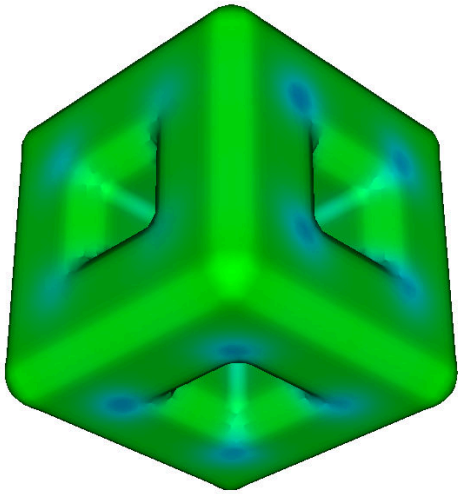
3D-Simulation der Beladung eines Graphitpartikels in der Anode eines Lithium-Ionen-Akkus



Abschlussbericht der Kooperationsphase 2022/23

Durchgeführt am
Institut für Angewandte Materialien - Mikrostruktur-Modellierung und Simulation (IAM-MMS),
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Betreut durch M.Sc. Simon Daubner und M.Sc. Marcel Weichel

Rasmus Ellwanger, Finn Regenhardt, Kurs KA 17

Inhaltsverzeichnis

Abstract **1**

Kurzzusammenfassung **2**

1 Einleitung **3**
1.1 Aufbau eines Lithium-Ionen-Akkus . . . 3
1.2 Funktionsweise eines Lithium-Ionen-Akkus . . . 4
1.3 Graphit als Anoden-Material . . . 4
1.3.1 Graphitstruktur . . . 4
1.3.2 Vorteile und Nachteile . . . 5
1.3.3 Möglichkeiten der Variation . . . 5

2 Material und Methoden **6**
2.1 Diffusion . . . 6
2.1.1 1D-Diffusions-Simulation . . . 7
2.1.2 2D-Diffusions-Simulation . . . 9
2.1.3 3D-Diffusions-Simulation . . . 11
2.2 Staging Mechanism . . . 12

3 Programmcode **14**
3.1 Funktion . . . 14
3.1.1 Simulationsumgebung - Partikelform . . . 14
3.1.2 calcDcDt . . . 15
3.2 Forschungsbeitrag der Arbeit . . . 16

4 Ergebnisse - Diskussion **19**
4.1 Aufladevorgänge bei unterschiedlichem Oberflächen-Volumen-Verhältnis . . . 19
4.1.1 Fragestellung . . . 19
4.1.2 Methoden . . . 19
4.1.3 Ergebnisse . . . 20
4.1.4 Diskussion . . . 23
4.2 Spannungen bei verschiedenen Ladegeschwindigkeiten . . . 24
4.2.1 Fragestellung . . . 24
4.2.2 Methoden . . . 24
4.2.3 Ergebnisse . . . 24
4.2.4 Diskussion . . . 26

5 Zusamenfassung - Ausblick **28**

Danksagung **29**

Verzeichnisse **III**
Begriffsverzeichnis III
Abkürzungsverzeichnis III
Abbildungsverzeichnis IV
Tabellenverzeichnis V

Quellen **VI**
Quellenverzeichnis VI
Benutzte Programme VII
Literaturverzeichnis VII
Bilderquellen VIII

Anhang **IX**

Selbstständigkeitserklärung **XVI**

Abstract

Climate change is one of the major challenges that we are currently facing as society. There are many ways we can become more environmentally friendly and one that is most discussed by politicians and the public, is electrification. To have a more electrified society, batteries play a key role to be independent from the grid, to power cars and other devices.
Currently, lithium-ion batteries are the gold standard. While there is extensive research into new and better ways to store energy to power cars and everyday tools, we still use graphite, which has been a key component of batteries for 30 years. Graphite is used as the material for the negative electrode, or anode, in a battery. As such, during the charging and discharging process, it acts as a host for the lithium-ion. During charge, the individual graphite particles are subjected to electrochemical forces that cause intercalation of lithium ions followed by diffusion within the individual particles.
While it is intrinsically difficult to observe how individual particles undergo charging *in operando* (i.e. during operation of the battery cell), it is possible to simulate it. This is what will be discussed in this paper. First, we will give an overview of what theoretically happens inside a battery during charging. Second, we will discuss the code we used for our research to find better and more suitable graphite particles for our needs. We used a code developed in cooperation with the Institute for Applied Materials - Microstructural modeling and simulation (IAM-MMS) at the Karlsruhe Institute of Technology (KIT) to simulate different 3D shapes of particles. We first focused on comparing graphite particles with the same volume but different surface structures. Secondly, we focused on the different ways of charging the particles.
In conclusion, we observed that faster charging leads to graphite particles not using their maximum storage capacity. However, a higher surface to volume ratio helps to increase the used storage capacity, while a smaller ratio reduces it even more.

Kurzzusammenfassung

Der Klimawandel ist eine der größten Herausforderungen, mit denen wir als Gesellschaft derzeit konfrontiert sind. Es gibt viele Möglichkeiten, wie wir umweltfreundlicher werden können; die von Politikern und der Öffentlichkeit am häufigsten diskutierte ist die Elektrifizierung unserer Gesellschaft. Für eine stärker elektrifizierte Gesellschaft spielen Akkus eine Schlüsselrolle, um Autos und andere Geräte unabhängig vom Stromnetz zu betreiben.
Derzeit sind Lithium-Ionen-Akkus dabei der Goldstandard. Trotz intensiver Forschung an neuen und besseren Möglichkeiten zur Energiespeicherung für Autos und Alltagsgeräte verwenden wir nach wie vor Graphit. Graphit ist dabei schon seit 30 Jahren ein wichtiger Bestandteil von Akkus, wobei es als Material für die negative Elektrode (Anode) verwendet wird. Während des Lade- und Entladevorgangs dient es als Träger für die Lithium-Ionen. Während des Ladevorgangs sind die einzelnen Graphitpartikel elektrochemischen Kräften ausgesetzt, die eine Einlagerung von Lithium-Ionen und eine anschließende Diffusion innerhalb der einzelnen Partikel bewirken.
Während es naturgemäß schwierig zu beobachten ist, wie einzelne Partikel während des Betriebs der Akkuzelle aufgeladen werden, ist es möglich, dies zu simulieren. Dies wird in diesem Beitrag erörtert. Zunächst geben wir einen Überblick über die theoretischen Vorgänge im Inneren eines Akkus während des Ladevorgangs. Des Weiteren werden wir den Programmcode diskutieren, den wir für unsere Untersuchungen verwendet haben, um bessere und geeignetere Graphitpartikel für unsere Bedürfnisse zu finden. Wir haben einen Programmcode, der in Zusammenarbeit mit dem Institut für Angewandte Materialien - Mikrostruktur-Modellierung und Simulation (IAM-MMS) am Karlsruher Institut für Technologie (KIT) entwickelt wurde, verwendet und weiterentwickelt. Ziel des Projekts war es, verschiedene 3D-Formen von Partikeln zu simulieren und auf ihre Eignung hin zu untersuchen. Wir haben uns zunächst auf den Vergleich von Graphitpartikeln mit gleichem Volumen bei unterschiedlichen Oberflächenstrukturen konzentriert. Zweitens haben wir die verschiedenen Arten bei der Aufladung von Partikel untersucht. Wir konnten feststellen, dass eine schnellere Aufladung dazu führt, dass die Graphitpartikel ihre maximale Speicherkapazität nicht nutzen. Ein höheres Verhältnis von Oberfläche zu Volumen trägt jedoch dazu bei, die genutzte Speicherkapazität zu erhöhen, während ein kleineres Verhältnis sie noch weiter reduziert.

1 Einleitung

Lithium-Ionen-Akkus sind derzeit die am weitesten verbreiteten Akkus in Elektrogeräten. Sie sind in Smartphones, Laptops und Uhren zu finden, aber auch in E-Autos sind sie der meistgenutzte Energiespeicher. Im Jahr 2018 wurden laut Statistischem Bundesamt rund 202 Millionen Lithium-Ionen-Akkus nach Deutschland importiert [2]. Der Grund für diese häufige Nutzung als Energiespeicher liegt in ihrer hohen Speicherkapazität sowie der Möglichkeit, sie schnell zu laden [3]. Lithium-Ionen-Akkus spielen dementsprechend eine wichtige Rolle bei der Elektrifizierung der Gesellschaft und damit bei der Bekämpfung des Klimawandels. Um ihre Kapazität und Ladevorgänge zu verbessern, ist es essenziell, die Vorgänge im Inneren dieser Akkus detailliert zu verstehen. Diese Prozesse laufen jedoch auf der Mikroskala ab und sind experimentell schwer zugänglich. Aus diesem Grund wird probiert, die zu erwartenden Prozesse über Computer-Simulationen sichtbar zu machen. Aufgrund der Komplexität des Systems betrachten Simulationen meist nur einen kleinen Teil eines Lithium-Ionen-Akkus, erlauben es jedoch, diesen umso genauer zu untersuchen.

1.1 Aufbau eines Lithium-Ionen-Akkus

Zum Verständnis, wie eine solche Simulation aufgebaut werden muss und welche Erkenntnisse zu erwarten sind, ist es sinnvoll, den Aufbau eines Lithium-Ionen-Akkus zu kennen und zu verstehen. Es gibt drei unterschiedliche Bauformen von Lithium-Ionen-Akkus, nämlich Flach-, Rund- und prismatische Akkuzellen. Unabhängig von der Zellform sind die eigentlichen Prozesse, die im Innern des Akkus ablaufen, identisch. Die Zellen bestehen aus den drei unterschiedlichen Komponenten Anode, Kathode und Separator, sowie dem Elektrolyt, welcher die Porenräume aller drei Komponenten füllt (vgl. Abbildung 1).
Die Anode besteht hierbei aus Graphit und ist intern durch den Separator von der Kathode getrennt. Beim Entladen und Aufladen sind diese beiden Pole durch einen externen elektrischen Leiter verbunden. Die Materialien, aus denen Anode bzw. Kathode bestehen, werden beidseitig auf dünne Trägerfolien aufgetragen. Diese Trägerfolien fungieren auch als Leiter für den Elektronenfluss. Bei Anoden handelt es sich dabei meist um eine Kupferfolie, während für die Kathode oft Aluminium benutzt wird. Als Seperator dient häufig ein Kunststoff, wie zum Beispiel Polypropylen [15].
Bei der Herstellung eines Lithium-Ionen-Akkus werden diese Schichten entweder mehrfach gestapelt oder einfach gerollt. Die Unterschiede im Herstellungsprozess sorgen für die unterschiedlichen Zellformen [18].

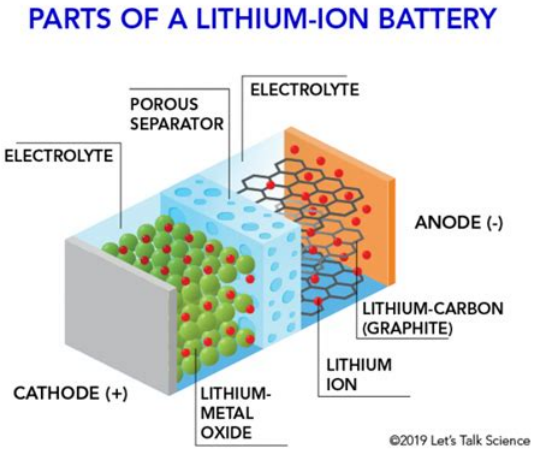


Abbildung 1: Aufbau einer Schicht eines Lithium-Ionen-Akkus [16]

1.2 Funktionsweise eines Lithium-Ionen-Akkus

Als Ladungsträger werden Lithium-Ionen verwendet. Diese sind in Form von neutralen Lithium-Atomen entweder innerhalb des Anoden- oder des Kathodenmaterials zu finden. Im geladenen Zustand liegen Lithium-Atome innerhalb der Graphitschichten der Anode vor, während auf der Seite der Kathode nahezu keine Lithium-Atome zu finden sind. Beim Betrieb des Akkus erfolgt ein Ausgleich dieses Konzentrationsunterschiedes, was jedoch die Aufspaltung der vorliegenden Lithium-Atome in das Kation Li^+ und ein dazugehöriges Elektron e^- erfordert. Während die Kationen den direkten Weg durch den Elektrolyt nehmen, müssen sich die Elektronen über den äußeren Stromkreis bewegen. Folglich entsteht im elektrischen Leiter, welcher die beiden Pole verbindet, ein Elektronenfluss, der den entstehenden Ladungsunterschied / Potentialunterschied ausgleicht. Aus diesem Grund handelt es sich beim Entladevorgang bei der Anode um den Elektronendonator und bei der Kathode um den Elektronenakzeptor. Dieser Prozess und somit auch die Rolle der beiden Pole werden während des Ladevorganges durch das Anlegen einer externen Spannung umgekehrt.

1.3 Graphit als Anoden-Material

Graphit gilt seit der ersten kommerziellen Nutzung von Lithium-Ionen-Akkus bis heute als eines der besten Anoden-Materialien. Dies liegt an seiner Gitterstruktur, die es ermöglicht, Lithium-Ionen kontrolliert an einem festen Platz als Lithium-Atome zu speichern.

1.3.1 Graphitstruktur

Graphit besteht auf atomarer Ebene aus Kohlenstoff-Hexagone. Diese bilden Graphitschichten mit starken kovalenten Bindungen, während zwischen den verschiedenen Schichten nur schwache Van-der-Waals-Bindungen auftreten, siehe Abbildung 2.

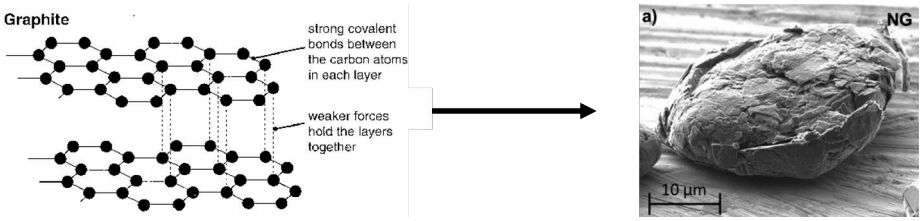


Abbildung 2: Graphitstruktur: links die molekulare Struktur von Graphit[13] und rechts ein Bild eines natürlichen Graphitpartikels unter einem Elektronenrastermikroskop[4] .

