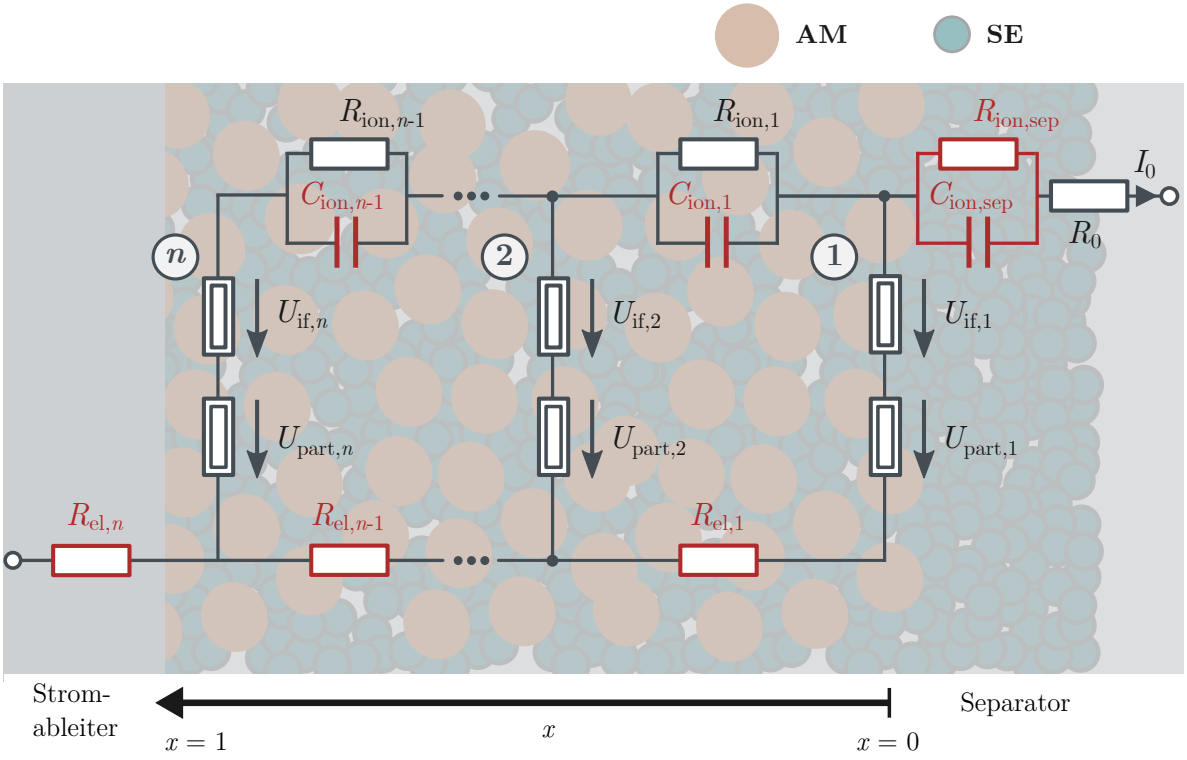


Abbildung 5.5: Schematische Darstellung der modifizierten TLM-Struktur für die Modellierung von SSB-Elektroden. Die gegenüber der ursprünglichen Modellstruktur (siehe Unterkapitel 3.3) neu eingeführten Elemente sind rot hervorgehoben.

Die implementierte Modellstruktur ermöglicht die systematische Untersuchung des Einflusses der effektiven ionischen und elektronischen Leitfähigkeit sowie ihres Verhältnisses auf das elektrochemische Verhalten der Kompositelektrode. In experimentellen Studien von Hendriks et al. [92] und Schlautmann et al. [260] wurde dieses Verhältnis als ein wesentlicher Parameter

für die Maximierung der Kapazitätsausnutzung identifiziert.

Die weiterentwickelte Modellstruktur, die im Folgenden zur Simulation von Feststoffelektroden eingesetzt wird, ist in Abbildung 5.5 dargestellt. Die Modellierung des Transports über die Grenzfläche, bestehend aus SEI- und CT-Überspannung, sowie des Transports im AM einschließlich der Abbildung des OCP innerhalb der Partikel bleiben gegenüber dem ursprünglichen Modell unverändert (vgl. Kapitel 3). Daher werden diese Beiträge in der Abbildung vereinfacht als U_{if} (Index „if“ für engl. *interface*) beziehungsweise U_{part} zusammengefasst.

5.1.3 Kopplung zwischen Mikrostrukturparametern und TLM

Um den Einfluss variierender Parameter der Kompositelektrodenstruktur auf die elektrochemische Performance untersuchen zu können, wird das modifizierte TLM mit dem MSM gekoppelt. Ziel ist es, ausgehend von einem Referenzparametersatz für eine Elektrode mit definierter Komposition die Modellparameter für veränderte Zusammensetzungen aus AM, SE und Porosität systematisch vorherzusagen. Hierzu werden beide Modelle grundsätzlich getrennt voneinander angewandt, wobei die Ergebnisse der MSM-Simulation genutzt werden, um die von den Mikrostruktureigenschaften abhängigen elektrochemischen Parameter für die anschließende TLM-Simulation entsprechend zu skalieren. Abbildung 5.6 zeigt vereinfacht das allgemeine Vorgehen.

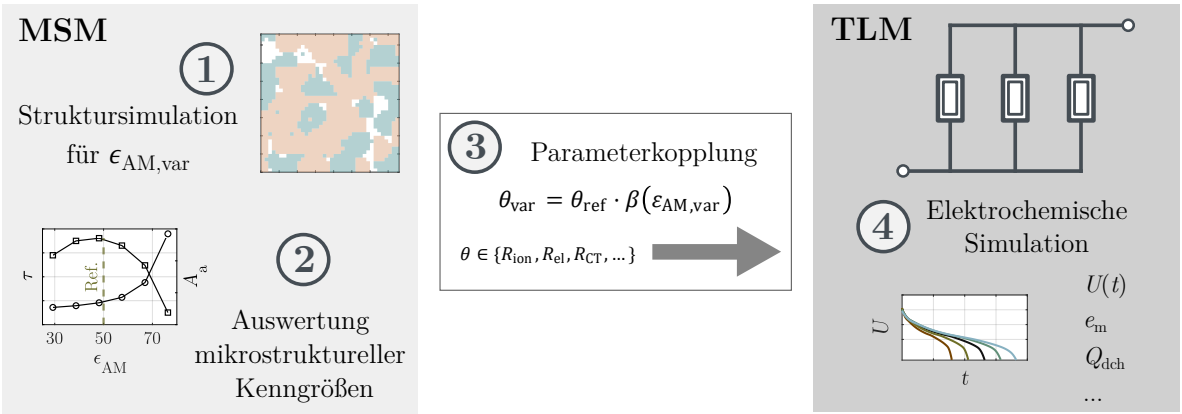


Abbildung 5.6: Schematische Darstellung des Vorgehens zur Kopplung des MSM mit dem TLM über die Skalierung der Modellparameter in Abhängigkeit von ϵ_{AM}.

Das MSM liefert mit den Parametern τ_{ion}, τ_{el} und A_{a} zentrale mikrostrukturelle Kenngrößen, welche die kinetischen Prozesse innerhalb der Elektrode maßgeblich beeinflussen. Durch Variation von ϵ_{AM} im MSM (Schritt ① in Abbildung 5.6) lassen sich die Abhängigkeiten dieser Kenngrößen von der Komposition identifizieren, sodass eine Wertetabelle erzeugt wird, beispielsweise für die Beschreibung der Abhängigkeit $A_{\mathrm{a}}(\epsilon_{\mathrm{AM}})$ (Schritt ②). Die Abhängigkeiten

der mikrostrukturellen Größen werden mittels dimensionsloser Skalierungsfaktoren β auf die TLM-Parameter θ übertragen (Schritt ③). Die Skalierungsfaktoren beschreiben dabei den relativen Wert eines Parameters bei variierter Komposition im Verhältnis zu einem definierten Referenzwert, welcher in dieser Arbeit bei $\epsilon_{\mathrm{AM,ref}} = 50\ \%$ liegt. Anschließend kann mit dem skalierten Parametersatz die TLM-Simulation durchgeführt werden, um das elektrochemische Verhalten der Elektrode bei variierter Komposition $\epsilon_{\mathrm{AM,var}}$ vorherzusagen (Schritt ④).

Hinter den Skalierungsbeziehungen stehen die Annahmen, dass τ_{ion} bzw. die sich daraus ergebende effektive ionische Leitfähigkeit $\sigma_{\mathrm{ion,eff}}$ den TLM-Parameter R_{ion} direkt proportional beeinflusst. Entsprechendes gilt für $\sigma_{\mathrm{el,eff}}$ und R_{el}. Zudem wird vorausgesetzt, dass sich der effektive Ladungstransferwiderstand R_{CT} indirekt proportional zur aktiven Oberfläche A_{a} verhält, da eine Erhöhung der elektrochemisch aktiven Reaktionsfläche bei sonst gleichbleibenden Eigenschaften zu geringerem Widerstand führt. Dasselbe Verhalten trifft auf R_{SEI} zu. Die zur Berechnung der Skalierungsfaktoren verwendeten Formeln der relevanten TLM-Parameter sind in Tabelle 5.2 angegeben. Eine ausführlichere Tabelle mit den Skalierungsvorschriften aller Parameter befindet sich in Anhang B. Damit erfolgt die Skalierung der TLM-Parameter nach der allgemeinen Gleichung:

$$\theta(\epsilon_{\mathrm{AM}}) = \theta_{\mathrm{ref}} \cdot \beta(\epsilon_{\mathrm{AM}}). \tag{5.3}$$

Tabelle 5.2: Übersicht über die Berechnung der Skalierungsfaktoren β der für die nachfolgenden Studien relevanten TLM-Parameter in Abhängigkeit der jeweils relevanten mikrostrukturellen Größe der Kompositelektrode.

TLM-Parameter	Einflussgröße	Berechnung des Skalierungsfaktors
R_{CT}	A_{a}	$\beta_{\mathrm{RCT}}(\epsilon_{\mathrm{AM}}) = A_{\mathrm{a}}(\epsilon_{\mathrm{AM,ref}}) \cdot A_{\mathrm{a}}(\epsilon_{\mathrm{AM}})^{-1}$
C_{CT}	A_{a}	$\beta_{\mathrm{CCT}}(\epsilon_{\mathrm{AM}}) = \beta_{\mathrm{RCT}}(\epsilon_{\mathrm{AM}})^{-1}$
R_{ion}	$\sigma_{\mathrm{ion,eff}}$	$\beta_{\mathrm{Rion}}(\epsilon_{\mathrm{AM}}) = \sigma_{\mathrm{ion,eff}}(\epsilon_{\mathrm{AM,ref}}) \cdot \sigma_{\mathrm{ion,eff}}(\epsilon_{\mathrm{AM}})^{-1}$
C_{ion}	$\sigma_{\mathrm{ion,eff}}$	$\beta_{\mathrm{Cion}}(\epsilon_{\mathrm{AM}}) = \beta_{\mathrm{Rion}}(\epsilon_{\mathrm{AM}})^{-1}$
R_{el}	$\sigma_{\mathrm{el,eff}}$	$\beta_{\mathrm{el}}(\epsilon_{\mathrm{AM}}) = \sigma_{\mathrm{el,eff}}(\epsilon_{\mathrm{AM,ref}}) \cdot \sigma_{\mathrm{el,eff}}(\epsilon_{\mathrm{AM}})^{-1}$
C_{n}	ϵ_{AM}	$\beta_{\mathrm{Cn}}(\epsilon_{\mathrm{AM}}) = \epsilon_{\mathrm{AM}} \cdot \epsilon_{\mathrm{AM,ref}}^{-1}$

Mittels des präsentierten Ansatzes können virtuelle Veränderungen der Elektrodenkomposition realistisch im TLM abgebildet werden, ohne dass für jede Konfiguration eine vollständige experimentelle Parametrierung erforderlich ist. Die Parametrierung ist lediglich für eine Referenzkomposition notwendig.

5.1.4 Parametrierung des TLM

Ein etablierter Ansatz zur Parametrierung des TLM sieht die Identifikation der kinetischen Parameter anhand von EIS-Messdaten vor (siehe Unterkapitel 3.5). Zusätzlich muss die OCP-Kennlinie des Aktivmaterials als ladezustandsabhängige Spannungsquelle in den einzelnen Partikelschalen hinterlegt werden [158, 173]. Zum Zeitpunkt der Entstehung dieser Arbeit ist die vollständige EIS-basierte Parametrierung einer mittels PAD hergestellten Kompositkathode, welche in diesem Kapitel modelliert wird, jedoch nicht möglich. Ursächlich hierfür ist das Fehlen valider Messdaten, die eine isolierte Charakterisierung der Kompositkathode erlauben. Als Übergangslösung wird daher stattdessen ein synthetischer Parametersatz herangezogen, der aus Literaturangaben, vorhandenen Messdaten sowie plausiblen Annahmen abgeleitet wird.

Die aufgenommenen Impedanzspektren von Vollzellen im Aufbau Kompositkathode | LLZO | Li, bei denen sowohl die Kathode als auch die LLZO-Separatorschicht mittels PAD gefertigt wurden, zeigen einen nahezu idealen Halbkreis im mittelfrequenten Bereich. Eine Abhängigkeit vom Ladezustand ist hingegen kaum erkennbar (Anhang B). Dies stimmt mit den Beobachtungen von Hennerici et al. überein [128], wo zudem weitere Analysen der Spektren mittels der Methode der Verteilung der Zeitkonstanten auf lediglich einen dominanten Polarisationsbeitrag hindeuteten. Dieses Verhalten ist für Batterieelektroden untypisch und könnte sich durch eine vergleichsweise hohe Impedanz der LLZO-Separatorschicht erklären lassen, welche die charakteristischen Beiträge der Kompositkathode überlagert. Darüber hinaus ist ein signifikanter Einfluss der Grenzfläche Separator | Li auf das Impedanzverhalten nicht auszuschließen. Belastbare Aussagen zu diesen Vermutungen können zum Zeitpunkt der Entstehung dieser Arbeit nicht getroffen werden. Die Herausforderungen bei der Herstellung von Kompositelektroden mittels PAD sowie mögliche Verbesserungsansätze werden ausführlicher in aktuellen Studien diskutiert [128, 266]. Aus der beschriebenen Problematik ergibt sich die Notwendigkeit, zunächst geeignete experimentelle Ansätze zur Generierung reproduzierbarer EIS-Messdaten zu entwickeln, die eine gezielte Charakterisierung der Kompositkathode erlauben. Hierfür könnte eine Anpassung des Zellaufbaus erforderlich sein.

Bei der Zusammenstellung des synthetischen Parametersatzes für die nachfolgenden Studien werden die für PAD-Schichten charakteristischen Besonderheiten berücksichtigt. Diese sind vor allem die kleinen Partikelgrößen, die daraus resultierende hohe aktive Oberfläche zwischen AM und SE, sowie die durch die Vielzahl an Korngrenzen eingeschränkte ionische Leitfähigkeit. Für die relevanten elektrochemischen Parameter der Materialien wird auf die in Tabelle 5.3 aufgeführten Werte aus der Literatur zurückgegriffen. Der zusammengestellte Parametersatz dient als erster Ausgangspunkt zur Modellierung von PAD-Kompositkathoden bestehend aus LLZO und NMC. Eine experimentelle Validierung ist aufgrund der oben beschriebenen Herausforderungen im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich. Ziel der Untersuchungen in den nachfolgenden Unterkapiteln ist daher nicht die exakte quantitative Vorhersage des Zellverhaltens, sondern die Analyse grundlegender Zusammenhänge und Sensitivitäten der betrachteten Einflussgrößen.

Es wird eine Referenzkomposition von $\epsilon_{\mathrm{AM,ref}} = 50\ \%$ angenommen. Aus der mittels des

Tabelle 5.3: Verwendete elektrochemische Größen aus der Literatur zur Erstellung des synthetischen Parametersatzes.

Größe	Wert	Quelle
Ionische Leitfähigkeit LLZO (Bulk)	$7.7 \cdot 10^{-4}\ \mathrm{S\,cm^{-1}}$	[78]
Elektronische Leitfähigkeit NMC (Bulk)	$8.8 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{S\,cm^{-1}}$	[106]
Ladungstransferwiderstand LLZO | NMC	$2600\ \Omega\,\mathrm{cm^2}$	[106]
Spezifische Kapazität NMC	$200\ \mathrm{mAh\,g^{-1}}$	[23]

MSM erhaltenen aktiven Oberfläche (siehe Abbildung 5.3) und dem spezifischen Ladungstransferwiderstand wird R_{CT} bestimmt, während mittels der Tortuositäten und spezifischen Leitfähigkeiten die Parameter R_{ion} und R_{el} ermittelt werden.

Die übrigen kinetischen Parameter (R_{SEI}, R_{diff}, alle Kapazitäten C) werden aufgrund mangelnder Alternativen in diesem ersten rudimentären Ansatz aus einem vorhandenen Parametersatz von Hahn, welcher mittels experimenteller Halbzellmessungen einer kommerziellen NMC-Kathode einer Flüssigelektrolyt-Zelle generiert wurde, übernommen [173]. Da die Kapazitäten keinen signifikanten Einfluss auf das Verhalten der Elektrode bei weniger dynamischen Zeitbereichssimulationen haben, wird dies als pragmatisch sinnvolle Lösung erachtet. Bei R_{diff} wird angenommen, dass die spezifischen Eigenschaften der Festkörperdiffusion innerhalb der AM-Partikel in der PAD-Struktur nicht signifikant anders sind als in der Flüssigelektrolyt-Elektrode. Die Partikelgrößen der beiden Elektrodentypen unterscheiden sich jedoch stark, weshalb hier eine Skalierung vorgenommen wird entsprechend der von Hahn auf Basis der Geometrie hergeleiteten Formel [173]. Diese beschreibt die Abhängigkeit des neuen Diffusionswiderstandes $R_{\mathrm{diff,var}}$ vom Verhältnis des variierten Partikelradius $r_{\mathrm{par,var}}$ zum Referenzradius $r_{\mathrm{par,ref}}$ wie folgt:

$$R_{\mathrm{diff,var}} = \left(\frac{r_{\mathrm{par,var}}}{r_{\mathrm{par,ref}}}\right)^2 \cdot R_{\mathrm{diff,ref}}. \tag{5.4}$$

Da der Partikelradius der Elektrode des Ausgangsparametersatzes aus [173] mit 5 µm deutlich größer ist als die angenommene Größenordnung der Partikelradien in der PAD-Schicht (0.05 µm bis 0.11 µm, siehe Annahmen in Unterkapitel 5.1.1), liegt der neu berechnete $R_{\mathrm{diff,PAD}}$ mehr als drei Dekaden unter dem Ausgangswert $R_{\mathrm{diff,ref}}$ der NMC-Elektrode in der Flüssigelektrolyt-Zelle. Auch wenn der Ansatz zur Umrechnung aufgrund fehlender experimenteller Daten bisher nicht validiert werden konnte und lediglich auf idealisierten geometrischen Annahmen beruht, wird hier ein in der Theorie bedeutsamer Vorteil der PAD-Elektrode deutlich: Die AM-Partikel weisen aufgrund ihrer geringen Größe extrem kurze Diffusionswege auf, sodass eine schnellere Lithiierung von der Oberfläche bis zum Partikelzentrum zu erwarten ist.

Im Gegensatz zu den kinetischen Parametern ist die in den Partikelschalen hinterlegte OCP-Kennlinie rein materialabhängig ohne Einfluss der Mikrostruktur und kann somit unverändert aus dem bestehenden NMC-Parametersatz von Hahn [173] übernommen werden. Für die Berechnung des effektiven ionischen Widerstands des Separators $R_{\mathrm{ion,sep}}$ wird eine LLZO-Schicht mit identischer Restporosität wie in der Kompositelektrode (7 %) und einer Dicke von 25 µm

angenommen. Die Modellierung einer entsprechenden reinen LLZO-Struktur mit dem MSM ergibt eine Tortuosität von 1.05, womit gemäß Gleichung (5.1) die effektive Leitfähigkeit berechnet wird. Mittels der geometrischen Annahmen zu Fläche und Dicke der Schicht kann der effektive Widerstand nach Gleichung (5.2) ermittelt werden. $C_{\mathrm{ion,sep}}$ wird aus der Zeitkonstante des resistiv-kapazitiven Beitrags der Impedanz der Separatorschicht (Abbildung 5.4) geschätzt.

5.2 Untersuchung des Einflusses zentraler Parameter des Elektrodendesigns

Der gekoppelte Modellansatz aus MSM und TLM wird im Folgenden verwendet, um das theoretische Potential von PAD-gefertigten Kompositelektroden aufzuzeigen und den Einfluss zentraler Designparameter auf die elektrochemische Performance zu untersuchen. Insbesondere die Zielgrößen Energiedichte, nutzbare Kapazität und das Auftreten lokaler Inhomogenitäten werden ausgewertet. Als Designparameter stehen die Elektrodenkomposition ϵ_{AM}, d. h. das Mischverhältnis von AM zu SE, und die Elektrodendicke d_{el} im Fokus.

Gleichzeitig liegt ein Schwerpunkt auf der Variation der ionischen Leitfähigkeit σ_{ion} des SE in der Kompositkathode. Aufgrund der charakteristischen Eigenschaften von PAD-Schichten, insbesondere der geringen Partikelgröße mit entsprechend hohem Korngrenzenanteil sowie erhöhter Schichtspannungen infolge des Abscheideprozesses, fällt die Leitfähigkeit typischerweise deutlich geringer aus als bei gesinterten Festelektrolytschichten [125, 132, 143]. Die simulative Variation von σ_{ion} erlaubt daher einerseits die Bewertung des gegenwärtigen Entwicklungsstands und andererseits das Aufzeigen des theoretischen Verbesserungspotentials, das sich durch gezielte Prozessoptimierung oder thermische Nachbehandlung der LLZO/NMC-Komposite zur Steigerung der ionischen Leitfähigkeit realisieren ließe. Zugleich soll analysiert werden, inwieweit ein angepasstes Elektrodendesign – etwa durch Variation der Komposition oder der Schichtdicke – erforderlich ist bzw. ob durch gezielte designtechnische Maßnahmen die Nachteile der geringen ionischen Leitfähigkeit des SE-Materials kompensiert werden können. Damit wird die Grundlage geschaffen, den Einfluss von Materialeigenschaften und Designparametern getrennt zu evaluieren und eine gezielte Abstimmung zu ermöglichen.

5.2.1 Variation der Elektrodenkomposition

Fragestellung

Das volumetrische Verhältnis von AM zu SE stellt einen der zentralen Designparameter von SSB-Elektroden dar. Es beeinflusst nicht nur die maximale theoretische Kapazität, welche sich direkt aus der AM-Masse ergibt, sondern auch die Ausbildung der Perkolationspfade der Ladungsträger. Während ein hoher AM-Anteil die theoretisch mögliche Energiedichte der Elektrode erhöht, kann dies gleichzeitig die effektive ionische Leitfähigkeit einschränken, was

insbesondere bei SEs mit begrenzter Leitfähigkeit zu einem frühzeitigen Spannungseinbruch und unvollständiger Ausnutzung der verfügbaren Kapazität führen kann.

Ziel dieser Studie ist es, die Abhängigkeit der elektrochemischen Performance von der Elektrodenkomposition zu beschreiben und zu bewerten. Dabei soll insbesondere ermittelt werden, in welchem Wertebereich von ϵ_{AM} das Optimum der nutzbaren Kapazität oder Energiedichte erreicht wird. Gleichzeitig wird untersucht, inwieweit die resultierenden Inhomogenitäten des Lithiierungsgrads entlang der Elektrodendicke mit den Werten der kinetischen Modellparameter korrelieren.

Methodisches Vorgehen und Annahmen

Die Variation der Elektrodenkomposition erfolgt durch Anpassung des volumetrischen Anteils des Aktivmaterials ϵ_{AM} bei konstanter Restporosität. Für jeden der sechs betrachtete Werte im Bereich 30 % bis 75 % werden die effektiven Transportparameter gemäß den in Unterkapitel 5.1.3 beschriebenen Skalierungsbeziehungen bestimmt.

Die Simulationen werden für drei verschiedene Werte der ionischen Leitfähigkeit σ_{ion} des betrachteten LLZO-Festelektrolyten mit einem Abstand von jeweils einer Dekade durchgeführt. Dadurch werden sowohl der aktuelle Entwicklungsstand der PAD-Schichtherstellung als auch potentielle Verbesserungen infolge prozesstechnischer Optimierung (z. B. thermische Nachbehandlung) berücksichtigt. Die angenommenen Werte sind:

- $\sigma_{\mathrm{ion,high}} = 7.7 \cdot 10^{-4}\ \mathrm{S\,cm^{-1}}$ → Hohe effektive ionische Leitfähigkeit: Dies entspricht in etwa der Bulkleitfähigkeit von LLZO, welche in gesinterten Schichten gemessen wird [78].
- $\sigma_{\mathrm{ion,mid}} = 7.7 \cdot 10^{-5}\ \mathrm{S\,cm^{-1}}$ → Mittlere effektive ionische Leitfähigkeit: In dieser Größenordnung liegt der laut Literatur mindestens zu erreichende Zielwert, um konkurrenzfähige Zellen mit LLZO realisieren zu können [124, 267].
- $\sigma_{\mathrm{ion,low}} = 7.7 \cdot 10^{-6}\ \mathrm{S\,cm^{-1}}$ → Schlechte effektive ionische Leitfähigkeit: Dies entspricht in etwa der Größenordnung, die zum Zeitpunkt der Entstehung dieser Arbeit in PAD-LLZO-Schichten nach moderater thermischer Nachbehandlung gemessen wurde [143] (siehe auch Abbildung 2.4).

Für jede Kombination aus ϵ_{AM} und σ_{ion} wird nun mit den resultierenden TLM-Parametersätzen ein CC-Entladezyklus mit einer Stromdichte von $j_{\mathrm{dch}} = 0.5\ \mathrm{mA\,cm^{-2}}$ simuliert. Als Kenngrößen zur Bewertung der Performance dienen die erreichbare Kapazität und Energiedichte sowie die auftretenden Inhomogenitäten des DOL über die Elektrodendicke. Um die Kapazitätsausnutzung bei Elektroden mit unterschiedlicher AM-Masse vergleichen zu können, wird die maximal nutzbare Kapazität während des Entladevorgangs Q_{dch} auf die theoretische Nennkapazität C_{n} der jeweiligen Elektrode normiert und so die relative nutzbare Kapazität $q_{\mathrm{dch,rel}}$ bestimmt:

$$q_{\mathrm{dch,rel}} = \frac{Q_{\mathrm{dch}}}{C_{\mathrm{n}}}. \tag{5.5}$$

Die virtuelle Elektrodendicke beträgt in allen Fällen $d_{\mathrm{el}} = 50$ µm. Da das TLM in der verwendeten Form lediglich eine Elektrode und keine Vollzelle abbildet, wird auf der Gegenseite eine idealisierte LMA mit einem konstanten Ruhepotential von $U_{\mathrm{OCP,Anode}} = 0$ V ohne Polarisationsverluste angenommen, um aus den TLM-Ergebnissen der Kompositkathode die Klemmenspannung der Vollzelle zu berechnen. Für die Berechnung der Masse auf Zellebene werden die Massenanteile der relevanten Zellkomponenten berücksichtigt, bestehend aus der Kompositkathode, einem LLZO-Festelektrolytseparator mit der Dicke 25 µm sowie einer idealen LMA, welche exakt so dimensioniert ist, dass die Kapazität identisch zu der der Kathode ist. Demzufolge verändern sich die Masse und das Volumen der Vollzelle leicht, wenn ϵ_{AM} variiert wird, wobei der Einfluss marginal ist.

Die gravimetrische Dichte von NMC unterscheidet sich mit 4.8 $\mathrm{g\,cm^{-3}}$ nur geringfügig von der des SE-Materials LLZO mit 5.3 $\mathrm{g\,cm^{-3}}$ [268, 269]. Li-Metall weist dagegen lediglich eine Dichte von 0.53 $\mathrm{g\,cm^{-3}}$ auf und liefert somit einen nahezu vernachlässigbaren Beitrag zur Gesamtmasse der Zelle. Hieraus ergibt sich eine maximale Differenz der Gesamtmasse von lediglich 1.2 % zwischen der leichtesten und der schwersten der sechs betrachteten Elektrodenkompositionen.

Die gravimetrische Energiedichte e_{m} eines simulierten Ladevorgangs berechnet sich gemäß Gleichung (5.6) unter Berücksichtigung der mittleren simulierten Klemmenspannung $\bar{U}_{\mathrm{out}}$, der erreichten Ladungsmenge Q_{dch} bis zum Unterschreiten der Spannungsgrenze (3.0 V) und der Masse der Zelle m_{cell}:

$$e_{\mathrm{m}} = \frac{Q_{\mathrm{dch}} \cdot \bar{U}_{\mathrm{out}}}{m_{\mathrm{cell}}}. \tag{5.6}$$

Ergebnisse

Die Ergebnisse der Simulationen mit variierender ionischer Leitfähigkeit und Elektrodenkomposition sind in Abbildung 5.7 dargestellt, in der die resultierende gravimetrische Energiedichte für jede der insgesamt achtzehn betrachteten Kombinationen aufgetragen ist. Darüber hinaus zeigt Abbildung 5.8 a) exemplarisch das Klemmenspannungsverhalten über der umgesetzten Ladungsmenge Q_{dch} bei einem AM-Anteil von 50 %. Abbildung 5.8 b) illustriert den lokalen Lithiierungsgrad DOL_{loc} im Elektrodenquerschnitt am Ende des Entladevorgangs, ebenfalls für einen AM-Anteil von 50 %. Auf der Abszisse ist hier die Ortskoordinate aufgetragen (Dimension x senkrecht zum Stromableiter). Bei $x = 1$ ist die Grenzfläche zum Stromableiter definiert. DOL_{loc} wird gemäß Gleichung (4.8) berechnet und bezeichnet den Gesamt-DOL eines Elektrodensegments ohne räumliche Auflösung entlang des Partikelradius.

