

Energieforschungsprogramm

Publizierbarer Endbericht

Programmsteuerung:

Klima- und Energiefonds

Programmabwicklung:

Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft mbH (FFG)

Endbericht

erstellt am

07/06/2017

Projekttitel:

Simpore

Simulationsmethode zur effizienten Leistungs- und Energieoptimierung mikroporöser Batteriematerialien

Projektnummer:

848773

Energieforschungsprogramm – 01. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Ausschreibung	1. Ausschreibung Energieforschungsprogramm
Projektstart	01/04/2015
Projektende	31/03/2017
Gesamtprojektdauer (in Monaten)	24 Monate
ProjektnehmerIn (Institution)	Kompetenzzentrum – Das virtuelle Fahrzeug Forschungsgesellschaft mbH (ViF)
AnsprechpartnerIn	Franz Pichler
Postadresse	Inffeldgasse 21a 8010 Graz
Telefon	+43 (316) 873 9818
Fax	+43 (316) 873 9602
E-mail	franz.pichler@v2c2.at
Website	www.v2c2.at

Simpore

Simulationsmethode zur effizienten Leistungs- und Energieoptimierung mikroporöser Batteriematerialien

AutorInnen:

Franz Pichler (ViF)

Katja Fröhlich (AIT)

1 Inhaltsverzeichnis

1	Inhaltsverzeichnis	4
2	Einleitung	5
2.1	Aufgabenstellung	5
2.2	Schwerpunkte des Projektes	5
2.3	Einordnung in das Programm	6
2.4	Verwendete Methoden	7
2.5	Aufbau der Arbeit	8
3	Inhaltliche Darstellung	9
3.1	Modellerstellung und Implementierung	9
3.1.1	Analytische Modellerstellung	9
3.1.2	Mathematische Modellerstellung	11
3.1.3	Homogenisierung	13
3.1.4	Implementierung	16
3.2	Synthese und Charakterisierung	17
3.2.1	Elektroden Synthese	17
3.2.2	Charakterisierung Referenz & synthetisiertes Material Kathode	18
3.2.3	Charakterisierung Elektrolyt	19
4	Ergebnisse und Schlussfolgerungen	21
4.1	Synthese	21
4.2	Modellerstellung und Simulation	22
4.3	Publikationen	24
5	Ausblick und Empfehlungen	24
6	Literaturverzeichnis	26
7	Anhang	27
8	Kontaktdaten	27

2 Einleitung

2.1 Aufgabenstellung

Die Elektrifizierung der Mobilität weist ein starkes Potential zur Reduktion des Kraftstoffverbrauches und des CO₂-Ausstoßes auf. Diesem Anreiz stehen allerdings, vor allem hinsichtlich Energie und Leistung sowie der Lebensdauer, nach wie vor unzureichend entwickelte Batteriesysteme gegenüber. Nach heutigem Wissensstand hat das Verhältnis der Mikro- und Makroporen eines Elektrodenmaterials massiven Einfluss auf diese drei Zelleigenschaften, vor allem auf das Verhältnis Leistung zu Energie. Jedoch ist die Herstellung unterschiedlicher Materialien für vollständige Screenings durch die Dauer und die notwendigen Anpassungen der Synthesemethoden sehr kosten- und zeitintensiv.

Im Projekt SimPore wurde ein Computermodell entwickelt, welches rasch und kosteneffizient ein Screening erlaubt. Die Idee dabei war, „Double-Porosity“-Modelle dafür heranzuziehen, wie man sie u.a. in der Geologie zur Berechnung von Verunreinigungen im Grundwasser verwendet. Die Modelle wurden mathematisch an die Gegebenheiten in Energiespeichern übertragen und in ein bestehendes Multiskalen-Framework implementiert.

Zur Parametrierung als auch zur Validierung dieses neuen Ansatzes wurden Kathodenmaterialien zur Anwendung in Li-Ionen Akkus synthetisiert und vermessen. Grundsätzlich wäre dafür jede Technologie mit mikroporösen Elektroden nutzbar, jedoch bot sich die Lithiumionentechnologie durch ihre systemtypischen Hostmaterialien als auch ihr Optimierungspotential an. Dabei war die durch das Projekt erreichte Optimierung dieser Technologie ursprünglich selbst nicht Ziel des Projektes.