1.3.2 Vorteile und Nachteile

Aufgrund der geringen Kräfte, die während des Speichervorganges von Lithium-Atomen auf die Graphit-Strukturen wirken, ist es möglich, Graphit für mehr Auflade- und Entlade-Zyklen zu benutzen als zum Beispiel Silizium [3] und damit eine höhere Qualitätskonsistenz zu erzielen.
Ein weiterer Vorteil von Graphit ist der energieeffizientere Ablauf von Auf- und Entladevorgängen bei geringen Stromstärken. Bei diesem ist die Differenz zwischen der Energie des Aufladevorgangs zu der Energie, welche beim Entladevorgang zur Verfügung steht, kleiner als bei anderen Materialien [9].
Ein Nachteil dieser Art der Speicherung von Lithium-Atomen sowie der generelle Nachteil von Graphit als ein Anoden-Material ist, dass sechs Kohlenstoffatome benötigt werden, um ein Lithium-Atom einzulagern. Aus diesem Grund wird an neuen Arten von Anoden-Materialien geforscht, welche weniger Material benötigen, um ein Lithium-Atom zu speichern. Gleichzeitig wird aber auch versucht, Graphit-Anoden effizienter zu gestalten, indem Parameter wie die Größe, die Oberfläche oder die Art des Ladevorgangs variiert werden, um mehr Lithium-Atome in der gleichen Menge Graphit zu speichern. Idealerweise wird dann überall in der Anode die LiC_6 Struktur erreicht.

1.3.3 Möglichkeiten der Variation

Variationen in der Struktur und den Eigenschaften von Graphit sind in der Herstellung der Graphitpartikel verankert. Zur Herstellung von Graphit gibt es zwei Möglichkeiten: Den Bergbau sowie die synthetische Herstellung. Bei der synthetischen Herstellung wird Graphit aus möglichst reinen Kohlenstoffträgern gewonnen, wie zum Beispiel Kohle oder Erdöl sowie aus einem kohlenstoffreichen Bindemittel wie Pech. Die Mischung der verschiedenen Komponenten wird in Hochtemperaturöfen bis auf 3000° Celsius erhitzt und zu Graphit veredelt [18]. Vor der Nutzung in Akkus wird dieses dann noch zu sehr kleinen Graphitpartikeln gemahlen. Durch Veränderung der verschiedenen Stationen in der Herstellung von Graphit ist es möglich, die Eigenschaften und die Struktur der Graphitpartikel zu verändern. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit einem Programm, welches neben einem besseren Verständnis von Ladevorgängen auch die Möglichkeit bietet, neuartige Formen von Graphitpartikeln zu untersuchen. Dabei ist es das Ziel, die Effizienz von Lithium-Ionen-Akkus durch die Simulation der Diffusion der positiv geladenen Li^+-Ionen in die Graphit-Schicht der Anode zu verbessern. Dafür wird ein einzelner Graphitpartikel während des Ladevorgangs in 3D simuliert.

2 Material und Methoden

2.1 Diffusion

Diffusion ist ein Vorgang in der Natur, welcher auf der Temperaturbewegung der Atome und nicht auf externen Krafteinwirkungen beruht. Ein gutes Beispiel ist das Verhalten eines Tintentropfen in einem Wasserglas: Der Tintentropfen verteilt sich nach einer Weile über das ganze Glas, ohne dass das Wasser im Glas umgerührt wurde. Das heißt, es wurde keine mechanische Energie zugefügt.
Diese Art der Diffusion beruht auf Konzentrationsunterschieden, die zu einem Teilchenstrom führen. Mathematisch beschrieben wurde diese Art der Diffusion von Adolf Fick in den Fickschen Gesetzen. Betrachtet man ein Wasserglas, in welches ein Tintentropfen gegeben wird, kann man die Diffusion vereinfacht mit dem zweiten Fickschen Gesetz im Ein- bzw. Mehrdimensionalen beschreiben, siehe Gleichungen 1, [10].

$$\text{1D:} \quad \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D\frac{\partial c}{\partial x}\right) \quad \text{bzw.} \quad \text{3D:} \quad \frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot (D\nabla c) \tag{1}$$

D steht hierbei für die Diffusionskonstante, welche im Allgemeinen material- und ortsabhängig ist und die Einheit cm^2/s hat. Die Diffusionskonstante beeinflusst die Diffusionsstromdichte. Ein Diffusionsstrom kommt dabei nur durch unterschiedliche Konzentrationen zustande. Die Partikelkonzentration oder auch Teilchendichte wird durch die Anzahl pro Volumeneinheit definiert und hat den Buchstaben c und die Einheit cm^{-3}. Die weiteren Variablen des zweiten Fickschen Gesetzes stehen für die Zeit t und den Ort x [10]. Oft werden solche Probleme mit einer Diffusionskonstante berechnet, welche nicht vom Ort abhängt, da das zu einfacheren Rechnungen führt. Mit einer ortsunabhängigen Diffusionskonstante ergibt sich für den eindimensionalen Fall, $[D \neq D(x)]$, [10]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \tag{2}$$

und für den dreidimensionalen Fall, $D \neq D(x, y, z)]$, [10]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\nabla \cdot (\nabla c) = D\nabla^2 c \equiv D(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}) \tag{3}$$

Durch Lösen von Gleichung 2 unter Beachtung der Randbedingungen erhält man ein Konzentrationsprofil, wie in Abbildung 3 zu sehen ist. Der Konzentrationsgradient nimmt in dieser Darstellung nach und nach immer mehr ab, bis die Konzentration von Tinte überall im Glas gleich ist.

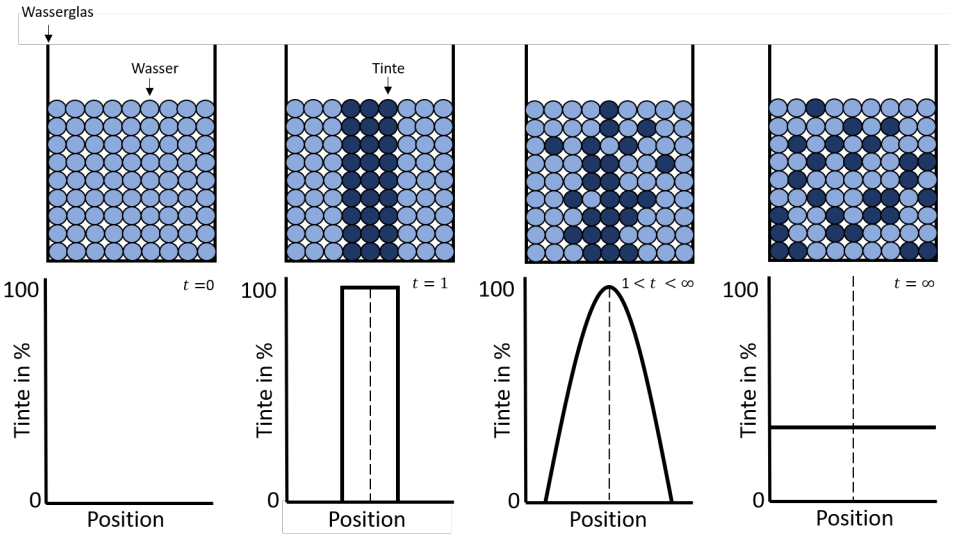


Abbildung 3: Konzentrationsverteilung von Tinte in einem Glas Wasser durch Diffusion. Der Konzentrationsgradient nimmt mit der durch die Diffusion entstehenden Vermischung ab (untere Bildreihe) und nach einem sehr langen Zeitraum enthält man eine Gleichgewichtsverteilung.

Die Diffusion von Lithium-Ionen in Graphit beruht auf den gleichen Grundsätzen wie die Diffusion von Tinte in Wasser, also auf der Grundlage der von Adolf Fick verfassten Gesetze. Zur Veranschaulichung der Umsetzung der Grundlagen der Fickschen Gesetze in einem Programmcode wird im nächsten Abschnitt die eindimensionale Diffusion von Tinte in Wasser beschrieben.

2.1.1 1D-Diffusions-Simulation

Um eine partielle Differentialgleichung wie das Fickschen Gesetz numerisch zu lösen, wird das Simulationsgebiet in gleichgroße, quadratische Zellen untergliedert. In Abbildung 4 ist dies beispielhaft dargestellt. Zur Vereinfachung wird davon ausgegangen, dass eine Zelle überall die gleiche Konzentration hat, welche im Mittelpunkt der jeweiligen Zellen gespeichert wird.

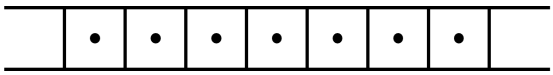


Abbildung 4: Lineare Anordnung der Zellen in der Simulationsumgebung einer 1D-Diffusions-Simulation.

Zu Beginn einer 1D-Diffusion besitzen alle Zellen eine festgelegte Anfangskonzentration. Daraufhin werden einer oder mehreren Zellen auf einen andereren Konzentrationswert gesetzt. In der Analogie der Tinte in einem Wasserglas ist die Konzentration der Tinte in einem Punkt 100% und überall sonst im Glas 0%. Durch einen solchen Konzentrationsunterschied kommt es nach den Fickschen Gesetzen

zu Diffusionsströmen zwischen den einzelnen Zellen. In Abbildung 5 sind diese als Flüsse F_R und F_L eingezeichnet. Dabei beschreibt einer der Flüsse den Abfluss von Konzentration und der andere den Zufluss von Konzentration. Diese Vorgänge können in beiden Richtungen stattfinden.

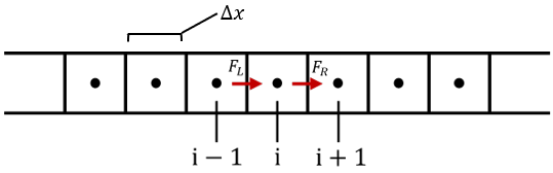


Abbildung 5: Lineare Anordnung der Zellen in der Simulationsumgebung einer 1D-Diffusions-Simulation mit eingezeichneten Flüssen F_L und F_R.

Mathematisch lässt sich diese Veränderung der Konzentration mithilfe der neuen und der alten Konzentration durch Gleichung 4 ermitteln. Dabei ist die Konzentrationsveränderung von der Zeit abhängig.

$$\frac{\partial c}{\partial t} \approx \frac{c^{\text{neu}} - c^{\text{alt}}}{\Delta t} \tag{4}$$

Da zu Beginn einer Simulation die neue Konzentration noch nicht bekannt ist, sondern erst errechnet werden muss, reicht diese Gleichung nicht zum Berechnen der Diffusion. Wie in Gleichung 5 zu sehen ist, kann man das gleiche Ergebnis auch über die Flüsse und die Größe der Zellen Δx erreichen.

$$\frac{c^{\text{neu}} - c^{\text{alt}}}{\Delta t} = \frac{F_R - F_L}{\Delta x} \tag{5}$$

Aus diesem Grund werden die einzelnen Flüsse simuliert und mithilfe der Gleichung 5 die einzelnen Konzentrationsänderungen der Zellen errechnet. Für einen Fluss benötigt man immer zwei Zellen. Aus diesem Grund wird die untersuchte Zelle als i definiert. Dadurch lassen sich die Nachbarzellen mit $i+1$ und $i-1$ definieren, siehe Abbildung 5. Mit dem Konzentrationsunterschied zwischen zwei der Zellen und dem Diffusionskoeffizient D lässt sich nach den Fickschen Gesetzen der Diffussionsstrom bzw. der Fluss errechnen (siehe Gleichung 6).

$$\begin{aligned} F_R &= D \cdot \frac{c_{i+1} - c_i}{\Delta x} \\ F_L &= D \cdot \frac{c_i - c_{i-1}}{\Delta x} \end{aligned} \tag{6}$$

Mit diesen Grundlagen lässt sich die Verteilung von Tinte in einem Glas Wasser vereinfacht beschreiben.

2.1.2 2D-Diffusions-Simulation

Der Unterschied zu der Simulation der Diffusion in 1D besteht bei einer Simulation der Diffusion in 2D nur in der höheren Anzahl an Flüssen und Zellen. Wie in Abbildung 6 zu sehen ist, besteht die Simulationsumgebung bei einer 2D-Simulation aus einer Matrix an Zellen.

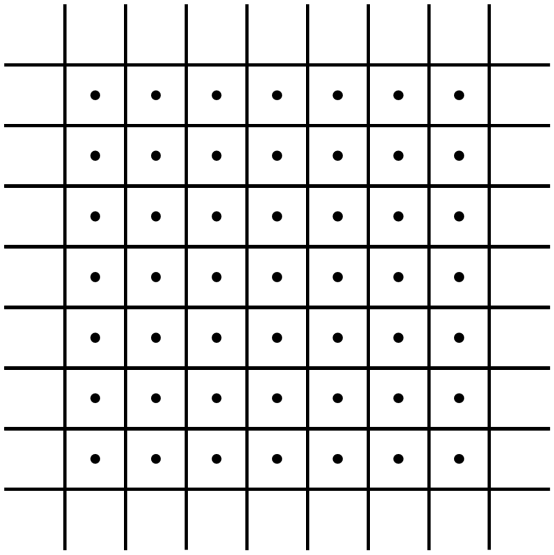


Abbildung 6: Anordnung der Zellen als Matrix in der Simulationsumgebung einer 2D-Diffusions-Simulation.

Diese Verteilung an Zellen hat zur Folge, dass neben Flüssen nach links und rechts auch Flüsse nach oben und unten berechnet werden müssen, siehe Abbildung 7.

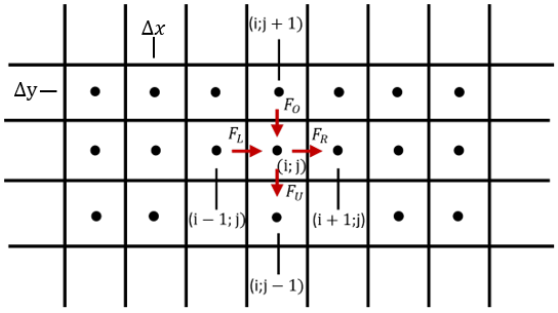


Abbildung 7: Anordnung der Zellen als Matrix in der Simulationsumgebung einer 2D-Diffusions-Simulation mit eingezeichneten Flüssen F_L, F_R, F_O und F_U.