Der Vergleich der drei untersuchten σ_{ion} verdeutlicht den starken Einfluss auf die praktisch erzielbare Energiedichte im betrachteten Wertebereich. Für den Fall der niedrigsten untersuchten Leitfähigkeit $\sigma_{\mathrm{ion,low}}$ liegt die Energiedichte immer unter 50 $\mathrm{Wh\,kg^{-1}}$ und sinkt mit Erhöhung des AM-Anteils und der damit weiter verstärkten Limitierung des Ionentransportes schließlich bis auf null (siehe Abbildung 5.7). Ursächlich hierfür ist eine stark inhomogene Ausnutzung des AM über die Elektrodendicke, wie Abbildung 5.8 b) veranschaulicht. Während

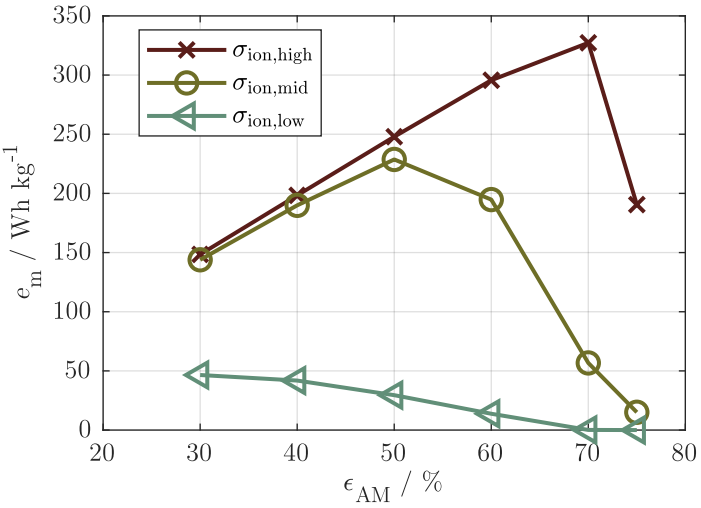


Abbildung 5.7: Simulationsergebnisse bei Variation der Komposition und drei verschiedenen Werten von σ_{ion}. Gravimetrische Energiedichte über ϵ_{AM} für alle 18 untersuchten Kombinationen.

des Entladevorgangs wird lediglich der Bereich in unmittelbarer Nähe zum Separator lithiiert, wohingegen die weiter vom Separator entfernten Regionen nahezu ungenutzt bleiben. Trotz der geringen Materialausnutzung wird der CC-Entladevorgang infolge des frühzeitigen Erreichens der Spannungsgrenze bereits nach einem Bruchteil der theoretisch verfügbaren Kapazität beendet (siehe Abbildung 5.8 a)). Bei $\sigma_{ion,mid}$ und $\sigma_{ion,high}$ ist hingegen bis zu einem bestimm-

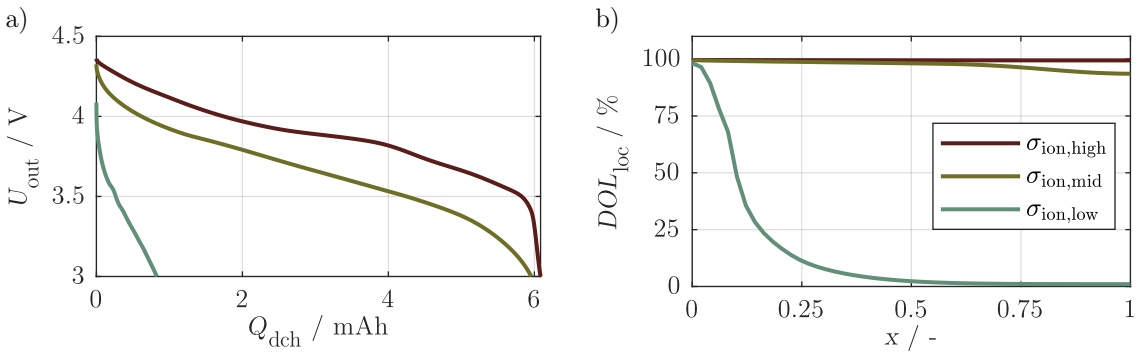


Abbildung 5.8: Detailbetrachtungen der Auswirkungen der ionischen Leitfähigkeit bei konstanter Komposition von 50 %: simulierte Entladekurven über der Ladungsmenge in a), Inhomogenität des DOL im Querschnitt der Elektrode von Separator ($x = 0$) zu Stromableiter ($x = 1$) zum Zeitpunkt des Erreichens der Entladeschlussspannung in b).

ten Grenzwert von ϵ_{AM} eine weitgehend homogene Ausnutzung des Aktivmaterials möglich. Erst oberhalb dieses Grenzwertes treten Transportlimitierungen auf. Exemplarisch zeigt Abbildung 5.8 b), dass die Elektrode bei 50 % AM-Anteil über die komplette Dicke homogen lithiiert werden kann. Lediglich ein kleiner Bereich in der Nähe des Stromkollektors weist bei

$\sigma_{\text{ion,mid}}$ eine leicht reduzierte Ausnutzung auf. Dies deutet an, dass bei weiterer Erhöhung von ϵ_{AM} eine Verstärkung der Inhomogenität auftritt, weshalb die maximale Energiedichte in diesem Bereich erreicht wird (Abbildung 5.7).

Bei $\sigma_{\text{ion,high}}$ verlagert sich das Maximum zu einem höheren AM-Anteil (70 %), bevor die Energiedichte bei weiter steigendem ϵ_{AM} infolge von Transportlimitierungen stark abnimmt. Dies zeigt, dass die optimale Komposition stark von den ionischen Transporteigenschaften abhängt und mit steigendem $\sigma_{\text{ion,eff}}$ zu einem höheren ϵ_{AM} verschiebt. Folglich ist bei unzureichenden ionischen Transporteigenschaften eine Erhöhung der theoretischen Kapazität durch Steigerung des AM-Anteils nicht zwingend vorteilhaft, da bei geringerem ϵ_{AM} teilweise eine höhere Energiedichte erreichbar ist. Dies zeigt sich exemplarisch im Einbruch der Energiedichte bei $\epsilon_{\text{AM}} > 60$ % im Fall mittlerer ionischer Leitfähigkeit. Bis zum jeweiligen Maximum steigt die Energiedichte erwartungsgemäß mit zunehmendem ϵ_{AM} an, da die zusätzliche Kapazität bei den betrachteten Stromdichten vollständig genutzt werden kann. Gleichzeitig ändert sich die Masse nicht signifikant, wenn SE in der Kompositstruktur durch AM ersetzt wird.

Neben der durch Transportlimitierungen bedingten Inhomogenität entlang der Ableiternormalen fällt ein zweiter Aspekt auf, der infolge niedriger Leitfähigkeit zu einer reduzierten Energiedichte führt: Abbildung 5.8 a) zeigt beim Vergleich der Spannungskurven von $\sigma_{\text{ion,high}}$ und $\sigma_{\text{ion,mid}}$, dass eine geringere Leitfähigkeit zudem zu einer geringeren Klemmenspannung im Betrieb führt, obwohl annähernd dieselbe Ladungsmenge umgesetzt werden kann. Ursache hierfür sind erhöhte Überspannungen entlang des ionischen Transportpfades in Elektrode und Separator. Für den Separator wird im Modell dieselbe spezifische Leitfähigkeit des SE angenommen wie innerhalb der Elektrode. Die erhöhten Verluste gehen somit auch zulasten der Leistungsfähigkeit.

Diskussion

Die Auswertung der Studie verdeutlicht die grundlegende Notwendigkeit, die Materialeigenschaften beim Design einer Kompositkathode zu berücksichtigen. Allein aus den Ergebnissen der Mikrostruktursimulationen (siehe Abbildung 5.3) lässt sich nicht ableiten, welcher Wert von ϵ_{AM} für den praktischen Anwendungsfall am besten geeignet ist. Die rein geometrischen Größen können zunächst lediglich Grenzbereiche definieren. Diese geben den Bereich von ϵ_{AM} vor, innerhalb dessen eine funktionierende Kompositkathode grundsätzlich realisierbar ist, da eine ausreichend große Austauschoberfläche und gleichzeitig zusammenhängende Perkolationspfade für den elektronischen und ionischen Transport vorliegen. Der effektive ionische Widerstand einer Kompositstruktur ergibt sich aus dem Zusammenspiel von Mikrostruktur und Materialeigenschaften. Je schlechter die ionische Leitfähigkeit des SE-Materials ausfällt, desto geringer ist der optimale Wert des AM-Anteils, da schlechte Leitfähigkeit zum Teil durch eine Erhöhung des SE-Volumens und die damit verbundene Verringerung der Tortuosität kompensiert werden kann.

Jedoch ist dieser Hebel nur begrenzt nutzbar, wenn die Leitfähigkeit extrem schlecht ausfällt, wie die Ergebnisse der Simulationen mit $\sigma_{\text{ion,low}}$ darlegen. Die geringe Leitfähigkeit auf dem

ionischen Pfad zwingt die Ionen zu einer Interkalation nahe des Separators, eine tiefergehende Durchdringung der Elektrode ist nicht möglich. Infolgedessen treten seperatornah hohe Stromdichten und Überspannungen auf, was zu einem raschen Abfall der Klemmenspannung und folglich zur Beendigung des Entladevorgangs führt, bevor die Inhomogenitäten relaxieren können. In diesem Fall ist zwingend eine Verbesserung der Materialeigenschaften erforderlich, allein durch Designoptimierung können keine konkurrenzfähigen Energiedichten erzielt werden. Andererseits könnte durch gezielte Verbesserung der spezifischen Leiteigenschaften des SE, beispielsweise durch Verringerung des Korngrenzenanteils infolge thermischer Nachbehandlung, der negative Einfluss einer steigenden Tortuosität kompensiert werden. Dadurch lässt sich der obere Grenzwert von ϵ_{AM}, bei dem noch homogener Transport über die komplette Dicke der Elektrode ermöglicht wird, nach oben verschieben, ohne zu große Inhomogenitäten in Kauf nehmen zu müssen. Jedoch bleibt auch bei hohem σ_{ion} ein Mindestanteil an SE in der Struktur unerlässlich. In der vorliegenden Studie erweist sich ein AM-Anteil oberhalb von 70 % als nicht sinnvoll, da τ_{ion} in diesem Bereich exponentiell ansteigt, während die Oberfläche A_{a} stark abnimmt (siehe Abbildung 5.3).

Die qualitative Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Clausnitzer et al. [106] zeigt, dass der entwickelte TLM-Ansatz in Kopplung mit Datensätzen aus der Mikrostrukturmodellierung grundsätzlich valide Aussagen ermöglicht. Das vorgestellte Modell stellt somit ein geeignetes Werkzeug dar, um die Grenzen und Optimierungspotentiale von Kompositelektroden mit variabler Zusammensetzung und Transportcharakteristik bereits in frühen Entwicklungsphasen bewerten zu können.

Neben den erläuterten qualitativen Trends, die prinzipiell materialunabhängig sind, kann speziell für die weiteren Aussichten auf dem Gebiet von PAD-gefertigten Kompositkathoden mit LLZO als SE-Material gefolgert werden, dass die Konkurrenzfähigkeit des Konzeptes gegeben ist, sobald Leitfähigkeiten im Bereich von $\sigma_{\mathrm{ion,mid}}$, also etwa eine Dekade unter der Bulkleitfähigkeit, realisiert werden können. Unter diesen Voraussetzungen kann laut Simulation eine maximale gravimetrische Energiedichte von 229 $\mathrm{Wh\,kg^{-1}}$ auf Zellebene erreicht werden.

Ren et al. führten eine theoretische Abschätzung durch unter Berücksichtigung von derzeit realisierbaren Materialeigenschaften und errechneten für Kompositelektroden aus NMC und LLZO bei moderater Stromdichte eine erreichbare Energiedichte von etwa 120 $\mathrm{Wh\,kg^{-1}}$ [75]. Cheng et al. kalkulierten dagegen unter idealisierten Bedingungen und bei vollständiger Ausnutzung der theoretischen Materialeigenschaften eine maximale Energiedichte von 272 $\mathrm{Wh\,kg^{-1}}$ auf Pouchzellebene mit LLZO als SE-Material [270]. Zur Einordnung seien an dieser Stelle die Energiedichten aktueller kommerzieller LIBs mit Flüssigelektrolyt genannt, die auf Zellebene Spitzenwerte zwischen 250 $\mathrm{Wh\,kg^{-1}}$ und 280 $\mathrm{Wh\,kg^{-1}}$ erreichen [8, 15].

Zur Bewertung der Ergebnisse ist abschließend festzuhalten, dass in der durchgeführten Studie ausschließlich ein Anwendungsfall bei konstanter Entladestromdichte von $j_{\mathrm{dch}} = 0.5\ \mathrm{mA\,cm^{-2}}$ untersucht wird. Neben der Abhängigkeit der optimalen Elektrodenkomposition von der effektiven ionischen Leitfähigkeit ist jedoch auch der jeweilige Lastfall von entscheidender Bedeu-

tung, was beispielsweise auch von Clausnitzer et al. [160] herausgehoben wird. Das in diesem Kapitel vorgestellte Modell stellt ein flexibel einsetzbares Werkzeug dar, mit dem künftig auch Untersuchungen unter variierenden Stromdichten oder dynamischen Lastprofilen durchgeführt werden können, um die Designparameter gezielt an den jeweiligen Einsatzbereich anzupassen.

5.2.2 Variation der Elektrodendicke

Fragestellung

Neben der Elektrodenkomposition stellt die Elektrodendicke d_{el} einen weiteren makroskopischen Designparameter dar, der fertigungsseitig vergleichsweise einfach angepasst werden kann und daher Potential für gezielte Optimierung bietet. Dies ist sowohl bei Feststoffbatterien [101, 167, 271–273], als auch bei porösen Elektroden mit Flüssigelektrolyt [168, 274, 275] ein relevantes Forschungsthema zur Steigerung der Energiedichte, wobei die gleichzeitige Aufrechterhaltung günstiger kinetischer Transportbedingungen innerhalb der Elektrode eine Herausforderung darstellt. Nur so kann eine ausreichend hohe Ratenfähigkeit realisiert werden.

In diesem Unterkapitel wird untersucht, welchen Einfluss die Elektrodendicke auf die gravimetrische Energiedichte sowie auf die Inhomogenitäten innerhalb der betrachteten PAD-Feststoffelektrode hat. Um gleichzeitig die signifikanten Effekte der Elektrodenkomposition zu berücksichtigen, werden unterschiedlich dicke Elektroden über den gesamten Wertebereich der möglichen Komposition simuliert. Dies resultiert in einer zweidimensionalen Designstudie mit den zwei variablen Parametern ϵ_{AM} und d_{el}. Von besonderem Interesse ist dabei, ob durch eine geeignete Wahl der Dicke nachteilige Effekte einer geringen ionischen Leitfähigkeit kompensiert werden können. Nachdem in der vorangegangenen Studie (Unterkapitel 5.2.1) gezeigt wurde, dass bei geringer Leitfähigkeit vor allem der separatornahe Bereich der Elektrode am Interkalationsprozess teilnimmt, soll hier untersucht werden, ob eine Reduzierung der Elektrodendicke zu einer besseren Materialausnutzung und damit zu einer höheren praktisch nutzbaren Energiedichte führen kann.

Methodisches Vorgehen und Annahmen

Sowohl die kinetischen Parameter als auch die AM-Masse werden entsprechend des gewählten d_{el} virtuell angepasst, um eine physikalisch sinnvolle Abbildung des Einflusses auf die elektrochemischen Eigenschaften zu ermöglichen. Die Skalierung der Parameter folgt den nachfolgend aufgelisteten Annahmen, die auf rein geometrischen Überlegungen basieren:

- R_{ion} und R_{el} werden direkt proportional zur Dicke skaliert, da sich die Transportwege der jeweiligen Ladungsträger linear mit d_{el} verlängern:

  $$\Rightarrow \{R_{\mathrm{ion}}, R_{\mathrm{el}}\} \propto d_{\mathrm{el}}.$$

- R_{CT} und R_{SEI} verhalten sich umgekehrt proportional zur Dicke. Der Absolutwert der aktiven Austauschoberfläche zwischen AM und SE innerhalb der Elektrode steigt mit zunehmender Schichtdicke. Somit folgt eine Abnahme der effektiven Widerstände an der Grenzfläche AM | SE:

$$\Rightarrow \{R_{\mathrm{CT}}, R_{\mathrm{SEI}}\} \propto {d_{\mathrm{el}}}^{-1}.$$

- Die zugehörigen Kapazitäten wiederum steigen mit zunehmender Oberfläche:

$$\Rightarrow \{C_{\mathrm{CT}}, C_{\mathrm{SEI}}\} \propto d_{\mathrm{el}}.$$

- R_{diff} ist indirekt proportional zum Gesamtvolumen der aktiven Partikel und damit der Schichtdicke, da sich der Strom bei steigender Partikelzahl stärker aufteilt:

$$\Rightarrow R_{\mathrm{diff}} \propto {d_{\mathrm{el}}}^{-1}.$$

- Die theoretische Kapazität wird proportional zur Dicke skaliert:

$$\Rightarrow C_{\mathrm{n}} \propto d_{\mathrm{el}}.$$

Analog zu Unterkapitel 5.2.1 wird als Anwendungsfall eine CC-Entladung simuliert. Die gewählte Stromdichte beim als Referenzfall definierten Design ($d_{\mathrm{el,ref}} = 50\ \mu\mathrm{m}$, $\epsilon_{\mathrm{AM,ref}} = 50\ \%$) beträgt $0.5\ \mathrm{mA\,cm^{-2}}$ und entspricht dabei einer C-Rate von 0.2C bezogen auf die Nennkapazität $C_{\mathrm{n,ref}}$ dieser Elektrode. Da alle simulierten Designvarianten infolge der variierten AM-Masse unterschiedliche nominelle Kapazitäten aufweisen, ist vorab zu definieren, wie die applizierten Ströme skaliert werden, um einen sinnvollen Vergleich der Ergebnisse zu ermöglichen.

Es werden drei vom Standardfall abweichende Werte der Elektrodendicke betrachtet, davon zwei mit geringerer und einer mit höherer Dicke als im Referenzdesign:

$$\Rightarrow \quad d_{\mathrm{el,var}} \in \{10\ \mu\mathrm{m}, 20\ \mu\mathrm{m}, 70\ \mu\mathrm{m}\}.$$

Absichtlich werden auch deutlich geringere Werte untersucht als in kommerziellen Elektroden üblich, um das Problem der geringen ionischen Leitfähigkeit adressieren zu können.

Tabelle 5.4: Skalierung von j_{dch} bei Variation von d_{el}.

d_{el} / µm	j_{dch} / $\mathrm{mA\,cm^{-2}}$
10	0.1
20	0.2
50	0.5
70	0.7

Alle Kompositionen derselben Dicke werden mit identischer Stromdichte j_{dch} simuliert. j_{dch} wird ausgehend von der Referenzdicke skaliert, sodass die C-Rate für unterschiedliche Dicken derselben Komposition identisch bleibt. Die sich so ergebenden Werte sind in Tabelle 5.4 für jedes betrachtete d_{el} aufgeführt. So soll der Einfluss von d_{el} isoliert herausgearbeitet und ein sinnvoller Vergleich von Designs mit identischem ϵ_{AM} ermöglicht werden. Die sich ergebenden C-Raten bei variierendem ϵ_{AM} können der Tabelle 5.5 entnommen werden.

Bezüglich der Materialeigenschaften des SE wird die Leitfähigkeit $\sigma_{\mathrm{ion,low}}$ angenommen, da hier der Einfluss der Transportlimitierung besonders deutlich hervortritt (vgl. Unterkapitel 5.2.1) und dem Design dementsprechend eine größere Bedeutung zufällt. Die Komposition ϵ_{AM} wird

Tabelle 5.5: Resultierende C-Raten bei Variation von ϵ_{AM}.

ϵ_{AM} / %	C-Rate / h^{-1}
30	0.345
40	0.259
50	0.207
60	0.173
70	0.148
75	0.138

wie in der vorherigen Studie im Bereich 30 % - 75 % variiert. Für jede untersuchte Kombination aus d_{el} und ϵ_{AM} werden die Energiedichte e_{m} und Entladekapazität Q_{dch} ausgewertet.

Ergebnisse

In Abbildung 5.9 a) ist die nutzbare Energiedichte über ϵ_{AM} für alle drei Werte von d_{el} aufgetragen. In Abbildung 5.9 b) wird der Verlauf von $q_{\mathrm{dch,rel}}$ veranschaulicht, was den nutzbaren Anteil der Kapazität bezogen auf C_{n} bezeichnet (siehe Gleichung (5.5)). Bei der betrachteten geringen effektiven ionischen Leitfähigkeit zeigt sich neben der bereits bekannten Abhängigkeit von ϵ_{AM} ein ausgeprägter Einfluss von d_{el} sowohl auf e_{m} als auch auf $q_{\mathrm{dch,rel}}$.

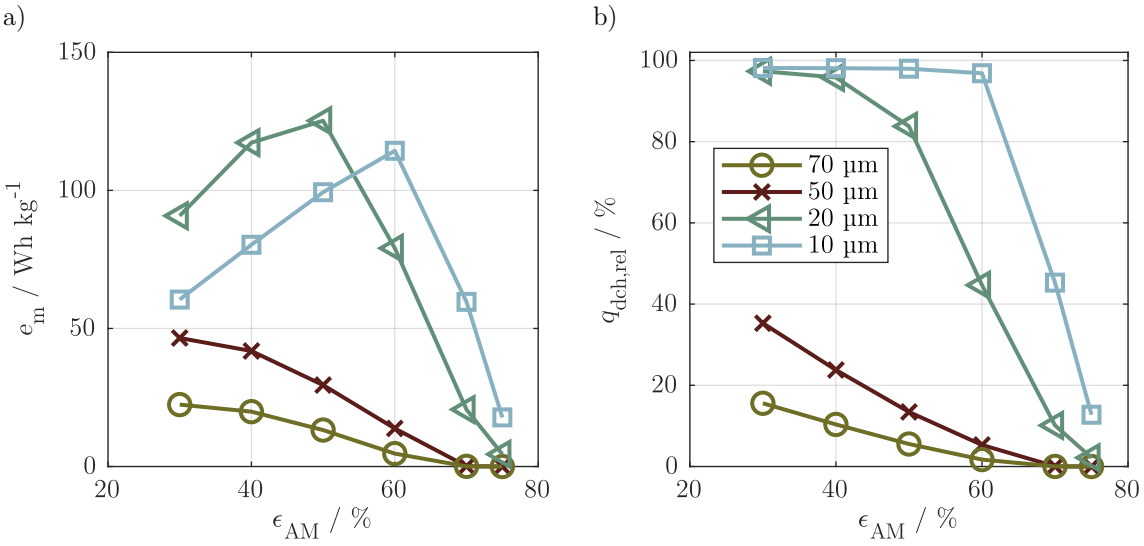


Abbildung 5.9: Simulationsergebnisse bei Variation der Komposition und Elektrodendicke. Gravimetrische Energiedichte über dem AM-Anteil für alle 24 untersuchten Kombinationen in a). Relative Kapazitätsausnutzung für alle Kombinationen in b).

Bei ϵ_{AM} im Bereich zwischen 40 % und 50 % liefert die Elektrodendicke 20 µm die höchste Energiedichte. Für die Elektrodendicken von 10 µm und 20 µm zeigt sich der bereits aus der vorherigen Studie bekannte charakteristische Verlauf über ϵ_{AM}: Bis zu einem AM-Anteil von 50 % (bei 20 µm) bzw. 60 % (bei 10 µm) steigt e_{m} an und erreicht ein Maximum, bevor es bei höheren ϵ_{AM} infolge des limitierten ionischen Transports zu einer Abnahme kommt. Wie

der Verlauf von $q_{\mathrm{dch,rel}}$ in Abbildung 5.9 b) demonstriert, kann in diesem Bereich nahezu die gesamte theoretisch verfügbare Kapazität der 10 µm-Elektrode tatsächlich genutzt werden. Bei einer Dicke von 20 µm werden bei 50 % AM-Anteil immerhin noch über 80 % der Kapazität genutzt, bevor es zu einem Einbruch der Kapazitätsausnutzung kommt. Die beiden dickeren Elektroden (50 µm und 70 µm) ermöglichen nicht ansatzweise eine vollständige Nutzung der vorhandenen Kapazität, sodass bei keiner der betrachteten Kompositionen eine Erhöhung der Energiedichte im Vergleich zur 20 µm-Elektrode erzielt werden kann. In beiden Fällen wird die maximale Kapazitätsausnutzung bei 30 % erreicht und sinkt mit zunehmendem ϵ_{AM}.

Die Verläufe von e_{m} in Abbildung 5.9 a) zeigen, dass die dünnen Varianten Werte von bis zu 125 $\mathrm{Wh\,kg^{-1}}$ (20 µm) bzw. 114 $\mathrm{Wh\,kg^{-1}}$ (10 µm) erreichen, wobei das jeweilige Maximum bei unterschiedlichen ϵ_{AM} liegt. Demgegenüber überschreiten die dickeren Elektrodenvarianten bei keiner der betrachteten Kompositionen einen Wert von 50 $\mathrm{Wh\,kg^{-1}}$, was ihre eingeschränkte Eignung unter den betrachteten Randbedingungen einer geringen ionischen Leitfähigkeit und der gewählten C-Raten unterstreicht. Zudem demonstriert die Studie, dass auch bei einer Verringerung von d_{el} keine konkurrenzfähigen Ergebnisse erzielt werden können bei Kompositionen mit $\epsilon_{\mathrm{AM}} > 60$ %.

Abbildung 5.10 illustriert DOL_{loc} zum Zeitpunkt des Erreichens der Entladeschlussspannung über der normierten Elektrodendicke x, die der Ortskoordinate im TLM entspricht. Es sind zwei verschiedene Elektroden gegenübergestellt mit einem AM-Anteil von 30 % in Abbildung 5.10 a) beziehungsweise 50 % in b). Dabei ist $x = 0$ als Grenzfläche zum Separator definiert (siehe Abbildung 5.5).

Es lassen sich hierbei zwei zentrale Effekte identifizieren. Erstens werden aufgrund der begrenzten Leitfähigkeit mit zunehmender Dicke ausschließlich die separatornahen Bereiche der Elektrode substantiell lithiiert, während ableiternahe Bereiche inaktiv sind. Für eine Elektrodendicke von 10 µm hingegen ist die Stromverteilung ausreichend homogen, sodass die gesamte Elektrode nahezu gleichmäßig lithiiert wird. Mit wachsender Dicke verschiebt sich die Interkalation zunehmend in Richtung Separatorgrenzfläche. Zweitens zeigt der Vergleich der beiden Kompositionen, dass eine Reduktion von ϵ_{AM} bei gleichzeitiger Erhöhung des SE-Volumenanteils die Inhomogenität deutlich vermindert. Besonders ausgeprägt ist dieser Effekt bei der 20 µm-Elektrode: Bei 30 % wird sie nahezu vollständig homogen lithiiert, wohingegen sich bei 50 % ein deutlicher Gradient des DOL für $x > 0.25$ ausbildet. Für größere Elektrodendicken nimmt der für die Ladungsspeicherung nutzbare Bereich mit steigendem AM-Anteil signifikant ab.

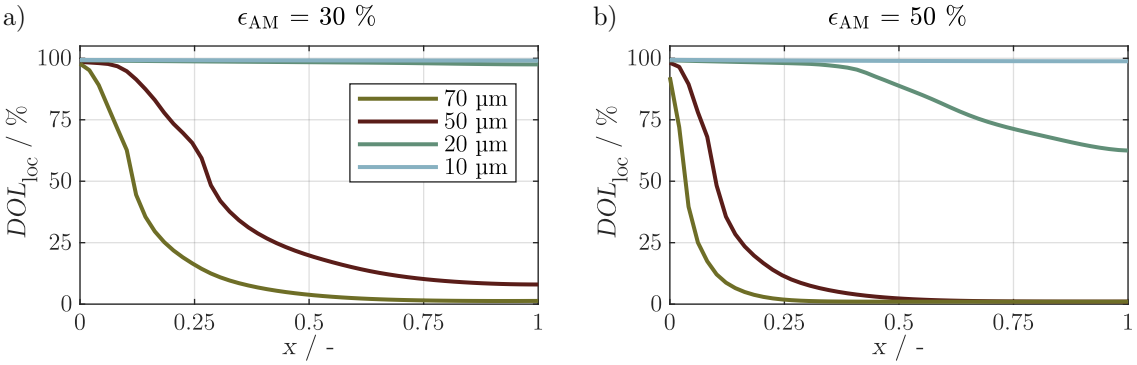


Abbildung 5.10: Simulationsergebnisse bei Variation der Komposition und Elektrodendicke: Inhomogenität des DOL im Querschnitt der Elektrode über der normierten Elektrodendicke von Separator ($x = 0$) zu Stromableiter ($x = 1$) zum Zeitpunkt des Erreichens der Entladeschlussspannung bei 30 % AM-Anteil in a) und 50 % AM-Anteil in b).

Diskussion

Die virtuelle Variation der Elektrodendicke zeigt deutlich, dass diese einen zentralen Designparameter darstellt, um ungünstigen ionischen Transporteigenschaften entgegenzuwirken. Mit abnehmender Dicke kann die Ausnutzung des vorhandenen Aktivmaterials signifikant gesteigert werden.