Es wurde das Kathodenmaterial NMC (Lithium-Nickelmangankobaltoxid) in einer kleinen Zahl unterschiedlicher Geometrien synthetisiert und charakterisiert, wobei ein großer Aufwand zur Adaptierung der Synthesemethoden und der genauen analytischen Charakterisierung gelegt wurde. Dies war nötig, da die erforderliche Varietät eines einzigen Materials in unterschiedlicher Mikrogeometrie nicht kommerziell verfügbar ist.

2.2 Schwerpunkte des Projektes

Aus der in Kapitel 2.1 erläuterten Aufgabenstellung haben sich die folgenden drei Hauptziele für das Projekt ergeben:

1. Verifizierung einer neuen Methode zur Optimierung mikroporöser Elektrodenmaterialien
Aufbau des Double-Porosity Modells und die Beschreibung von Batteriezellen durch diesen Ansatz. Hierbei sollte ein Modell geschaffen werden, das den Einfluss der verschiedenen Porengrößen auf eine Art beschreibt, wie sie in der State-of-the-Art-Literatur bis jetzt noch nicht existierte.

2. Erweiterung des Spektrums möglicher Synthesewege für Kathodenmaterialien
Synthese von insgesamt vier verschiedenen NMC Materialien. Die Variationen der Materialien beziehen sich auf die eingesetzten Ausgangsstoffe (Präkursoren), Syntheseweg als auch mechanische Nachbehandlung.
3. Computertool zur Berechnung von Eigenschaften mikroporöser Elektroden
Das aufgesetzte Modell wurde zur numerischen Simulation in einem High-Performance-Computing (HPC) tauglichen Code implementiert. Dieser Code ist einerseits auf Performance (bzgl. Rechenzeit) aber andererseits auch auf Flexibilität (um die Modellkomplexität abbilden zu können) ausgelegt.

2.3 Einordnung in das Programm

Im Bezug auf die Ausschreibungsschwerpunkte des Energieforschungsprogramms ordnet sich das Projekt in den folgenden Schwerpunkten ein:

Schwerpunkt: Emerging Technologies

Begründung: Die Idee, Modelle aus der Geologie auf Elektrodenmaterialien von Energiespeichern zu übertragen, ist neu, unkonventionell und kann der grundlagennahen Forschung zugerechnet werden. Im Falle einer Verifizierung der hier erforschten Methode können zukünftige Energiespeichertechnologien effizienter auf ihre Anwendung hin ausgelegt werden.

Ausschreibungsziele: Die Methode hat das Potential, die Energieeffizienz sowohl existierende als auch neue Materialien für Energiespeicher zu steigern. Durch Reduktion des Entwicklungsaufwandes von Speichermaterialien bei Einsatz der vorgestellten Methode, können neue Technologien kostengünstiger entwickelt und leistbarer werden.

Das Projekt liefert weiters Beiträge zu:

Schwerpunkt: Chemische Speicher

Begründung: Zur Verifikation der Methode ist die Herstellung und Charakterisierung von einem – grundsätzlich frei wählbaren – mikroporösen Elektrodenmaterial zwingend erforderlich, hierfür wurde das Kathodenmaterial NMC, genutzt in Lithiumionenzellen, gewählt. Durch die notwendige Adaptierung der Herstellungsmethoden, als auch der analytischen Charakterisierung, werden neue Erkenntnisse auch dieses Materials gewonnen

Ausschreibungsziele: NMC ist ein viel versprechendes Material für die automobilen Anwendung. Eine Optimierung des Materials im Rahmen des Projektes war zwar nicht vorgesehen, jedoch konnten die gewonnenen Kenntnisse dazu genutzt werden, die Energieeffizienz im Validierungsmaterial zu optimieren.