Aus diesem Grund ändern sich die Gleichungen für die 1D Simualtion wie folgt:

Gleichung 5 wird zu Gleichung 7 erweitert

$$\frac{c^{neu} - c^{alt}}{\Delta t} = \frac{F_R - F_L}{\Delta x} + \frac{F_O - F_U}{\Delta y} \tag{7}$$

Gleichung 6 wird zu Gleichung 8 erweitert

$$\begin{aligned} F_R &= D \cdot \frac{c_{i+1;j} - c_{i;j}}{\Delta x} \\ F_L &= D \cdot \frac{c_{i;j} - c_{i-1;j}}{\Delta x} \\ F_O &= D \cdot \frac{c_{i;j+1} - c_{i;j}}{\Delta y} \\ F_U &= D \cdot \frac{c_{i;j} - c_{i;j-1}}{\Delta y} \end{aligned} \tag{8}$$

Die Vorteile der Simulation der Diffusion in 2D gegenüber der Simulation der Diffusion in 1D bestehen in den größeren Einsatzmöglichkeiten dieser Simulation auf Grundlage der größeren Anzahl von Zellen. So lassen sich im Gegensatz zu Konzentrationspunkten auch komplexere 2D-Strukturen mithilfe von Gleichungen simulieren. Auch sind die gelieferten Ergebnisse durch die höhere Anzahl an möglichen Flüssen deutlich genauer als bei einer 1D-Simulation.
Des Weiteren ist es möglich, Aufnahmen von realen Graphitpartikeln mithilfe eines Elektronenmikroskopes zu machen und ein vereinfachtes Bild als 2D-Datei einzulesen.

2.1.3 3D-Diffusions-Simulation

Die Erweiterung der Implementierung von 2D auf 3D erfolgt analog zur vorherigen Erweiterung von 1D auf 2D. Die Feldgrößen wie zum Beispiel die Konzentration c werden nun in einer dreidimensionalen Matrix (siehe Abbildung 8) gespeichert.

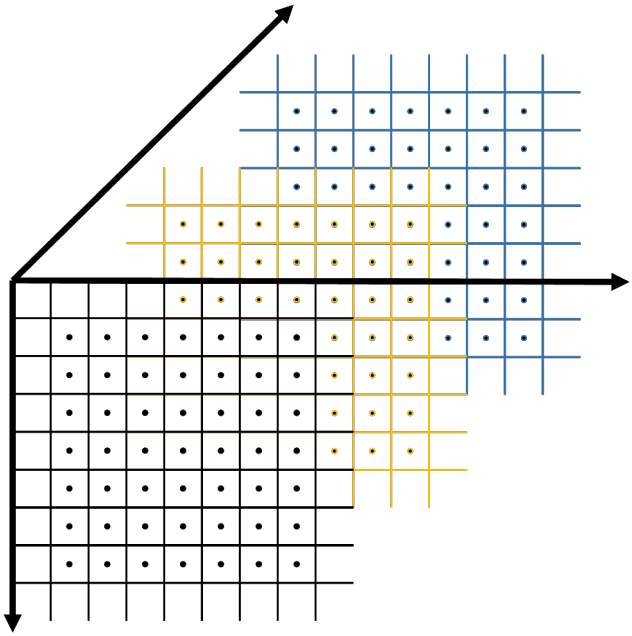


Abbildung 8: Anordnung der Zellen in einer dreidimensionalen Matrix in der Simulationsumgebung einer 3D-Diffusions-Simulation.

Diese Verteilung der Zellen hat zur Folge, dass nun auch Flüsse in der gesamten horizontalen Ebene möglich sind, siehe Abbildung 9.

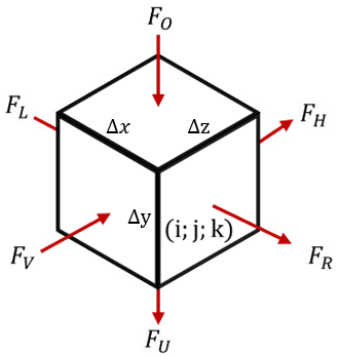


Abbildung 9: Flüsse einer 3D-Diffusions-Simulation (F_L, F_R, F_O, F_U, F_V und F_H) bei einer dreidimensionalen Zelle.

Aus diesem Grund ändern sich die Gleichungen für die 3D Simulation wie folgt:

Gleichung 7 wird zu Gleichung 9 erweitert

$$\frac{c^{neu} - c^{alt}}{\Delta t} = \frac{F_R - F_L}{\Delta x} + \frac{F_O - F_U}{\Delta y} + \frac{F_V - F_H}{\Delta z} \tag{9}$$

Gleichung 8 wird zu Gleichung 10 erweitert

$$\begin{aligned} F_R &= D \cdot \frac{c_{i+1;j;k} - c_{i;j;k}}{\Delta x} & F_L &= D \cdot \frac{c_{i;j;k} - c_{i-1;j;k}}{\Delta x} \\ F_O &= D \cdot \frac{c_{i;j+1;k} - c_{i;j;k}}{\Delta y} & F_U &= D \cdot \frac{c_{i;j;k} - c_{i;j-1;k}}{\Delta y} \\ F_V &= D \cdot \frac{c_{i;j;k+1} - c_{i;j;k}}{\Delta z} & F_H &= D \cdot \frac{c_{i;j;k} - c_{i;j;k-1}}{\Delta z} \end{aligned} \tag{10}$$

Durch die Erweiterung ist es möglich, beliebige dreidimensionale Strukturen zu simulieren. Dies ermöglicht auch die Untersuchung ganzer Graphitpartikel wie zum Beispiel in Abbildung 2.

2.2 Staging Mechanism

Aufgrund der besonderen Struktur von Graphit kommt es beim Beladen von Graphit mit Lithium-Ionen zu Konzentrationsverteilungen, welche sich nicht nur mit den Fickschen Gesetzen erklären lassen, sondern mit dem sogenannten *staging mechanism*. Der *staging mechanism* [7] beschäftigt sich mit der Schichtstruktur von Graphit und den daraus resultierenden Beeinflussungen der Konzentrationsverteilung. Entdeckt wurde der *staging mechanism* 1938 von Rüdorff und Hoffmann. Laut Rüdorff und Hoffmann gibt es n sogenannte *stages*, bis alle Graphit-Schichten des Graphitpartikels gefüllt sind, wobei n jeweils für die Anzahl an Graphit-Schichten steht, welche die Lithium-Atome voneinander trennen, siehe Abbildung 10. Diese Art der Verteilung hängt mit der Energie, die benötigt wird, um zwei Graphit-Schichten auseinanderzuschieben, sowie den Reaktionen der beladenen Graphit-Schichten untereinander zusammen.
Während sich die einzelnen *stages* experimentell nachweisen lassen, ist der Übergang von einer *stage* in die andere nicht geklärt, da dieser unter anderem in Konflikt mit den Fickschen Gesetzten steht. Für den Übergang von einer *stage* in die andere müssen sich ganze Graphit-Schichten leeren und neue füllen, siehe Abbildung 10, wodurch es teilweise zu Diffusionsströmen gegen die Konzentrationsverteilung kommt. Der untere Pfad in der Abbildung 10 zeigt eine andere Herangehensweise an das Problem der Übergänge zwischen den *stages*. Daumas und Herold gehen in diesem für alle *stages*, in denen $n > 1$ ist, von flexiblen Graphitschichten aus [7]. Diese bilden in sich "Inseln" von Lithium. Dadurch muss beim Übergang von einer *stage* in die andere keine ganze Graphit-Schicht entladen werden. Das Problem an diesem Ansatz befindet sich in der Annahme, dass die Graphit-Schichten sehr flexibel sind. Der genaue Übergang zwischen den unterschiedlichen *stages* bleibt aus diesem Grund weiter zu erforschen.

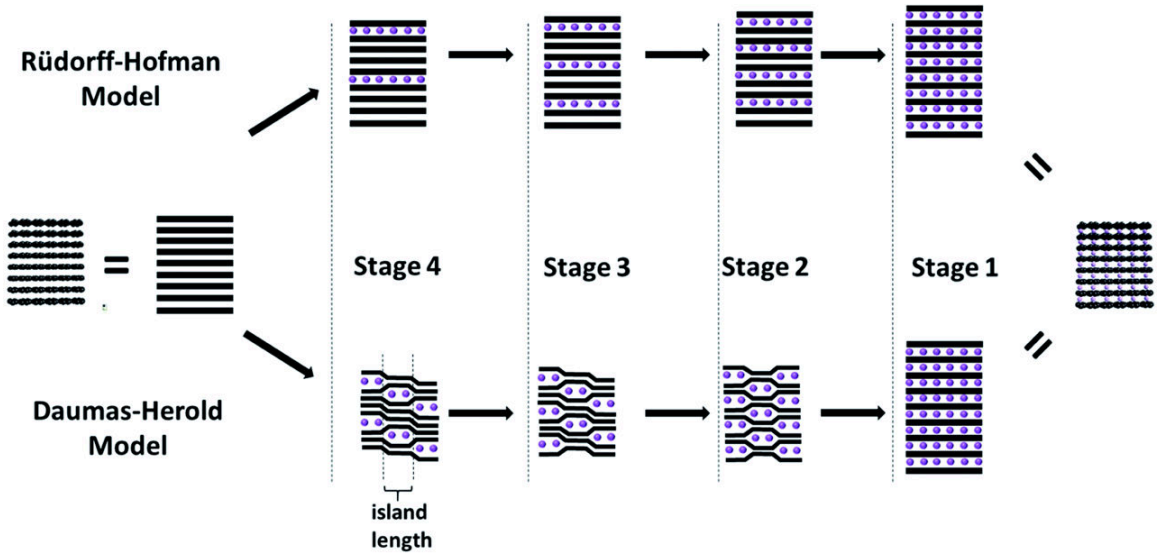


Abbildung 10: Vereinfachte Darstellung des *staging mechanism* nach Rüdorff und Hofmann (oberer Pfad) und nach Daumas und Herold (unterer Pfad). Aus dem Journal *Sustainable Energy & Fuels der Royal Society of Chemistry*[7][5] .

In der Implementierung des *staging mechanism* in den Programmcode werden die *stages* 1, 2 und 3 berücksichtigt. Diese Vereinfachung wird gemacht, da die Simulationen aufgrund einer Anfangskonzentration die restlichen *stages* nie beinhaltet. Aus diesem Grund können alle Ordnungseffekte der höheren *stages* vernachlässigt werden.

3 Programmcode

3.1 Funktion

Der Programmcode, mit welchem sich diese Arbeit beschäftigt, beruht auf einem Programmcode von Simon Daubner (KIT, IAM-MMS), der in MatLab [20] erstellt wurde. Er simuliert das Beladen eines Graphitpartikels mit Lithium-Ionen in 2D. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Programmcode mithilfe des Programmes Octave [14] auf 3D erweitert, um das Beladen eines Graphitpartikels mit Lithium-Ionen an realistischeren Formen zu simulieren. Damit soll herausgefunden werden, inwiefern die Form des Partikels sowie die C-Rate den Ladevorgang und das Endergebnis beeinflussen.

3.1.1 Simulationsumgebung - Partikelform

Zu Beginn der Simulation wird die Simulationsumgebung festgelegt, siehe Abbildung 12. Die Simulationsumgebung beruht - wie in Kapitel 2.1.3 beschrieben - auf einer dreidimensionalen Matrix (array) von vielen kleinen Würfelzellen (Abbildung 9) zur Lösung der partiellen Differentialgleichung (Abbildung 9). Innerhalb einer Zelle sind die Lithium-Ionen (siehe Kapitel 2.1.1) gleich konzentriert und der Volumenanteil an Graphit ist gleich hoch. In so einem Gitter kann ein beliebig geformtes Graphitpartikel auf zwei Arten beschrieben werden:

1. Jeder Würfel besteht entweder aus Graphit oder Elektrolyt. Das entspricht einem binären Bild, welches nur schwarz (Graphit) und weiß (Elektrolyt) kennt.

   oder

2. Zur geometrischen Definition des zu simulierenden Partikels wird eine Funktion Ψ verwendet, die den Volumenanteil an Graphit in jeder Zelle beschreibt. Das entspricht der Vorstellung von einem Graustufenbild, welches einen Übergang von Grauwerten zwischen schwarz und weiß abbildet (siehe Abbildung 11).

In der Arbeit wird der zweite Ansatz verwendet, weil es dadurch besser möglich ist, auch Partikel mit gekrümmten Oberflächen zu simulieren. Dabei wird die Form des Partikels durch geometrische Funktionen am Anfang festgelegt. Mithilfe von drei *'for-Schleifen'* wird jede Zelle durchgegangen, wobei anhand einer *'if-Bedingung'* jeweils überprüft wird, ob eine Zelle zum Partikel gehört oder nicht.
Bei einem kugelförmigen Partikel ist die Bedingung zum Beispiel, dass eine Zelle nicht weiter vom Mittelpunkt entfernt ist als der Radius der Kugel groß ist. Ist die Bedingung erfüllt, wird der Wert der Ψ-Matrix an dieser Stelle auf 1 gesetzt, andernfalls bleibt er bei 0. Durch die Ψ-Funktion entsteht dabei ein Übergang. Auf diese Weise lassen sich einfache geometrische Formen wie eine Kugel, ein Würfel, ein Ellipsoid oder beliebige Kombinationen daraus erzeugen.

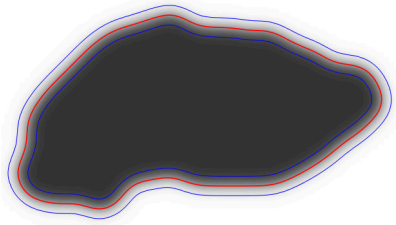


Abbildung 11: Visualisierung der Phasenfeld-Variable Ψ, welche die Form des Partikels beschreibt. Weiß repräsentiert den Elektrolyt ($\Psi = 0$), Grau-Stufen den Übergang/die Mischung ($0 < \Psi < 1$) und schwarz steht für reines Graphit ($\Psi = 1$).

Innerhalb von dem Unterprogramm *'calcDcDt'* wird bei der Implementierung des *staging mechanism* durch die Ψ-Matrix geteilt. Da eine Divsion durch 0 nicht möglich ist, werden sämtliche Werte unter 10^{-7} auf eben diese Zahl gesetzt. Damit wird vermieden, dass durch 0 dividiert wird, ohne dass diese Erhöhung nennenswerte Auswirkungen auf das Ergebnis der Simulation hat.
Wie in Abbildung 12 zu sehen ist werden einzelne Werte in ein Unterprogramm namens *'calcDcDt'* übergeben. Bei diesen handelt es sich um chemische und physikalische Parameter sowie um Partikeldaten, wie dessen Volumen. Dies geschieht mithilfe eines Dictonarys (*'params'*), welches es ermöglicht, Einträge zu speichern und ihnen ein Wert zuzuweisen. Diese werden in *'calcDcDt'* wieder abgerufen.