Dieses Verhalten wurde auch in einer experimentellen Studie von Togasaki et al. beobachtet, in der die erreichbare CC-Ladekapazität einer Kompositelektrode mit 30 % SE-Anteil für drei verschiedene Dicken (30 µm, 60 µm und 90 µm) und unterschiedliche C-Raten untersucht wurde [167]. Die Ergebnisse zeigten einen ausgeprägteren Einbruch der nutzbaren Kapazität der dickeren Elektroden bei steigender C-Rate, was auf die begrenzten effektiven Ladungs- und Stofftransporteigenschaften zurückgeführt wurde. Die Forschenden entwickelten in diesem Kontext zudem eine rudimentäre Methode zur Abschätzung der effektiv genutzten Elektrodendicke auf Basis von Impedanzmessungen, welche beispielsweise für die 90 µm-Elektrode eine nutzbare Dicke von lediglich 35 µm ergab. Dieser Trend stimmt qualitativ mit den Simulationsergebnissen der vorliegenden Arbeit überein.

Die TLM-Simulation ermöglicht eine detaillierte ortsaufgelöste Analyse auftretender Phänomene. Die Verläufe von DOL_{loc} zeigen klar, dass der anteilige Bereich der Kompositkathode, in dem Ladungsträger aufgenommen werden, mit wachsender Dicke schrumpft. Eine Reduktion der Elektrodendicke ist daher ein wirksames Mittel zur Verbesserung der AM-Ausnutzung und damit zur Steigerung der Energiedichte, zumindest unter der Prämisse identischer C-Raten. Gleichzeitig verdeutlicht die Studie, dass die Designparameter ϵ_{AM} und d_{el} stets im Zusammenspiel betrachtet werden müssen. Die Maxima der Energiedichte treten bei jeweils unterschiedlichen ϵ_{AM} auf, abhängig von d_{el}. Eine Optimierung lässt sich daher nur durch eine geeignete Kombination beider Designparameter erreichen – insbesondere unter kritischen Randbedingungen wie stark eingeschränkter ionischer Leitfähigkeit, sodass der Transport in die Tiefe der Elektrode die Performance limitiert. Das Potential der Dickenreduktion zur Er-

höhung der Energiedichte ist jedoch begrenzt. Dies zeigt der Vergleich mit den Simulationen bei mittlerer und hoher Leitfähigkeit, bei denen die 50 µm-Elektrode Energiedichten von 229 $\mathrm{Wh\,kg^{-1}}$ (mittlere Leitfähigkeit) bzw. 327 $\mathrm{Wh\,kg^{-1}}$ (hohe Leitfähigkeit) erreicht (vgl. Unterkapitel 5.2.1). Die geringe vorhandene Kapazität in dünnen Elektroden reicht trotz hoher Materialausnutzung nicht aus, um bei unverändertem Gewichtsbeitrag inaktiver Komponenten (Separator, Ableiter) vergleichbare Energiedichten zu erzielen.

Sofern die Materialeigenschaften ausreichend hohe Leitfähigkeiten gewährleisten, stellt daher gängigerweise eine größere Schichtdicke und die damit verbundene höhere AM-Beladung ein wirksames Mittel zur Steigerung der Energiedichte dar [255, 276, 277]. Folglich bleibt die Verbesserung der ionischen Leitfähigkeit des SE weiterhin ein unumgänglicher Ansatzpunkt für die Entwicklung konkurrenzfähiger Kompositelektroden. Defizite bei den Materialeigenschaften können durch eine Designoptimierung nur bis zu einem gewissen Limit kompensiert werden.

5.2.3 Optimierung der Energiedichte

Fragestellung

In Unterkapitel 5.2.2 wurden ausgewählte, a priori festgelegte Werte von ϵ_{AM} und d_{el} untersucht, um grundlegende Zusammenhänge und Einflussgrößen zu identifizieren. Aufbauend darauf wird im Folgenden ein Ansatz zur numerischen Optimierung des Elektrodendesigns präsentiert, der eine systematische Bestimmung der optimalen Parameterkombination ermöglicht. Die zentrale Fragestellung dabei lautet, welche Kombination aus ϵ_{AM} und d_{el} bei gegebenen Materialeigenschaften und Betriebsbedingungen zur Maximierung einer ausgewählten Zielgröße führt.

Methodisches Vorgehen und Annahmen

Hierzu ist zunächst eine mathematische Formulierung des Optimierungsproblems erforderlich. Als Zielgröße wird die gravimetrische Energiedichte e_{m} gewählt, die durch Variation von ϵ_{AM} und d_{el} maximiert werden soll. Das resultierende Optimierungsproblem lässt sich wie folgt definieren:

$$\begin{aligned} &\max_{d_{\mathrm{el}},\ \epsilon_{\mathrm{AM}}} \ \{e_{\mathrm{m}}(d_{\mathrm{el}}, \epsilon_{\mathrm{AM}})\} \\ &\text{u. d. N.} \quad 30\ \% \leq \epsilon_{\mathrm{AM}} \leq 75\ \% \\ &\qquad\qquad d_{\mathrm{el}} > 0 \end{aligned} \tag{5.7}$$

Für diese Studie wird mittlere ionische Leitfähigkeit ($\sigma_{\mathrm{ion,mid}} = 7.7 \cdot 10^{-5}\ \mathrm{S\,cm^{-1}}$) vorausgesetzt, um einen perspektivisch erreichbaren, jedoch nicht idealisierten Entwicklungsstand der PAD-gefertigten Elektroden abzubilden. Zur numerischen Optimierung wird die MATLAB-Funktion *ga* eingesetzt, welche einen genetischen Algorithmus zur Minimumssuche anwendet [278]. Die Grenzen des zulässigen Wertebereichs von ϵ_{AM} werden durch den Datensatz der Mikrostruktursimulation vorgegeben, der zur Skalierung der TLM-Parameter herangezogen wird (siehe Abbildung 5.3).

Im Rahmen der Optimierung wird an jeder vom Algorithmus vorgeschlagenen Stützstelle der TLM-Code ausgeführt und die resultierende Energiedichte als Zielfunktionswert an den Optimierer zurückgegeben. Dieser iterative Prozess wird fortgeführt, bis das Maximum der Zielfunktion innerhalb des vorgegebenen Parameterraums identifiziert ist. Die Optimierung wird für verschiedene Entladestromdichten j_{dch} durchgeführt, um den Einfluss des Anwendungsfalls auf die optimale Elektrodenkomposition zu analysieren. Die Skalierung der kinetischen Modellparameter sowie der theoretischen Kapazität der Elektrode in Abhängigkeit der Dicke erfolgt analog zu den in Unterkapitel 5.2.2 dargestellten Annahmen und Vorgehensweisen.

Ergebnisse

Die Ergebnisse in Abhängigkeit der Stromdichte sind in Tabelle 5.6 angegeben und zusätzlich in Abbildung 5.11 graphisch dargestellt.

Tabelle 5.6: Optimale Designparameter ϵ_{AM} und d_{el} sowie resultierende Werte der Zielgröße e_{m} für verschiedene j_{dch}.

j_{dch} / mA cm^{-2}	$\epsilon_{\mathrm{AM,opt}}$ / %	$d_{\mathrm{el,opt}}$ / µm	e_{m} / Wh kg^{-1}
0.1	59	131	345
0.5	51	63	235
1.0	45	49	182
1.5	44	36	152
2.0	43	28	130

Es zeigt sich, dass der Einfluss der Elektrodenkomposition auf das Optimierungsergebnis geringer ist im Vergleich zum Einfluss der Dicke. $\epsilon_{\mathrm{AM,opt}}$ bleibt für $j_{\mathrm{dch}} \geq 1.0$ mA cm^{-2} nahezu konstant, während $d_{\mathrm{el,opt}}$ mit steigender Stromdichte stark abnimmt. Bei 2.0 mA cm^{-2} ist die optimale Elektrode mit 28 µm dabei weniger als halb so dick verglichen mit dem Ergebnis bei 0.5 mA cm^{-2}.

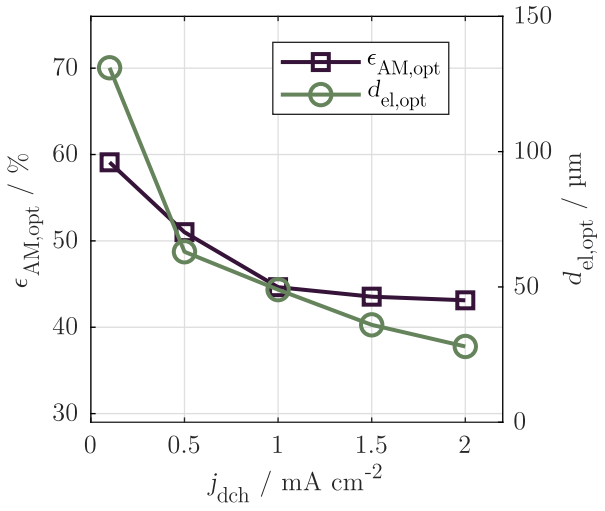


Abbildung 5.11: Optimale Designparameter ϵ_{AM} und d_{el} für verschiedene j_{dch}.

Diskussion
Bei der Interpretation der Ergebnisse muss berücksichtigt werden, dass die Dicke der Elektrode deren Masse signifikant beeinflusst. Eine höhere Energiedichte entspricht unter diesen Voraussetzungen daher nicht zwingend einem höheren absoluten Energieinhalt. Bei einer anderen Definition der Zielgröße sind somit abweichende Ergebnisse möglich.

Das Modell bietet ein wertvolles Werkzeug zur numerischen Optimierung mit mehreren Freiheitsgraden gleichzeitig. Die praktische Relevanz für die Realisierung konkurrenzfähiger Feststoffelektroden mittels PAD muss zukünftig geprüft und anhand realer Messdaten validiert werden. Besonders hervorzuheben ist, dass die Reduktion der Dicke der Elektrode bei höheren Stromdichten zielführender erscheint als eine Anpassung der Komposition. Zukünftig sollte darüber hinaus untersucht werden, wie sich die Ergebnisse verändern, wenn das optimale Design für eine Kombination aus mehreren Stromdichten bestimmt wird, anstatt wie bisher isoliert für jede Stromdichte einzeln. Zudem sollten dynamische Profile einbezogen werden.

5.3 Sensitivitätsanalyse relevanter kinetischer Transportparameter

Im Folgenden wird die Sensitivität der Simulationsergebnisse gegenüber zwei weiteren Modellparametern untersucht. Sowohl der effektive Ladungstransferwiderstand R_{CT} als auch der Widerstand auf dem elektronischen Transportpfad innerhalb des Aktivmaterials R_{el}, welcher von der angenommenen elektronischen Leitfähigkeit σ_{el} des AM abhängt, weisen im betrachteten Zellaufbau der PAD-gefertigten Kompositkathode hohe Unsicherheiten auf und können zum Zeitpunkt dieser Arbeit nur auf Basis von Literaturangaben geschätzt werden (vergleiche Unterkapitel 5.1.4). Um ein grundlegendes Verständnis für den Einfluss auf die Wahl der Elektrodenkomposition zu erlangen, werden analog zu Unterkapitel 5.2.1 virtuelle Designstudien mit Variation des AM-Anteils ϵ_{AM} durchgeführt, wobei R_{CT} und R_{el} jeweils separat in einem breiten Wertebereich variiert werden. Es wird eine Kompositkathode der Dicke 50 µm simuliert, wobei gute ionische Leitfähigkeit angenommen wird ($\sigma_{\mathrm{ion,high}} = 7.7 \cdot 10^{-4}\ \mathrm{S\,cm^{-1}}$), sodass der Fokus gezielt auf R_{CT} und R_{el} gelegt werden kann ohne stark limitierende Einflüsse durch den ionischen Transport innerhalb des SE-Materials.

5.3.1 Elektronische Leitfähigkeit

Fragestellung
Die grundsätzliche Motivation für eine Variation der elektronischen Leitfähigkeit σ_{el} bzw. des daraus gemäß Gleichung (5.2) berechneten TLM-Parameters R_{el} ergibt sich daher, dass analog zum ionischen Transport die große Anzahl an Korngrenzen in PAD-Schichten in der Praxis voraussichtlich zu einer Verminderung der Leitfähigkeit führen kann. Der aus der Literatur übernommene Wert der Bulkleitfähigkeit von NMC stellt daher vermutlich keine realistische

Beschreibung der tatsächlich erreichbaren Leitfähigkeit dar. Daher soll durch die nachfolgende Sensitivitätsanalyse abgeschätzt werden, wie stark sich Änderungen von σ_{el} auf die Simulationsergebnisse auswirken.

Aus den Ergebnissen der Mikrostruktursimulation (Unterkapitel 5.1.1) ist bekannt, dass sich der rein geometrische Einfluss der Elektrodenkomposition auf den effektiven elektronischen Transport in einer steigenden Tortuosität bei sinkendem AM-Anteil äußert.

Ein signifikanter Anstieg von τ_{el} tritt allerdings erst bei $\epsilon_{\mathrm{AM}} < 40\ \%$ auf. Zudem ist dieser deutlich schwächer ausgeprägt als bei τ_{ion}, da der betrachtete Wertebereich noch ausreichend weit oberhalb der Perkolationsschwelle für die Ausbildung zusammenhängender Leitpfade der AM-Partikel liegt (siehe Abbildung 5.3). Dennoch soll im Folgenden untersucht werden, ob dies bei geringem σ_{el} zu einer Limitierung der Elektrodenperformance führen kann.

Methodisches Vorgehen und Annahmen

Für σ_{el} wird als Referenzwert mit $\sigma_{\mathrm{el,bulk}} = 8.8 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{S\,cm^{-1}}$ die in der Literatur genannte Bulkleitfähigkeit von NMC ohne Einflüsse von Korngrenzen zwischen den AM-Partikeln angenommen [106]. Davon ausgehend wird σ_{el} nachfolgend um bis zu drei Dekaden verringert:

$$\sigma_{\mathrm{el}} \in \left\{\sigma_{\mathrm{el,bulk}},\, \sigma_{\mathrm{el,bulk}} \cdot 10^{-2},\, \sigma_{\mathrm{el,bulk}} \cdot 10^{-3}\right\}.$$

Bei jeder Variation wird ein Entladevorgang mit $j_{\mathrm{dch}} = 0.5\ \mathrm{mA\,cm^{-2}}$ simuliert wird, um anschließend Kapazitätsausnutzung, Energiedichte und Inhomogenität innerhalb der Elektrode auszuwerten. Analog zur Studie zur Variation der ionischen Leitfähigkeit in Unterkapitel 5.2.1 werden dabei sechs verschiedene Elektrodenkompositionen im Bereich $30\ \% \leq \epsilon_{\mathrm{AM}} \leq 75\ \%$ betrachtet.

Ergebnisse

Die Kurven der realisierbaren Energiedichte e_{m} und der relativen nutzbaren Kapazität $q_{\mathrm{dch,rel}}$ (Berechnung nach Gleichung (5.5)) für den Referenzfall sowie eine Verringerung von σ_{el} um zwei bzw. drei Dekaden sind in Abbildung 5.12 in Abhängigkeit von ϵ_{AM} aufgetragen. Bei einer um zwei Dekaden verringerten Leitfähigkeit zeigen sich nur vergleichsweise minimale Abweichungen vom Referenzfall. Aus diesem Grund wird auf die Darstellung einer um lediglich eine Dekade reduzierten Leitfähigkeit verzichtet.

Bei $\sigma_{\mathrm{el}} \geq \sigma_{\mathrm{el,bulk}} \cdot 10^{-2}$ kann bei Kompositionen im Bereich $30\ \% \leq \epsilon_{\mathrm{AM}} \leq 70\ \%$ annähernd die vollständige theoretisch verfügbare Kapazität der Kompositkathode genutzt werden (siehe Abbildung 5.12 b)). Erst bei einem AM-Anteil von 75 % tritt ein ausgeprägter Einbruch von $q_{\mathrm{dch,rel}}$ auf, wobei in diesem Fall nur noch etwa die Hälfte der Nennkapazität entladen werden kann. Die maximale absolute Entladekapazität wird aufgrund der linearen Skalierung von C_{n} mit dem AM-Anteil bei $\epsilon_{\mathrm{AM}} = 70\ \%$ erreicht, weshalb hier auch das Maximum von e_{m} auftritt (siehe Abbildung 5.12 a)).

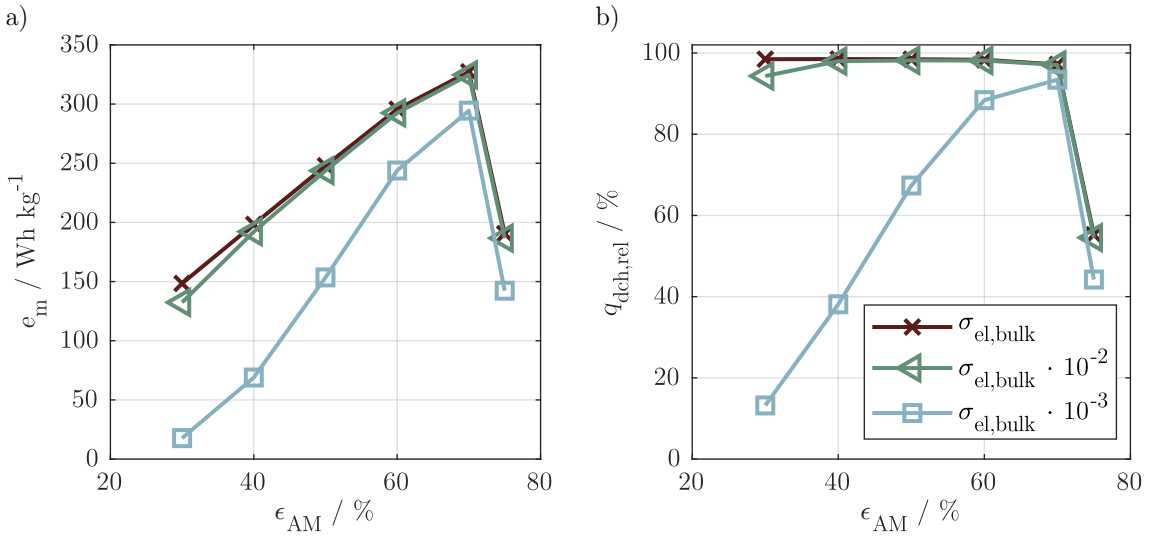


Abbildung 5.12: Simulationsergebnisse für verschiedene Werte der elektronischen Leitfähigkeit σ_{el} bei Variation des Aktivmaterialanteils ϵ_{AM}. Gravimetrische Energiedichte in a) und relative Kapazitätsausnutzung in b), jeweils über den AM-Anteil aufgetragen für alle untersuchten Kombinationen.

Erst bei einer Verringerung der elektronischen Leitfähigkeit um drei Dekaden treten signifikante Effekte infolge der limitierten elektronischen Transporteigenschaften auf. In diesem Fall kommt es zu einem deutlichen Einbruch der Kapazitätsausnutzung bei niedrigen und mittleren ϵ_{AM}. Je geringer der AM-Anteil ist, desto stärker weicht die simulierte Kapazität von der Nennkapazität ab, sodass bei 30 % AM nur noch eine Kapazitätsausnutzung von unter 20 % möglich ist. Im Maximum bei 70 % AM-Anteil kann hingegen weiterhin nahezu die komplette theoretische Kapazität genutzt werden. Der anschließende Abfall von $q_{dch,rel}$ bei 75 % AM-Anteil ist etwas stärker ausgeprägt im Vergleich zu höheren Leitfähigkeiten.

Über den gesamten betrachteten Wertebereich der elektronischen Leitfähigkeit über eine Spanne von drei Dekaden ergibt sich ein klar ausgeprägtes Optimum der Elektrodenkomposition in Bezug auf die Energiedichte beim hier simulierten CC-Profil. Das Maximum liegt stets bei $\epsilon_{AM} = 70$ %. Auch bei geringster Leitfähigkeit werden noch knapp 300 Wh kg^{-1} erreicht. Für den Referenzfall mit $\sigma_{el,bulk}$ ergibt sich eine maximale Energiedichte von 327 Wh kg^{-1}. Für $\sigma_{el,bulk} \cdot 10^{-2}$ liegen die Ergebnisse nur geringfügig darunter. Lediglich bei niedrigem AM-Anteil ist zwischen diesen beiden Fällen ein merklicher Unterschied erkennbar. Hier zeigt die Kurve der geringeren Leitfähigkeit einen einsetzenden Einbruch sowohl der Energiedichte als auch der Kapazitätsausnutzung.

Eine ortsaufgelöste Betrachtung des lokalen Lithiierungsgrades DOL_{loc} über die Elektrodendicke am Ende des simulierten Entladevorgangs ist in Abbildung 5.13 exemplarisch für 30 % AM-Anteil in a) und 50 % AM-Anteil in b) dargestellt. Bei $\sigma_{el,bulk} \cdot 10^{-3}$ zeigt sich in beiden Fällen ein Abfall des DOL vom Stromableiter in Richtung Separator, welcher bei $\epsilon_{AM} = 30$ % deutlich stärker ausgeprägt ist. In diesem Fall werden die Segmente am Separator gar nicht lithiiert und es kann nur ein kleiner Bereich direkt am Stromableiter vollständig genutzt wer-

den. Bei einer Leitfähigkeit von $\sigma_{\mathrm{el,bulk}} \cdot 10^{-2}$ zeigt sich bei 30 % AM-Anteil noch eine leichte Abnahme des DOL in Richtung Separator, während bei hoher Leitfähigkeit eine vollständige Lithiierung über die gesamte Elektrodendicke erreicht wird. Bei 50 % AM-Anteil treten Inhomogenitäten ausschließlich für die geringste betrachtete Leitfähigkeit auf.

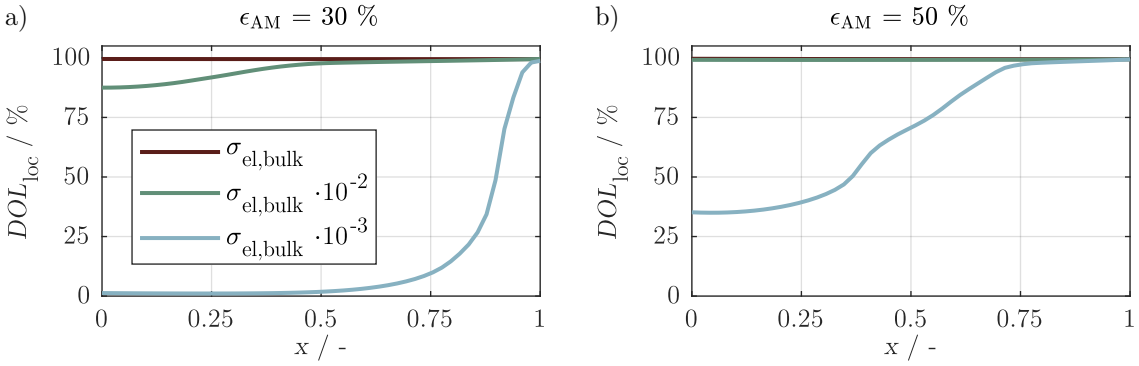


Abbildung 5.13: Simulationsergebnisse bei Variation der elektronischen Leitfähigkeit des AM: Inhomogenität des DOL im Querschnitt der Elektrode von Separator ($x = 0$) zu Stromableiter ($x = 1$) zum Zeitpunkt des Erreichens der Entladeschlussspannung. Exemplarisch sind die Kompositionen mit 30 % AM-Anteil in a) und 50 % AM-Anteil in b) dargestellt.

Somit zeigt die ortsaufgelöste Simulation, dass die elektronische Leitfähigkeit beziehungsweise der daraus abgeleitete Modellparameter R_{el} innerhalb der Elektrode zu einer entgegengesetzten räumlichen Verteilung des Lithiierungsgrades führt als R_{ion}. Während bei einer Limitierung des ionischen Transports die separatornahen Bereiche bevorzugt lithiiert werden (vgl. Abbildung 5.7 c)), erfolgt die Lithiierung bei geringer elektronischer Leitfähigkeit bevorzugt in Stromableiternähe. Bei ausreichend hoher Leitfähigkeit wird dagegen die gesamte Elektrode homogen lithiiert.

Diskussion

Die Ergebnisse legen nahe, dass der Einfluss des elektronischen Transportwiderstands in der Kompositkathode im Vergleich zum ionischen Widerstand deutlich geringer ausfällt (vgl. Unterkapitel 5.2.1), sofern jeweils die Bulkleitfähigkeiten der Materialien als Referenzfall zugrunde gelegt werden. Die Bulkleitfähigkeit des NMC-Aktivmaterials liegt etwas mehr als eine Dekade über der ionischen Leitfähigkeit des LLZO-Festelektrolyten (siehe Tabelle 5.3). Die Simulationsergebnisse deuten darauf hin, dass diese Leitfähigkeit ausreichend hoch ist, sodass selbst eine Verringerung um zwei Dekaden, beispielsweise infolge von Korngrenzen oder prozessbedingten Einflüssen, bei der betrachteten Materialkombination keinen signifikanten Einfluss auf die Zellperformance hat. Folglich hat die Variation der elektronischen Leitfähigkeit keinen erkennbaren Einfluss auf die optimale Elektrodenkomposition. Für alle betrachteten Leitfähigkeiten liegt das Maximum der Energiedichte bei einer Komposition von $\epsilon_{\mathrm{AM}} = 70$ %. Erst bei Reduktion der Leitfähigkeit um drei Dekaden wird die grundsätzliche Konsequenz einer Einschränkung des elektronischen Transportes sichtbar: Die nutzbare Kapazität und die Energiedichte nehmen insbesondere bei geringem ϵ_{AM} ab. Dieses Verhalten steht im Gegensatz zum

Effekt eines erhöhten ionischen Widerstands, der primär bei hohen AM-Anteilen limitierend wirkt.

Wie die Mikrostruktursimulationen in Unterkapitel 5.1.1 darlegen (siehe Abbildung 5.3), steigt die Tortuosität des elektronischen Pfades mit sinkendem AM-Anteil an, was insgesamt zu einer Erhöhung des effektiven elektronischen Widerstands führt und die beobachtete Verschlechterung der Materialausnutzung erklärt. Der Kapazitätseinbruch bei AM-Anteilen oberhalb des Maximums bei 70 % ist hingegen weiterhin auf ionische Transportlimitierung in Kombination mit einer reduzierten aktiven Austauschoberfläche zwischen AM und SE zurückzuführen. Somit verdeutlicht das Modell, dass sich die dominierenden Einflussgrößen auf die Transportlimitierungen mit der Elektrodenkomposition verändern. Niedrige AM-Anteile begünstigen Limitierungen des elektronischen Transports, während bei hohen AM-Anteilen zunehmend der ionische Transport die Zellperformance begrenzt.

Die Auswertung von DOL_{loc} im Elektrodenquerschnitt in Abbildung 5.13 verdeutlicht einen weiteren Unterschied zwischen den Effekten von R_{ion} und R_{el}. Eine starke Transporthemmung auf dem elektronischen Pfad führt zu einer ausgeprägten Inhomogenität, jedoch mit einem entgegengesetzten DOL-Gradienten im Vergleich zu ionisch limitiertem Transport. Unter diesen Bedingungen werden die Lithium-Ionen bevorzugt entlang des ionischen Pfades in die Tiefe der Elektrode transportiert und interkalieren überwiegend in stromableiternahen Bereichen. Auch wenn eine derart starke Limitierung des elektronischen Transports in der Praxis in der Regel nicht zu erwarten ist, ermöglicht die Betrachtung dieses Extremfalls ein besseres Verständnis des Zusammenspiels von ionischem und elektronischem Transport sowie der daraus resultierenden Inhomogenitäten innerhalb der Kompositkathode.

Eine umfassende experimentelle Studie zur Optimierung der Materialausnutzung von SSB-Kompositkathoden wurde von Hendriks et al. veröffentlicht [92]. Darin wurden Kompositkathoden mit variierten AM-Anteilen hergestellt. Durch die kombinierte Charakterisierung der effektiven partiellen ionischen und elektronischen Leitfähigkeiten sowie der erreichbaren Kapazitätsausnutzung konnte ein Zusammenhang zwischen dem Verhältnis dieser beiden Transportgrößen und dem nutzbaren Anteil der theoretischen Kapazität aufgezeigt werden. Auf Basis der experimentellen Ergebnisse wurde die Schlussfolgerung getroffen, dass eine optimale Ausnutzung der Kompositkathode dann erreicht wird, wenn ionischer und elektronischer Transport in etwa gleichwertig ausgeprägt sind, d. h. wenn sich die über der Komposition aufgetragenen Kurven der beiden partiellen Leitfähigkeiten schneiden. Weichen die beiden Werte deutlich voneinander ab, führt dies gemäß den Ergebnissen in [92] zu einer Verschiebung der optimalen Elektrodenkomposition, abhängig davon, welcher Transportmechanismus limitierend wirkt. Zur Verbesserung der Ratenfähigkeit folgern Hendriks et al., dass beide effektiven Leitfähigkeiten gleichzeitig erhöht werden müssen, sofern sie sich bereits in einer vergleichbaren Größenordnung befinden.

Die hier vorgestellten Simulationsergebnisse stützen somit die von Hendriks et al. berichteten experimentellen Beobachtungen. Auch im Modell zeigt sich, dass eine Einschränkung des

elektronischen Transports erst dann limitierend wirkt, wenn dessen effektive Leitfähigkeit in eine vergleichbare Größenordnung wie die des ionischen Transports fällt, während bei deutlich höherer elektronischer Leitfähigkeit primär der ionische Transport die Performance begrenzt.