2.4 Verwendete Methoden

Um Batterieelektroden im für das Vorhaben erforderlichen Detailgrad abzubilden, wurden am VIF elektrochemische Modelle erstellt, die von wenigen thermodynamisch konsistenten Gleichungen ausgehend, hergeleitet wurden. Diese Gleichungen wurden dann mittels der Methoden der formalen asymptotischen Multi-Skalen-Expansion mathematisch homogenisiert. Diese Homogenisierung vereinfacht die Gleichungen insofern, dass die Elektroden nun als homogene Kompositmaterialien behandelt werden können. Im Unterschied zum State-of-the-Art wurde diese Homogenisierung im Projekt jedoch auf zwei Stufen statt wie sonst üblich nur auf einer vorgenommen. Die so entstandenen Gleichungen wurden dann mithilfe der Finite-Elemente-Methode (FEM) in einem parallelrechenfähigen Simulationstool implementiert und gelöst.

Um ein solches Modell auf seine Sinnhaftigkeit hin zu überprüfen und mit realen Werten zu befüllen, ist die Herstellung (Synthese) und Charakterisierung verschiedenster Materialien notwendig. Hierfür wurden am AIT verschiedene Synthesewege und eine Vielzahl an elektro- sowie physiochemischen Messverfahren verwendet (siehe Kapitel 3.2). Dabei war es von Nöten das Spektrum der sonst üblichen Verfahren zu erweitern, um verschiedene Poren- und Partikelgrößenverteilungen zu erzeugen.

2.5 Aufbau der Arbeit

Das gesamte Projekt wurde zur Strukturierung der notwendigen Arbeiten in Arbeitspakete unterteilt. Diese sind in Tabelle 1 dargestellt und beschrieben.

Tabelle 1 Übersicht Arbeitspakete

AP Nr.	Arbeitspaket-Bezeichnung	Geplantes Ergebnis
1	Material- und Elektrolytcharakterisierung	Physikalische Parameter des Referenzmaterials für den Start der Modellbildung sowie Messwerte der NMC-Kathoden mit unterschiedlicher Mikrogeometrie zur Modellparametrierung.
2	Modellerstellung und -implementierung	Mechanistisches 4-Ebenenmodell der Zellen auf Basis der übertragenen geologischen Double-Porosity-Modelle, mathematisch formuliert und homogenisiert. Ein implementiertes 3D-Modell der Mikrogeometrie, effektive Parameter (Transportgrößen wie Diffusionskoeffizienten und Leitfähigkeiten) sowie eine, auf parallelen Rechnern lauffähige Software, welche die vier Modellebenen (Multiskalenmodell) rechnet.
3	Adjustieren der Syntheseparameter	Drei NMC-Kathodenmaterialien unterschiedlicher Mikrogeometrie, Elektroden daraus sowie Knopfzellenbau (zusammen mit Lithiummetall als Referenz)
4	Simulation	Set aus Simulationsergebnissen, das zur Verifikation der Projektannahme, erforderlich ist. Die Ergebnisse können auch genutzt werden, das im Projekt untersuchte Material zu optimieren.
5	Modellvalidierung	Verifikation der Projektannahme, dass poröse Elektrodenmaterialien durch Double-Porosity-Modelle aus der Geologie hinsichtlich Energie und Leistung optimiert werden können.
6	Projektmanagement	Koordination der Zusammenarbeit der Projektpartner, Sicherstellung der Qualität der Arbeit, saubere Projektdokumentation

3 Inhaltliche Darstellung

3.1 Modellerstellung und Implementierung

In diesem Kapitel werden hauptsächlich die theoretischen Überlegungen zur Funktionsweise der Elektroden und der mathematischen Abstraktion dieser Funktion erklärt, welche am VIF, in enger Zusammenarbeit mit dem AIT, getätigt wurden.