3.1.2 calcDcDt

'calcDcDt' ist ein Unterprogramm, welches die Konzentrationsänderungen innerhalb des Partikels berechnet. Dafür werden die einzelnen Konzentrationsflüsse berechnet (siehe Kapitel 2.1.3), um die Gleichung 11 und damit die Konzentrationsveränderungen der Zellen zu berechnen. *'calcDcDt'* steht dabei für $Calculate\frac{\Delta c}{\Delta t}$.

$$\frac{c^{neu} - c^{alt}}{\Delta t} = \frac{F_R - F_L}{\Delta x} + \frac{F_O - F_U}{\Delta y} + \frac{F_V - F_H}{\Delta z} \tag{11}$$

'calcDcDt' befindet sich innerhalb einer *'for-Schleife'* (siehe Abbildung 12). Wie häufig die *'for-Schleife'* durchlaufen wird, hängt von dem zu simulierenden Zeitraum sowie der Länge der einzelnen Simulationsschritte (Δt) ab. Jeder Durchlauf enthält zwei Teilschritte:
Zuerst wird die Konzentrationsveränderung basierend auf den errechneten Flüssen unter Verwendung der Gleichung 11 errechnet und auf die bisherige Matrix der Konzentrationsverteilung addiert.
Zweitens ist es möglich, auf Grundlage der Variable *'ntout'* festzulegen, mit welcher Häufigkeit Simulationsdaten gespeichert werden. Dabei wird basierend auf *'ntout'* in regelmäßigen Abständen die Konzentrationsverteilungen, die angelegte Spannung, der Füllgrad in Li_xC_6 sowie die Ψ-Matrix gespeichert, um die Simulationsergebnisse im Nachhinein untersuchen zu können. Dabei wird bei jedem Zeitschrit *'it'* überprüft, ob *'it'* ein Vielfaches von *'ntout'* ist. Ist dies der Fall, werden die Daten gespeichert. Mit der gespeicherten Matrix der Konzentrationsverteilung lässt sich ein Bild der

Konzentrationsverteilung der Lithium-Ionen erzeugen. Im weiteren Verlauf der Arbeit werden diese Bilder als Frames bezeichnet.
Mithilfe dieser Frames ist es möglich, die Simulationsergebnisse auf ihre Art der Konzentrationsverteilung zu analysieren. Zur Beendigung der *'for-Schleife'* kann es durch zwei Szenarien kommen:
Erstens, wenn der Zeitschritt *'it'* gleich der Variablen *'ntot'* ist. *'ntot'* legt dabei die Gesamtanzahl an möglichen Zeitschritten fest.
Oder zweitens, wenn das Programm aufgrund eines mathematischen Fehlers abbricht. Dieser entsteht, wenn eine volle Partikelzelle von außen schneller geladen wird, als sich der Anstieg der Konzentration nach innen verteilen kann. Das hat zur Folge, dass die Partikelzelle eine Füllung von über 100 % Lithium-Atomen erhalten würde, wodurch der Abbruch erfolgt. Die benötigte Spannung, um so ein Partikel in echt weiter zu laden, würde den Akku zerstören.

3.2 Forschungsbeitrag der Arbeit

Wie in Kapitel 2.1.2 erwähnt, wurde der gesamte Programmcode nicht neu erstellt, sondern es wurde ein von Simon Daubner entwickelter Programmcode derart angepasst, dass er Partikel im Dreidimensionalen anstatt nur im Zweidimensionalen simulieren kann. In diesem Zusammenhang wurde Folgendes geändert:
Erstens wurde die Art, wie Partikelform und -größe festgelegt werden, geändert. Im bereits bestehenden Programmcode wurde dafür das Bild eines 2D-Partikels, welches mit einem Rasterelektronenmikroskop aufgenommen wurde, genutzt. Aus diesem wurde herausgelesen, welche Zellen zum Partikel gehören und welche nicht. Die Matrizen sind auf Grund des 2D-Bildes auch zweidimensional und ihre Größe hängt von der Größe des Bildes ab. In unserem Programmcode wird dieser Schritt - wie in Kapitel 3.1 beschrieben - dadurch ersetzt, dass nacheinander Zelle für Zelle untersucht wird und anhand einer if-Bedingung festgelegt wird, ob eine Zelle zum Partikel gehört oder nicht. Im angepassten Programmcode sind die Matrizen dreidimensional und ihre Größe muss eigenhändig festgelegt werden.
Zweitens musste die dritte Raumdimension der Matrizen überall übernommen werden. Wenn beispielsweise in den Flüssen Werte aufgerufen werden, muss statt $c_{i,j}$ (siehe Kapitel 2.1.2) folgerichtig $c_{i,j,k}$ (siehe Kapitel 2.1.3) verwendet werden. Außerdem wird eine Matrix benötigt, welche die Flüsse in der dritten Raumdimension wiedergibt.
Drittens werden im neuen Programmcode während der Simulation der Füllgrad in Li_xC_6 der Batterie, die angelegte Spannung, die Konzentrationsmatrix sowie die Ψ-Matrix innerhalb einer *'for-Schleife'* fortlaufend gespeichert. Die angelegte Spannung und der durchschnittliche Füllgrad werden dabei mit einem Zeitstempel versehen und in eine Textdatei gespeichert, die Konzentrationsmatrix und die Ψ-Matrix werden in VTK-Dateien gespeichert.
Bevor der Programmcode für Versuchsreihen benutzt werden konnte, wurde er validiert, um sicherzugehen, dass die Erweiterungen keinen negativen Einfluss auf die Qualität der Ergebnisse hat. Um ein Simulationsprogramm zu validieren, gibt es zwei verschiedene Methoden:
Entweder werden Simulationen von Gegebenheiten simuliert, von welchen man die Ergebnisse durch Experimente kennt. Darauf werden die simulierten Daten mit den experimentell erhobenen Daten auf

Übereinstimmung verglichen.
Eine andere Methode ist ein Simulationsprogramm mit einem schon validierten Simulationsprogramm zu validieren. Dabei simulieren beide Programme basierend auf den gleichen Parametern die gleiche Situation. Danach werden wie bei der ersten Methode beide Daten auf Übereinstimmung miteinander verglichen. Der in der vorliegenden Arbeit behandelte Programmcode wurde mit der zweiten Methode validiert. Als bereits validiertes Programm diente der 2D-Programmcode von Simon Daubner. Zum Validieren wurde in beiden Programmen ein gleich großer Kreis als Partikel simuliert. Dabei wurde die Matrix des 3D-Programmcodes auf $50 \cdot 50 \cdot 3$ $[Zellen]$ gesetzt, um einen Zylinder zu simulieren, welcher vereinfacht als 2D-Kreis angesehen werden kann. Diese Vereinfachung beruht darauf, dass keine Lithium-Ionen von oben oder von unten in den Zylinder diffundieren können. Um das zu erreichen, muss der Zylinder die Matrix in dieser Richtung vollkommen ausfüllen, sodass aufgrund der Randbedingungen kein Konzentrationszufluss von oben und unten geschieht. Die 3D-Matrix ist deshalb mit drei übereinander liegenden 2D-Matrizen vergleichbar. Nach der erfolgreichen Validierung wurde der Programmcode in verschiedenen Versuchsreihen verwendet, welche im folgenden Kapitel behandelt werden.

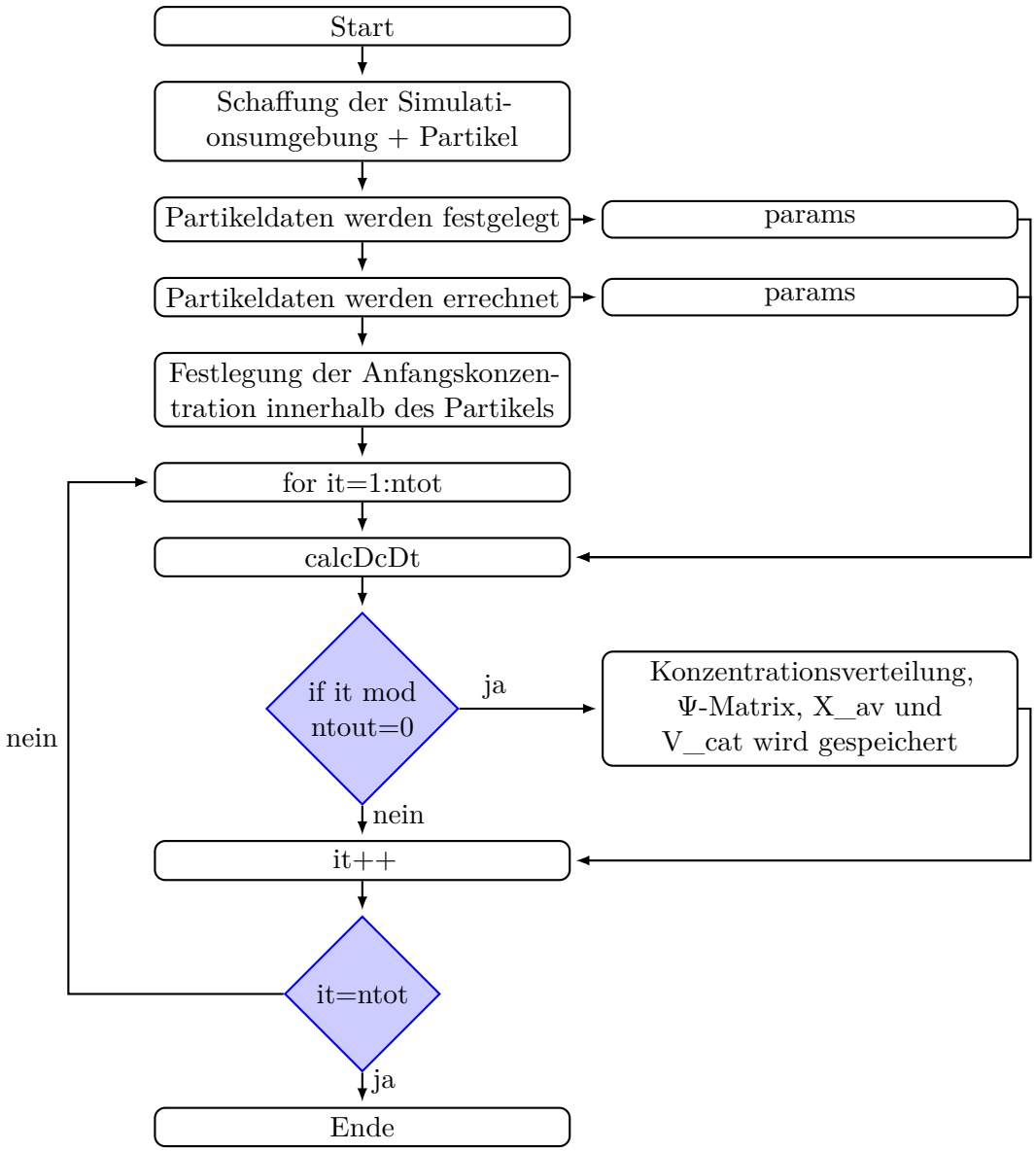


Abbildung 12: Flussdiagramm des Programmcodes

4 Ergebnisse - Diskussion

In den folgenden Simulationsreihen wird der Einfluss verschiedener Parameter auf die Endkonzentration von Lithium innerhalb eines Graphitpartikels beim Aufladevorgang simuliert. Des Weiteren wird untersucht, welchen Einfluss dieser Parameter auf die Ladevorgänge hat. Diese Simulationsreihen sollen einen Ausblick über die möglichen Anwendungsbereiche des vorliegendenden Programms geben und dabei Anhaltspunkte für die Suche nach den besten Graphitpartikeln und Ladevorgängen für neue Akkus bieten.

4.1 Aufladevorgänge bei unterschiedlichem Oberflächen-Volumen-Verhältnis

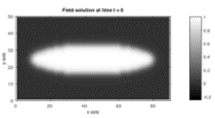
4.1.1 Fragestellung

Welchen Einfluss hat das Oberflächen-Volumen-Verhältnis (A/V-Verhältnis) eines Partikels auf dessen Endkonzentration und dessen Ladevorgang?

4.1.2 Methoden

Zur Untersuchung der Fragestellung wurden die vier in Tabelle 1 dargestellten Partikel-Formen simuliert. Für diese Simulationsstudie wurde die Anfangskonzentration auf 15 % gesetzt. Die C-Rate hat den Wert eins, um die Vergleichbarkeit der unterschiedlichen Simulationen zu gewährleisten. Des Weiteren besitzen alle Partikel ein ähnliches Volumen, wobei die Oberfläche variiert, wodurch jedes Partikel ein anderes A/V-Verhältnis hat, siehe Tabelle 1.
Die Simulationen laufen entweder bis die zu simulierende Stunde abgelaufen ist oder das Programm abbricht. Ein Abbruch des Programms kann zur Ursache haben, dass eine Partikelzelle voll ist.

Tabelle 1: Anfangswerte von simulierten Graphitpartikeln: Oberfläche [$Zellen^2$], Volumen [$Zellen^3$], A/V-Verhältnis [$\frac{Zellen^2}{Zellen^3}$], Anfangskonzentration [Li_xC_6], C-Rate [$\frac{1}{h}$].

				
Oberfläche [$Zellen^2$]	4071,504	5046,000	5148,870	8253,000
Volumen [$Zellen^3$]	24429	24389	24429	23814
A/V-Verhältnis [$\frac{Zellen^2}{Zellen^3}$]	0,160	0,207	0,211	0,347
Anfangskonzentration [Li_xC_6]	15 %	15 %	15 %	15 %
C-Rate [$\frac{1}{h}$]	1,0	1,0	1,0	1,0

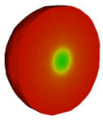
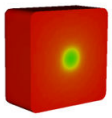
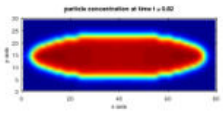
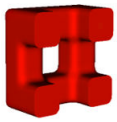
Mithilfe der gespeicherten Konzentrationsverteilungen als Matrix lassen sich Bilder der Konzentrationsverteilungen zu unterschiedlichen Zeitpunkten darstellen. Zur besseren Veranschaulichung wurden diese

Bilder mithilfe von Visit [19] in 3D erzeugt, siehe Tabelle 1, Tabelle 2 und Abbildung 14. Aufgrund von Problemen mit dem Programm ist es nicht möglich, das Ellipsoid in 3D darzustellen. Aus diesem Grund werden hier 2D Bilder benutzt, welche von Octave[14] selber erzeugt werden.