Eine zusätzliche Information zur Interpretation der Ergebnisse ist in diesem Zusammenhang das Verhältnis der Modellparameter R_{el} und R_{ion} zueinander, welches im Referenzfall ($\epsilon_{\mathrm{AM}} = 50\ \%$) bei $R_{\mathrm{el,ref}} \cdot {R_{\mathrm{ion,ref}}}^{-1} = 0.024$ liegt. Dies kommt zustande durch die um etwa eine Dekade höhere elektronische Leitfähigkeit des NMC im Vergleich zur ionischen Leitfähigkeit des LLZO (siehe Tabelle 5.3) sowie die bei dieser Komposition etwas höhere Tortuosität des ionischen Pfades (siehe Abbildung 5.3). Die Kurven der Absolutwerte der beiden effektiven Widerstände in Abhängigkeit der Komposition sind in Abbildung 5.14 dargestellt. Zusätzlich zu den Referenzwerten, die sich unter Annahme der Bulkleitfähigkeiten von LLZO bzw. NMC ergeben, sind für R_{el} die zwei variierten Fälle der Reduktion von σ_{el} um zwei bzw. drei Dekaden eingezeichnet. Wegen $R_{\mathrm{el}} \propto {\sigma_{\mathrm{el}}}^{-1}$ führt dies zu einer entsprechenden Erhöhung von R_{el} (siehe Gleichung (5.2)). Dadurch verschiebt sich der Schnittpunkt von R_{ion} und R_{el} zu höheren ϵ_{AM}. Bei Erhöhung von R_{el} um zwei Dekaden liegt das Gleichgewicht bei 57 %, bei drei Dekaden schließlich bei 71 % AM-Anteil.

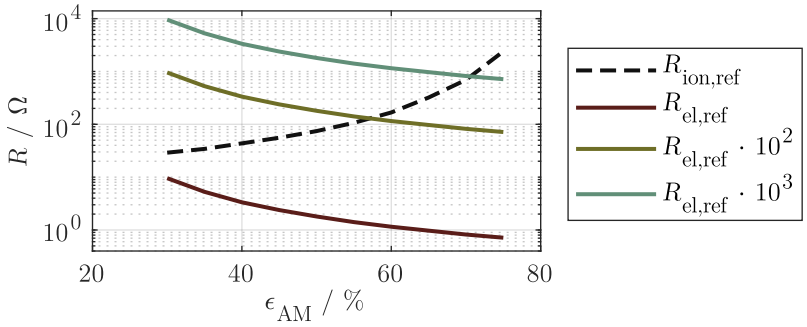


Abbildung 5.14: Logarithmisch aufgetragene Absolutwerte von R_{ion} und R_{el} in Abhängigkeit von ϵ_{AM}. Die drei verschiedenen Annahmen von R_{el} resultieren gemäß indirekter Proportionalität aus der Variation von σ_{el}.

Minnmann et al. beschäftigten sich ebenfalls mit dem Zusammenspiel effektiver ionischer und elektronischer Transportparameter im Hinblick auf die experimentelle Identifikation von Limitierungen in Kompositkathoden [166]. Sie schlussfolgerten unter anderem, dass eine Verbesserung der effektiven elektronischen Leitfähigkeit, welche in deren Studie durch die Zugabe von Leitadditiven realisiert wurde, tendenziell eher bei geringem AM-Anteil zu besserer Zellperformance führt, während bei hohem Anteil keine signifikanten Fortschritte möglich sind [166]. Dies deckt sich mit den Simulationsergebnissen dieses Kapitels, da sich ein hoher R_{el} ebenfalls nur bei geringem ϵ_{AM} nachteilig auswirkt. Bei 70 % AM-Anteil hingegen kann die Transporthemmung auf dem elektronischen Pfad größtenteils kompensiert werden (siehe Abbildung 5.12).

Abschließend kann festgehalten werden, dass für die betrachteten PAD-gefertigten Kompo-

sitkathoden aus LLZO und NMC ein Engpass durch den ionischen Ladungsträgertransport wahrscheinlicher ist als durch den elektronischen Transport, selbst bei in der Praxis möglicherweise stark reduzierter effektiver elektronischer Leitfähigkeit, beispielsweise durch Korngrenzeneffekte. Hierbei ist zudem anzumerken, dass sich in der Literatur zum Teil Angaben zur elektronischen Leitfähigkeit von NMC finden, welche deutlich über der in dieser Studie verwendeten liegen (z. B. in [279]), sodass das Ungleichgewicht potentiell noch stärker ausfallen könnte. Dennoch offenbart die durchgeführte Studie interessante Effekte, die das grundsätzliche Verständnis der Transportlimitierungen in Kompositkathoden steigern und für andere Materialkombinationen von großem Interesse sein können.

5.3.2 Ladungstransferwiderstand

Fragestellung

Für die Charakterisierung des Ladungstransfers zwischen LLZO und NMC findet sich in der Literatur ein flächenspezifischer Widerstandswert r_{CT}, welcher unter anderem in einer Simulationsstudie von Clausnitzer et al. verwendet wurde [106] und für die Parametrierung des eigenen Modells übernommen wird (siehe Tabelle 5.3). Zur Abbildung des effektiven Ladungstransferwiderstands R_{CT} im TLM ist eine Skalierung dieses Wertes mit der im MSM vorhergesagten aktiven Austauschoberfläche A_{a} erforderlich. Der effektive Ladungstransferwiderstand ergibt sich folglich in Abhängigkeit von ϵ_{AM} gemäß

$$R_{\mathrm{CT}}(\epsilon_{\mathrm{AM}}) = r_{\mathrm{CT}} \cdot A_{\mathrm{a}}(\epsilon_{\mathrm{AM}}). \tag{5.8}$$

Zum Einfluss der Komposition auf A_{a} sei auf Abbildung 5.3 verwiesen. Aufgrund der Unsicherheiten sowohl des literaturbasierten Parameters r_{CT} als auch der Vorhersage von A_{a} mittels der Mikrostruktursimulation ist von einer hohen Unsicherheit des effektiven Wertes von R_{CT} auszugehen. Eine Sensitivitätsanalyse soll daher untersuchen, in welchem Maße die Ergebnisse der Designvariation davon beeinflusst werden. Darüber hinaus erlaubt diese Analyse eine Abschätzung des Potentials, das sich aus einer möglichen Verbesserung der Grenzflächeneigenschaften zwischen AM und SE ergeben könnte, sowie die Identifikation einer möglichen Abhängigkeit des optimalen Elektrodendesigns vom effektiven Wert von R_{CT}.

Methodisches Vorgehen und Annahmen

Analog zu den vorhergehenden Parameterstudien wird nun der Einfluss von R_{CT} bei gleichzeitiger Variation des Designparameters ϵ_{AM} untersucht. Hierzu wird R_{CT} ausgehend vom Referenzwert um bis zu drei Dekaden erhöht:

$$R_{\mathrm{CT}} \in \left\{ R_{\mathrm{CT,ref}},\, R_{\mathrm{CT,ref}} \cdot 10^{2},\, R_{\mathrm{CT,ref}} \cdot 10^{3} \right\}.$$

Die Stromdichte des simulierten CC-Entladevorgangs beträgt auch hier 0.5 $\mathrm{mA\,cm^{-2}}$. Die

Elektrodendicke wird auf 50 µm festgelegt. Für die Gewährleistung einer isolierte Analyse der Effekte unterschiedlicher R_{CT} werden gute ionische und elektronische Transporteigenschaften angenommen, also die jeweiligen Bulkleitfähigkeiten (siehe Tabelle 5.3). Durch diese Randbedingungen wird sichergestellt, dass beobachtete Effekte primär auf Variationen des Ladungstransferwiderstands zurückzuführen sind und nicht durch ionische oder elektronische Transportlimitierungen überlagert werden.

Ergebnisse

Die Ergebnisse der Simulationen sind in Abbildung 5.15 dargestellt: Die realisierbare Energiedichte in Abhängigkeit von ϵ_{AM} ist in a) gezeigt, während in b) die relative Kapazitätsausnutzung aufgetragen ist.

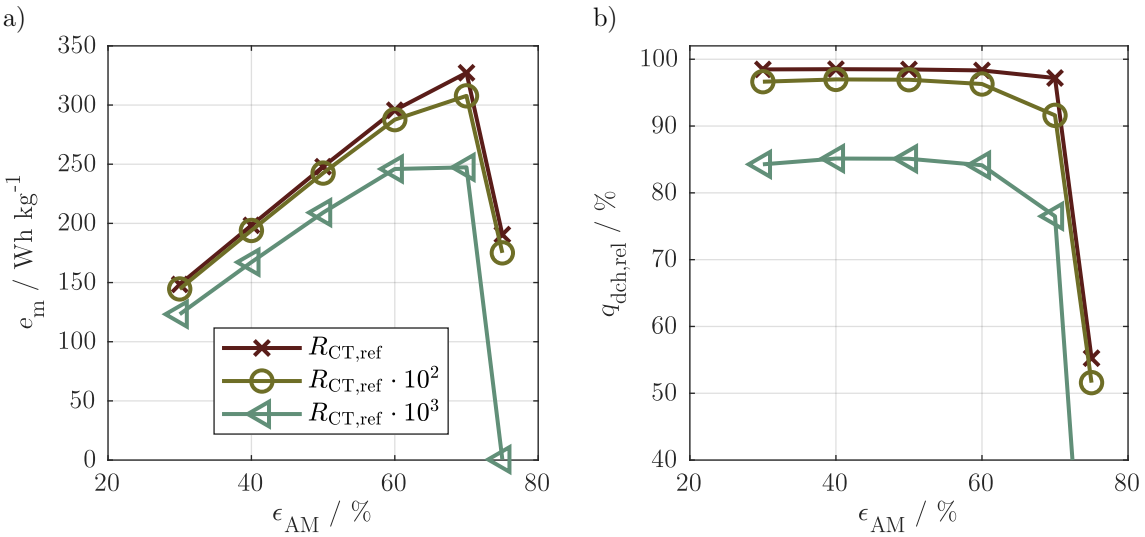


Abbildung 5.15: Simulationsergebnisse für verschiedene Werte des Ladungstransferwiderstandes R_{CT} bei Variation des Aktivmaterialanteils ϵ_{AM}. Gravimetrische Energiedichte in a) und relative Kapazitätsausnutzung in b), jeweils über den AM-Anteil aufgetragen für alle untersuchten Kombinationen.

Für den Referenzfall sowie für eine Erhöhung um zwei Dekaden beträgt die Kapazitätsausnutzung für 30 % $\leq \epsilon_{\mathrm{AM}} \leq$ 70 % stets über 90 %. Erst bei einem AM-Anteil von 75 % tritt, unabhängig vom gewählten Wert von R_{CT}, ein deutlicher Einbruch der nutzbaren Kapazität auf. Erst bei einer Erhöhung um drei Dekaden zeigen sich signifikante Abweichungen vom Referenzfall. Über alle betrachteten Kompositionen nimmt die Kapazitätsausnutzung unter diesen Bedingungen deutlich ab und liegt bei maximal 85 % im Bereich mittlerer Werte von ϵ_{AM}. Bei 75 % AM-Anteil ist gar keine Zyklisierung mehr möglich und die Kapazität sinkt auf null. Das Maximum der Energiedichte wird für alle betrachteten Werte von R_{CT} bei einem AM-Anteil von 70 % erreicht. Bei einer Erhöhung des Ladungstransferwiderstandes um zwei Dekaden liegen die maximal erzielbaren Energiedichten nur geringfügig unter dem Referenzfall. Erst bei einer Erhöhung um drei Dekaden ist insbesondere im Bereich mittlerer und hoher AM-Anteile ein deutlicher Rückgang der Energiedichte zu beobachten. Die höchsten Werte treten hier bei

60 % bzw. 70 % auf (246 $\mathrm{Wh\,kg^{-1}}$ bzw. 247 $\mathrm{Wh\,kg^{-1}}$).

Abbildung 5.16 zeigt exemplarisch den lokalen DOL entlang der Elektrodendicke für einen AM-Anteil von 50 % bei Beendigung des Entladevorgangs. Auch bei stark erhöhtem R_{CT} ist die Inhomogenität gering und DOL_{loc} liegt über die komplette Dicke oberhalb von 85 %, wobei sich lediglich ein leichter Abfall in Richtung Stromableiter erkennen lässt. Die maximale DOL-Differenz zwischen Separator und Stromableiter tritt beim höchsten betrachteten Wert von R_{CT} auf und beträgt 1.2 %.

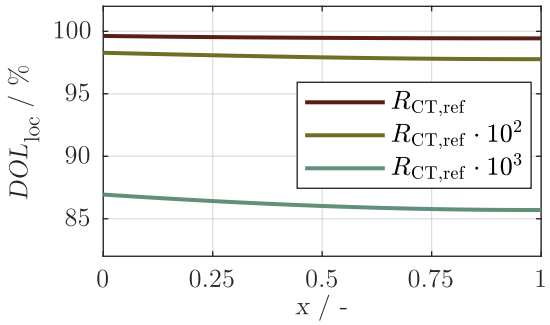


Abbildung 5.16: Inhomogenität von DOL_{loc} entlang der normierten Elektrodendicke ($x = 0$: Separator, $x = 1$: Stromableiter) zum Zeitpunkt des Erreichens der Entladeschlussspannung bei Variation von R_{CT}. Es wird exemplarisch eine Komposition mit $\epsilon_{\mathrm{AM}} = 50$ % betrachtet.

Die Auswirkungen der Höhe von R_{CT} auf die lokalen Interkalationsströme über die Elektrodendicke im Verlauf des simulierten Entladeprofils sind in Abbildung 5.17 dargestellt, wobei die Ortsinformation durch das Farbschema gegeben ist.

Es wird exemplarisch die Elektrodenkomposition mit 50 % AM-Anteil betrachtet. Die lokalen Strömen werden als lokale C-Raten $C\text{-}Rate_{\mathrm{loc}}$ dargestellt, berechnet gemäß Gleichung (4.7). Für den Referenzwert $R_{\mathrm{CT,ref}}$ in Abbildung 5.17 a) zeigt sich insbesondere zu Beginn sowie im mittleren Bereich der Entladung eine ausgeprägte Diskrepanz zwischen dem Interkalationsstrom in Separatornähe und am Stromableiter. Dabei treten gegenläufige Abweichungen von der global applizierten C-Rate (0.2C) auf. Bei einer Erhöhung von R_{CT} um zwei Dekaden in b) sind diese Ausschläge bereits leicht reduziert, während eine Erhöhung um drei Dekaden in c) zu einer weitgehenden Homogenisierung von $C\text{-}Rate_{\mathrm{loc}}$ über die gesamte Elektrodendicke führt.

Diskussion

Die Studie zeigt, dass sich eine Variation von R_{CT} über den betrachteten Kompositionsbereich weitgehend gleichförmig auf das Elektrodenverhalten auswirkt und die Lage der optimalen Elektrodenkomposition nicht beeinflusst. Insgesamt fallen die negativen Auswirkungen einer Erhöhung von R_{CT} deutlich geringer aus als bei einer vergleichbaren Variation der ionischen oder elektronischen Transportwiderstände R_{ion} bzw. R_{el}.

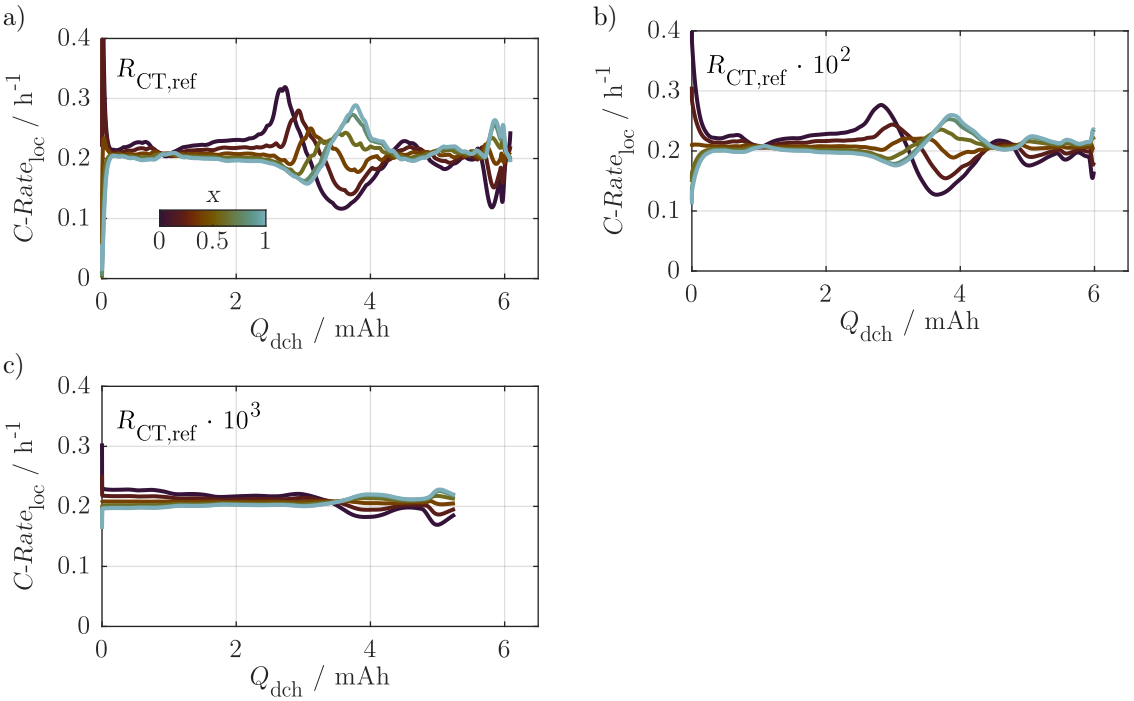


Abbildung 5.17: Inhomogenität der lokalen C-Rate innerhalb der Elektrode ($x = 0$: Separator, $x = 1$: Stromableiter) während der CC-Entladung bei Variation von R_{CT}. Simulation mit Referenzparameter $R_{\mathrm{CT,ref}}$ in a) sowie mit um zwei bzw. drei Dekaden erhöhtem Wert in b) bzw. c). Dargestellt sind die zeitlichen Verläufe über der Entladekapazität für sechs äquidistant über die Elektrodendicke verteilte Segmente der Elektrode mit $\epsilon_{\mathrm{AM}} = 50\ \%$. Die Farbgebung kennzeichnet den Wert der Ortskoordinate x.

Besonders hervorzuheben ist der gegenläufige Effekt in Bezug auf die Homogenität über der Elektrodendicke: Selbst bei einer Erhöhung von R_{CT} um drei Dekaden erfolgt die Lithiierung der Elektrode weiterhin sehr homogen. Ursächlich hierfür ist die Struktur des verwendeten TLM, in dem die Ladungstransferwiderstände in den parallelen Pfaden angeordnet sind, während R_{ion} bzw. R_{el} seriell entlang der Elektrodendicke platziert sind. Diese addieren sich somit auf in die Tiefe der Elektrode und dominieren bei ausreichend kleinen Werten von R_{CT} die Stromverteilung. Eine Erhöhung von R_{CT} führt dagegen zu einem gleichmäßigen Anstieg der Überspannungen in allen Interkalationspfaden, sodass lokale Unterschiede infolge unterschiedlich langer Transportwege zu den einzelnen Interkalationsplätzen an Bedeutung verlieren. Daraus resultiert eine Homogenisierung der Stromaufteilung zwischen den Pfaden und folglich eine Angleichung von DOL_{loc} über die Elektrodendicke.

Darüber hinaus zeigt die Sensitivitätsanalyse, dass Unsicherheiten bei der Parametrierung des Ladungstransferwiderstands die Simulationsergebnisse vergleichsweise gering beeinflussen. Der in der Studie untersuchte Wertebereich von R_{CT} deutet darauf hin, dass das Potential einer gezielten Optimierung der Ladungstransferkinetik, etwa durch Materialmodifikation oder eine Reduzierung der Kontaktwiderstände an der NMC | LLZO-Grenzfläche, unter den angenommenen Randbedingungen begrenzt ist. Im Vergleich dazu erscheint eine Verbesserung

der ionischen und elektronischen Transporteigenschaften der Kompositkathode als deutlich wirksamer zur Steigerung der erzielbaren Kapazität und Energiedichte.

5.4 Einordnung der Ergebnisse und Ausblick

In diesem Kapitel wurde ein gekoppelter Modellansatz für SSB-Kompositelektroden entwickelt, welcher die Ergebnisse eines dreidimensionalen Mikrostrukturmodells mit den kinetischen Parametern des TLM kombiniert. Dies ermöglicht die Beschreibung des elektrochemischen Verhaltens von Feststoffelektroden unter Berücksichtigung der spezifischen Mikrostruktureigenschaften. Um den Einfluss ausgewählter Designparameter (Elektrodenkomposition und -dicke) sowie kinetischer Parameter (ionische Leitfähigkeit, elektronische Leitfähigkeit und Ladungstransferwiderstand) auf das Betriebsverhalten der Elektrode zu untersuchen, wurden verschiedene Simulationsstudien durchgeführt. Bei Betrachtung der Ergebnisse zeigt sich, dass vor allem die ionischen Transporteigenschaften der Kompositkathode die optimalen Werte der Designparameter stark beeinflussen. Dabei ist es vorteilhaft, die Komposition und die Dicke der Elektrode stets gemeinsam zu berücksichtigen. Ein geeignetes Werkzeug hierfür stellt der vorgestellte Ansatz zur numerischen Optimierung dar.

Die Ergebnisse verdeutlichen, wie die Freiheitsgrade des Elektrodendesigns die Zielgrößen Energiedichte, Kapazitätsausnutzung und Homogenität innerhalb der Elektrode beeinflussen und welche Parameterkombinationen für unterschiedliche Randbedingungen vorteilhaft sind. Einschränkend sei angemerkt, dass die Partikelgröße in der Kompositelektrode einen weiteren entscheidenden Parameter des Elektrodendesigns darstellt, der in dieser Studie jedoch nicht behandelt wurde. Die Parametrierung des Modells und die Randbedingungen der Simulationsstudien beruhen auf der Annahme einer mittels PAD gefertigten Kompositelektrode. So können das Potential und die wirksamsten Stellschrauben für die Weiterentwicklung dieses Herstellungsansatzes im Speziellen aufgezeigt werden. Letztendlich demonstrieren die Ergebnisse, dass mit diesem Zellkonzept bei geringer Stromdichte durchaus konkurrenzfähige Energiedichten von bis zu 345 $\mathrm{Wh\,kg^{-1}}$ realisiert werden können. Die potentielle Eignung des PAD-Ansatzes für die Herstellung von SSB-Elektroden kann somit grundsätzlich bestätigt werden. Dies gilt jedoch nur, sofern in der Praxis eine Steigerung der ionischen Leitfähigkeit des SE in den PAD-Schichten um etwa eine Dekade gegenüber den aktuell gemessenen Werten erreicht wird, die in der Größenordnung von $1.0 \cdot 10^{-5}$ $\mathrm{S\,cm^{-1}}$ liegen. Gleichzeitig wird es zwingend erforderlich sein, die Parameter des Elektrodendesigns gezielt auf die letztendlich realisierbaren Materialparameter abzustimmen.

An dieser Stelle muss die Beschränkung des Modellansatzes auf die Elektrodenebene berücksichtigt werden. Zur ganzheitlichen Bewertung des PAD-Zellkonzeptes wird die Erweiterung zu einem Vollzellmodell nötig sein, um auch die Einflüsse der Anodenseite vernünftig abzubilden. Nachfolgend wird ein kurzer Ausblick auf weitere potentielle Anwendungsbereiche und Verbesserungsansätze des Modells gegeben.

5.4.1 Modellierung einer gradierten Elektrode

Der entwickelte Modellansatz eröffnet die Möglichkeit, künftig auch komplexere Designkonzepte wie gradierte Elektroden simulativ zu untersuchen. Darunter werden Elektroden verstanden, deren Eigenschaften über die Elektrodendicke variieren, etwa durch eine ortsabhängige Komposition oder variable Partikelgrößen. In der Fachliteratur werden derartige Elektroden als *graded*, *layered* oder *multilayer electrodes* bezeichnet. Grundsätzlich sind sowohl kontinuierliche als auch stufenweise Gradierungen denkbar. Eine gradierte Komposition von Batterieelektroden ist insbesondere dann vorteilhaft, wenn der Elektrolytanteil in Separatornähe erhöht ist und in Richtung des Stromableiters abfällt, während sich der Aktivmaterialanteil konträr dazu verhält. Ziel dieses Konzepts ist die Verbesserung des Ladungstransports in die Tiefe der Elektrode bei gleichzeitiger Sicherstellung einer ausreichend hohen AM-Beladung. Im Mittelpunkt steht dabei insbesondere die Reduktion der ionischen Tortuosität. Auf diese Weise können die im Vergleich zu konventionellen Flüssigelektrolyt-Systemen ungünstigeren Transporteigenschaften von SSB-Elektroden kompensiert werden und eine bessere Ausnutzung der theoretischen Kapazität auch bei erhöhten C-Raten oder größeren Schichtdicken erreicht werden. Dieser Designansatz wird in der Literatur sowohl für LIB- als auch für SSB-Elektroden diskutiert. Neben mehreren experimentellen Arbeiten [101, 272, 280–282] wächst auch die Zahl von Veröffentlichungen, die die Entwicklung mit modellbasierten Studien begleiten [160, 241, 283, 284].

Da das Herstellungsverfahren der PAD geeignet ist, um gradierte Elektroden durch eine gezielte Steuerung der Pulverzufuhr zu realisieren, stellt die PAD ein vielversprechendes und effizientes Fertigungsverfahren zur Umsetzung dieses Designkonzepts dar. Die Herstellung eines gestuften gradierten Designs wurde bereits von Hennerici et al. demonstriert [128]. Komplementär dazu bietet der entwickelte Modellansatz des TLM in Kopplung mit dem MSM eine geeignete Grundlage für die simulationsbasierte Analyse. Die Modellparameter des TLM können dabei in jedem Elektrodenelement in Abhängigkeit vom lokalen AM-Anteil ortsabhängig zugewiesen werden. Aufbauend auf der bisherigen Modellentwicklung, die bereits die virtuelle Variation einer homogenen Komposition ermöglicht, sollen künftig auch Elektroden mit räumlich variierenden Modellparametern modelliert werden. Die in Unterkapitel 5.1.3 beschriebenen Abhängigkeiten der kinetischen Parameter von der Komposition behalten dabei ihre Gültigkeit. Bei hinreichend feiner Diskretisierung erlaubt das Modell die Abbildung eines annähernd kontinuierlich gradierten Designs. Gleichzeitig lassen sich auch stufenweise variierende Kompositionen mit frei wählbarer Schichtdicke darstellen. So kann das Modell künftig genutzt werden, um das optimale Gradierungsdesign systematisch zu erarbeiten und ein vertieftes Verständnis der Auswirkungen der Gradierung auf lokale Interkalationsströme sowie die DOL-Inhomogenität zu gewinnen.

Mit der Gradierung steht ein zusätzlicher Freiheitsgrad des Elektrodendesigns zur Verfügung. Die in diesem Kapitel analysierten Zusammenhänge zwischen Designparametern und Zielgrößen sowie die Bewertung des Potentials des PAD-Zellkonzeptes sind daher künftig unter

Berücksichtigung gradierter Kompositelektroden erneut zu untersuchen.

5.4.2 Verbesserungsansätze

Abschließend wird ein kurzer Überblick über mögliche Verbesserungsansätze des entwickelten SSB-Modellkonzeptes gegeben, die in zukünftigen Arbeiten behandelt werden sollten.

- Bei der kritischen Einordnung der vorgestellten Ergebnisse ist zu beachten, dass der Modellansatz mehrere Vereinfachungen und Limitierungen aufweist. So werden für die Parameterstudien ausschließlich statische CC-Entladeprotokolle bei jeweils einer Stromdichte simuliert. Sowohl zur Bewertung des Potentials der PAD-Elektroden als auch zur Validierung des Modells sind künftig dynamische Lastprofile bei variablen Stromdichten bzw. C-Raten zu berücksichtigen. Ein deutlicher Einfluss der Stromdichte auf das optimale Elektrodendesign ist zu erwarten, wie die numerische Optimierung für unterschiedliche C-Raten bereits zeigt (siehe Unterkapitel 5.2.3).
- Perspektivisch muss das Elektrodenmodell zu einem Vollzellmodell erweitert werden, in dem zusätzlich vor allem die Grenzfläche Separator | LMA explizit berücksichtigt wird. Die Integration der LMA stellt derzeit noch eine wesentliche Herausforderung dar bei der Entwicklung konkurrenzfähiger SSBs und ist daher ein Schwerpunkt der aktuellen Forschung. Im hier präsentierten Modellansatz werden Überspannungen an der Anode jedoch vernachlässigt. Vor allem vor dem Hintergrund der zu erwartenden komplexen Morphologie dieser Grenzfläche und deren Veränderung während der Zyklisierung muss ein Modell entwickelt werden, das die dortige Kinetik adäquat beschreibt. Die variierende Kontaktfläche infolge wiederholter reversibler Abscheidung und Auflösung kann zu Porenbildung oder Dendritenwachstum entlang der Korngrenzen des oxidischen Festelektrolyten führen, was das Überspannungsverhalten maßgeblich beeinflusst. Diese Aspekte stellen gegenwärtig weiterhin große Herausforderungen im Kontext der SSB-Modellierung dar.
- Um eine vollumfängliche Beschreibung des Verhaltens von SSBs im Betrieb zu ermöglichen, ist die Berücksichtigung der Effekte infolge DOL-abhängiger Volumenänderung essentiell (siehe Unterkapitel 2.3.4). Insbesondere die daraus resultierenden Veränderungen von Transportpfaden, Grenzflächeneigenschaften und Kontaktwiderständen stellen maßgebliche Herausforderungen dar und können potentiell die Designentscheidungen der Kompositelektrode beeinflussen. Dementsprechend sollte der Modellansatz zukünftig um Auswirkungen dieser Effekte auf die Modellparameter erweitert werden.
- Nicht zuletzt ist eine umfassendere Charakterisierung der zu modellierenden PAD-Schichten erforderlich, um z. B. das Korngrenzenverhalten genauer zu verstehen und im Modell berücksichtigen zu können. Zudem müssen experimentelle Daten generiert werden, die eine Validierung des Modells ermöglichen.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung geeigneter Modellansätze für neuartige Elektrodenkonzepte, die sich von den klassischen Elektroden der LIB unterscheiden und im Zuge der Weiterentwicklung bestehender sowie der Erforschung neuer Batterietechnologien zunehmend an Bedeutung gewinnen. Hierzu wurde das TLM als ein ortsaufgelöster Modellansatz zur Beschreibung des Spannungsverhaltens von Batterieelektroden weiterentwickelt und auf zwei neuartige Elektrodentypen übertragen. Die präsentierten Modellvarianten ermöglichen bei vergleichsweise geringem Parametrierungs- und Rechenaufwand die Simulation des Klemmenspannungsverhaltens sowie die Analyse lokaler Zustände innerhalb der Elektrode. Neben der Zellspannung können unter anderem die räumliche Verteilung des Stromes und lokale Lithiierungsgrade über die Elektrodendicke sowie innerhalb der Partikel untersucht werden.