4.1.3 Ergebnisse

In Tabelle 2 werden die unterschiedlichen Endkonzentrationen der simulierten Partikel miteinander verglichen. Dies geschieht numerisch und graphisch.
Numerisch wird die Füllung der Graphitpartikel mit Lithium am Ende des Prozesses in Prozent angegeben, wobei 100 % für eine vollständige Füllung des Graphitpartikels mit Lithium steht. Während die Kugel zu 95 % gefüllt ist, ist der Würfel mit Löchern am vollsten mit 98 %. Es zeigt sich, dass das A/V-Verhältnis mit der Endkonzentration zusammenhängt: Je höher das A/V-Verhältnis ist, desto höher ist die erreichte Endkonzentration.
Graphisch wird die Endkonzentration von Lithium innerhalb des Graphitpartikels mithilfe von simulierten 3D- und 2D-Bildern verglichen. Diese Bilder zeigen die Konzentrationsverteilung am Ende der Simulation im letzten Frame durch unterschiedliche Farben an. Trotz gleicher Simulationsvorgaben handelt es sich um unterschiedliche Frames. So besitzt die Kugel nur 81 Frames, der Würfel 82 Frames, das Ellipsoid 83 Frames und der Würfel mit Löchern 85 Frames. Je kleiner das A/V-Verhältnis ist, desto früher bricht die Simulation ab, obwohl, wie in Tabelle 2 zu sehen ist, noch nicht alle Zellen vollständig geladen sind. Dementsprechend ist die Gesamtkonzentration an Lithium-Atomen im Graphitpartikel geringer.
Die Skalen in Abbildung 13 sind die zugehörigen Skalen zu den Konzentrationsverteilungen der simulierten Graphitpartikel. Aufgrund der Tatsache, dass das Bild des Ellipsoids aus einem anderen Programm stammt, besitzt dieses eine eigene Skala. Ein weiterer Unterschied zu den anderen Bildern ist, dass das Ellipsoid nicht ausgeschnitten ist, sondern auch die Simulationsumgebung mit abgebildet wird. Um das Ellipsoid trotzdem von der Simulationsumgebung unterscheiden zu können wird nicht nur die Konzentrationsmatrix ausgegeben, sondern ein Produkt aus Konzentrationsmatrix und Ψ-Matrix. Das hat jedoch zur Folge, dass die Konzentraion von Lithium an den Rändern des Ellipsoids scheinbar kleiner ist. Der Grund dafür liegt darin, dass die Werte der Ψ-Matrix am Rand zwischen 0 und 1 liegen und dadurch die Ergebnisse verzerren. Da die Werte der Ψ-Matrix im inneren 1 sind, sind die Konzentrationswerte hier vergleichbar mit denen der anderen Bilder. Aus diesem Grund sind die Unterschiede für die Analyse zu ignorieren.

Tabelle 2: Die verschiedenen Endkonzentrationen [Li_xC_6] der simulierten Graphitpartikel im Vergleich, als Bild und Zahlenwert, mit Anfangskonzentration [Li_xC_6] und A/V-Verhältnis [$\frac{Zellen^2}{Zellen^3}$].

				
A/V-Verhältnis [$\frac{Zellen^2}{Zellen^3}$]	0,16	0,207	0,211	0,347
Anfangskonzentration [Li_xC_6]	15 %	15 %	15 %	15%
Endkonzentration [Li_xC_6]	95 %	96 %	97 %	98 %

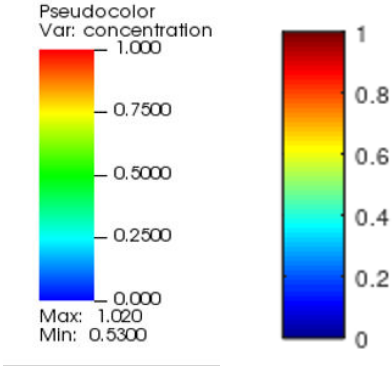


Abbildung 13: Skalen der Simulationsergebnisse: Die Skala auf der linken Seite ist die Skala für die Bilder der Kugel, des Würfels und des Würfels mit Löchern. Die Skala auf der rechten Seite ist die Skala für das Bild des Ellipsoids.

Auf Grundlage der gleichen Bilder der Konzentrationsverteilung wird in Abbildung 14 der Ablauf des Ladevorgangs der Kugel dargestellt. Die Bilder sind in chronologischer Reihenfolge von [1] Frame 1, [2] Frame 10, [3] Frame 38, [4] Frame 40, [5] Frame 60 bis [6] Frame 81.

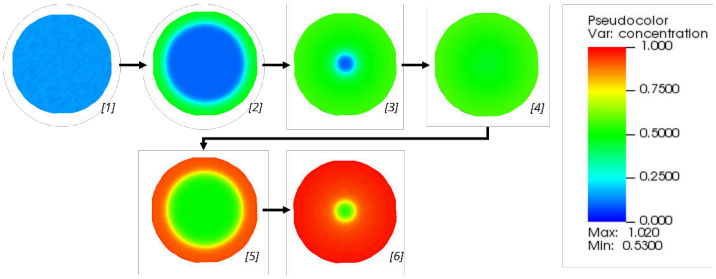


Abbildung 14: Der Ladevorgang der simulierten Kugel anhand von einzelnen Konzentrationsverteilungen während der Simulation. Dabei ist das Bild [1] die Konzentrationsverteilung des 1. Frames, Bild [2] ist die des 10. Frames, Bild [3] des 38. Frames, Bild [4] des 40. Frames, Bild [5] des 60. Frames und Bild [6] des 81. Frames.

Zur Untersuchung der Zusammenhänge des A/V-Verhältnis wird in Abbildung 15 das Volumen der untersuchten Partikel gegen das A/V-Verhältnis dargestellt. Je kleiner das Volumen ist, desto größer ist das A/V-Verhältnis.

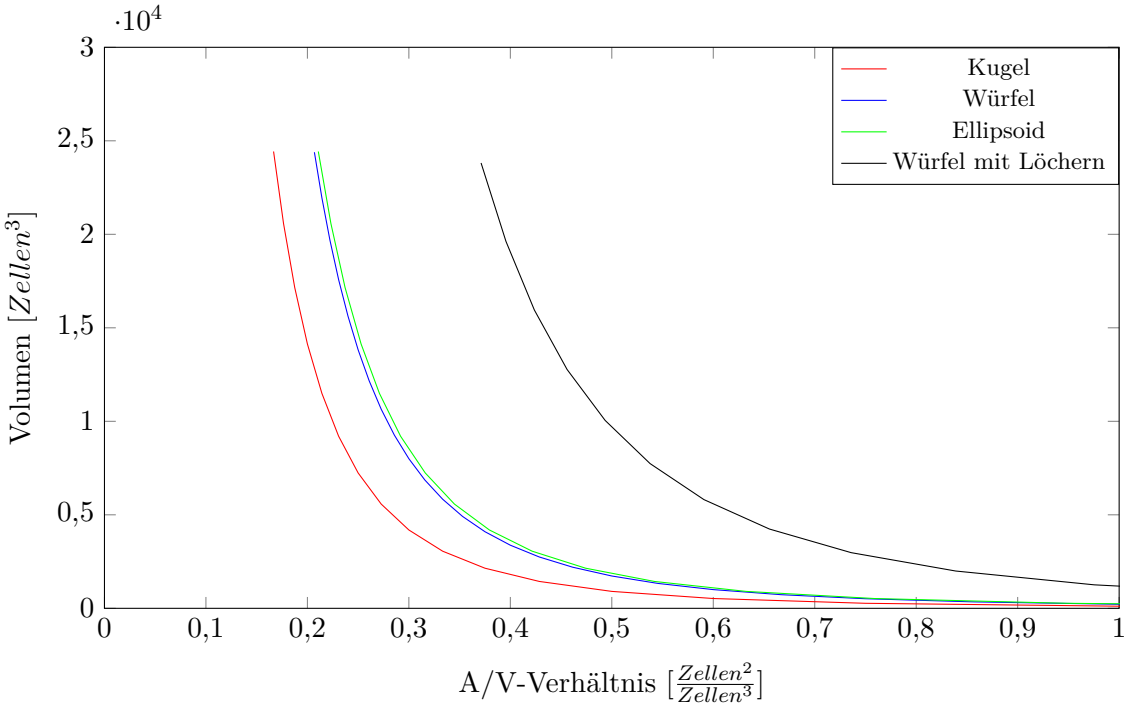


Abbildung 15: Der Zusammenhang von dem Volumen $[Zellen^3]$ eines Partikels zu seinem A/V-Verhältnis $[\frac{Zellen^2}{Zellen^3}]$. Dabei wird die Kugel mit dem Würfel, dem Ellipsoid und dem Würfel mit Löchern verglichen. Die genauen Daten befinden sich im Anhang unter Tabelle 5, Tabelle 6, Tabelle 7 und Tabelle 8.

4.1.4 Diskussion

Wie in Abbildung 14 zu sehen ist, kommt es beim Beladen eines Graphitpartikels zu den aufgrund des *staging mechanism* zu erwartenden Konzentrationsverteilungen in unterschiedliche *stages*. Die drei berücksichtigten *stages* lassen sich dabei anhand ihrer Farben gut voneinander unterscheiden, blau = *stage* 3, grün = *stage* 2 und rot = *stage* 1. Während des Ladevorganges steigt die Gesamtkonzentration innerhalb des Graphitpartikels aufgrund der Fickschen Gesetze an. Das hat zur Folge, dass die niedrigere *stage* sich nach den Fickschen Gesetzen ausbreitet, bis sie im gesamten Partikel vorherrscht. Aufgrund des *staging mechanism* kommt es teilweise zur sogennanten *uphill diffusion*. Dabei entladen sich Bereiche des Partikels entgegen der durch die Fickschen Gesetzte zu erwartenden Diffusion, um die energetisch günstigeren *stages* zu bilden und so die Gesamtkonzentration im Partikel zu verteilen. In Abbildung 14, [1] Frame 1 zu [2] Frame 10, ist dieser Vorgang zum Beispiel durch die Veränderung des Blautons dargestellt.
Bei Partikeln mit einem großen A/V-Verhältnis ist der Ausgleich zwischen den einzelnen Partikelzellen einfacher als bei Partikeln mit einem kleinen A/V-Verhältnis, da die einzelnen Partikelzellen näher an der Oberfläche liegen und die Übersetzung von einer Schicht in die nächste höher ist. Partikel mit einem kleinen A/V-Verhältnis brechen hingegen die Simulation und damit den Ladevorgang früher ab. Der Grund dafür ist, dass die Partikelzellen an den Rändern von außen schneller geladen werden als sich der Anstieg der Konzentration nach innen verteilen kann. Dadurch brechen das Programm und auch der Ladevorgang ab. Denn die benötigten Spannungen für eine weiteres Laden würden einen Akku zerstören. Das hat zur Folge, dass Partikelzellen im Inneren noch nicht vollständig geladen sind und die Gesamtkonzentration geringer ist, siehe Tabelle 2 und Abbildung 14 ([6] Frame 81).
Aus diesem Grund sind Partikel mit einem großen A/V-Verhältnis vorzuziehen, da man in ihnen mehr Lithium-Ionen bei gleicher Spannung einlagern und als Lithium-Atome in der Form LiC_6 speichern kann. In Abbildung 15 zeigt sich, dass das A/V-Verhältnis eng mit dem Volumen eines Partikels zusammenhängt. Basierend auf den Ergebnissen sollte es das Ziel sein, möglichst kleine und poröse Graphitpartikel herzustellen.

4.2 Spannungen bei verschiedenen Ladegeschwindigkeiten

4.2.1 Fragestellung

Welchen Einfluss hat die Ladegeschwindigkeit, gemessen in der C-Rate, auf die Effizienz eines Graphitpartikels?

4.2.2 Methoden

Durch die Veränderung der C-Rate wurden unterschiedliche Ladegeschwindigkeiten bei einem gleichbleibenden Partikel getestet. Basierend auf den Ergebnissen aus der ersten Simulationsreihe wurde der Würfel mit Löchern mit einer Anfangskonzentration von 15 % Lithium-Ionen Füllung und einem A/V-Verhältnis von 0,347$\frac{Zellen^2}{Zellen^3}$, bei den C-Raten 0,5$\frac{1}{h}$, 1,0$\frac{1}{h}$, 2,0$\frac{1}{h}$, 3,0$\frac{1}{h}$ und 4,0$\frac{1}{h}$ simuliert (siehe Tabelle 3). Das Ziel war, daraus Unterschiede in dem Ladevorgang sowie der Endkonzentration von Lithium innerhalb des Graphitpartikels festzustellen. Die Endkonzentration wird hierfür in % gemessen, wobei 100 % eine vollständige Füllung des Graphitpartikels mit Lithium bedeutet.

Tabelle 3: Anfangswerte von Würfel mit Löchern: A/V-Verhältnis [$\frac{Zellen^2}{Zellen^3}$], Anfangskonzentration [Li_xC_6] sowie den untersuchten C-Raten [$\frac{1}{h}$].

A/V-Verhältnis [$\frac{Zellen^2}{Zellen^3}$]	0,347
Anfangskonzetration [Li_xC_6]	15 %
C-Rate [$\frac{1}{h}$]	0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0

4.2.3 Ergebnisse

In Tabelle 4 zeigt sich, dass die simulierten Partikel mit einer längeren Ladedauer am Ende der Simulation eine höhere Lithium-Ionen-Füllung erreichen. Bei einer Simulationsdauer von einer Stunde [C-Rate = 1$\frac{1}{h}$] ist die Endkonzentration des Lithiums innerhalb des Graphitpartikels 1% höher als bei einer Simulationsdauer von einer halben Stunde [C-Rate = 2$\frac{1}{h}$]. Das Erhöhen der C-Rate um eins hat zur Folge, dass die Endkonzentration um 1% sinkt (siehe Tabelle 4).

Tabelle 4: Die verschiedenen Endkonzentrationen von Lithium-Ionen-Füllung innerhalb des Graphitpartikels [Li_xC_6] bei verschiedenen C-Raten [$\frac{1}{h}$] des Würfels mit Löchern im Vergleich.

C-Rate [$\frac{1}{h}$]	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0
Endkonzentration [Li_xC_6]	98,5%	98 %	97 %	96 %	95 %

In Abbildung 16 sind die verschiedenen Ladekurven bei den unterschiedlichen C-Raten zu sehen. Wie in Tabelle 4 werden die C-Raten 0,5$\frac{1}{h}$, 1,0$\frac{1}{h}$, 2,0$\frac{1}{h}$, 3,0$\frac{1}{h}$ und 4,0$\frac{1}{h}$ miteinander verglichen. Des Weiteren ist eine Idealkurve eingezeichnet. Diese zeigt den Ladeverlauf bei einer nahezu unendlich langen Ladedauer. Die C-Raten werden anhand der Spannung [in V] des Graphitpartikels zu einer Lithium-Elektrode und seiner Füllung [in ·100%] mit Lithium miteinander verglichen.