Als erster Schwerpunkt befasste sich diese Arbeit in Kapitel 4 mit einer Gr/SiOx-Mischelektrode. Dieser Elektrodentyp ermöglicht grundsätzlich eine Steigerung der Energiedichte gegenüber reinen Gr-Anoden, geht jedoch gleichzeitig mit neuen Herausforderungen im Betrieb einher. Beide Materialien wurden hierfür unabhängig voneinander parametriert, um die materialspezifischen elektrochemischen Eigenschaften zu berücksichtigen und die Beiträge der Materialien innerhalb der Mischelektrode trennen zu können. Das qualitative Verhalten der Stromaufteilung zwischen Gr und SiOx konnte im Modell reproduziert werden. Dies wurde durch den Abgleich mit experimentellen Messdaten von Knorr et al. [234] nachgewiesen, wobei der Versuchsaufbau aus einer Parallelschaltung einer Gr- und einer SiOx-Halbzelle bestand. Darüber hinaus bietet das Mischelektrodenmodell die Möglichkeit, Inhomogenitäten innerhalb der Elektrode detailliert zu untersuchen, die potentiell zu einer beschleunigten Alterung führen können. Hierzu wurden die Inhomogenitäten der lokalen Ströme und der lokalen Lithiierungsgrade materialgetrennt für C-Raten von C/40 bis 1C analysiert. Die speziellen Wechselwirkungen, die aus der Kombination zweier Materialien mit unterschiedlichen OCP-Kennlinien resultieren, wurden damit näher beleuchtet. Dabei konnte gezeigt werden, dass die räumlichen Inhomogenitäten, die grundsätzlich durch die Limitierung des ionischen Transports innerhalb der Elektrode verursacht werden, in Mischelektroden zusätzlich verstärkt werden. Die Simulationen verdeutlichen, dass die Materialien innerhalb der Elektrode selbst bei einem konstanten Klemmenstrom einer signifikanten Dynamik des lokalen Interkalationsstromes ausgesetzt sind. Die lokal auftretenden Stromspitzen sind dabei in der Mischelektrode höher ausgeprägt als in einer zum Vergleich simulierten reinen Graphitelektrode.

Über die dargestellten Ergebnisse hinaus ergeben sich verschiedene Ansätze für weiterführende Arbeiten. Mögliche Kontaktwiderstände zwischen den AM-Fraktionen wurden bislang

vernachlässigt. Zukünftig ist daher zu prüfen, ob diese Annahme gerechtfertigt ist. Gegebenenfalls muss das Modell entsprechend erweitert werden. Im Kontext Si-haltiger Elektroden sollte das Modell zudem weiterentwickelt werden, um den Einfluss der Dilatation auf die Porosität und damit auf die kinetischen Modellparameter abzubilden. Dies würde eine direkte Kopplung zwischen elektrochemischen und mechanischen Effekten ermöglichen.

Der Einfluss der C-Rate auf Inhomogenitäten in der Mischelektrode konnte für den Fall konstanter Stromprofile detailliert untersucht werden. Dabei zeigte sich, dass sich die Gradienten zwischen Separator und Stromableiter mit steigender C-Rate verstärken, während der grundsätzliche Trend einer bevorzugten Lithiierung von SiOx zu Beginn der Lithiierung erhalten bleibt. Darüber hinaus sollten in weiterführenden Arbeiten die Effekte eines dynamischen Betriebs untersucht und das Modell für entsprechende Lastprofile validiert werden. Insbesondere die Hysterese der SiOx-Partikel stellt einen signifikanten Einflussfaktor auf die Stromaufteilung im dynamischen Betrieb dar und erhöht die Komplexität der zugrunde liegenden Wechselwirkungen. Das Modell sollte zukünftig auch diesen Effekt abbilden können, um für anwendungsrelevante Lastprofile umfassend einsetzbar zu sein. Vor diesem Hintergrund ist die Eignung des bisher implementierten Hysteresemodells zu prüfen und anhand verschiedener Lastprofile zu validieren. Dabei ist die Frage zu beantworten, ob das Mischelektrodenmodell das Verhalten unter dynamischen Lastprofilen mit starkem Einfluss der Hysterese hinreichend genau beschreiben kann. Außerdem kann die Erweiterung des Modells um die Beschreibung lokaler Degradationsprozesse die Möglichkeit bieten, den Zusammenhang zwischen Inhomogenitäten und Alterungsmechanismen explizit zu untersuchen. Für Gr/SiOx-Anoden stellt dies einen naheliegenden nächsten Schritt dar, um die vorhandenen Informationen über lokale Ströme direkt mit dem parasitären Prozess der Lithium-Metallabscheidung zu koppeln. Dadurch könnte der Kapazitätsverlust und die sich daraus ergebenden Veränderungen des Zellverhaltens unter definierten Lastprofilen prognostiziert werden.

Den zweiten Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit bildete die Modellierung einer Feststoffelektrode für SSBs in Kapitel 5. Hierfür wurde das TLM mit einem Mikrostrukturmodell gekoppelt, sodass Einflüsse mikrostruktureller Kenngrößen wie der Tortuosität und der aktiven Kontaktfläche zwischen den AM- und SE-Partikeln auf die kinetischen Prozesse im TLM berücksichtigt werden können. Auf dieser Grundlage wurden virtuelle Designstudien durchgeführt, in denen die Auswirkungen der Elektrodenkomposition und der Elektrodendicke auf das Verhalten unter Last analysiert wurden.

Die betrachtete Kompositkathode aus LLZO als SE und NMC als AM bildet dabei eine mittels PAD hergestellte Elektrode ab. Dadurch konnten zugleich das theoretische Potential sowie die besonderen Herausforderungen dieses Herstellungsansatzes untersucht werden. Es wurde gezeigt, dass der optimale AM-Anteil zur Maximierung der Energiedichte maßgeblich von der ionischen Leitfähigkeit des SE abhängt und sich mit variierender Elektrodendicke teilweise deutlich verschiebt. Ergänzend wurde der Einfluss weiterer kinetischer Modellparameter auf Inhomogenitäten innerhalb der Elektrode sowie die nutzbare Kapazität und Energiedichte betrachtet. Dabei konnte herausgearbeitet werden, dass eine geringe elektronische Leitfähigkeit

des AM ebenso verstärkte Inhomogenitäten verursacht wie eine geringe ionische Leitfähigkeit, jedoch mit entgegengesetztem Gradienten. Dagegen resultiert ein hoher Ladungstransferwiderstand in einer gleichmäßigeren Lithiierung, da in diesem Fall die lokalen Überspannungen über die gesamte Elektrode hinweg steigen. Dies wirkt sich ebenfalls negativ auf die nutzbare Entladekapazität und die erreichbare Energiedichte aus, jedoch ohne die Ausbildung lokaler Stromspitzen innerhalb der Elektrode.

Für zukünftige Arbeiten sollte insbesondere eine umfassende Validierung des gekoppelten Modellansatzes anhand von Messdaten von Elektroden mit variierender Zusammensetzung und Dicke erfolgen. Anschließend sollten auch dynamische Lastprofile betrachtet und die Auswirkungen auf die optimalen Designparameter aufgezeigt werden. Darüber hinaus kann die Modellstruktur potentiell zur Simulation von Elektroden mit gradierter Komposition genutzt werden, was die Freiheitsgrade des Elektrodendesigns erweitert.

Unabhängig vom konkret betrachteten Elektrodentyp sollte das TLM zukünftig durch die Implementierung einer Stromabhängigkeit der kinetischen Parameter weiterentwickelt werden. Dies ist essenziell, um die tatsächliche Kinetik des Ladungstransfers realistischer abzubilden und somit über einen weiten Bereich der C-Rate valide Ergebnisse zu erzielen. Wie die in dieser Arbeit präsentierten Studien zur Inhomogenität der Stromverteilung gezeigt haben, treten in der Elektrode häufig lokale C-Raten auf, die stark von der globalen C-Rate abweichen und großen Schwankungen unterliegen. Vor diesem Hintergrund kann ein Einfluss der Stromabhängigkeit der Ladungstransferparameter selbst bei der Simulation von Konstantstromprofilen nicht ausgeschlossen werden und sollte in weiterführenden Arbeiten integriert werden.

Literaturverzeichnis

[1] J. Fleischmann, M. Hanicke, E. Horetsky, D. Ibrahim, S. Jautelat, M. Linder, P. Schaufuss, L. Torscht, A. van de Rijt. „Battery 2030: Resilient, sustainable, and circular“. McKinsey & Company (2023). URL: https://www.globalbattery.org/media/publications/battery-2030-resilient-sustainable-and-circular.pdf.

[2] S. Passerini, L. Barelli, M. Baumann, J. Peters, M. Weil. „Emerging Battery Technologies to Boost the Clean Energy Transition“. Cham, Schweiz: Springer International Publishing, 2024. DOI: 10.1007/978-3-031-48359-2.

[3] R. Korthauer. „Handbuch Lithium-Ionen-Batterien“. Springer Vieweg Berlin, Heidelberg, 2013. DOI: 10.1007/978-3-642-30653-2.

[4] D. McNulty, A. Hennessy, M. Li, E. Armstrong, K. M. Ryan. „A review of Li-ion batteries for autonomous mobile robots: Perspectives and outlook for the future“. *Journal of Power Sources* 545 (2022), 231943. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2022.231943.

[5] A. S. Hollinger, D. R. McAnallen, M. T. Brockett, S. C. DeLaney, J. Ma, C. D. Rahn. „Cylindrical lithium–ion structural batteries for drones“. *International Journal of Energy Research* 44 (2020), 560–566. DOI: 10.1002/er.4937.

[6] J. Figgener et al. „The development of stationary battery storage systems in Germany – A market review“. *Journal of Energy Storage* 29 (2020), 101153. DOI: 10.1016/j.est.2019.101153.

[7] J. Amici et al. „A Roadmap for Transforming Research to Invent the Batteries of the Future Designed within the European Large Scale Research Initiative BATTERY 2030+“. *Advanced Energy Materials* 12 (2022), 357. DOI: 10.1002/aenm.202102785.

[8] M. S. Whittingham, J. Xiao. „Fifty years of lithium-ion batteries and what is next?“ *MRS Bulletin* 48 (2023), 1118–1124. DOI: 10.1557/s43577-023-00627-z.

[9] F. Duffner, N. Kronemeyer, J. Tübke, J. Leker, M. Winter, R. Schmuch. „Post-lithium-ion battery cell production and its compatibility with lithium-ion cell production infrastructure“. *Nature Energy* 6 (2021), 123–134. DOI: 10.1038/s41560-020-00748-8.

[10] C. Endo, T. Kaufmann, R. Schmuch, A. Thielmann. „Benchmarking International Battery Policies“. Fraunhofer ISI (2024). DOI: 10.24406/publica-2030.

[11] M. Fichtner et al. „Rechargeable Batteries of the Future—The State of the Art from a BATTERY 2030+ Perspective“. *Advanced Energy Materials* 12 (2022), e2100122. DOI: 10.1002/aenm.202102904.

[12] N. Jones. „The new car batteries that could power the electric vehicle revolution“. *Nature* 626 (2024), 248–251. DOI: 10.1038/d41586-024-00325-z.

[13] J. Janek, W. G. Zeier. „A solid future for battery development“. *Nature Energy* 1 (2016), 1167. DOI: 10.1038/NENERGY.2016.141.

[14] T. Placke, R. Kloepsch, S. Dühnen, M. Winter. „Lithium ion, lithium metal, and alternative rechargeable battery technologies: the odyssey for high energy density“. *Journal of Solid State Electrochemistry* 21 (2017), 1939–1964. DOI: 10.1007/s10008-017-3610-7.

[15] Z.-W. Gao, T. Lan, H. Yin, Y. Liu. „Development and Commercial Application of Lithium-Ion Batteries in Electric Vehicles: A Review“. *Processes* 13 (2025), 756. DOI: 10.3390/pr13030756.

[16] A. Brucker, A. Duran, N. P. Sullivan, A. Mistry. „Electrifying Off-Road Vehicles: Is 1000 [Wh/kg] Enough?“ *ACS Energy Letters* 9 (2024), 4053–4058. DOI: 10.1021/acsenergylett.4c01276.

[17] M. S. Kim et al. „Unlocking high-power capability in graphite/Si-C blended anodes through optimal Si-C content“. *Chemical Engineering Journal* 5 (2025), 170616. DOI: 10.1016/j.cej.2025.170616.

[18] T. Schmaltz, T. Wicke, L. Weymann, P. Voß, C. Neef, A. Thielmann. „Solid-State Battery Roadmap 2035+“. DOI: 10.24406/publica-68.

[19] „BATT4EU Strategic Research and Innovation Agenda (SRIA)“. Batteries European Partnership Association (BEPA) (2024). URL: https://bepassociation.eu/our-work/sria/ (besucht am 20. 06. 2026).

[20] M. Armand et al. „Lithium-ion batteries – Current state of the art and anticipated developments“. *Journal of Power Sources* 479 (2020), 228708. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2020.228708.

[21] D. Bresser, K. Hosoi, D. Howell, H. Li, H. Zeisel, K. Amine, S. Passerini. „Perspectives of automotive battery R&D in China, Germany, Japan, and the USA“. *Journal of Power Sources* 382 (2018), 176–178. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.02.039.

[22] N. Kim, Y. Kim, J. Sung, J. Cho. „Issues impeding the commercialization of laboratory innovations for energy-dense Si-containing lithium-ion batteries“. *Nature Energy* 8 (2023), 921–933. DOI: 10.1038/s41560-023-01333-5.

[23] T. Schmaltz, F. Hartmann, T. Wicke, L. Weymann, C. Neef, J. Janek. „A Roadmap for Solid–State Batteries“. *Advanced Energy Materials* 13 (2023), 5. DOI: 10.1002/aenm.202301886.

[24] Q. Li, Y. Yang, X. Yu, H. Li. „A 700 Wh kg−1 Rechargeable Pouch Type Lithium Battery“. *Chinese Physics Letters* 40 (2023), 048201. DOI: 10.1088/0256-307X/40/4/048201.

[25] C. Fang, X. Wang, Y. S. Meng. „Key Issues Hindering a Practical Lithium-Metal Anode“. *Trends in Chemistry* 1 (2019), 152–158. DOI: 10.1016/j.trechm.2019.02.015.

[26] J. Janek, W. G. Zeier. „Challenges in speeding up solid-state battery development“. *Nature Energy* 8 (2023), 230–240. DOI: 10.1038/s41560-023-01208-9.

[27] W. S. Aga. „Anode–Free Solid–State Batteries: From Materials Innovation to System–Level Sustainability—A Review“. *International Journal of Energy Research* 2026 (2026), 23. DOI: 10.1155/er/8002610.

[28] Bundesministerium für Forschung, Technologie und Raumfahrt. „Technologie-Roadmap Batterietechnologie: Hightech Agenda Deutschland“. Berlin, Deutschland (2026). URL: https://hightech-agenda-deutschland.de/fileadmin/Redaktion/Langversionen/RM_Batterietechnologie_bf.pdf (besucht am 04. 06. 2026).

[29] QuantumScape Corporation. „QuantumScape Inaugurates Eagle Line for Solid-State Battery Pilot Production“. 2026. URL: https://www.quantumscape.com/quantumscape-inaugurates-eagle-line-for-solid-state-battery-pilot-production/ (besucht am 04. 06. 2026).

[30] A. Yao, S. M. Benson, W. C. Chueh. „Critically assessing sodium-ion technology roadmaps and scenarios for techno-economic competitiveness against lithium-ion batteries“. *Nature Energy* 10 (2025), 404–416. DOI: 10.1038/s41560-024-01701-9.

[31] R. Yokoi, R. Kataoka, T. Masese, V. Bach, M. Finkbeiner, M. Weil, M. Baumann, M. Motoshita. „Potentials and hotspots of post-lithium-ion batteries: Environmental impacts and supply risks for sodium- and potassium-ion batteries“. *Resources, Conservation and Recycling* 204 (2024), 107526. DOI: 10.1016/j.resconrec.2024.107526.

[32] S. Zhang, B. Steubing, H. Karlsson Potter, P.-A. Hansson, Å. Nordberg. „Future climate impacts of sodium-ion batteries“. *Resources, Conservation and Recycling* 202 (2024), 107362. DOI: 10.1016/j.resconrec.2023.107362.

[33] X. Yu, A. Manthiram. „A Progress Report on Metal–Sulfur Batteries“. *Advanced Functional Materials* 30 (2020), 79. DOI: 10.1002/adfm.202004084.

[34] Y. Chen, J. Xu, P. He, Y. Qiao, S. Guo, H. Yang, H. Zhou. „Metal-air batteries: progress and perspective“. *Science bulletin* 67 (2022), 2449–2486. DOI: 10.1016/j.scib.2022.11.027.

[35] G. L. Plett. „Battery management systems: Volume 1: battery modeling“. Artech House power engineering and power electronics. Boston und London: Artech House, 2015.

[36] A. Jossen, W. Weydanz. „Moderne Akkumulatoren richtig einsetzen“. Göttingen: MatrixMedia Verlag, 2021.

[37] P. Kurzweil. „Angewandte Elektrochemie“. Wiesbaden: Springer Fachmedien, 2020. DOI: 10.1007/978-3-658-32421-6.

[38] T. B. Reddy, D. Linden. „Linden's handbook of batteries“. 4th ed. McGraw-Hill's AccessEngineering. New York: McGraw-Hill, 2011. URL: https://www.accessengineeringlibrary.com/content/book/9780071624213.

[39] M. K. Gulbinska. „Lithium-ion Battery Materials and Engineering“. London: Springer London, 2014. DOI: 10.1007/978-1-4471-6548-4.

[40] L. Gottschalk, C. Oertel, N. Strzelczyk, J. Müller, J. Krüger, W. Haselrieder, A. Kwade. „Improving the Performance of Lithium–Ion Batteries Using a Two–Layer, Hard Carbon–Containing Silicon Anode for Use in High–Energy Electrodes“. *Energy Technology* 11 (2023), A1598. DOI: 10.1002/ente.202200858.

[41] J. Müller et al. „Si-on-Graphite fabricated by fluidized bed process for high-capacity anodes of Li-ion batteries“. *Chemical Engineering Journal* 407 (2021), 126603. DOI: 10.1016/j.cej.2020.126603.

[42] S. Chae, S.-H. Choi, N. Kim, J. Sung, J. Cho. „Integration of Graphite and Silicon Anodes for the Commercialization of High-Energy Lithium-Ion Batteries“. *Angewandte Chemie (International ed. in English)* 59 (2020), 110–135. DOI: 10.1002/anie.201902085.

[43] X. Cheng, H. Park, J. Bae. „Silicon anodes in lithium-ion batteries: nanoscale engineering, composite strategies, and industrial prospects“. *Nanoscale* (2026). DOI: 10.1039/d6nr00382f.

[44] N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee, G. Yushin. „Li-ion battery materials: present and future“. *Materials Today* 18 (2015), 252–264. DOI: 10.1016/j.mattod.2014.10.040.

[45] J. Vetter et al. „Ageing mechanisms in lithium-ion batteries“. *Journal of Power Sources* 147 (2005), 269–281. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.01.006.

[46] X. Lin, K. Khosravinia, X. Hu, J. Li, W. Lu. „Lithium Plating Mechanism, Detection, and Mitigation in Lithium-Ion Batteries“. *Progress in Energy and Combustion Science* 87 (2021), 100953. DOI: 10.1016/j.pecs.2021.100953.

[47] J.-K. Park. „Principles and Applications of Lithium Secondary Batteries“. Weinheim: Wiley-VCH, 2012. DOI: 10.1002/9783527650408.

[48] C. H. Hamann. „Elektrochemie“. 4., vollständig überarbeitete und aktualisierte Auflage. Weinheim: Wiley-VCH, 2005.

[49] E. J. Dickinson, A. J. Wain. „The Butler-Volmer equation in electrochemical theory: Origins, value, and practical application“. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 872 (2020), 114145. DOI: 10.1016/j.jelechem.2020.114145.

[50] A. Jossen. „Fundamentals of battery dynamics“. *Journal of Power Sources* 154 (2006), 530–538. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.10.041.

[51] F. Schomburg et al. „Lithium-ion battery cell formation: status and future directions towards a knowledge-based process design“. *Energy & Environmental Science* 17 (2024), 2686–2733. DOI: 10.1039/D3EE03559J.

[52] J. B. Goodenough, Y. Kim. „Challenges for Rechargeable Li Batteries“. *Chemistry of Materials* 22 (2010), 587–603. DOI: 10.1021/cm901452z.

[53] V. A. Agubra, J. W. Fergus. „The formation and stability of the solid electrolyte interface on the graphite anode“. *Journal of Power Sources* 268 (2014), 153–162. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.06.024.

[54] M. B. Pinson, M. Z. Bazant. „Theory of SEI Formation in Rechargeable Batteries: Capacity Fade, Accelerated Aging and Lifetime Prediction“. *Journal of The Electrochemical Society* 160 (2013), A243–A250. DOI: 10.1149/2.044302jes.

[55] J. Illig, M. Ender, A. Weber, E. Ivers-Tiffée. „Modeling graphite anodes with serial and transmission line models“. *Journal of Power Sources* 282 (2015), 335–347. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.02.038.

[56] M. A. Danzer. „Generalized Distribution of Relaxation Times Analysis for the Characterization of Impedance Spectra“. *Batteries* 5 (2019), 53. DOI: 10.3390/batteries5030053.

[57] C. Plank, T. Rüther, L. Jahn, M. Schamel, J. P. Schmidt, F. Ciucci, M. A. Danzer. „A review on the distribution of relaxation times analysis: A powerful tool for process identification of electrochemical systems“. *Journal of Power Sources* 594 (2024), 233845. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2023.233845.

[58] J. Newman, K. E. Thomas-Alyea. „Electrochemical systems“. 3. ed. Electrochemical Society series. Hoboken, NJ: Wiley-Interscience, 2004. URL: http://www.loc.gov/catdir/bios/wiley047/2004005207.html.

[59] U. Krewer, F. Röder, E. Harinath, R. D. Braatz, B. Bedürftig, R. Findeisen. „Review—Dynamic Models of Li-Ion Batteries for Diagnosis and Operation: A Review and Perspective“. *Journal of The Electrochemical Society* 165 (2018), A3656–A3673. DOI: 10.1149/2.1061814jes.

[60] M. Weiss et al. „Fast Charging of Lithium–Ion Batteries: A Review of Materials Aspects“. *Advanced Energy Materials* 11 (2021), A1060. DOI: 10.1002/aenm.202101126.

[61] H. Gao, Q. Wu, Y. Hu, J. P. Zheng, K. Amine, Z. Chen. „Revealing the Rate-Limiting Li-Ion Diffusion Pathway in Ultrathick Electrodes for Li-Ion Batteries“. *The journal of physical chemistry letters* 9 (2018), 5100–5104. DOI: 10.1021/acs.jpclett.8b02229.

[62] M. Lain, E. Kendrick. „Understanding the limitations of lithium ion batteries at high rates“. *Journal of Power Sources* 493 (2021), 229690. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2021.229690.

[63] L. Wildfeuer, P. Gieler, A. Karger. „Combining the Distribution of Relaxation Times from EIS and Time-Domain Data for Parameterizing Equivalent Circuit Models of Lithium-Ion Batteries“. *Batteries* 7 (2021), 52. DOI: 10.3390/batteries7030052.

[64] J. Schmalstieg, C. Rahe, M. Ecker, D. U. Sauer. „Full Cell Parameterization of a High-Power Lithium-Ion Battery for a Physico-Chemical Model: Part I. Physical and Electrochemical Parameters“. *Journal of The Electrochemical Society* 165 (2018), A3799–A3810. DOI: 10.1149/2.0321816jes.

[65] S. Gantenbein, M. Weiss, E. Ivers-Tiffée. „Impedance based time-domain modeling of lithium-ion batteries: Part I“. *Journal of Power Sources* 379 (2018), 317–327. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.01.043.

[66] M. Gaberscek, J. Moskon, B. Erjavec, R. Dominko, J. Jamnik. „The Importance of Interphase Contacts in Li Ion Electrodes: The Meaning of the High-Frequency Impedance Arc“. *Journal of Power Sources* 11 (2008), A170. DOI: 10.1149/1.2964220.

[67] S. Helmer, R. Morasch, P. Rapp, S. Friedrich, A. Jossen, H. A. Gasteiger. „Deconvolution of an SoC- and SoH-Dependent Contact Resistance in a Multilayer Pouch Cell Using Impedance Spectroscopy“. *Journal of The Electrochemical Society* 173 (2026), 010504. DOI: 10.1149/1945-7111/ae2402.

[68] F. Thomas, L. Mahdi, J. Lemaire, D. M. F. Santos. „Technological Advances and Market Developments of Solid-State Batteries: A Review“. *Materials* 17 (2024), 239. DOI: 10.3390/ma17010239.

[69] A. Machín, C. Morant, F. Márquez. „Advancements and Challenges in Solid-State Battery Technology: An In-Depth Review of Solid Electrolytes and Anode Innovations“. *Batteries* 10 (2024), 29. DOI: 10.3390/batteries10010029.

[70] A. Joshi, D. K. Mishra, R. Singh, J. Zhang, Y. Ding. „A comprehensive review of solid-state batteries“. *Applied Energy* 386 (2025), 125546. DOI: 10.1016/j.apenergy.2025.125546.

[71] Y. Kato, S. Hori, T. Saito, K. Suzuki, M. Hirayama, A. Mitsui, M. Yonemura, H. Iba, R. Kanno. „High-power all-solid-state batteries using sulfide superionic conductors“. *Nature Energy* 1 (2016), 652. DOI: 10.1038/nenergy.2016.30.

[72] Y. Zhu, X. He, Y. Mo. „Origin of Outstanding Stability in the Lithium Solid Electrolyte Materials: Insights from Thermodynamic Analyses Based on First-Principles Calculations“. *ACS applied materials & interfaces* 7 (2015), 23685–23693. DOI: 10.1021/acsami.5b07517.

[73] A. Manthiram, X. Yu, S. Wang. „Lithium battery chemistries enabled by solid-state electrolytes“. *Nature Reviews Materials* 2 (2017), 294. DOI: 10.1038/natrevmats.2016.103.

[74] M. Casas-Cabanas, M. R. Palacín. „Challenges ahead in the development of solid-state batteries“. *Journal of Power Sources* 659 (2025), 238355. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2025.238355.

[75] Y. Ren et al. „Oxide–Based Solid–State Batteries: A Perspective on Composite Cathode Architecture“. *Advanced Energy Materials* 13 (2023), 710. DOI: 10.1002/aenm.202201939.

[76] T. Famprikis, P. Canepa, J. A. Dawson, M. S. Islam, C. Masquelier. „Fundamentals of inorganic solid-state electrolytes for batteries“. *Nature materials* 18 (2019), 1278–1291. DOI: 10.1038/s41563-019-0431-3.

[77] L. Porz et al. „Mechanism of Lithium Metal Penetration through Inorganic Solid Electrolytes“. *Advanced Energy Materials* 7 (2017). DOI: 10.1002/aenm.201701003.

[78] A. Neumann, T. R. Hamann, T. Danner, S. Hein, K. Becker-Steinberger, E. Wachsman, A. Latz. „Effect of the 3D Structure and Grain Boundaries on Lithium Transport in Garnet Solid Electrolytes“. *ACS Applied Energy Materials* 4 (2021), 4786–4804. DOI: 10.1021/acsaem.1c00362.

[79] C. Monroe, J. Newman. „The Impact of Elastic Deformation on Deposition Kinetics at Lithium/Polymer Interfaces“. *Journal of The Electrochemical Society* 152 (2005), A396. DOI: 10.1149/1.1850854.

[80] V. Raj, V. Venturi, V. R. Kankanallu, B. Kuiri, V. Viswanathan, N. P. B. Aetukuri. „Direct correlation between void formation and lithium dendrite growth in solid-state electrolytes with interlayers“. *Nature materials* 21 (2022), 1050–1056. DOI: 10.1038/s41563-022-01264-8.

[81] T. Krauskopf, F. H. Richter, W. G. Zeier, J. Janek. „Physicochemical Concepts of the Lithium Metal Anode in Solid-State Batteries“. *Chemical reviews* 120 (2020), 7745–7794. DOI: 10.1021/acs.chemrev.0c00431.

[82] S. H. Park, D. Jun, G. H. Lee, S. G. Lee, Y. J. Lee. „Toward high-performance anodeless batteries based on controlled lithium metal deposition: a review“. *Journal of Materials Chemistry A* 9 (2021), 14656–14681. DOI: 10.1039/d1ta02657g.

[83] „Purity of lithium metal electrode and its impact on lithium stripping in solid-state batteries“. *Nature communications* 16 (2025), 5395. DOI: 10.1038/s41467-025-61006-7.

[84] H. Duan et al. „Dendrite-Free Li-Metal Battery Enabled by a Thin Asymmetric Solid Electrolyte with Engineered Layers“. *Journal of the American Chemical Society* 140 (2018), 82–85. DOI: 10.1021/jacs.7b10864.

[85] K. K. Fu et al. „Flexible, solid-state, ion-conducting membrane with 3D garnet nanofiber networks for lithium batteries“. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 113 (2016), 7094–7099. DOI: 10.1073/pnas.1600422113.

[86] N. S. Grundish, J. B. Goodenough, H. Khani. „Designing composite polymer electrolytes for all-solid-state lithium batteries“. *Current Opinion in Electrochemistry* 30 (2021), 100828. DOI: 10.1016/j.coelec.2021.100828.

[87] L. Chen, Y. Li, S.-P. Li, L.-Z. Fan, C.-W. Nan, J. B. Goodenough. „PEO/garnet composite electrolytes for solid-state lithium batteries: From ‚ceramic-in-polymer' to ‚polymer-in-ceramic'". *Nano Energy* 46 (2018), 176–184. DOI: 10.1016/j.nanoen.2017.12.037.

[88] L. Han et al. „Recent Developments and Challenges in Hybrid Solid Electrolytes for Lithium-Ion Batteries". *Frontiers in Energy Research* 8 (2020), 2099. DOI: 10.3389/fenrg.2020.00202.

[89] H. Huo, J. Janek. „Solid-state batteries: from 'all-solid' to 'almost-solid'". *National science review* 10 (2023), nwad098. DOI: 10.1093/nsr/nwad098.

[90] S. Sen, F. H. Richter. „Typology of Battery Cells - From Liquid to Solid Electrolytes". *Advanced science* 10 (2023), e2303985. DOI: 10.1002/advs.202303985.

[91] H. Kwak, S. Wang, J. Park, Y. Liu, K. T. Kim, Y. Choi, Y. Mo, Y. S. Jung. „Emerging Halide Superionic Conductors for All-Solid-State Batteries: Design, Synthesis, and Practical Applications". *ACS Energy Letters* 7 (2022), 1776–1805. DOI: 10.1021/acsenergylett.2c00438.

[92] T. A. Hendriks, M. A. Lange, E. M. Kiens, C. Baeumer, W. G. Zeier. „Balancing Partial Ionic and Electronic Transport for Optimized Cathode Utilization of High–Voltage $LiMn_2O_4$/Li_3InCl_6 Solid–State Batteries". *Batteries & Supercaps* 6 (2023). DOI: 10.1002/batt.202200544.

[93] E. Milan, M. Pasta. „The role of grain boundaries in solid-state Li-metal batteries". *Materials Futures* 2 (2023), 013501. DOI: 10.1088/2752-5724/aca703.

[94] P. Braun, C. Uhlmann, A. Weber, H. Störmer, D. Gerthsen, E. Ivers-Tiffée. „Separation of the bulk and grain boundary contributions to the total conductivity of solid lithium-ion conducting electrolytes". *Journal of Electroceramics* 38 (2017), 157–167. DOI: 10.1007/s10832-016-0061-y.

[95] T. Krauskopf, H. Hartmann, W. G. Zeier, J. Janek. „Toward a Fundamental Understanding of the Lithium Metal Anode in Solid-State Batteries-An Electrochemo-Mechanical Study on the Garnet-Type Solid Electrolyte $Li_{6.25}Al_{0.25}La_3Zr_2O_{12}$". *ACS applied materials & interfaces* 11 (2019), 14463–14477. DOI: 10.1021/acsami.9b02537.

[96] Z. Zhang et al. „New horizons for inorganic solid state ion conductors". *Energy & Environmental Science* 11 (2018), 1945–1976. DOI: 10.1039/C8EE01053F.

[97] X. Liu et al. „Local electronic structure variation resulting in Li 'filament' formation within solid electrolytes". *Nature materials* 20 (2021), 1485–1490. DOI: 10.1038/s41563-021-01019-x.

[98] C. Zhu, T. Fuchs, S. A. L. Weber, F. H. Richter, G. Glasser, F. Weber, H.-J. Butt, J. Janek, R. Berger. „Understanding the evolution of lithium dendrites at $Li_{6.25}Al_{0.25}La_3Zr_2O_{12}$ grain boundaries via operando microscopy techniques". *Nature communications* 14 (2023), 1300. DOI: 10.1038/s41467-023-36792-7..

[99] I. N. David, T. Thompson, J. Wolfenstine, J. L. Allen, J. Sakamoto. „Microstructure and Li–Ion Conductivity of Hot–Pressed Cubic $Li_7La_3Zr_2O_{12}$“. *Journal of the American Ceramic Society* 98 (2015), 1209–1214. DOI: 10.1111/jace.13455.

[100] J. Lau, R. H. DeBlock, D. M. Butts, D. S. Ashby, C. S. Choi, B. S. Dunn. „Sulfide Solid Electrolytes for Lithium Battery Applications“. *Advanced Energy Materials* 8 (2018). DOI: 10.1002/aenm.201800933.

[101] J. Y. Kim, J. Kim, S. H. Kang, D. O. Shin, M. J. Lee, J. Oh, Y.-.-G. Lee, K. M. Kim. „Efficient cell design and fabrication of concentration–gradient composite electrodes for high–power and high–energy–density all–solid–state batteries“. *ETRI Journal* 42 (2020), 129–137. DOI: 10.4218/etrij.2019-0176.

[102] F. Walther, R. Koerver, T. Fuchs, S. Ohno, J. Sann, M. Rohnke, W. G. Zeier, J. Janek. „Visualization of the Interfacial Decomposition of Composite Cathodes in Argyrodite-Based All-Solid-State Batteries Using Time-of-Flight Secondary-Ion Mass Spectrometry“. *Chemistry of Materials* 31 (2019), 3745–3755. DOI: 10.1021/acs.chemmater.9b00770.

[103] M. Finsterbusch, T. Danner, C.-L. Tsai, S. Uhlenbruck, A. Latz, O. Guillon. „High Capacity Garnet-Based All-Solid-State Lithium Batteries: Fabrication and 3D-Microstructure Resolved Modeling“. *ACS applied materials & interfaces* 10 (2018), 22329–22339. DOI: 10.1021/acsami.8b06705.

[104] S. P. Culver, R. Koerver, W. G. Zeier, J. Janek. „On the Functionality of Coatings for Cathode Active Materials in Thiophosphate–Based All–Solid–State Batteries“. *Advanced Energy Materials* 9 (2019). DOI: 10.1002/aenm.201900626.

[105] A. Bielefeld, D. A. Weber, J. Janek. „Microstructural Modeling of Composite Cathodes for All-Solid-State Batteries“. *The Journal of Physical Chemistry C* 123 (2019), 1626–1634. DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b11043.

[106] M. Clausnitzer, R. Mücke, F. Al–Jaljouli, S. Hein, M. Finsterbusch, T. Danner, D. Fattakhova–Rohlfing, O. Guillon, A. Latz. „Optimizing the Composite Cathode Microstructure in All–Solid–State Batteries by Structure–Resolved Simulations“. *Batteries & Supercaps* 6 (2023), 1. DOI: 10.1002/batt.202300167.

[107] P. Minnmann et al. „Designing Cathodes and Cathode Active Materials for Solid–State Batteries“. *Advanced Energy Materials* 12 (2022). DOI: 10.1002/aenm.202201425.

[108] C. Wang, X. Sun, L. Yang, D. Song, Y. Wu, T. Ohsaka, F. Matsumoto, J. Wu. „In Situ Ion–Conducting Protective Layer Strategy to Stable Lithium Metal Anode for All–Solid–State Sulfide–Based Lithium Metal Batteries“. *Advanced Materials Interfaces* 8 (2021). DOI: 10.1002/admi.202001698.

[109] C. Fang et al. „Pressure-tailored lithium deposition and dissolution in lithium metal batteries“. *Nature Energy* 6 (2021), 987–994. DOI: 10.1038/s41560-021-00917-3.

[110] G. Song, S. Lee, M. Lee, J. Park, K. T. Lee. „Electro-Chemo-Mechanical Coupling in Composite Cathodes of Sulfide-Based All-Solid-State Batteries: Pathways, Degradation, and Design Rules“. *Advanced science* (2026), e24187. DOI: 10.1002/advs.202524187.

[111] R. Koerver et al. „Chemo-mechanical expansion of lithium electrode materials – on the route to mechanically optimized all-solid-state batteries“. *Energy & Environmental Science* 11 (2018), 2142–2158. DOI: 10.1039/C8EE00907D.

[112] R. Mücke, M. Finsterbusch, P. Kaghazchi, D. Fattakhova-Rohlfing, O. Guillon. „Modelling electro-chemical induced stresses in all-solid-state batteries: Anisotropy effects in cathodes and cell design optimisation“. *Journal of Power Sources* 489 (2021), 229430. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2020.229430.

[113] R. Murugan, V. Thangadurai, W. Weppner. „Fast lithium ion conduction in garnet-type $Li_7La_3Zr_2O_{12}$“. *Angewandte Chemie (International ed. in English)* 46 (2007), 7778–7781. DOI: 10.1002/anie.200701144.

[114] Z. Zulfiqar, S. Zulfiqar, Q. Abbas, M. Mirzaeian, R. Raza. „Potential electrolytes for solid state batteries and its electrochemical analysis—A review“. *Energy Storage* 6 (2024), 1. DOI: 10.1002/est2.506.

[115] J. G. Connell et al. „Kinetic versus Thermodynamic Stability of LLZO in Contact with Lithium Metal“. *Chemistry of Materials* 32 (2020), 10207–10215. DOI: 10.1021/acs.chemmater.0c03869.

[116] K. J. Kim, M. Balaish, M. Wadaguchi, L. Kong, J. L. M. Rupp. „Solid–State Li–Metal Batteries: Challenges and Horizons of Oxide and Sulfide Solid Electrolytes and Their Interfaces“. *Advanced Energy Materials* 11 (2021), 6. DOI: 10.1002/aenm.202002689.

[117] K. V. Kravchyk, M. V. Kovalenko. „Perspective on design and technical challenges of Li-garnet solid-state batteries“. *Science and technology of advanced materials* 23 (2022), 2018919. DOI: 10.1080/14686996.2021.2018919.

[118] J. L. Allen, J. Wolfenstine, E. Rangasamy, J. Sakamoto. „Effect of substitution (Ta, Al, Ga) on the conductivity of $Li_7La_3Zr_2O_{12}$“. *Journal of Power Sources* 206 (2012), 315–319. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.01.131.

[119] M. Muzakir, K. Manickavasakam, E. J. Cheng, F. Yang, Z. Wang, H. Li, X. Zhang, J. Qin. „Inorganic solid electrolytes for all-solid-state lithium/sodium-ion batteries: recent developments and applications“. *Journal of Materials Chemistry A* 13 (2024), 73–135. DOI: 10.1039/D4TA06117A.

[120] F. Flatscher, M. Philipp, S. Ganschow, H. M. R. Wilkening, D. Rettenwander. „The natural critical current density limit for $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ garnets“. *Journal of Materials Chemistry A* 8 (2020), 15782–15788. DOI: 10.1039/C9TA14177D.

[121] J. C. Bachman et al. „Inorganic Solid-State Electrolytes for Lithium Batteries: Mechanisms and Properties Governing Ion Conduction“. *Chemical reviews* 116 (2016), 140–162. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00563.

[122] X. Chen, N. Zhao, Z. Jia, X. Guo. „Garnet solid electrolytes: Material design, microstructural engineering, and pathways to high-energy density solid-state lithium batteries“. *Solid State Ionics* 428 (2025), 116943. DOI: 10.1016/j.ssi.2025.116943.

[123] S. Yu, D. J. Siegel. „Grain Boundary Contributions to Li-Ion Transport in the Solid Electrolyte $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (LLZO)“. *Chemistry of Materials* 29 (2017), 9639–9647. DOI: 10.1021/acs.chemmater.7b02805.

[124] Y. Wang, Z. Chen, K. Jiang, Z. Shen, S. Passerini, M. Chen. „Accelerating the Development of LLZO in Solid-State Batteries Toward Commercialization: A Comprehensive Review“. *Small* 20 (2024), e2402035. DOI: 10.1002/smll.202402035.

[125] T. Nazarenus, Y. Sun, J. Exner, J. Kita, R. Moos. „Powder Aerosol Deposition as a Method to Produce Garnet–Type Solid Ceramic Electrolytes: A Study on Electrochemical Film Properties and Industrial Applications“. *Energy Technology* 9 (2021), 147. DOI: 10.1002/ente.202100211.

[126] J.-W. Sim, R.-H. Lee, H.-K. Kim, J. K. Lee, J. R. Yoon, S.-H. Lee. „Controlling Dendrite Formation for Long-Term Cyclability and Fast Li + Diffusion Kinetics in Solid-State Electrolyte $Li_7La_3Zr_2O_{12}$“. *Chemistry of Materials* 35 (2023), 6538–6548. DOI: 10.1021/acs.chemmater.3c01658.

[127] T. Krauskopf, R. Dippel, H. Hartmann, K. Peppler, B. Mogwitz, F. H. Richter, W. G. Zeier, J. Janek. „Lithium-Metal Growth Kinetics on LLZO Garnet-Type Solid Electrolytes“. *Joule* 3 (2019), 2030–2049. DOI: 10.1016/j.joule.2019.06.013.

[128] L. Hennerici, P. Ficht, M. Schamel, U. Mansfeld, M. Linz, D. Paulus, J. Kita, M. A. Danzer, R. Moos. „Lithium All–Solid–State Batteries Fabricated at Room Temperature by the Powder Aerosol Deposition Method with Garnet–Type Electrolyte and Graded Composite Cathode“. *Advanced Materials Technologies* 10 (2025), 2400745. DOI: 10.1002/admt.202400745.

[129] J. Akedo. „Room Temperature Impact Consolidation (RTIC) of Fine Ceramic Powder by Aerosol Deposition Method and Applications to Microdevices“. *Journal of Thermal Spray Technology* 17 (2008), 181–198. DOI: 10.1007/s11666-008-9163-7.

[130] D. Hanft, J. Exner, M. Schubert, T. Stöcker, P. Fuierer, R. Moos. „An overview of the aerosol deposition method: Process fundamentals and new trends in materials applications“. *J. Ceram. Sci. Technol* 6 (2015), 147–182.

[131] D. Hanft, J. Exner, R. Moos. „Thick-films of garnet-type lithium ion conductor prepared by the Aerosol Deposition Method: The role of morphology and annealing treatment on the ionic conductivity“. *Journal of Power Sources* 361 (2017), 61–69. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.06.061.

[132] M. Schubert et al. „Powder aerosol deposition method — novel applications in the field of sensing and energy technology“. *Functional Materials Letters* 12 (2019), 1930005. DOI: 10.1142/S1793604719300056.

[133] M. Linz et al. „Revealing the Deposition Mechanism of the Powder Aerosol Deposition Method Using Ceramic Oxide Core-Shell Particles“. *Advanced materials* 36 (2024), e2308294. DOI: 10.1002/adma.202308294.

[134] J. Exner, T. Nazarenus, D. Hanft, J. Kita, R. Moos. „What Happens during Thermal Post-Treatment of Powder Aerosol Deposited Functional Ceramic Films? Explanations Based on an Experiment-Enhanced Literature Survey“. *Advanced materials* 32 (2020), e1908104. DOI: 10.1002/adma.201908104.

[135] M. Lebedev, J. Akedo, A. Iwata, S. Sugimoto, K. Inomata. „NiZnCu Ferrite Thick Film with Nano Scale Crystallites Formed by the Aerosol Deposition Method“. *Journal of the American Ceramic Society* 87 (2004), 1621–1624. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2004.01621.x.

[136] J.-J. Choi, D.-S. Park, B.-G. Seong, H.-Y. Bae. „Low-temperature preparation of dense (Gd,Ce)$O_{2-\delta}$-Gd_2O_3 composite buffer layer by aerosol deposition for YSZ electrolyte-based SOFC“. *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012), 9809–9815. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2012.03.148.

[137] R. Inada, K.-i. Ishida, M. Tojo, T. Okada, T. Tojo, Y. Sakurai. „Properties of aerosol deposited NASICON-type $Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$ solid electrolyte thin films“. *Ceramics International* 41 (2015), 11136–11142. DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.05.062.

[138] C.-W. Ahn, J.-J. Choi, J. Ryu, B.-D. Hahn, J.-W. Kim, W.-H. Yoon, J.-H. Choi, D.-S. Park. „Microstructure and Ionic Conductivity in $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ Film Prepared by Aerosol Deposition Method“. *Journal of The Electrochemical Society* 162 (2015), A60–A63. DOI: 10.1149/2.0411501jes.

[139] T. Kato, S. Iwasaki, Y. Ishii, M. Motoyama, W. C. West, Y. Yamamoto, Y. Iriyama. „Preparation of thick-film electrode-solid electrolyte composites on $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ and their electrochemical properties“. *Journal of Power Sources* 303 (2016), 65–72. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.10.101.

[140] T. Yamamoto, H. Iwasaki, Y. Suzuki, M. Sakakura, Y. Fujii, M. Motoyama, Y. Iriyama. „A Li-free inverted-stack all-solid-state thin film battery using crystalline cathode material“. *Electrochemistry Communications* 105 (2019), 106494. DOI: 10.1016/j.elecom.2019.106494.

[141] T. Nazarenus, K. Schlesier, S. Biberger, J. Exner, J. Kita, A. Köhler, R. Moos. „Post-treatment of powder aerosol deposited oxide ceramic films by high power LED“. *International Journal of Applied Ceramic Technology* 19 (2022), 1540–1553. DOI: 10.1111/ijac.13977.

[142] R. Moos, M. Danzer, J. Kita, L. Hennerici, M. Schamel, M. Linz. „AdBatt: Aerosoldeposition zur Herstellung von Batterien mit gradierter Kathode“. Abschlussbericht zum Förderprojekt im BMBF-Rahmenprogramm „Vom Material zur Innovation“ im BMBF-Dachkonzept Batterieforschung. DOI: 10.34657/24006.

[143] L. Hennerici et al. „Powder Aerosol Deposition and Electrochemical Characterization of 30 µm thick LLZO Solid Electrolyte as a Separator Layer for Solid-State Batteries“. *Journal of Thermal Spray Technology* 2 (2026), 16103. DOI: 10.1007/s11666-026-02240-3.

[144] H. Lee, M. Yanilmaz, O. Toprakci, K. Fu, X. Zhang. „A review of recent developments in membrane separators for rechargeable lithium-ion batteries“. *Energy & Environmental Science* 7 (2014), 3857–3886. DOI: 10.1039/C4EE01432D.

[145] C. Shi, J. Dai, C. Li, X. Shen, L. Peng, P. Zhang, D. Wu, D. Sun, J. Zhao. „A Modified Ceramic-Coating Separator with High-Temperature Stability for Lithium-Ion Battery“. *Polymers* 9 (2017). DOI: 10.3390/polym9050159.

[146] S. Leonori, L. Baldini, A. Rizzi, F. M. Frattale Mascioli. „A Physically Inspired Equivalent Neural Network Circuit Model for SoC Estimation of Electrochemical Cells“. *Energies* 14 (2021), 7386. DOI: 10.3390/en14217386.

[147] K. A. Severson et al. „Data-driven prediction of battery cycle life before capacity degradation“. *Nature Energy* 4 (2019), 383–391. DOI: 10.1038/s41560-019-0356-8.

[148] J. Schmitt, I. Horstkötter, B. Bäker. „Electrical lithium-ion battery models based on recurrent neural networks: A holistic approach“. *Journal of Energy Storage* 58 (2023), 106461. DOI: 10.1016/j.est.2022.106461.

[149] S. Singh, Y. E. Ebongue, S. Rezaei, K. P. Birke. „Hybrid Modeling of Lithium-Ion Battery: Physics-Informed Neural Network for Battery State Estimation“. *Batteries* 9 (2023), 301. DOI: 10.3390/batteries9060301.

[150] M. Koseoglou, E. Tsioumas, I. Panagiotidis, D. Papagiannis, N. Jabbour, C. Mademlis. „A lithium-ion battery equivalent circuit model based on a hybrid parametrization approach“. *Journal of Energy Storage* 73 (2023), 109051. DOI: 10.1016/j.est.2023.109051.

[151] M. Doyle, T. F. Fuller, J. Newman. „Modeling of Galvanostatic Charge and Discharge of the Lithium/Polymer/Insertion Cell“. *Journal of The Electrochemical Society* 140 (1993), 1526–1533. DOI: 10.1149/1.2221597.

[152] T. F. Fuller, M. Doyle, J. Newman. „Simulation and Optimization of the Dual Lithium Ion Insertion Cell“. *Journal of The Electrochemical Society* 141 (1994), 1–10. DOI: 10.1149/1.2054684.

[153] F. Brosa Planella et al. „A continuum of physics-based lithium-ion battery models reviewed“. *Progress in Energy* 4 (2022), 042003. DOI: 10.1088/2516-1083/ac7d31.

[154] A. A. Wang et al. „Review of parameterisation and a novel database (LiionDB) for continuum Li-ion battery models“. *Progress in Energy* 4 (2022), 032004. DOI: 10.1088/2516-1083/ac692c.

[155] M. Landstorfer, T. Jacob. „Mathematical modeling of intercalation batteries at the cell level and beyond“. *Chemical Society reviews* 42 (2013), 3234–3252. DOI: 10.1039/C2CS35050E.

[156] A. Graule, F. F. Oehler, J. Schmitt, J. Li, A. Jossen. „Development and Evaluation of a Physicochemical Equivalent Circuit Model for Lithium-Ion Batteries“. *Journal of The Electrochemical Society* 171 (2024), 020503. DOI: 10.1149/1945-7111/ad1ec7.

[157] Z. Geng, S. Wang, M. J. Lacey, D. Brandell, T. Thiringer. „Bridging physics-based and equivalent circuit models for lithium-ion batteries“. *Electrochimica Acta* 372 (2021), 137829. DOI: 10.1016/j.electacta.2021.137829.

[158] M. Hahn, A. Schiela, P. Mößle, F. Katzer, M. A. Danzer. „Revealing inhomogeneities in electrode lithiation using a real-time discrete electro-chemical model“. *Journal of Power Sources* 477 (2020), 228672. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2020.228672.

[159] D. Grazioli, M. Magri, A. Salvadori. „Computational modeling of Li-ion batteries“. *Computational Mechanics* 58 (2016), 889–909. DOI: 10.1007/s00466-016-1325-8.

[160] 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“. *Batteries & Supercaps* 7 (2024). DOI: 10.1002/batt.202300522.

[161] M. Kespe, S. Cernak, M. Gleiß, S. Hammerich, H. Nirschl. „Three–dimensional simulation of transport processes within blended electrodes on the particle scale“. *International Journal of Energy Research* 248 (2019), 91. DOI: 10.1002/er.4616.

[162] J. Landesfeind, J. Hattendorff, A. Ehrl, W. A. Wall, H. A. Gasteiger. „Tortuosity Determination of Battery Electrodes and Separators by Impedance Spectroscopy“. *Journal of The Electrochemical Society* 163 (2016), A1373–A1387. DOI: 10.1149/2.1141607jes.

[163] R. Scipioni, P. S. Jørgensen, C. Graves, J. Hjelm, S. H. Jensen. „A Physically-Based Equivalent Circuit Model for the Impedance of a $LiFePO_4$/Graphite 26650 Cylindrical Cell“. *Journal of The Electrochemical Society* 164 (2017), A2017–A2030. DOI: 10.1149/2.1071709jes.

[164] J. Moškon, M. Gaberšček. „Transmission line models for evaluation of impedance response of insertion battery electrodes and cells“. *Journal of Power Sources Advances* 7 (2021), 100047. DOI: 10.1016/j.powera.2021.100047.

[165] J. Costard, J. Joos, A. Schmidt, E. Ivers-Tiffée. „Charge Transfer Parameters of $LiNi_xMn_yCo_{1-x-y}O_2$ Cathodes Evaluated by a Transmission Line Modeling Approach“. *Energy Technology* 9 (2021), 2000866. DOI: 10.1002/ente.202000866.

[166] P. Minnmann, L. Quillman, S. Burkhardt, F. H. Richter, J. Janek. „Editors' Choice—Quantifying the Impact of Charge Transport Bottlenecks in Composite Cathodes of All-Solid-State Batteries“. *Journal of The Electrochemical Society* 168 (2021), 040537. DOI: 10.1149/1945-7111/abf8d7.

[167] N. Togasaki, A. Nakao, T. Tanaka, U. Harada, H. Onish, H. Yasuda, S. Kobayashi, F. Maeda, T. Osaka. „Utilization Ratio of Active Materials in All-Solid-State Batteries Examined Using Electrochemical Impedance Analysis with the Transmission Line Model“. *Journal of The Electrochemical Society* 170 (2023), 050519. DOI: 10.1149/1945-7111/acd35b.

[168] B.-.-J. Jeon, H. Jeong, S. Yoon, S. Park, J. Im, K.-.-M. Jeong. „Thick Electrode Design Enabled by a Carbon–Binder Domain–Resolved Dual–Pore Transmission Line Model for Lithium–Ion Batteries“. *Advanced Energy Materials* 9 (2025), 345. DOI: 10.1002/aenm.202505334.

[169] M. Schiffler, J. Ulrich, A. Lindner, A. Weber. „Illuminating the concentration dependence of charge transfer kinetics in lithium-ion battery blend-electrodes“. *Journal of Power Sources* 650 (2025), 237496. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2025.237496.

[170] C. König, A. Ramanayagam, J. Kraus, B. Roling. „On the Origin of Anode and Cathode Contributions to the Impedance of All–Solid–State Batteries“. *Batteries & Supercaps* 7 (2024), S807. DOI: 10.1002/batt.202300578.

[171] J. Bisquert. „Influence of the boundaries in the impedance of porous film electrodes“. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2 (2000), 4185–4192. DOI: 10.1039/b001708f.

[172] M. Eikerling, A. Kornyshev. „Electrochemical impedance of the cathode catalyst layer in polymer electrolyte fuel cells“. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 475 (1999), 107–123. DOI: 10.1016/S0022-0728(99)00335-6.

[173] M. Hahn. „Diskrete elektrochemische Modellierung für Elektrodendesign und Laderegelung von Lithium-Ionen-Batterien“. Dissertation, Universität Bayreuth. URL: https://epub.uni-bayreuth.de/id/eprint/6383.

[174] Y. Ji, D. T. Schwartz. „Extending Transmission Line Models to Second-Harmonic Nonlinear Electrochemical Impedance Spectra“. *Journal of The Electrochemical Society* 173 (2026), 053501. DOI: 10.1149/1945-7111/ae4897.

[175] Z. Siroma, N. Fujiwara, S.-i. Yamazaki, M. Asahi, T. Nagai, T. Ioroi. „Multi-rail transmission-line model as an equivalent circuit for electrochemical impedance of a porous electrode“. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 878 (2020), 114622. DOI: 10.1016/j.jelechem.2020.114622.

[176] J. Moškon, J. Žuntar, S. Drvarič Talian, R. Dominko, M. Gaberšček. „A Powerful Transmission Line Model for Analysis of Impedance of Insertion Battery Cells: A Case Study on the NMC-Li System“. *Journal of The Electrochemical Society* 167 (2020), 140539. DOI: 10.1149/1945-7111/abc769.

[177] S. D. Talian, N. Urbanija, M. Gaberšček. „On the interpretation of the impedance response of a passivated lithium metal anode“. *Solid State Ionics* 429 (2025), 116987. DOI: 10.1016/j.ssi.2025.116987.

[178] S. Drvarič Talian, J. Bobnar, A. R. Sinigoj, I. Humar, M. Gaberšček. „Transmission Line Model for Description of the Impedance Response of Li Electrodes with Dendritic Growth“. *The Journal of Physical Chemistry C* 123 (2019), 27997–28007. DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b05887.

[179] L. Ketter, N. Greb, T. Bernges, W. G. Zeier. „Using resistor network models to predict the transport properties of solid-state battery composites“. *Nature communications* 16 (2025), 1411. DOI: 10.1038/s41467-025-56514-5.

[180] M. Hahn, L. Grüne, C. Plank, F. Katzer, T. Rüther, L. Jahn, M. A. Danzer. „Model predictive fast charging control by means of a real-time discrete electrochemical model“. *Journal of Energy Storage* 42 (2021), 103056. DOI: 10.1016/j.est.2021.103056.

[181] M. Zhuo, N. Kirkaldy, T. Maull, T. Engstrom, G. Offer, M. Marinescu. „Diffusion-aware voltage source: An equivalent circuit network to resolve lithium concentration gradients in active particles“. *Applied Energy* 339 (2023), 121004. DOI: 10.1016/j.apenergy.2023.121004.

[182] Y. Merla, B. Wu, V. Yufit, R. F. Martinez-Botas, G. J. Offer. „An easy-to-parameterise physics-informed battery model and its application towards lithium-ion battery cell design, diagnosis, and degradation“. *Journal of Power Sources* 384 (2018), 66–79. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.02.065.

[183] P. Braun, C. Uhlmann, M. Weiss, A. Weber, E. Ivers-Tiffée. „Assessment of all-solid-state lithium-ion batteries“. *Journal of Power Sources* 393 (2018), 119–127. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.04.111.

[184] M. D. Levi, D. Aurbach. „Simultaneous Measurements and Modeling of the Electrochemical Impedance and the Cyclic Voltammetric Characteristics of Graphite Electrodes Doped with Lithium“. *The Journal of Physical Chemistry B* 101 (1997), 4630–4640. DOI: 10.1021/jp9701909.

[185] A. Quelin, N. Damay. „Coupling electrical parameters of a battery equivalent circuit model to electrodes dimensions“. *Journal of Power Sources* 561 (2023), 232690. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2023.232690.