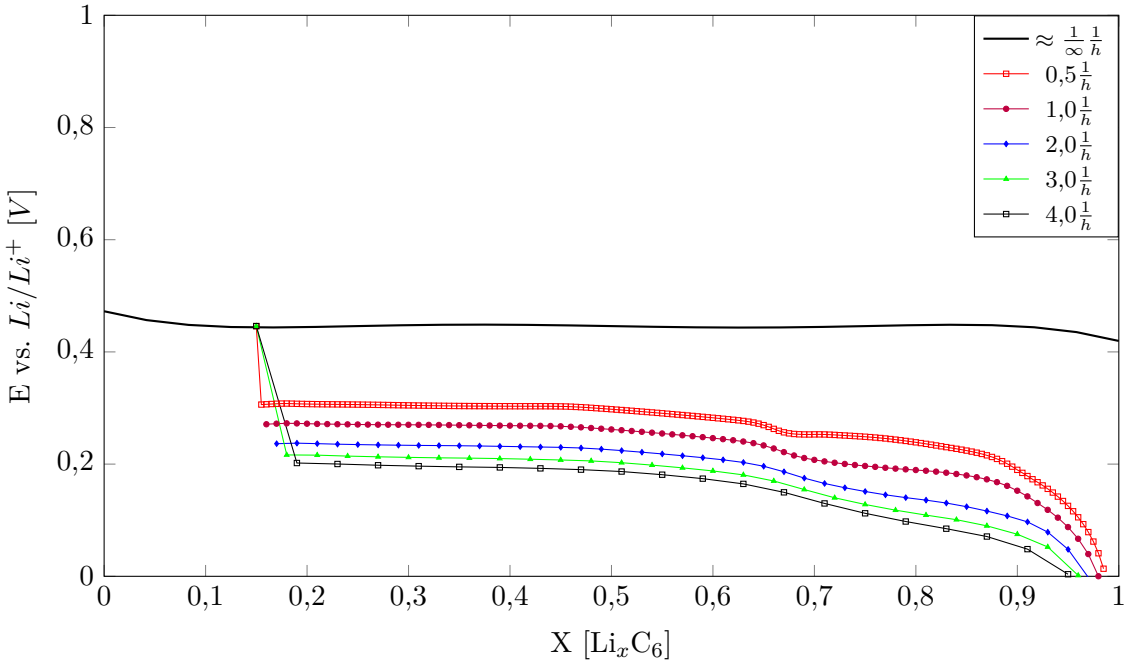


Abbildung 16: Ladevorgänge von verschiedenen C-Raten [$\frac{1}{h}$] als Spannungsunterschied zu einer Lithiumelektrode [in V] vs. Beladung des Graphitpartikels [in ·100 %]. Dabei wird eine Idealkurve mit der Kurve von einer C-Rate von 0,5 $\frac{1}{h}$, 1,0 $\frac{1}{h}$, 2,0 $\frac{1}{h}$,3,0 $\frac{1}{h}$ und 4,0 $\frac{1}{h}$ verglichen. Die genauen Daten befinden sich im Anhang unter Tabelle 9, Tabelle 10, Tabelle 11 und Tabelle 12.

Basierend auf den gleichen Simulationen wird in Abbildung 17 die Lithiumfüllung des Graphitpartikels [in ·100%] gegen die Zeit [in h] dargestellt. Zu sehen sind die Ergebnisse für die C-Raten: 0,5 $\frac{1}{h}$, 1,0 $\frac{1}{h}$, 2,0 $\frac{1}{h}$, 3,0 $\frac{1}{h}$ und 4,0 $\frac{1}{h}$.

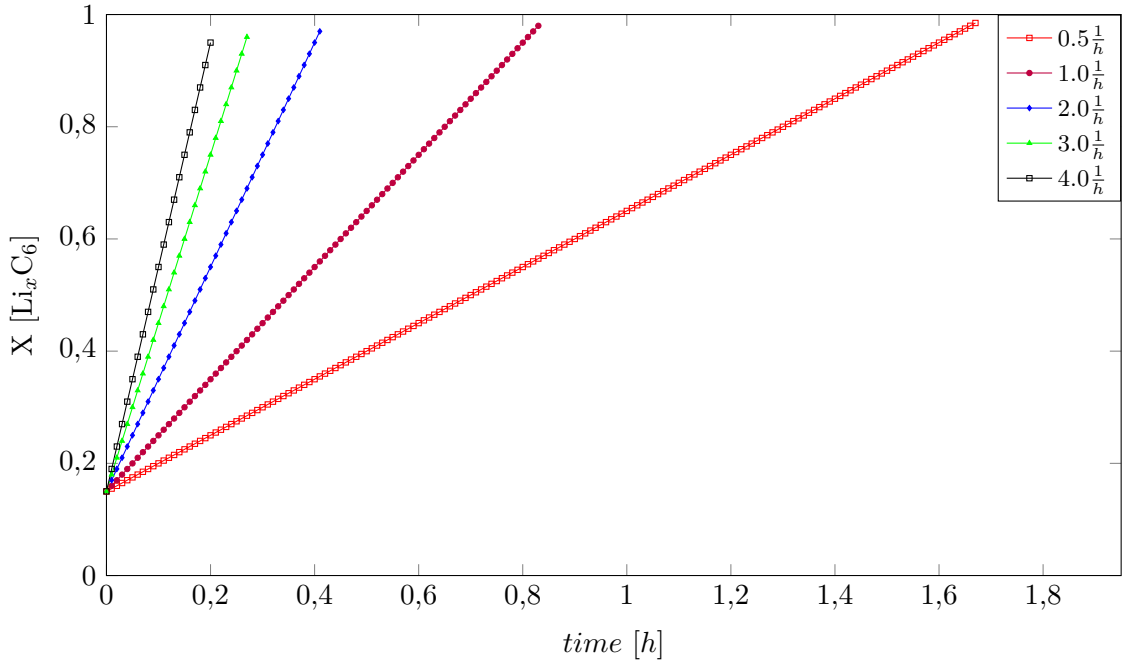


Abbildung 17: Ladevorgänge von verschiedenen C-Raten [$\frac{1}{h}$] als Lithiumfüllung des Graphitpartikels [in · 100 %] vs. Zeit [in h]. Dabei werden die Graphen der C-Rate 0,5 $\frac{1}{h}$, 1,0 $\frac{1}{h}$, 2,0 $\frac{1}{h}$, 3,0 $\frac{1}{h}$ und 4,0 $\frac{1}{h}$ miteinander verglichen. Die genauen Daten befinden sich im Anhang unter Tabelle 9, Tabelle 10, Tabelle 11 und Tabelle 12.

4.2.4 Diskussion

Die Spannung, die in Abbildung 16 auf der y-Achse zu sehen ist, ist die Spannung der Graphit-Anode zu Lithium. Da der Potentialunterschied zwischen reinem Lithium und einer vollen Anode nahezu Null ist, ist sie am Ende auch nahezu Null.

Bei einem Ladevorgang innerhalb eines Akkus wird dieser Punkt nie erreicht, denn ab diesem Punkt ist es energetisch günstiger, Lithiummetall zu bilden, anstatt weitere Lithium-Atome zwischen den Kohlenstoffringen zu speichern. Das führt zur Entstehung von Dendriten, welche die Gefahr eines Kurzschlusses bergen [11]. Dendriten können durch den Separator wachsen und damit die Anode und die Kathode direkt verbinden. Aus diesem Grund wird das CCCV-Ladeverfahren (constant current constant voltage) angewendet [12]. Bei diesem wird bei einem Sicherheitsabstand von zum Beispiel 0,1 Volt die Spannung konstant gehalten und durch Veränderungen der Stromstärke weiter geladen.

Die Art der Darstellung aus Abbildung 16 von Spannung gegen Lithiumfüllung wird oft genutzt, um zwei unterschiedliche Kurven gegeneinander darzustellen, nämlich die Kurve der Graphit-Anode sowie die der Kathode. Die Differenz der beiden Kurven zum Zeitpunkt X gibt die Spannung an, die benötigt wird, um den Akku weiter zu laden. In Abbildung 16 ist eine Idealkurve für eine Graphit-Anode zu Lithium eingezeichnet: Je kleiner der Abstand zu dieser Kurve ist, desto kleiner ist die anzulegende Spannung zum Laden des Akkus. Ein kleinerer Abstand wird bei einer kleineren C-Rate erreicht, also bei einer längeren Ladedauer.

Trotz sich ändernder Spannungen werden Akkus konstant geladen (siehe Abbildung 17). Das führt dazu, dass bei einer längeren Ladedauer weniger Lithium-Ionen pro Zeit in der Anode gespeichert werden müssen. Dieser Vorgang zeigt sich auch in den Steigungen in Abbildung 17. Deswegen ist die Spannung zum Laden von Akkus bei einer kleinen C-Rate kleiner als bei einer hohen C-Rate, denn bei einer kleinen C-Rate muss weniger Energie aufgebracht werden, da weniger Lithium-Ionen pro Zeit in die Graphit-Anode diffundieren. Es ist also besser, einen Akku langsam zu laden als schnell, da so mehr Lithium-Ionen in der Anode gespeichert werden können und kleinere Spannungen benötigt werden.

5 Zusamenfassung - Ausblick

Die Simulationen haben gezeigt, dass Graphitpartikel, die ein größeres A/V-Verhältnis haben, voller beladen werden können als Graphitpartikel, die ein kleineres A/V-Verhältnis haben. Partikel, die kleiner oder poröser sind, haben ein größeres A/V-Verhälnis und sind deshalb vorzuziehen. Weiter wurde belegt, dass bei langsamer Beladung mit entsprechend geringerer Spannung zwar mehr Zeit investiert werden muss, aber der Füllgrad am Ende höher ist als bei einer schnellen Beladung. Allerdings müssen einige Vereinfachungen und Annahmen berücksichtigt werden, die das Ergebnis verzerren und damit die Aussagekraft der Simulationsergebnisse verringern könnten. Viele dienen dazu, die Rechenzeit der Simulation zu verkürzen.
Zwei dieser Vereinfachungen sind die räumliche Diskretisierung Δx sowie die zeitliche Auflösung Δt. Bei der räumlichen Diskretisierung ist es dabei entscheidend, dass Δx nicht zu groß wird, da sonst die Auflösung darunter leidet. Des Weiteren ist es auch entscheidend, dass Δx in Verhältnis zu Δt nicht zu klein wird. Wenn Δx im Verhältnis zu Δt zu klein ist, führt dass zu Oszillationen in den Konzentrationswerten und unphysikalischen Werten, welche bis zum Abbruch führen können. Der Grund dafür liegt in ihrem mathmatischen Zusammenhang (Gleichung 11).
Außerdem ist der Diffusionskoeffizient nicht, wie in der Simulation angenommen, konstant, sondern von der jeweiligen Konzentration abhängig. Dies zu implementieren hätte jedoch den Rahmen dieses Forschungsprojekts gesprengt.
Des Weiteren können die Lithium-Ionen nicht, wie vereinfachend angenommen, durch die Graphit-Schichten hindurch, sondern nur innerhalb dieser diffundieren. Die Richtung, in welche die Graphit-Ionen diffundieren können, ist also tatsächlich überall unterschiedlich, je nachdem, wie die Graphit-Schichten aufeinander liegen. Die vereinfachenden Annahmen wurden zur Verminderung einer andernfalls stark erhöhten Rechendauer getroffen.

Obwohl wir auf einige Fragen Antworten gefunden haben, gibt es weitere Fragestellungen, an denen weiter geforscht werden sollte.
Ein Ansatz der weiteren Untersuchungen sollte in der Porosität der Partikel liegen. Zur Abbildung dieser lassen sich komplexere geometrische Formen nutzten oder externe Programme, welche einem Objekt eine zufällige Porosität zuweisen. Ein mögliches Programm dafür ist der *Porous Microstructure Generator* eines Teams der Newcastle University [8].
Des Weiteren lassen sich die Einflüsse der *stages* und damit die Messergebnisse verfeinern. Bisher läuft der Programmcode mit angenommenen Daten, für zum Beispiel wann eine stage erreicht ist. Beim Vergleich der Messdaten mit experimentellen Daten lässt sich aber eine Abweichung erkennen. In den Messdaten lassen sich die einzelnen Stages als Plateaus innerhalb der Ladekurven (Abbildung 16) erkennen sowie deren Übergänge. Aus einer Übersichtsstudie der Royal Society of Chemistry geht hervor, dass der Übergang zwischen *stage* 2 und *stage* 3 bei einem Füllgrad von ungefähr 50 % liegt [6]. In dieser Arbeit liegt dieser hingegen bei einem Füllgrad von ungefähr 70 %, erkennbar an der Stufe. Die Angleichung an solche experimetellen Daten sollte Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

Danksagung

An dieser Stelle möchten wir uns herzlich bei allen bedanken, die uns bei diesem Projekt geholfen beziehungsweise es ermöglicht haben.
An erster Stelle bei M.Sc. Simon Daubner und M.Sc. Marcel Weichel für die Gestaltung und Betreuung des Projekts, für die wöchentlichen Treffen und dem dabei wiederholenden Erklären bei Fragen zum Programmcode, Akkus und der Diffusion.
Des Weiteren wollen wir uns bei Frau Prof. Dr. rer. nat. Britta Nestler bedanken, ohne die die Verwirklichung dieses Projektes nicht möglich gewesen wäre.
Auch gilt unser Dank Herrn Krieg und Herrn Knecht für ihre Unterstützung während der gesamten Kooperationsphase. In diesem Zusammenhang wollen wir uns auch nochmal bei allen Kursleitern des Hector-Seminars für die letzten sechs beziehungsweise drei interessanten und prägenden Jahre bedanken.
Doch ohne das Ehepaar Josephine und Dr. Hans-Werner Hector hätten wir nie die Möglichkeit gehabt, all diese Erfahrungen über die letzten Jahre zu sammeln. Aus diesem Grund gilt unser größter Dank dem Ehepaar Hector für ihre Förderung von wissenschaftlich interessierten Jugendlichen durch das Hector-Seminar.