[186] M. Hermann. „Anfangswertprobleme und lineare Randwertprobleme“. Walter de Gruyter GmbH & Co KG, 2017.

[187] P. Deuflhard, F. A. Bornemann. „Scientific computing with ordinary differential equations“. *Computers & Mathematics with Applications* 46 (2003), 515. DOI: 10.1016/S0898-1221(03)90064-2.

[188] H. R. Schwarz. „Numerische Mathematik“. 7., überarbeitete Auflage. SpringerLink Bücher. Wiesbaden: Vieweg+Teubner, 2009. DOI: 10.1007/978-3-8348-9282-9.

[189] M. Schönleber, E. Ivers-Tiffée. „The Distribution Function of Differential Capacity as a new tool for analyzing the capacitive properties of Lithium-Ion batteries“. *Electrochemistry Communications* 61 (2015), 45–48. DOI: 10.1016/j.elecom.2015.09.024. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1388248115002684.

[190] D. Klotz, M. Schönleber, J. P. Schmidt, E. Ivers-Tiffée. „New approach for the calculation of impedance spectra out of time domain data“. *Electrochimica Acta* 56 (2011), 8763–8769. DOI: 10.1016/j.electacta.2011.07.096.

[191] D. Lu, M. Scott Trimboli, G. Fan, R. Zhang, G. L. Plett. „Nondestructive Pulse Testing to Estimate a Subset of Physics-Based-Model Parameter Values for Lithium-Ion Cells“. *Journal of The Electrochemical Society* 168 (2021), 080533. DOI: 10.1149/1945-7111/ac1cfa.

[192] M. Petzl, M. A. Danzer. „Advancements in OCV Measurement and Analysis for Lithium-Ion Batteries“. *IEEE Transactions on Energy Conversion* 28 (2013), 675–681. DOI: 10.1109/TEC.2013.2259490.

[193] V. J. Ovejas, A. Cuadras. „State of charge dependency of the overvoltage generated in commercial Li-ion cells“. *Journal of Power Sources* 418 (2019), 176–185. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2019.02.046.

[194] N. Meddings et al. „Application of electrochemical impedance spectroscopy to commercial Li-ion cells: A review“. *Journal of Power Sources* 480 (2020), 228742. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2020.228742.

[195] J. Costard, M. Ender, M. Weiss, E. Ivers-Tiffée. „Three-Electrode Setups for Lithium-Ion Batteries“. *Journal of The Electrochemical Society* 164 (2017), A80–A87. DOI: 10.1149/2.0241702jes.

[196] R. Drees, J. Herdegen, F. Lienesch, M. Kurrat. „Investigation of different locations for reference electrodes inside lithium-ion pouch cells“. *Journal of Power Sources* 594 (2024), 233986. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2023.233986.

[197] C.-H. Chen, F. Brosa Planella, K. O'Regan, D. Gastol, W. D. Widanage, E. Kendrick. „Development of Experimental Techniques for Parameterization of Multi-scale Lithium-ion Battery Models“. *Journal of The Electrochemical Society* 167 (2020), 080534. DOI: 10.1149/1945-7111/ab9050.

[198] F. Röder, H. Harimi, F. Schomburg, M. Han, J. C. Wurzenberger, C. Lechner, S. Kutschi. „Uncertainty in solid phase diffusivity determination: Comparing electrode parameterization workflows for P2D modeling of commercial battery cells“. *Journal of Power Sources* 671 (2026), 239594. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2026.239594.

[199] X. Chen, L. Li, M. Liu, T. Huang, A. Yu. „Detection of lithium plating in lithium-ion batteries by distribution of relaxation times“. *Journal of Power Sources* 496 (2021), 229867. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2021.229867.

[200] P. Iurilli, C. Brivio, V. Wood. „Detection of Lithium–Ion Cells' Degradation through Deconvolution of Electrochemical Impedance Spectroscopy with Distribution of Relaxation Time“. *Energy Technology* 10 (2022). DOI: 10.1002/ente.202200547.

[201] T. Rüther, W. Hileman, G. L. Plett, M. S. Trimboli, M. A. Danzer. „Demystifying the Distribution of Relaxation Times: A Simulation-Based Investigation into the Limits and Possibilities of Interpretation for Lithium-Ion Batteries“. *Journal of The Electrochemical Society* 171 (2024), 060508. DOI: 10.1149/1945-7111/ad4fe5.

[202] G. L. Plett, M. S. Trimboli. „Battery Management Systems, Volume III: Physics-Based Methods“. Artech House, 2024.

[203] C. Heubner, T. Liebmann, C. Lämmel, M. Schneider, A. Michaelis. „Deconvolution of Cyclic Voltammograms for Blended Lithium Insertion Compounds by using a Model–Like Blend Electrode“. *ChemElectroChem* 5 (2018), 425–428. DOI: 10.1002/celc.201700997.

[204] M. Casas–Cabanas, A. Ponrouch, M. R. Palacín. „Blended Positive Electrodes for Li–Ion Batteries: From Empiricism to Rational Design“. *Israel Journal of Chemistry* 61 (2021), 26–37. DOI: 10.1002/ijch.202000099.

[205] S. B. Chikkannanavar, D. M. Bernardi, L. Liu. „A review of blended cathode materials for use in Li-ion batteries“. *Journal of Power Sources* 248 (2014), 91–100. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.09.052.

[206] D. Wu, H. Ren, Y. Guo, X. Zhang, Z. Zhang, J. Li. „Synergetic effects of $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$–$LiMn_2O_4$ blended materials on lithium ionic transport for power performance“. *Ionics* 25 (2019), 1595–1605. DOI: 10.1007/s11581-018-2650-z.

[207] M. Wetjen, D. Pritzl, R. Jung, S. Solchenbach, R. Ghadimi, H. A. Gasteiger. „Differentiating the Degradation Phenomena in Silicon-Graphite Electrodes for Lithium-Ion Batteries“. *Journal of The Electrochemical Society* 164 (2017), A2840–A2852. DOI: 10.1149/2.1921712jes.

[208] F. Jeschull, Y. Surace, S. Zürcher, M. E. Spahr, P. Novák, S. Trabesinger. „Electrochemistry and morphology of graphite negative electrodes containing silicon as capacity-enhancing electrode additive“. *Electrochimica Acta* 320 (2019), 134602. DOI: 10.1016/j.electacta.2019.134602.

[209] Y. Jin, B. Zhu, Z. Lu, N. Liu, J. Zhu. „Challenges and Recent Progress in the Development of Si Anodes for Lithium–Ion Battery“. *Advanced Energy Materials* 7 (2017). DOI: 10.1002/aenm.201700715.

[210] M. Jiao, Y. Wang, C. Ye, C. Wang, W. Zhang, C. Liang. „High-capacity SiO_x ($0 \leq x \leq 2$) as promising anode materials for next-generation lithium-ion batteries“. *Journal of Alloys and Compounds* 842 (2020), 155774. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.155774.

[211] D. Chatzogiannakis, V. Arszelewska, P.-E. Cabelguen, F. Fauth, M. Casas-Cabanas, M. R. Palacin. „Understanding charge transfer dynamics in blended positive electrodes for Li-ion batteries“. *Energy Storage Materials* 69 (2024), 103414. DOI: 10.1016/j.ensm.2024.103414.

[212] T. Liebmann, C. Heubner, M. Schneider, A. Michaelis. „Understanding kinetic and thermodynamic properties of blended cathode materials for lithium-ion batteries“. *Materials Today Energy* 22 (2021), 100845. DOI: 10.1016/j.mtener.2021.100845.

[213] M. Doyle, J. P. Meyers, J. Newman. „Computer Simulations of the Impedance Response of Lithium Rechargeable Batteries“. *Journal of The Electrochemical Society* 147 (2000), 99. DOI: 10.1149/1.1393162.

[214] A. Rodríguez, G. L. Plett. „Controls-oriented models of lithium-ion cells having blend electrodes. Part 2: Physics-based reduced-order models“. *Journal of Energy Storage* 11 (2017), 219–236. DOI: 10.1016/j.est.2017.02.006.

[215] O. von Kessel, T. Hoehl, P. Heugel, F. Brauchle, D. Vrankovic, K. P. Birke. „Electrochemical-Mechanical Parameterization and Modeling of Expansion, Pressure, and Porosity Evolution in NMC811|SiOx-Graphite Lithium-Ion Cells“. *Journal of The Electrochemical Society* 170 (2023), 090534. DOI: 10.1149/1945-7111/ace1aa.

[216] J. Sturm, A. Rheinfeld, I. Zilberman, F. B. Spingler, S. Kosch, F. Frie, A. Jossen. „Modeling and simulation of inhomogeneities in a 18650 nickel-rich, silicon-graphite lithium-ion cell during fast charging“. *Journal of Power Sources* 412 (2019), 204–223. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.11.043.

[217] W. Ai, N. Kirkaldy, Y. Jiang, G. Offer, H. Wang, B. Wu. „A composite electrode model for lithium-ion batteries with silicon/graphite negative electrodes“. *Journal of Power Sources* 527 (2022), 231142. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2022.231142.

[218] D. J. Pereira, A. M. Aleman, J. W. Weidner, T. R. Garrick. „A Mechano-Electrochemical Battery Model that Accounts for Preferential Lithiation Inside Blended Silicon Graphite (Si/C) Anodes“. *Journal of The Electrochemical Society* 169 (2022), 020577. DOI: 10.1149/1945-7111/ac554f.

[219] P.-F. Lory, B. Mathieu, S. Genies, Y. Reynier, A. Boulineau, W. Hong, M. Chandesris. „Probing Silicon Lithiation in Silicon-Carbon Blended Anodes with a Multi-Scale Porous Electrode Model“. *Journal of The Electrochemical Society* 167 (2020), 120506. DOI: 10.1149/1945-7111/abaa69.

[220] P. Albertus, J. Christensen, J. Newman. „Experiments on and Modeling of Positive Electrodes with Multiple Active Materials for Lithium-Ion Batteries“. *Journal of The Electrochemical Society* 156 (2009), A606. DOI: 10.1149/1.3129656.

[221] Z. Chen, D. L. Danilov, Q. Zhang, M. Jiang, J. Zhou, R.-A. Eichel, P. H. Notten. „Modeling NCA/C6-Si battery ageing“. *Electrochimica Acta* 430 (2022), 141077. DOI: 10.1016/j.electacta.2022.141077.

[222] J. Costard. „Einfluss von Mikrostruktur und Materialparametern auf die Leistungsfähigkeit poröser Elektroden für Lithium-Ionen Batterien“. Dissertation. Karlsruhe: KIT Scientific Publishing, 2018. URL: https://directory.doabooks.org/handle/20.500.12854/46008.

[223] M. Schamel, J. Knorr, A. Kinberger, M. A. Danzer. „Blend Electrodes in Lithium–Ion Batteries: Investigation of Inhomogeneities Using a Spatially Resolved Transmission Line Model“. *Batteries & Supercaps* 8 (2025), e202500147. DOI: 10.1002/batt.202500147.

[224] C. M. Berg, R. Morasch, H. A. Gasteiger. „Silicon Hysteresis and Voltage Relaxation Phenomena: Implications on the Characterization of Anode Overpotentials“. *Journal of The Electrochemical Society* 172 (2025), 050516. DOI: 10.1149/1945-7111/adcda5.

[225] Y. Jiang, G. Offer, J. Jiang, M. Marinescu, H. Wang. „Voltage Hysteresis Model for Silicon Electrodes for Lithium Ion Batteries, Including Multi-Step Phase Transformations, Crystallization and Amorphization“. *Journal of The Electrochemical Society* 167 (2020), 130533. DOI: 10.1149/1945-7111/abbbba.

[226] E. Moyassari, T. Roth, S. Kücher, C.-C. Chang, S.-C. Hou, F. B. Spingler, A. Jossen. „The Role of Silicon in Silicon-Graphite Composite Electrodes Regarding Specific Capacity, Cycle Stability, and Expansion“. *Journal of The Electrochemical Society* 169 (2022), 010504. DOI: 10.1149/1945-7111/ac4545.

[227] G. L. Plett. „Extended Kalman filtering for battery management systems of LiPB-based HEV battery packs“. *Journal of Power Sources* 134 (2004), 262–276. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2004.02.032.

[228] F. Baronti, N. Femia, R. Saletti, C. Visone, W. Zamboni. „Preisach modelling of lithium-iron-phosphate battery hysteresis“. *Journal of Energy Storage* 4 (2015), 51–61. DOI: 10.1016/j.est.2015.09.004.

[229] C. Guenther, J. K. Barillas, S. Stumpp, M. A. Danzer. „A dynamic battery model for simulation of battery-to-grid applications“. 3rd IEEE PES Innovative Smart Grid Technologies Europe (ISGT Europe) (2012). DOI: 10.1109/ISGTEurope.2012.6465855.

[230] L. Jahn, P. Mößle, F. Röder, M. A. Danzer. „A physically motivated voltage hysteresis model for lithium-ion batteries using a probability distributed equivalent circuit“. *Communications Engineering* 3 (2024), 321. DOI: 10.1038/s44172-024-00221-4.

[231] J. Schmitt, I. Horstkötter, B. Bäker. „A novel approach for modelling voltage hysteresis in lithium-ion batteries demonstrated for silicon graphite anodes: Comparative evaluation against established Preisach and Plett model“. *Journal of Power Sources Advances* 26 (2024), 100139. DOI: 10.1016/j.powera.2024.100139.

[232] D. Wycisk, M. Oldenburger, M. G. Stoye, T. Mrkonjic, A. Latz. „Modified Plett-model for modeling voltage hysteresis in lithium-ion cells“. *Journal of Energy Storage* 52 (2022), 105016. DOI: 10.1016/j.est.2022.105016.

[233] C. P. Graells, M. S. Trimboli, G. L. Plett. „Differential hysteresis models for a silicon-anode Li-ion battery cell“. 2020 IEEE Transportation Electrification Conference & Expo (ITEC) (2020). DOI: 10.1109/ITEC48692.2020.9161591.

[234] J. Knorr, J. Li, M. Schamel, T. Kufner, A. Adam, M. A. Danzer. „Active Material Lithiation in Gr/SiOx Blend Anodes at Increased C-Rates“. *Journal of The Electrochemical Society* 171 (2024), 080512. DOI: 10.1149/1945-7111/ad68a9.

[235] E. Barsoukov. „Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications“. 2nd ed. Hoboken: John Wiley & Sons Incorporated, 2005. URL: https://ebookcentral.proquest.com/lib/kxp/detail.action?docID=226625.

[236] M. Atwair, P. Coman, R. E. White. „Modeling the Influence of Silicon Content on Electrochemical Performance of Silicon-Graphite Blended Electrodes Considering Voltage Hysteresis“. *Journal of The Electrochemical Society* 172 (2025), 070519. DOI: 10.1149/1945-7111/adeecd.

[237] C. Heubner, T. Liebmann, O. Lohrberg, S. Cangaz, S. Maletti, A. Michaelis. „Understanding Component–Specific Contributions and Internal Dynamics in Silicon/Graphite Blended Electrodes for High–Energy Lithium–Ion Batteries“. *Batteries & Supercaps* 5 (2022). DOI: 10.1002/batt.202100182.

[238] T. Liebmann, C. Heubner, C. Lämmel, M. Schneider, A. Michaelis. „Investigations on the Effective Electric Loads in Blended Insertion Electrodes for Lithium–Ion Batteries“. *ChemElectroChem* 6 (2019), 5728–5734. DOI: 10.1002/celc.201901554.

[239] H. Seyle. „Stress in Health and Disease“. Elsevier, 1976. DOI: 10.1016/C2013-0-06263-9.

[240] J. Kim, W. Lee, J. Seok, S. Park, J. K. Yoon, S.-B. Yoon, W.-S. Yoon. „Electrochemical profiling method for diagnosis of inhomogeneous reactions in lithium-ion batteries“. *Cell Reports Physical Science* 4 (2023), 101331. DOI: 10.1016/j.xcrp.2023.101331.

[241] Y. Qi, T. Jang, V. Ramadesigan, D. T. Schwartz, V. R. Subramanian. „Is There a Benefit in Employing Graded Electrodes for Lithium-Ion Batteries?“ *Journal of The Electrochemical Society* 164 (2017), A3196–A3207. DOI: 10.1149/2.1051713jes.

[242] L. Kraft, J. B. Habedank, A. Frank, A. Rheinfeld, A. Jossen. „Modeling and Simulation of Pore Morphology Modifications using Laser-Structured Graphite Anodes in Lithium-Ion Batteries“. *Journal of The Electrochemical Society* 167 (2020), 013506. DOI: 10.1149/2.0062001JES.

[243] E. Bohn, T. Eckl, M. Kamlah, R. McMeeking. „A Model for Lithium Diffusion and Stress Generation in an Intercalation Storage Particle with Phase Change“. *Journal of The Electrochemical Society* 160 (2013), A1638–A1652. DOI: 10.1149/2.011310jes.

[244] M. Kim, A. Ayyaswamy, M. T. Hasan, B. S. Vishnugopi, S. P. Rangarajan, P. P. Mukherjee. „Mechanistic understanding of fast charging in silicon-graphite composite anodes“. *Energy Storage Materials* 84 (2026), 104771. DOI: 10.1016/j.ensm.2025.104771.

[245] M. Ashuri, Q. He, L. L. Shaw. „Silicon as a potential anode material for Li-ion batteries: where size, geometry and structure matter“. *Nanoscale* 8 (2016), 74–103. DOI: 10.1039/c5nr05116a.

[246] C. Liu, O. Arcelus, T. Lombardo, H. Oularbi, A. A. Franco. „Towards a 3D-resolved model of Si/Graphite composite electrodes from manufacturing simulations“. *Journal of Power Sources* 512 (2021), 230486. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2021.230486.

[247] F. Silveri et al. „Multiscale modelling of Si based Li-ion battery anodes“. *Journal of Power Sources* 598 (2024), 234109. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2024.234109.

[248] A. J. Louli, J. Li, S. Trussler, C. R. Fell, J. R. Dahn. „Volume, Pressure and Thickness Evolution of Li-Ion Pouch Cells with Silicon-Composite Negative Electrodes“. *Journal of The Electrochemical Society* 164 (2017), A2689–A2696. DOI: 10.1149/2.1691712jes.

[249] S. C. Jung, H.-J. Kim, J.-H. Kim, Y.-K. Han. „Atomic-Level Understanding toward a High-Capacity and High-Power Silicon Oxide (SiO) Material“. *The Journal of Physical Chemistry C* 120 (2016), 886–892. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b10589.

[250] D. R. Askeland, W. J. Wright. „The science and engineering of materials“. Seventh edition. SI Edition. Boston, MA: Cengage Learning, 2016.

[251] Z. Zeng, N. Liu, Q. Zeng, S. W. Lee, W. L. Mao, Y. Cui. „In situ measurement of lithiation-induced stress in silicon nanoparticles using micro-Raman spectroscopy“. *Nano Energy* 22 (2016), 105–110. DOI: 10.1016/j.nanoen.2016.02.005.

[252] H. Tian, L. T. Gao, Z.-S. Guo. „Microstructural Adjusting Crack Evolution of Polycrystalline NCM Particle during Charge/Discharge Cycle“. *Journal of The Electrochemical Society* 169 (2022), 090513. DOI: 10.1149/1945-7111/ac8ee3.

[253] W. Ai, B. Wu, E. Martínez-Pañeda. „A coupled phase field formulation for modelling fatigue cracking in lithium-ion battery electrode particles“. *Journal of Power Sources* 544 (2022), 231805. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2022.231805.

[254] S. Randau et al. „Benchmarking the performance of all-solid-state lithium batteries“. *Nature Energy* 5 (2020), 259–270. DOI: 10.1038/s41560-020-0565-1.

[255] J. Hartel, L. Ketter, E. Schlautmann, E. Šimon, K. Végsö, P. Ayyanusamy, T. Bernges, P. Siffalovic, W. G. Zeier. „On the Role of Reaction Current Distribution to Attain Competitive Solid-State Batteries“. *Angewandte Chemie (International ed. in English)* (2026), e2890151. DOI: 10.1002/anie.2890151.

[256] M. Sakakura, Y. Suzuki, T. Yamamoto, Y. Yamamoto, M. Motoyama, Y. Iriyama. „Low–Resistive $LiCoO_2/Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_2(PO_4)_3$ Interface Formation by Low–Temperature Annealing Using Aerosol Deposition“. *Energy Technology* 9 (2021). DOI: 10.1002/ente.202001059.

[257] S. Iwasaki, T. Hamanaka, T. Yamakawa, W. C. West, K. Yamamoto, M. Motoyama, T. Hirayama, Y. Iriyama. „Preparation of thick-film $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ electrodes by aerosol deposition and its application to all-solid-state batteries“. *Journal of Power Sources* 272 (2014), 1086–1090. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.09.038.

[258] V. Laue, F. Röder, U. Krewer. „Joint structural and electrochemical modeling: Impact of porosity on lithium-ion battery performance“. *Electrochimica Acta* 314 (2019), 20–31. DOI: 10.1016/j.electacta.2019.05.005.

[259] V. Laue, N. Wolff, F. Röder, U. Krewer. „Modeling the Influence of Mixing Strategies on Microstructural Properties of All–Solid–State Electrodes“. *Energy Technology* 8 (2020), 660. DOI: 10.1002/ente.201801049.

[260] E. Schlautmann et al. „Impact of the Solid Electrolyte Particle Size Distribution in Sulfide–Based Solid–State Battery Composites“. *Advanced Energy Materials* 13 (2023), 2302309. DOI: 10.1002/aenm.202302309.

[261] A. Bielefeld, D. A. Weber, J. Janek. „Modeling Effective Ionic Conductivity and Binder Influence in Composite Cathodes for All-Solid-State Batteries“. *ACS applied materials & interfaces* 12 (2020), 12821–12833. DOI: 10.1021/acsami.9b22788.

[262] S. Randau et al. „On the Additive Microstructure in Composite Cathodes and Alumina-Coated Carbon Microwires for Improved All-Solid-State Batteries“. *Chemistry of Materials* 33 (2021), 1380–1393. DOI: 10.1021/acs.chemmater.0c04454.

[263] J. Joos, A. Buchele, A. Schmidt, A. Weber, E. Ivers-Tiffée. „Virtual Electrode Design for Lithium–Ion Battery Cathodes“. *Energy Technology* 9 (2021), e156. DOI: 10.1002/ente.202000891.

[264] H. Xu et al. „Guiding the Design of Heterogeneous Electrode Microstructures for Li–Ion Batteries: Microscopic Imaging, Predictive Modeling, and Machine Learning“. *Advanced Energy Materials* 11 (2021), A697. DOI: 10.1002/aenm.202003908.

[265] Z. Siroma, T. Sato, T. Takeuchi, R. Nagai, A. Ota, T. Ioroi. „AC impedance analysis of ionic and electronic conductivities in electrode mixture layers for an all-solid-state lithium-ion battery“. *Journal of Power Sources* 316 (2016), 215–223. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.03.059.

[266] L. Hennerici, D. Bröse, M. Schamel, S. Lang, P. Ficht, D. Kramer, R. Mönig, M. A. Danzer, R. Moos. „Progress in the Cycling Performance of Oxidic Solid-State Batteries Fabricated at Room Temperature by Powder Aerosol Deposition“. *Journal of The Electrochemical Society* 173 (2026), 040517. DOI: 10.1149/1945-7111/ae4543.

[267] M. Balaish et al. „Emerging processing guidelines for solid electrolytes in the era of oxide-based solid-state batteries“. *Chemical Society reviews* 54 (2025), 8925–9007. DOI: 10.1039/D5CS00358J.

[268] A. Bielefeld, D. A. Weber, R. Rueß, V. Glavas, J. Janek. „Influence of Lithium Ion Kinetics, Particle Morphology and Voids on the Electrochemical Performance of Composite Cathodes for All-Solid-State Batteries“. *Journal of The Electrochemical Society* 169 (2022), 020539. DOI: 10.1149/1945-7111/ac50df.

[269] M. Ihrig et al. „Low temperature sintering of fully inorganic all-solid-state batteries – Impact of interfaces on full cell performance“. *Journal of Power Sources* 482 (2021), 228905. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2020.228905.

[270] E. J. Cheng et al. „Li-stuffed garnet solid electrolytes: Current status, challenges, and perspectives for practical Li-metal batteries“. *Energy Storage Materials* 75 (2025), 103970. DOI: 10.1016/j.ensm.2024.103970.

[271] M. Cronau, A. Paulus, L. P. Pescara, M. Kroll, D. Renz, J. A. Mekontso, A. Marx, B. Roling. „What Limits the Rate Capability of Ultrathick Composite Electrodes in Lithium–Ion Batteries? A Case Study on the Thickness–Dependent Impedance of $LiCoO_2$ Cathodes“. *Batteries & Supercaps* 5 (2022), e202200194. DOI: 10.1002/batt.202200194.

[272] Q.-S. Liu et al. „Effective transport network driven by tortuosity gradient enables high-electrochem-active solid-state batteries“. *National science review* 10 (2023), nwac272. DOI: 10.1093/nsr/nwac272.

[273] T. Shi, Q. Tu, Y. Tian, Y. Xiao, L. J. Miara, O. Kononova, G. Ceder. „High Active Material Loading in All–Solid–State Battery Electrode via Particle Size Optimization“. *Advanced Energy Materials* 10 (2020), 67. DOI: 10.1002/aenm.201902881.

[274] Y. B. Sim, B. K. Park, K. J. Kim. „Reasonable design of thick electrodes in lithium-ion batteries“. *Frontiers in Batteries and Electrochemistry* 2 (2023). DOI: 10.3389/fbael.2023.1272439.

[275] D. V. Horváth, J. Coelho, R. Tian, V. Nicolosi, J. N. Coleman. „Quantifying the Dependence of Battery Rate Performance on Electrode Thickness“. *ACS Applied Energy Materials* 3 (2020), 10154–10163. DOI: 10.1021/acsaem.0c01865.

[276] D. Li, Q. Lv, C. Zhang, W. Zhou, H. Guo, S. Jiang, Z. Li. „The Effect of Electrode Thickness on the High-Current Discharge and Long-Term Cycle Performance of a Lithium-Ion Battery“. *Batteries* 8 (2022), 101. DOI: 10.3390/batteries8080101.

[277] J. Kang, M. Atwair, I. Nam, C.-J. Lee. „Experimental and numerical investigation on effects of thickness of NCM622 cathode in Li-ion batteries for high energy and power density“. *Energy* 263 (2023), 125801. DOI: 10.1016/j.energy.2022.125801.

[278] D. E. Goldberg. „Genetic algorithms in search, optimization, and machine learning“. *Addion wesley* 102 (1989), 36.

[279] H.-J. Noh, S. Youn, C. S. Yoon, Y.-K. Sun. „Comparison of the structural and electrochemical properties of layered $Li[Ni_xCo_yMn_z]O_2$ ($x = 1/3$, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8 and 0.85) cathode material for lithium-ion batteries“. *Journal of Power Sources* 233 (2013), 121–130. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.01.063.

[280] A. Shodiev et al. „Deconvoluting the benefits of porosity distribution in layered electrodes on the electrochemical performance of Li-ion batteries“. *Energy Storage Materials* 47 (2022), 462–471. DOI: 10.1016/j.ensm.2022.01.058.

[281] F. Maxharraj, G. Jashari, K. Nikolowski, M. Partsch, G. Cha, S. Christiansen, A. Michaelis. „Design of Multilayer Cathodes with Graded Porosity and Their Impact on Lithium–Ion Battery Performance“. *Energy Technology* 15 (2025), e1805389. DOI: 10.1002/ente.202501273.

[282] X. Lu et al. „3D microstructure design of lithium-ion battery electrodes assisted by X-ray nano-computed tomography and modelling“. *Nature communications* 11 (2020), 2079. DOI: 10.1038/s41467-020-15811-x.

[283] E. Schlautmann, J. Drews, L. Ketter, M. A. Lange, T. Danner, A. Latz, W. G. Zeier. „Graded Cathode Design for Enhanced Performance of Sulfide-Based Solid-State Batteries“. *ACS Energy Letters* 10 (2025), 1664–1670. DOI: 10.1021/acsenergylett.4c03243.

[284] Y. Dai, V. Srinivasan. „On Graded Electrode Porosity as a Design Tool for Improving the Energy Density of Batteries“. *Journal of The Electrochemical Society* 163 (2016), A406–A416. DOI: 10.1149/2.0301603jes.

Abbildungsverzeichnis

2.1 Schematischer Aufbau einer LIB mit angedeuteter Richtung des Ionen- und Elektronentransport im Entladefall. Der graue Hintergrund innerhalb der Zelle verdeutlicht die Elektrolytdurchflutung. 9

2.2 Schematische Darstellung der Antwort der Klemmenspannung einer Batteriezelle auf einen positiven Strompuls. 11

2.3 REM-Aufnahme einer mittels PAD gefertigten Kompositschicht aus LLZO und NMC (je 50 %) auf einem Substrat aus Aluminiumoxid. Angepasste Darstellung von Hennerici et al. [128], veröffentlicht unter CC BY 4.0. 23

2.4 a) Impedanzspektren einer PAD-LLZO-Schicht im Zellaufbau Cu | LLZO | Li nach moderater thermischer Nachbehandlung bei 400 °C in Abhängigkeit von der Betriebstemperatur. Die Impedanzwerte sind auf die Fläche und Dicke der LLZO-Schicht normiert. b) Berechnete Leitfähigkeit der thermisch nachbehandelten Schicht im Vergleich zu einer unbehandelten Schicht, aufgetragen über der reziproken Temperatur analog zu gängigen Darstellungen der Temperaturabhängigkeit im Arrhenius-Stil. Die durchgezogenen Linien veranschaulichen den Trend. Die Proben wurden vom Lehrstuhl für Funktionsmaterialien der Universität Bayreuth bereitgestellt. 24

3.1 Elektrodenmodell mit räumlicher Diskretisierung entlang der Ableiternormalen (Ortskoordinate x) und n sich wiederholenden Interkalationssträngen zwischen ionischem Pfad (oben) und elektronischem Pfad (unten). Zustandsgrößen sind blau eingefärbt. 35

3.2 Partikelmodell mit räumlicher Diskretisierung in radialer Richtung (Ortskoordinate r) von Partikeloberfläche (Partikelschale $j = 1$) zum Zentrum ($j = m$) unter der Annahme ideal sphärischer Partikel. Zustandsgrößen sind blau eingefärbt. 35

3.3 Masche über den obersten Pfad am Separator ($i = 1$) und dessen oberste Partikelschale ($j = 1$) zur Berechnung von U_{out}. Zustandsgrößen sind blau hervorgehoben. 40

3.4 Partikelmodell im Frequenzbereich mit m diskreten Partikelschalen, jeweils aufgebaut aus Feststoff-Diffusionswiderstand R_{diff} und differentieller Kapazität C_{diff}. 42

3.5 a) Gemessenes und modelliertes Impedanzspektrum einer SiOx-Elektrode im Frequenzbereich 50 mHz $\leq f \leq$ 10 kHz. b) Normierter Fehler des Real- und Imaginärteils für alle betrachteten Frequenzpunkte. 43

4.1 a) Schematische Darstellung der Modellstruktur für eine Gr/SiOx-Anode mit Veranschaulichung der ortsaufgelösten Diskretisierung entlang der Koordinate x vom Separator ($x = 0$) zum Stromableiter ($x = 1$). b) Partikelmodell mit radialer Diskretisierung entlang der Koordinate r von der Partikeloberfläche bis zum Zentrum unter der Annahme kugelförmiger Partikelgeometrie. c) Mit C/40 gemessene Pseudo-Ruhespannungskennlinien von SiOx und Gr, wobei unterschiedliche Verläufe für Lithiierung (untere Kurve) und Delithiierung (obere Kurve) dargestellt sind. Diese werden im Modell als OCP-Kurven hinterlegt. . . 52
4.2 Schematische Darstellung des Hystereseübergangs am Beispiel eines in blau eingezeichneten Wechsels von der oberen Delithiierungs- auf die untere Lithiierungskurve. 54
4.3 Lithiierungsvorgang der ME bei drei verschiedenen C-Raten mit Abbruch bei $U_{\text{cutoff}} = 10$ mV: Vergleich von Messung und Simulation. Klemmenspannung in a) bis c) und Stromaufteilung zwischen den beiden AM-Spezies in d) bis f), jeweils bei C/40, C/20 und C/10. 59
4.4 Lithiierungsvorgang der ME bei C/3 und 1C mit Abbruch bei $U_{\text{cutoff}} = 10$ mV: Vergleich von Messung und Simulation. Klemmenspannung in a) und b), Stromaufteilung zwischen den beiden AM-Spezies in c) und d). 60
4.5 Absolute Abweichung zwischen Simulation und Messung über dem DOL der ME bei Lithiierung mit verschiedenen C-Raten: a) C/40, b) C/20, c) C/10, d) C/3, e) 1C. Die Abweichung ist mittels $U_{\text{out,sim}} - U_{\text{out,mess}}$ berechnet. 61
4.6 Lithiierung der ME bei C/20 gefolgt von Delithiierung bei C/40: Vergleich von Messung und Simulation. Klemmenspannung in a), zugehörige Stromaufteilung zwischen den beiden AM-Spezies in b), materialspezifische DOL-Verläufe in c). 62
4.7 Beiträge von SiOx und Gr zur insgesamt nutzbaren Kapazität der ME während der Lithiierung bei unterschiedlichen C-Raten. Vergleich zwischen Messung [234] (o) und Simulation (x). Die durchgezogenen und gestrichelten Linien dienen als Orientierungshilfe. 63
4.8 Materialspezifische C-Raten mit räumlicher Auflösung entlang der Dimension x vom Separator (dunkel) bis zum Stromableiter (hell) während der Lithiierung bei C/10 in a) und C/3 in b). Zur Einordnung gibt die schwarze horizontale Linie die global angelegte C-Rate an. Die gestrichelte vertikale Linie markiert das Ende des Lithiierungsprozesses durch das Erreichen der Spannungsgrenze. . 65
4.9 Lokaler DOL mit räumlicher Auflösung entlang der Dimension x vom Separator (dunkel) bis zum Stromableiter (hell) während der Lithiierung bei C/10 in a) und C/3 in b). Die Verläufe sind über den Gesamt-DOL der ME aufgetragen, der zudem in Form der schwarzen Winkelhalbierenden eingezeichnet ist. Die gestrichelte vertikale Linie markiert das Ende des Lithiierungsprozesses durch das Erreichen der Spannungsgrenze. 68
4.10 Interpartikuläre DOL-Inhomogenität zwischen Separator und Stromableiter der beiden Materialfraktionen während der Lithiierung bei C/10 in a) und C/3 in b). 69

4.11 Intrapartikuläre DOL-Inhomogenität zwischen Partikeloberfläche und Partikelzentrum während der Lithiierung bei C/10 in a) und C/3 in b). Für beide Materialien sind jeweils sowohl die Verläufe der Partikel am Separator als auch die der Partikel am Stromableiter dargestellt. 70
4.12 Relatives Volumen der SiOx-Spezies während der C/3-Lithiierung, berechnet auf Basis der lokalen DOLs aus den Simulationsergebnissen. In a) ist das Partikel am Separator dargestellt, in b) das Partikel am Stromableiter. c) und d) zeigen die Gradienten der Volumenausdehnung über die Zeit. Die Plots enthalten jeweils den Verlauf von Partikeloberfläche und -zentrum. 73
4.13 Vergleich zwischen der Gr/SiOx-ME und einer reinen Gr-Elektrode. Lokale C-Rate an der Separatorgrenzfläche ($i = 1$) während der Lithiierung bei a) C/20 und b) C/3. Die gestrichelte vertikale Linie markiert das Ende des Lithiierungsprozesses der ME, wenn U_{cutoff} erreicht ist. 75

5.1 Zweidimensionale Ausschnitte der modellierten Mikrostrukturen einer Feststoffelektrode bestehend aus SE, AM und Restporosität in a) sowie einer konventionellen LIB-Elektrode bestehend aus AM und Flüssigelektrolyt in b). Die unterschiedlichen Maßstäbe der Achsen resultieren aus der stark abweichenden Größenordnung der Partikel: Der Ausschnitt in a) stellt eine mittels PAD gefertigte Schicht dar, die deutlich kleinere Partikel aufweist als konventionell hergestellte LIB-Elektroden. 85
5.2 Schematische Darstellung einer Kompositelektrodenstruktur mit Hervorhebung des stark gewundenen ionischen Transportpfades in Anlehnung an Janek und Zeier [26]. 86
5.3 Ergebnisse der Mikrostrukturmodellierung: Abhängigkeit der Transportparameter τ_{ion}, τ_{el} und A_{a} von ϵ_{AM} bei konstanter Restporosität von 7 %. 87
5.4 Impedanzspektrum einer mittels PAD hergestellten LLZO-Separatorschicht ohne thermische Nachbehandlung im Zellaufbau Cu | LLZO | Li. Die Messung wurde bei 70 °C durchgeführt. Die Probe wurde vom Lehrstuhl für Funktionsmaterialien der Universität Bayreuth hergestellt und freundlicherweise zur Charakterisierung des Impedanzverhaltens zur Verfügung gestellt. 88
5.5 Schematische Darstellung der modifizierten TLM-Struktur für die Modellierung von SSB-Elektroden. Die gegenüber der ursprünglichen Modellstruktur (siehe Unterkapitel 3.3) neu eingeführten Elemente sind rot hervorgehoben. 90
5.6 Schematische Darstellung des Vorgehens zur Kopplung des MSM mit dem TLM über die Skalierung der Modellparameter in Abhängigkeit von ϵ_{AM}. 91
5.7 Simulationsergebnisse bei Variation der Komposition und drei verschiedenen Werten von σ_{ion}. Gravimetrische Energiedichte über ϵ_{AM} für alle 18 untersuchten Kombinationen. 98

5.8 Detailbetrachtungen der Auswirkungen der ionischen Leitfähigkeit bei konstanter Komposition von 50 %: simulierte Entladekurven über der Ladungsmenge in a), Inhomogenität des DOL im Querschnitt der Elektrode von Separator ($x = 0$) zu Stromableiter ($x = 1$) zum Zeitpunkt des Erreichens der Entladeschlussspannung in b). 98
5.9 Simulationsergebnisse bei Variation der Komposition und Elektrodendicke. Gravimetrische Energiedichte über dem AM-Anteil für alle 24 untersuchten Kombinationen in a). Relative Kapazitätsausnutzung für alle Kombinationen in b). . 103
5.10 Simulationsergebnisse bei Variation der Komposition und Elektrodendicke: Inhomogenität des DOL im Querschnitt der Elektrode über der normierten Elektrodendicke von Separator ($x = 0$) zu Stromableiter ($x = 1$) zum Zeitpunkt des Erreichens der Entladeschlussspannung bei 30 % AM-Anteil in a) und 50 % AM-Anteil in b). 105
5.11 Optimale Designparameter ϵ_{AM} und d_{el} für verschiedene j_{dch}. 107
5.12 Simulationsergebnisse für verschiedene Werte der elektronischen Leitfähigkeit σ_{el} bei Variation des Aktivmaterialanteils ϵ_{AM}. Gravimetrische Energiedichte in a) und relative Kapazitätsausnutzung in b), jeweils über den AM-Anteil aufgetragen für alle untersuchten Kombinationen. 110
5.13 Simulationsergebnisse bei Variation der elektronischen Leitfähigkeit des AM: Inhomogenität des DOL im Querschnitt der Elektrode von Separator ($x = 0$) zu Stromableiter ($x = 1$) zum Zeitpunkt des Erreichens der Entladeschlussspannung. Exemplarisch sind die Kompositionen mit 30 % AM-Anteil in a) und 50 % AM-Anteil in b) dargestellt. 111
5.14 Logarithmisch aufgetragene Absolutwerte von R_{ion} und R_{el} in Abhängigkeit von ϵ_{AM}. Die drei verschiedenen Annahmen von R_{el} resultieren gemäß indirekter Proportionalität aus der Variation von σ_{el}. 113
5.15 Simulationsergebnisse für verschiedene Werte des Ladungstransferwiderstandes R_{CT} bei Variation des Aktivmaterialanteils ϵ_{AM}. Gravimetrische Energiedichte in a) und relative Kapazitätsausnutzung in b), jeweils über den AM-Anteil aufgetragen für alle untersuchten Kombinationen. 115
5.16 Inhomogenität von DOL_{loc} entlang der normierten Elektrodendicke ($x = 0$: Separator, $x = 1$: Stromableiter) zum Zeitpunkt des Erreichens der Entladeschlussspannung bei Variation von R_{CT}. Es wird exemplarisch eine Komposition mit $\epsilon_{\mathrm{AM}} = 50$ % betrachtet. 116
5.17 Inhomogenität der lokalen C-Rate innerhalb der Elektrode ($x = 0$: Separator, $x = 1$: Stromableiter) während der CC-Entladung bei Variation von R_{CT}. Simulation mit Referenzparameter $R_{\mathrm{CT,ref}}$ in a) sowie mit um zwei bzw. drei Dekaden erhöhtem Wert in b) bzw. c). Dargestellt sind die zeitlichen Verläufe über der Entladekapazität für sechs äquidistant über die Elektrodendicke verteilte Segmente der Elektrode mit $\epsilon_{\mathrm{AM}} = 50$ %. Die Farbgebung kennzeichnet den Wert der Ortskoordinate x. 117

A.1 Verwendete Parameter für die kinetischen Widerstände des Mischelektroden-TLM. Materialspezifische Parameter für a) SiOx und b) Gr mit Grenzflächen- und Festkörperdiffusionswiderständen als Ergebnis der Parameteridentifikation anhand von EIS-Daten bei verschiedenen DOLs, markiert durch Kreise. Die durchgezogenen Linien geben die interpolierten Werte an. Zur Vereinfachung wird die Summe der beiden Grenzflächenwiderstände R_{CT} und R_{SEI} dargestellt. c) Globale materialunabhängige Parameter der Mischelektrode (R_{ion} und R_0). . 155

B.1 Impedanzspektren einer SSB-Vollzelle im Aufbau Li | LLZO | LLZO/NMC, wobei die NMC/LLZO-Kompositkathode und der LLZO-Separator jeweils mittels PAD hergestellt wurden. Die Spektren sind bei unterschiedlichen Ladezuständen aufgenommen, was sich in den unterschiedlichen Werten der relaxierten Ruhespannung U_{OCV} äußert. Die Zelle wurde vom Lehrstuhl für Funktionsmaterialien der Universität Bayreuth bereitgestellt. 158

Tabellenverzeichnis

4.1 Übersicht über das Vorgehen zur Bestimmung der verschiedenen Parameter des ME-Modells. Unterscheidung zwischen den beiden Ebenen der materialspezifischen Parameter (m) für jede AM-Spezies sowie der globalen Parameter der ME (g). . . . 56
4.2 Simulationsergebnisse: Maximale lokale C-Raten der Gr- und SiOx-Spezies sowie erreichter Gesamt-DOL der ME während der Lithiierung bis $U_{\mathrm{cutoff}} = 10\,\mathrm{mV}$ für verschiedene global angelegte C-Raten. . . . 66
4.3 Vergleich zwischen der Gr/SiOx-ME und der reinen Gr-Elektrode. Auswertung von Stressindikatoren während der Lithiierung bei verschiedenen global angelegten C-Raten. . . . 76

5.1 Eingangsgrößen des Mikrostrukturmodells. . . . 86
5.2 Übersicht über die Berechnung der Skalierungsfaktoren β der für die nachfolgenden Studien relevanten TLM-Parameter in Abhängigkeit der jeweils relevanten mikrostrukturellen Größe der Kompositelektrode. . . . 92
5.3 Verwendete elektrochemische Größen aus der Literatur zur Erstellung des synthetischen Parametersatzes. . . . 94
5.4 Skalierung von j_{dch} bei Variation von d_{el}. . . . 102
5.5 Resultierende C-Raten bei Variation von ϵ_{AM}. . . . 103
5.6 Optimale Designparameter ϵ_{AM} und d_{el} sowie resultierende Werte der Zielgröße e_{m} für verschiedene j_{dch}. . . . 107

A.1 Übersicht der durchgeführten Messungen von Knorr et al. [234], die zur Parametrierung und Validierung des Mischelektrodenmodells verwendet wurden. Alle in der Tabelle genannten Messungen wurden mit denselben Gr- bzw. SiOx-Zellen durchgeführt. Die Umgebungstemperatur betrug 25 °C. Weitere Details, insbesondere zum Zellaufbau und zu den Materialeigenschaften, sind der Veröffentlichung von Knorr et al. zu entnehmen. . . . 156
A.2 Übersicht über die Berechnung der Skalierungsfaktoren β der TLM-Parameter in Abhängigkeit von der jeweils relevanten mikrostrukturellen Größe der Kompositelektrode. . . . 157

Anhang

A Ergänzende Informationen zum Mischelektrodenmodell

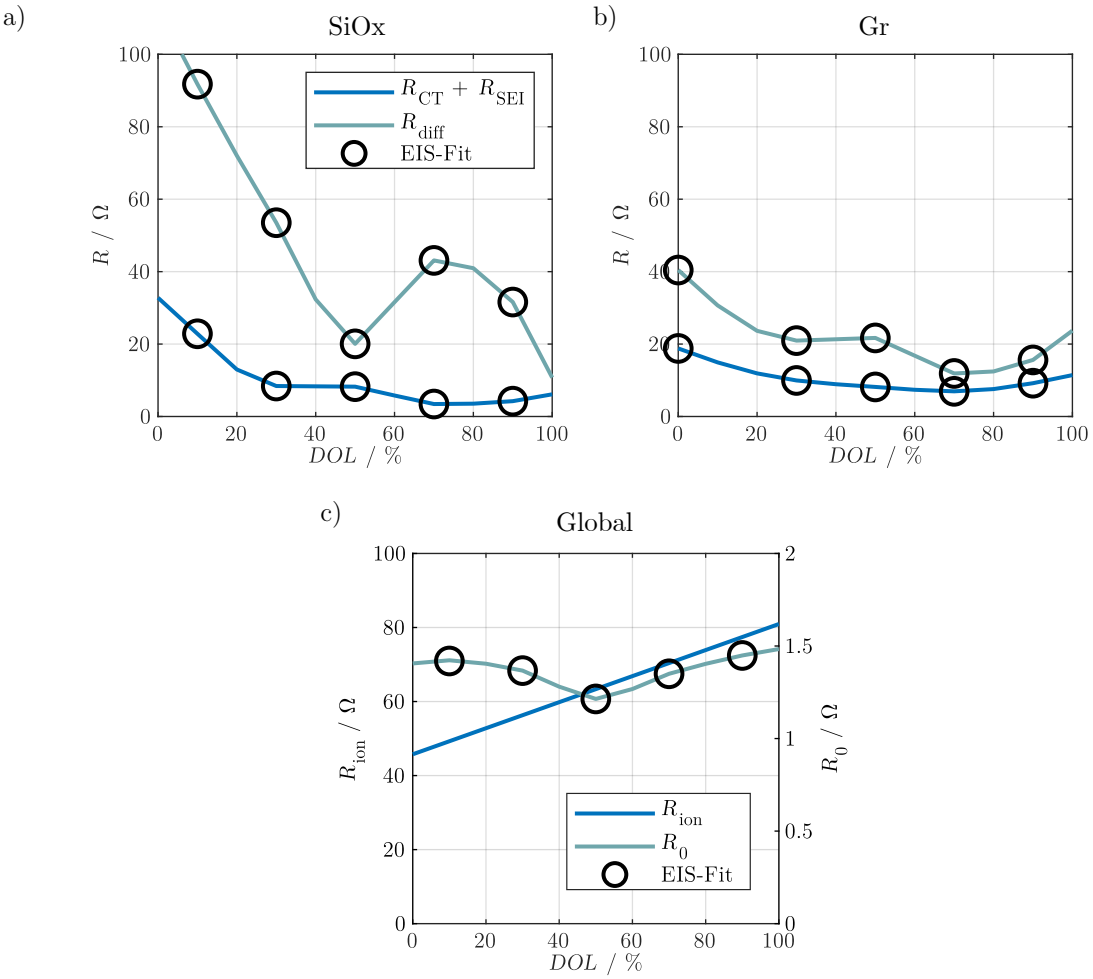


Abbildung A.1: Verwendete Parameter für die kinetischen Widerstände des Mischelektroden-TLM. Materialspezifische Parameter für a) SiOx und b) Gr mit Grenzflächen- und Festkörperdiffusionswiderständen als Ergebnis der Parameteridentifikation anhand von EIS-Daten bei verschiedenen DOLs, markiert durch Kreise. Die durchgezogenen Linien geben die interpolierten Werte an. Zur Vereinfachung wird die Summe der beiden Grenzflächenwiderstände R_{CT} und R_{SEI} dargestellt. c) Globale materialunabhängige Parameter der Mischelektrode (R_{ion} und R_0).

Tabelle A.1: Übersicht der durchgeführten Messungen von Knorr et al. [234], die zur Parametrierung und Validierung des Mischelektrodenmodells verwendet wurden. Alle in der Tabelle genannten Messungen wurden mit denselben Gr- bzw. SiOx-Zellen durchgeführt. Die Umgebungstemperatur betrug 25 °C. Weitere Details, insbesondere zum Zellaufbau und zu den Materialeigenschaften, sind der Veröffentlichung von Knorr et al. zu entnehmen.

Messung	Details
Pseudo-OCP-Kennlinie	• Aufbau: Halbzellen der Gr-und SiOx-Reinelektroden mit metallischer Li-Gegenelektrode • Konstantstrom-Lithiierung und -Delithiierung mit C/40 • Spannungsbereich: 0.01 V bis 1.2 V
EIS	• Aufbau: Halbzellen der Gr-und SiOx-Reinelektroden mit metallischer Li-Gegenelektrode • Relaxationszeit vor der Gr-Messung: 3 h • Galvanostatische Messung • Frequenzbereich: 100 mHz bis 10 kHz • Kapazitätsbezogene DOL-Stützstellen (SiOx): 10 %, 30 %, 50 %, 70 % und 90 % • Kapazitätsbezogene DOL-Stützstellen (Gr): 0 %, 30 %, 50 %, 70 % und 90 % • Grund für inkonsistente Stützstellen: verrauschte und deshalb unbrauchbare EIS-Messung der Gr-Zelle bei 10 % DOL
Lithiierung bei unterschiedlichen C-Raten	• Aufbau: Zwei Halbzellen (Gr und SiOx) in paralleler Verschaltung zur Abbildung eines Mischelektroden-Aufbaus • Lithiierung bei C/40, C/20, C/10, C/3 und 1C mit jeweils anschließender Delithiierung bei C/40 • Spannungsbereich: 0.01 V bis 1.2 V • Relaxationszeit zwischen den Messungen: 1 h

B Ergänzende Informationen zur Modellierung der Feststoffelektrode

Tabelle A.2: Übersicht über die Berechnung der Skalierungsfaktoren β der TLM-Parameter in Abhängigkeit von der jeweils relevanten mikrostrukturellen Größe der Kompositelektrode.

TLM-Parameter	Einflussgröße	Berechnung des Skalierungsfaktors
R_{CT}	A_{a}	$\beta_{\mathrm{RCT}}(\epsilon_{\mathrm{AM}}) = A_{\mathrm{a}}(\epsilon_{\mathrm{AM,ref}}) \cdot A_{\mathrm{a}}(\epsilon_{\mathrm{AM}})^{-1}$
C_{CT}	A_{a}	$\beta_{\mathrm{CCT}}(\epsilon_{\mathrm{AM}}) = \beta_{\mathrm{RCT}}(\epsilon_{\mathrm{AM}})^{-1}$
R_{SEI}, C_{SEI}	A_{a}	identisch zu R_{CT}, C_{CT}
R_{ion}	$\sigma_{\mathrm{ion,eff}}$	$\beta_{\mathrm{Rion}}(\epsilon_{\mathrm{AM}}) = \sigma_{\mathrm{ion,eff}}(\epsilon_{\mathrm{AM,ref}}) \cdot \sigma_{\mathrm{ion,eff}}(\epsilon_{\mathrm{AM}})^{-1}$
C_{ion}	$\sigma_{\mathrm{ion,eff}}$	$\beta_{\mathrm{Cion}}(\epsilon_{\mathrm{AM}}) = \beta_{\mathrm{Rion}}(\epsilon_{\mathrm{AM}})^{-1}$
R_{el}	$\sigma_{\mathrm{el,eff}}$	$\beta_{\mathrm{el}}(\epsilon_{\mathrm{AM}}) = \sigma_{\mathrm{el,eff}}(\epsilon_{\mathrm{AM,ref}}) \cdot \sigma_{\mathrm{el,eff}}(\epsilon_{\mathrm{AM}})^{-1}$
R_{diff}	ϵ_{AM}	$\beta_{\mathrm{Rdiff}}(\epsilon_{\mathrm{AM}}) = \epsilon_{\mathrm{AM,ref}} \cdot {\epsilon_{\mathrm{AM}}}^{-1}$
C_{n}	ϵ_{AM}	$\beta_{\mathrm{Cn}}(\epsilon_{\mathrm{AM}}) = \epsilon_{\mathrm{AM}} \cdot {\epsilon_{\mathrm{AM,ref}}}^{-1}$
R_0	-	-

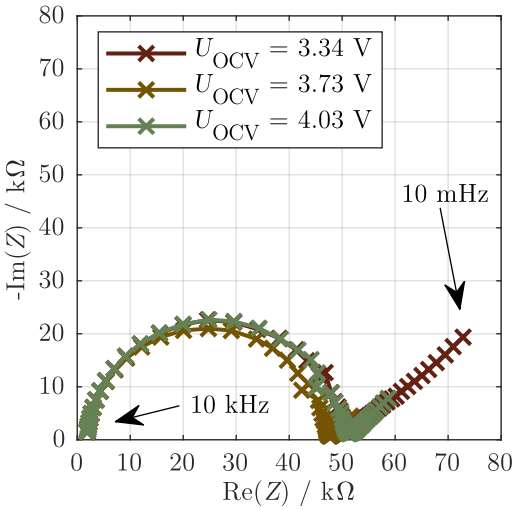


Abbildung B.1: Impedanzspektren einer SSB-Vollzelle im Aufbau Li | LLZO | LLZO/NMC, wobei die NMC/LLZO-Kompositkathode und der LLZO-Separator jeweils mittels PAD hergestellt wurden. Die Spektren sind bei unterschiedlichen Ladezuständen aufgenommen, was sich in den unterschiedlichen Werten der relaxierten Ruhespannung U_{OCV} äußert. Die Zelle wurde vom Lehrstuhl für Funktionsmaterialien der Universität Bayreuth bereitgestellt.

C Publikationsliste

Wissenschaftliche Veröffentlichungen

[I] L. Hennerici, D. Bröse, M. Schamel, S. Lang, P. Ficht, D. Kramer, R. Mönig, M. A. Danzer, R. Moos. „Progress in the Cycling Performance of Oxidic Solid-State Batteries Fabricated at Room Temperature by Powder Aerosol Deposition“. *Journal of The Electrochemical Society* 173 (2026), 040517. DOI: 10.1149/1945-7111/ae4543.

[II] L. Hennerici, P. Ficht, M. Schamel, U. Mansfeld, M. Linz, D. Paulus, J. Kita, M. A. Danzer, R. Moos. „Lithium All–Solid–State Batteries Fabricated at Room Temperature by the Powder Aerosol Deposition Method with Garnet–Type Electrolyte and Graded Composite Cathode“. *Advanced Materials Technologies* 10 (2025), 2400745. DOI: 10.1002/admt.202400745.

[III] M. Schamel, J. Knorr, A. Kinberger, M. A. Danzer. „Blend Electrodes in Lithium–Ion Batteries: Investigation of Inhomogeneities Using a Spatially Resolved Transmission Line Model“. *Batteries & Supercaps* 8 (2025), e202500147. DOI: 10.1002/batt.202500147.

[IV] J. Knorr, J. Li, M. Schamel, T. Kufner, A. Adam, M. A. Danzer. „Active Material Lithiation in Gr/SiOx Blend Anodes at Increased C-Rates“. *Journal of The Electrochemical Society* 171 (2024), 080512. DOI: 10.1149/1945-7111/ad68a9.

[V] C. Plank, T. Rüther, L. Jahn, M. Schamel, J. P. Schmidt, F. Ciucci, M. A. Danzer. „A review on the distribution of relaxation times analysis: A powerful tool for process identification of electrochemical systems“. *Journal of Power Sources* 594 (2024), 233845. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2023.233845.

[VI] F. Katzer, P. Mößle, M. Schamel, M. A. Danzer. „Adaptive fast charging control using impedance-based detection of lithium deposition“. *Journal of Power Sources* 555 (2023), 232354. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2022.232354.

[VII] T. Rüther, C. Plank, M. Schamel, M. A. Danzer. „Detection of inhomogeneities in serially connected lithium-ion batteries“. *Applied Energy* 332 (2023), 120514. DOI: 10.1016/j.apenergy.2022.120514.

[VIII] T. Rüther, M. Schamel, C. Plank, F. Schomburg, F. Röder, M. A. Danzer. „Cell-to-cell variation beyond parameter analysis — Identification and correlation of processes in Lithium-Ion Batteries using a combined distribution of relaxation times analysis“. *Journal of Power Sources* 587 (2023), 233677. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2023.233677.

[IX] M. Stevenson, S. Weiß, G. Cha, M. Schamel, L. Jahn, D. Friedrich, M. A. Danzer, J. Y. Cheong, J. Breu. „Osmotically Delaminated Silicate Nanosheet-Coated NCM for Ultra-Stable Li+ Storage and Chemical Stability Toward Long-Term Air Exposure“. *Small* 19 (2023), e2302617. DOI: 10.1002/smll.202302617.

Konferenzbeiträge

[X] M. Schamel, M. A. Danzer. „Model-based prediction of the electrochemical performance of all-solid-state composite cathodes fabricated by powder aerosol deposition“. Advanced Battery Power, Münster, Deutschland (2024).

[XI] M. Schamel, M. A. Danzer. „Simulating the current split between active material species in blend electrodes using a transmission line model“. 20th Symposium on Modeling and Experimental Validation of Electrochemical Energy Technologies, Baden, Schweiz (2024).

[XII] M. Sozak, L. Hennerici, M. Schamel, M. Linz, S. Knies, J. Kita, M. Bianchini, M. A. Danzer, R. Moos. „Room temperature fabrication of battery components via Powder Aerosol Deposition“. Advanced Battery Power, Münster, Deutschland (2024).

[XIII] L. Hennerici, M. Linz, M. Schamel, T. Nazarenus, J. Kita, M. A. Danzer, R. Moos. „Powder Aerosol Deposition, a Novel Way for Processing Garnet Solid Electrolytes to fabricate All-Solid-State Batteries“. The 4th World Conference on Solid Electrolytes for Advanced Applications, Garnets and Competitors, Tromso, Norwegen (2023).

[XIV] T. Rüther, C. Plank, M. Schamel, G. Ohnemüller, B. Rosemann, F. Döpper, M. A. Danzer. „Detection of inhomogeneities in serially connected lithium-ion batteries“. Advanced Battery Power, Aachen, Deutschland (2023).

[XV] M. Schamel, M. A. Danzer. „Using a spatially resolved transmission line model for virtual design optimization of battery electrodes by comparing graded and non-graded electrodes“. Advanced Battery Power, Aachen, Deutschland (2023).