Verzeichnisse

Begriffsverzeichnis

A/V-Verhältnis A/V-Verhältnis steht für das "Area/Volume"-Verhältnis oder auch Oberflächen/Volumen-Verhältnis genannt. Dafür wird die Oberfläche eines Körpers durch dessen Volumen geteilt.. 19–24, V, IX–XI

C-Rate C-Rate steht für die "Charge"-Rate oder auch Laderate genannt. Sie legt fest, wie schnell ein Akku oder ein Partikel geladen werden soll. Dabei hat die C-Rate die Einheit $\frac{1}{h}$, wobei eine C-Rate von 1 für eine Ladedauer von einer Stunde steht und eine C-Rate von 0,5 für eine Laderate von 2 Stunden steht.. 19, 24–27, V, XII–XV

Dendriten Dendriten entstehen zum Beispiel durch Elektrolyse einer Salzlösung als baumartig verzweigte Wachstumsform von Metallen[17].. 26

Frame Ein Frame basiert auf einer Konzentrationsmatrix, welche während der *for-Schleife* gespeichert wird, siehe Kapitel 3.1. Basierend auf diesen Konzentrationsdaten ist es möglich ein Bild der Konzentrationsverteilungen in 2D und 3D zu erstellen. Durch diese ist es möglich, die Simulationsergebnisse auf ihre Art der Konzentrationsverteilung zu analysieren.. 16, 20, 22, 23, IV

Interkallationsmaterial Unter Interkalationsmaterial versteht man das Material, in welches durch Interkalation zum Beispiel Ionen oder Atome reversibel eingelagert werden[1].. III

Partikelzellen Partikelzellen bezeichnen die Zellen der Simulationsumgebung, welche Teil des Partikels sind, in 1D, 2D 3D.. 23

Abkürzungsverzeichnis

CCCV constant current constant voltage[12]. 26

Li_xC_6 In der Chemie wird eine Konzentration üblicherweise in $\frac{mol}{l}$ angegeben. Im Bereich der Batteriesimulation wird dies oft auf das molare Volumen des Interkallationsmaterials normiert. Der angegebene Wert entspricht dann einem Füllgrad des Interkallationsmaterials von 0-100 %. Der Programmcode berechnet die lokale Li Konzentration als „site filling fraction“ x = [0,1]. Das entspricht dem x in Li_xC_6, da maximal nur ein Lithium-Atom pro Kohlenstoffring gespeichert werden kann.. 19, 21, 24–26, V, XII–XV

V_cat V_cathode steht für die angelegt Spannung an der Kathode. V, XII–XV

X_av X_average steht für die durchschnittliche Konzentration innerhalb eines Partikels.. V, XII–XV

Abbildungsverzeichnis

1 Aufbau einer Schicht eines Lithium-Ionen-Akkus [16] 4
2 Graphitstruktur: links die molekulare Struktur von Graphit[13] und rechts ein Bild eines natürlichen Graphitpartikels unter einem Elektronenrastermikroskop[4] 5
3 Konzentrationsverteilung von Tinte in einem Glas Wasser durch Diffusion. Der Konzentrationsgradient nimmt mit der durch die Diffusion entstehenden Vermischung ab (untere Bildreihe) und nach einem sehr langen Zeitraum enthält man eine Gleichgewichtsverteilung. 7
4 Lineare Anordnung der Zellen in der Simulationsumgebung einer 1D-Diffusions-Simulation. 7
5 Lineare Anordnung der Zellen in der Simulationsumgebung einer 1D-Diffusions-Simulation mit eingezeichneten Flüssen F_L und F_R. 8
6 Anordnung der Zellen als Matrix in der Simulationsumgebung einer 2D-Diffusions-Simulation. 9
7 Anordnung der Zellen als Matrix in der Simulationsumgebung einer 2D-Diffusions-Simulation mit eingezeichneten Flüssen F_L, F_R, F_O und F_U. 9
8 Anordnung der Zellen in einer dreidimensionalen Matrix in der Simulationsumgebung einer 3D-Diffusions-Simulation. 11
9 Flüsse einer 3D-Diffusions-Simulation (F_L, F_R, F_O, F_U, F_V und F_H) bei einer dreidimensionalen Zelle. 11
10 Vereinfachte Darstellung des *staging mechanism* nach Rüdorff und Hofmann (oberer Pfad) und nach Daumas und Herold (unterer Pfad). Aus dem Journal *Sustainable Energy & Fuels der Royal Society of Chemistry*[7][5] 13
11 Visualisierung der Phasenfeld-Variable Ψ, welche die Form des Partikels beschreibt. Weiß repräsentiert den Elektrolyt ($\Psi = 0$), Grau-Stufen den Übergang/die Mischung ($0 < \Psi < 1$) und schwarz steht für reines Graphit ($\Psi = 1$). 15
12 Flussdiagramm des Programmcodes 18
13 Skalen der Simulationsergebnisse: Die Skala auf der linken Seite ist die Skala für die Bilder der Kugel, des Würfels und des Würfels mit Löchern. Die Skala auf der rechten Seite ist die Skala für das Bild des Ellipsoids. 21
14 Der Ladevorgang der simulierten Kugel anhand von einzelnen Konzentrationsverteilungen während der Simulation. Dabei ist das Bild [1] die Konzentrationsverteilung des 1. Frames, Bild [2] ist die des 10. Frames, Bild [3] des 38. Frames, Bild [4] des 40. Frames, Bild [5] des 60. Frames und Bild [6] des 81. Frames. 22

15 Der Zusammenhang von dem Volumen [$Zellen^3$] eines Partikels zu seinem A/V-Verhältnis [$\frac{Zellen^2}{Zellen^3}$]. Dabei wird die Kugel mit dem Würfel, dem Ellipsoid und dem Würfel mit Löchern verglichen. Die genauen Daten befinden sich im Anhang unter Tabelle 5, Tabelle 6, Tabelle 7 und Tabelle 8. 22
16 Ladevorgänge von verschiedenen C-Raten [$\frac{1}{h}$] als Spannungsunterschied zu einer Lithiumelektrode [in V] vs. Beladung des Graphitpartikels [in ·100 %]. Dabei wird eine Idealkurve mit der Kurve von einer C-Rate von 0,5 $\frac{1}{h}$, 1,0 $\frac{1}{h}$, 2,0 $\frac{1}{h}$,3,0 $\frac{1}{h}$ und 4,0 $\frac{1}{h}$ verglichen. Die genauen Daten befinden sich im Anhang unter Tabelle 9, Tabelle 10, Tabelle 11 und Tabelle 12. 25
17 Ladevorgänge von verschiedenen C-Raten [$\frac{1}{h}$] als Lithiumfüllung des Graphitpartikels [in · 100 %] vs. Zeit [in h]. Dabei werden die Graphen der C-Rate 0,5 $\frac{1}{h}$, 1,0 $\frac{1}{h}$, 2,0 $\frac{1}{h}$, 3,0 $\frac{1}{h}$ und 4,0 $\frac{1}{h}$ miteinander verglichen. Die genauen Daten befinden sich im Anhang unter Tabelle 9, Tabelle 10, Tabelle 11 und Tabelle 12. 26

Tabellenverzeichnis

1 Anfangswerte von simulierten Graphitpartikeln: Oberfläche [$Zellen^2$], Volumen [$Zellen^3$], A/V-Verhältnis [$\frac{Zellen^2}{Zellen^3}$], Anfangskonzentration [Li_xC_6], C-Rate [$\frac{1}{h}$]. 19
2 Die verschiedenen Endkonzentrationen [Li_xC_6] der simulierten Graphitpartikel im Vergleich, als Bild und Zahlenwert, mit Anfangskonzentration [Li_xC_6] und A/V-Verhältnis [$\frac{Zellen^2}{Zellen^3}$]. 21
3 Anfangswerte von Würfel mit Löchern: A/V-Verhältnis [$\frac{Zellen^2}{Zellen^3}$], Anfangskonzentration [Li_xC_6] sowie den untersuchten C-Raten [$\frac{1}{h}$]. 24
4 Die verschiedenen Endkonzentrationen von Lithium-Ionen-Füllung innerhalb des Graphitpartikels [Li_xC_6] bei verschiedenen C-Raten [$\frac{1}{h}$] des Würfels mit Löchern im Vergleich. 25
5 Würfel: A/V-Verhältnis [$\frac{Zellen^2}{Zellen^3}$] vs. Volumen [$Zellen^3$] IX
6 Kugel: A/V-Verhältnis [$\frac{Zellen^2}{Zellen^3}$] vs. Volumen [$Zellen^3$] X
7 Ellipsoid: A/V-Verhältnis [$\frac{Zellen^2}{Zellen^3}$] vs. Volumen [$Zellen^3$] X
8 Würfel mit Löchern: A/V-Verhältnis [$\frac{Zellen^2}{Zellen^3}$] vs. Volumen [$Zellen^3$] XI
9 Würfel mit Löchern - C-Rate 1: Zeit [h] vs. X_average steht für die durchschnittliche Konzentration innerhalb eines Partikels. (X_av) [Li_xC_6] vs. V_cathode steht für die angelegt Spannung an der Kathode (V_cat) [V] XII
10 Würfel mit Löchern - C-Rate 2: Zeit [h] vs. X_av [Li_xC_6] vs. V_cat [V] XIII
11 Würfel mit Löchern - C-Rate 3: Zeit [h] vs. X_av [Li_xC_6] vs. V_cat [V] XIV
12 Würfel mit Löchern - C-Rate 4: Zeit [h] vs. X_av [Li_xC_6] vs. V_cat [V] XV

Quellen

Quellenverzeichnis

[1] Dr. Frank Antwerpes. *Interkalation*. URL: https://flexikon.doccheck.com/de/Interkalation. (accessed: 07.09.2023).

[2] Statistische Bundesamt. *Pressemitteilung Nr. N 014 vom 11. Dezember 2019*. URL: https://www.destatis.de/DE/Presse/Pressemitteilungen/2019/12/PD19_N014_51.html. (accessed: 20.07.2023).

[3] sgl carbon. *Batterie-Anwendungslabor für Graphit-Anodenmaterial*. URL: https://www.sglcarbon.com/loesungen/anwendung/batterie-anwendungslabor-fuer-graphit-anodenmaterial/. (accessed: 07.08.2023).

[4] Royal Society of Chemistry. *3D Picture of natural Graphit*. URL: https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2020/se/d0se00175a#. (accessed: 22.07.2023).

[5] Royal Society of Chemistry. *staging mechanism*. URL: https://pubs.rsc.org/image/article/2020/se/d0se00175a/d0se00175a-f3_hi-res.gif. (accessed: 07.08.2023).

[6] Royal Society of Chemistry. *staging mechanism*. URL: https://pubs.rsc.org/image/article/2020/se/d0se00175a/d0se00175a-f4_hi-res.gif. (accessed: 21.09.2023).

[7] Jakob Asenbauer Tobias Eisenmann Matthias Kuenzel Arefeh Kazzazi Zhen Chen und Dominic Bresser. *The success story of graphite as a lithium-ion anode material – fundamentals, remaining challenges, and recent developments including silicon (oxide) composites*. URL: https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2020/se/d0se00175a. (accessed: 05.09.2023).

[8] Senyou An Newcastle University Daniel Niblett Mohamed Mamlouk Omar Emmanuel Godinez Brizuela. *Porous Microstructure Generator*. URL: https://data.ncl.ac.uk/articles/software/Porous_Microstructure_Generator/20448471. (accessed: 21.09.2023).

[9] golem.de. *Graphitanoden: seit 26 Jahren ein Kompromiss*. URL: https://www.golem.de/news/lithium-akkus-durchbruch-verzweifelt-gesucht-1703-126537-2.html. (accessed: 14.09.2023).

[10] Günter Gottstein. *Physikalische Grundlage der Materialkunde Kapitel-Diffusion*. URL: https://link.springer.com/book/10.1007/978-3-662-22296-6. (published: 2014).

[11] Manfred Lindinger. *Warum Lithium-Akkus brennen können*. URL: https://www.faz.net/aktuell/wissen/physik-mehr/ein-computer-modell-erklaert-das-dendritenwachstum-in-lithium-akkus-17235382.html. (accessed: 06.09.2023).

[12] linergy. *CCCV Ladeverfahren*. URL: https://linergy.de/wiki/cccv-ladeverfahren/. (accessed: 31.07.2023).

[13] mnimgs. *Structure of Graphite*. URL: https://s3mn.mnimgs.com/img/shared/ck-files/ck_562b311257dc7.gif. (accessed: 22.07.2023).

[14] GNU Octave. *GNU Octave*. URL: https://octave.org/. (accessed: 05.09.2023).

[15] K. Brandt P. Kurzweil. *SECONDARY BATTERIES – LITHIUM RECHARGEABLE SYSTEMS | Overview*. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/B9780444527455001854. (accessed: 06.09.2023).

[16] Let´s Talk Science. *Parts of a Lithium-Ion Battery*. URL: https://tse3.mm.bing.net/th?id=OIP._TCHs09x0xyIcynlhiBpdQHaGj&pid=Api. (accessed: 22.07.2023).

[17] Spectrum. *Dendriten*. URL: https://www.spektrum.de/lexikon/chemie/dendriten/2276. (accessed: 06.09.2023).

[18] RWTH-Aachen University. *Produktionsprozess einer Lithium-Ionen-Batteriezelle*. URL: https://www.pem.rwth-aachen.de/global/show_document.asp?id=aaaaaaaaaaoqixv. (accessed: 05.09.2023).

[19] Visit. *Visit*. URL: https://visit-dav.github.io/visit-website/index.html. (accessed: 05.09.2023).

[20] Math Works. *MATLAB*. URL: https://de.mathworks.com/products/matlab.html. (accessed: 05.09.2023).

Benutzte Programme

[8] Senyou An Newcastle University Daniel Niblett Mohamed Mamlouk Omar Emmanuel Godinez Brizuela. *Porous Microstructure Generator*. URL: https://data.ncl.ac.uk/articles/software/Porous_Microstructure_Generator/20448471. (accessed: 21.09.2023).

[14] GNU Octave. *GNU Octave*. URL: https://octave.org/. (accessed: 05.09.2023).

[19] Visit. *Visit*. URL: https://visit-dav.github.io/visit-website/index.html. (accessed: 05.09.2023).

[20] Math Works. *MATLAB*. URL: https://de.mathworks.com/products/matlab.html. (accessed: 05.09.2023).

Literaturverzeichnis

[1] Dr. Frank Antwerpes. *Interkalation*. URL: https://flexikon.doccheck.com/de/Interkalation. (accessed: 07.09.2023).

[2] Statistische Bundesamt. *Pressemitteilung Nr. N 014 vom 11. Dezember 2019*. URL: https://www.destatis.de/DE/Presse/Pressemitteilungen/2019/12/PD19_N014_51.html. (accessed: 20.07.2023).

[3] sgl carbon. *Batterie-Anwendungslabor für Graphit-Anodenmaterial*. URL: https://www.sglcarbon.com/loesungen/anwendung/batterie-anwendungslabor-fuer-graphit-anodenmaterial/. (accessed: 07.08.2023).

[7] Jakob Asenbauer Tobias Eisenmann Matthias Kuenzel Arefeh Kazzazi Zhen Chen und Dominic Bresser. *The success story of graphite as a lithium-ion anode material – fundamentals, remaining challenges, and recent developments including silicon (oxide) composites.* URL: https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2020/se/d0se00175a. (accessed: 05.09.2023).

[9] golem.de. *Graphitanoden: seit 26 Jahren ein Kompromiss.* URL: https://www.golem.de/news/lithium-akkus-durchbruch-verzweifelt-gesucht-1703-126537-2.html. (accessed: 14.09.2023).

[10] Günter Gottstein. *Physikalische Grundlage der Materialkunde Kapitel-Diffusion.* URL: https://link.springer.com/book/10.1007/978-3-662-22296-6. (published: 2014).

[11] Manfred Lindinger. *Warum Lithium-Akkus brennen können.* URL: https://www.faz.net/aktuell/wissen/physik-mehr/ein-computer-modell-erklaert-das-dendritenwachstum-in-lithium-akkus-17235382.html. (accessed: 06.09.2023).

[12] linergy. *CCCV Ladeverfahren.* URL: https://linergy.de/wiki/cccv-ladeverfahren/. (accessed: 31.07.2023).

[15] K. Brandt P. Kurzweil. *SECONDARY BATTERIES – LITHIUM RECHARGEABLE SYSTEMS | Overview.* URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/B9780444527455001854. (accessed: 06.09.2023).

[17] Spectrum. *Dendriten.* URL: https://www.spektrum.de/lexikon/chemie/dendriten/2276. (accessed: 06.09.2023).

[18] RWTH-Aachen University. *Produktionsprozess einer Lithium-Ionen-Batteriezelle.* URL: https://www.pem.rwth-aachen.de/global/show_document.asp?id=aaaaaaaaaaoqixv. (accessed: 05.09.2023).

Bilderquellen

[4] Royal Society of Chemistry. *3D Picture of natural Graphit.* URL: https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2020/se/d0se00175a#. (accessed: 22.07.2023).

[5] Royal Society of Chemistry. *staging mechanism.* URL: https://pubs.rsc.org/image/article/2020/se/d0se00175a/d0se00175a-f3_hi-res.gif. (accessed: 07.08.2023).

[6] Royal Society of Chemistry. *staging mechanism.* URL: https://pubs.rsc.org/image/article/2020/se/d0se00175a/d0se00175a-f4_hi-res.gif. (accessed: 21.09.2023).

[13] mnimgs. *Structure of Graphite.* URL: https://s3mn.mnimgs.com/img/shared/ck-files/ck_562b311257dc7.gif. (accessed: 22.07.2023).

[16] Let´s Talk Science. *Parts of a Lithium-Ion Battery.* URL: https://tse3.mm.bing.net/th?id=OIP._TCHs09x0xyIcynlhiBpdQHaGj&pid=Api. (accessed: 22.07.2023).

Anhang

Tabelle 5: Würfel: A/V-Verhältnis [$\frac{Zellen^2}{Zellen^3}$] vs. Volumen [$Zellen^3$]

Würfel	
A/V-Verhältnis [$\frac{Zellen^2}{Zellen^3}$]	Volumen [$Zellen^3$]
6	1
3	8
2	27
1,5	64
1,2	125
1	216
0,857142857	343
0,75	512
0,666666667	729
0,6	1000
0,545454545	1331
0,5	1728
0,461538462	2197
0,428571429	2744
0,4	3375
0,375	4096
0,352941176	4913
0,333333333	5832
0,315789474	6859
0,3	8000
0,285714286	9261
0,272727273	10648
0,260869565	12167
0,25	13824
0,24	15625
0,230769231	17576
0,222222222	19683
0,214285714	21952
0,206896552	24389

Tabelle 6: Kugel: A/V-Verhältnis [$\frac{Zellen^2}{Zellen^3}$] vs. Volumen [$Zellen^3$]

Kugel	
A/V-Verhältnis [$\frac{Zellen^2}{Zellen^3}$]	Volumen [$Zellen^3$]
3	4,188790205
1,5	33,51032164
1	113,0973355
0,75	268,0825731
0,6	523,5987756
0,5	904,7786842
0,428571429	1436,75504
0,375	2144,660585
0,333333333	3053,628059
0,3	4188,790205
0,272727273	5575,279763
0,25	7238,229474
0,230769231	9202,77208
0,214285714	11494,04032
0,2	14137,16694
0,1875	17157,28468
0,176470588	20579,52628
0,166666667	24429,02447

Tabelle 7: Ellipsoid: A/V-Verhältnis [$\frac{Zellen^2}{Zellen^3}$] vs. Volumen [$Zellen^3$]

Ellipsoid	
A/V-Verhältnis [$\frac{Zellen^2}{Zellen^3}$]	Volumen [$Zellen^3$]
3,793831071	4,188790205
1,896898705	33,51032164
1,264592574	113,0973355
0,948440938	268,0825731
0,758750583	523,5987756
0,632290677	904,7786842
0,541962368	1436,75504
0,474216262	2144,660585
0,42152493	3053,628059
0,379371926	4188,790205
0,344883148	5575,279763
0,316142534	7238,229474
0,291823578	9202,77208
0,27097878	11494,04032
0,252913304	14137,16694
0,237106027	17157,28468
0,223158441	20579,52628
0,210760595	24429,02447

Tabelle 8: Würfel mit Löchern: A/V-Verhältnis [$\frac{Zellen^2}{Zellen^3}$] vs. Volumen [$Zellen^3$]

Würfel mit Löchern	
A/V-Verhältnis [$\frac{Zellen^2}{Zellen^3}$]	Volumen [$Zellen^3$]
5.162677417	5,813964844
2.788275804	46,51171875
1.904836557	156,9770508
1.445872176	372,09375
1.164975225	726,7456055
0.975411289	1255,816406
0.83888229	1994,189941
0.735869657	2976,75
0.655383751	4238,380371
0.590765096	5813,964844
0.537743268	7738,387207
0.493453897	10046,53125
0.455904065	12773,28076
0.423664351	15953,51953
0.395682838	19622,13135
0.37116822	23814

Tabelle 9: Würfel mit Löchern - C-Rate 1: Zeit [h] vs. X_av [Li_xC_6] vs. V_cat [V]

C-Rate 1					
time [h] [0,01 - 0,45]	X_av [Li_xC_6]	V_cat [V]	time [h] [0,46 - 0,,83]	X_av [Li_xC_6]	V_cat [V]
0,01	0,15991187	-0,17495857	0,43	0,57991187	-0,19624683
0,02	0,16991187	-0,17390864	0,44	0,58991187	-0,19793673
0,03	0,17991187	-0,17332623	0,45	0,59991187	-0,19968212
0,04	0,18991187	-0,17346497	0,46	0,60991187	-0,20150314
0,05	0,19991187	-0,17394963	0,47	0,61991187	-0,20345804
0,06	0,20991187	-0,17435309	0,48	0,62991187	-0,20572251
0,07	0,21991187	-0,17466007	0,49	0,63991187	-0,20865210
0,08	0,22991187	-0,17492899	0,50	0,64991187	-0,21269076
0,09	0,23991187	-0,17516875	0,51	0,65991187	-0,21813689
0,10	0,24991187	-0,17537689	0,52	0,66991187	-0,22460705
0,11	0,25991187	-0,17555282	0,53	0,67991187	-0,23060877
0,12	0,26991187	-0,17569029	0,54	0,68991187	-0,23511099
0,13	0,27991187	-0,17577603	0,55	0,69991187	-0,23843763
0,14	0,28991187	-0,17583162	0,56	0,70991187	-0,24116313
0,15	0,29991187	-0,17588845	0,57	0,71991187	-0,24355835
0,16	0,30991187	-0,17597529	0,58	0,72991187	-0,24569696
0,17	0,31991187	-0,17609631	0,59	0,73991187	-0,24759524
0,18	0,32991187	-0,17624247	0,60	0,74991187	-0,24929141
0,19	0,33991187	-0,17641151	0,61	0,75991187	-0,25090605
0,20	0,34991187	-0,17660527	0,62	0,76991187	-0,25251747
0,21	0,35991187	-0,17680971	0,63	0,77991187	-0,25403548
0,22	0,36991187	-0,17700003	0,64	0,78991187	-0,25536875
0,23	0,37991187	-0,17716505	0,65	0,79991187	-0,25655277
0,24	0,38991187	-0,17730835	0,66	0,80991187	-0,25779278
0,25	0,39991187	-0,17743583	0,67	0,81991187	-0,25937483
0,26	0,40991187	-0,17754979	0,68	0,82991187	-0,26133026
0,27	0,41991187	-0,17764784	0,69	0,83991187	-0,26358656
0,28	0,42991187	-0,17779139	0,70	0,84991187	-0,26619805
0,29	0,43991187	-0,17805995	0,71	0,85991187	-0,26931518
0,30	0,44991187	-0,17859175	0,72	0,86991187	-0,27317014
0,31	0,45991187	-0,17944216	0,73	0,87991187	-0,27815454
0,32	0,46991187	-0,18044613	0,74	0,88991187	-0,28475742
0,33	0,47991187	-0,18162436	0,75	0,89991187	-0,29340786
0,34	0,48991187	-0,18287262	0,76	0,90991187	-0,30354821
0,35	0,49991187	-0,18418254	0,77	0,91991187	-0,31535792
0,36	0,50991187	-0,18554590	0,78	0,92991187	-0,32749803
0,37	0,51991187	-0,18695616	0,79	0,93991187	-0,34144773
0,38	0,52991187	-0,18840893	0,80	0,94991187	-0,35823623
0,39	0,53991187	-0,18990119	0,81	0,95991187	-0,37907132
0,40	0,54991187	-0,19143112	0,82	0,96991187	-0,40634747
0,41	0,55991187	-0,19299796	0,83	0,97991187	-0,44586347
0,42	0,56991187	-0,19460236			

Tabelle 10: Würfel mit Löchern - C-Rate 2: Zeit [h] vs. X_av [Li_xC_6] vs. V_cat [V]

C-Rate 2		
time [h] [0,01 - 0,41]	X_av [Li_xC_6]	V_catV
0,01	0,17002742	-0,20960108
0,02	0,19002742	-0,20866066
0,03	0,21002742	-0,20952400
0,04	0,23002742	-0,21049282
0,05	0,25002742	-0,21119014
0,06	0,27002742	-0,21177838
0,07	0,29002742	-0,21229361
0,08	0,31002742	-0,21269719
0,09	0,33002742	-0,21294212
0,10	0,35002742	-0,21323288
0,11	0,37002742	-0,21371184
0,12	0,39002742	-0,21430528
0,13	0,41002742	-0,21491879
0,14	0,43002742	-0,21552019
0,15	0,45002742	-0,21612848
0,16	0,47002742	-0,21724866
0,17	0,49002742	-0,21930158
0,18	0,51002742	-0,22189817
0,19	0,53002742	-0,22476443
0,20	0,55002742	-0,22782798
0,21	0,57002742	-0,23107743
0,22	0,59002742	-0,23454276
0,23	0,61002742	-0,23835392
0,24	0,63002742	-0,24303378
0,25	0,65002742	-0,24979816
0,26	0,67002742	-0,25966275
0,27	0,69002742	-0,27097397
0,28	0,71002742	-0,28053888
0,29	0,73002742	-0,28816365
0,30	0,75002742	-0,29481527
0,31	0,77002742	-0,30074918
0,32	0,79002742	-0,30575753
0,33	0,81002742	-0,31020625
0,34	0,83002742	-0,31539279
0,35	0,85002742	-0,32193841
0,36	0,87002742	-0,32970878
0,37	0,89002742	-0,33834239
0,38	0,91002742	-0,34897800
0,39	0,93002742	-0,36729282
0,40	0,95002742	-0,39797630
0,41	0,97002742	-0,44818682

Tabelle 11: Würfel mit Löchern - C-Rate 3: Zeit [h] vs. X_av [Li_xC_6] vs. V_cat [V]

C-Rate 3		
time [h] [0,00 - 0,27]	X_av [Li_xC_6]	V_catV
0,00	0,14997842	0,00000000
0,01	0,17997842	-0,22963580
0,02	0,20997842	-0,23002146
0,03	0,23997842	-0,23172057
0,04	0,26997842	-0,23296775
0,05	0,29997842	-0,23398228
0,06	0,32997842	-0,23480825
0,07	0,35997842	-0,23534460
0,08	0,38997842	-0,23611779
0,09	0,41997842	-0,23729548
0,10	0,44997842	-0,23862577
0,11	0,47997842	-0,24029587
0,12	0,50997842	-0,24349745
0,13	0,53997842	-0,24778940
0,14	0,56997842	-0,25265712
0,15	0,59997842	-0,25817025
0,16	0,62997842	-0,26521904
0,17	0,65997842	-0,27608631
0,18	0,68997842	-0,29130348
0,19	0,71997842	-0,30603197
0,20	0,74997842	-0,31792387
0,21	0,77997842	-0,32811406
0,22	0,80997842	-0,33689012
0,23	0,83997842	-0,34507685
0,24	0,86997842	-0,35604809
0,25	0,89997842	-0,37101221
0,26	0,92997842	-0,39369840
0,27	0,95997842	-0,44446180

Tabelle 12: Würfel mit Löchern - C-Rate 4: Zeit [h] vs. X_av [Li_xC_6] vs. V_cat [V]

C-Rate 4		
time [h] [0,00 - 0,20]	X_av [Li_xC_6]	V_catV
0,00	0,14998340	0,00000000
0,01	0,18998340	-0,24404102
0,02	0,22998340	-0,24580814
0,03	0,26998340	-0,24800672
0,04	0,30998340	-0,24963910
0,05	0,34998340	-0,25093799
0,06	0,38998340	-0,25190889
0,07	0,42998340	-0,25358373
0,08	0,46998340	-0,25583081
0,09	0,50998340	-0,25923904
0,10	0,54998340	-0,26487281
0,11	0,58998340	-0,27189584
0,12	0,62998340	-0,28126111
0,13	0,66998340	-0,29628777
0,14	0,70998340	-0,31608810
0,15	0,74998340	-0,33367972
0,16	0,78998340	-0,34831806
0,17	0,82998340	-0,36110346
0,18	0,86998340	-0,37507829
0,19	0,90998340	-0,39756002
0,20	0,94998340	-0,44231568

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit versichern wir, dass diese Arbeit unter Beratung durch Herrn M.Sc. Simon Daubner, Herrn M.Sc. Marcel Weichel und unserem Kursleiter Herrn Thomas Knecht selbständig verfasst wurde und keine anderen als die angegeben Quellen und Hilfsmittel verwendet wurden.

Rasmus Ellwanger

Finn Regenhardt