Die drei grundsätzlichen Aufgaben dabei waren:

1. Die Erstellung eines mathematischen Modells die alle relevanten physikalischen Effekte in der behandelten Elektrode beschreibt.
2. Die Homogenisierung dieses Modells. Dieser Schritt ist notwendig, da durch ihn die sonst zu komplexen Geometrien, bestehend aus Millionen von Elektrodenpartikeln, als vereinfachte homogene Strukturen betrachtet werden können. Auf diesen homogenen Strukturen muss nicht mehr zwischen einzelnen Partikeln unterschieden werden.
3. Implementierung, Parametrierung und Simulation. Die erstellten Gleichungen werden mithilfe von numerischen mathematischen Methoden numerisch am Computer gelöst wodurch verschiedenste Situationen und Betriebsstrategien für die Batterien durchsimuliert werden können.

3.1.1 Analytische Modellerstellung

Am Anfang einer jeden Modellierung steht der Aufbau der sogenannten Modellvorstellung, einer Zusammenfassung aller relevanten physikalischen Effekte sowie der Gebiete auf denen diese zum tragen kommen. Es wurde zuerst eine Vorstellung von der Zellgeometrie aufgebaut. Schematisch ist die Geometrie in Abbildung 1 dargestellt. Weiters wurde eine Liste aller physikalisch relevanten Effekte erstellt, anhand derer später ein mathematisches Modell erstellt werden konnte. Diese Effekte sind schematisch in Abbildung 2 dargestellt.

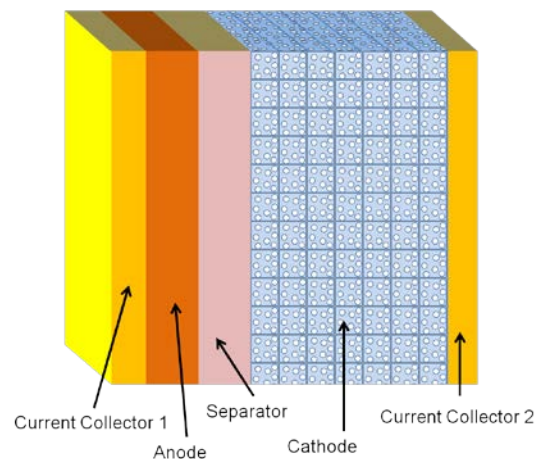


Abbildung 1 Vereinfachte Struktur des Zellstapels

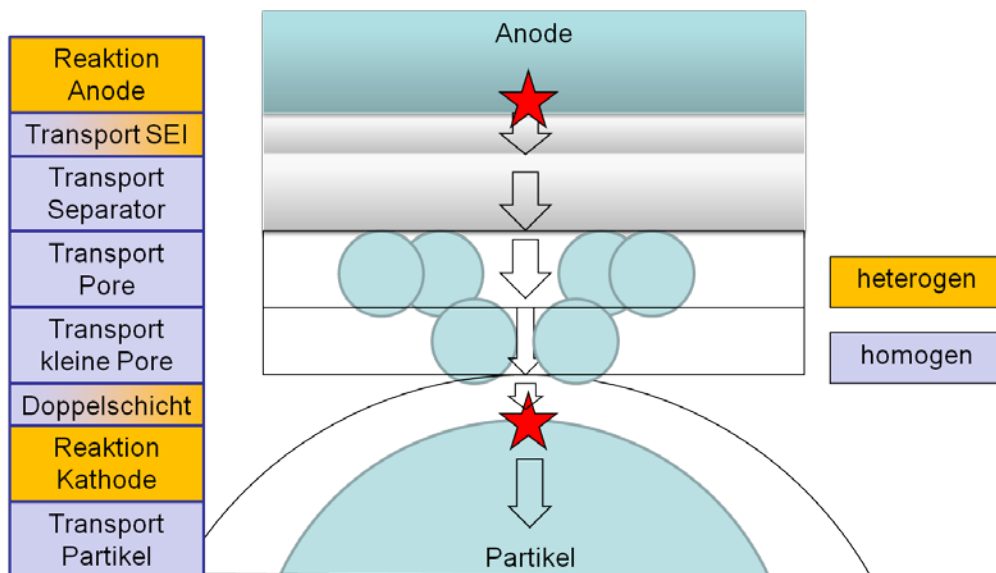


Abbildung 2 Schematische Darstellung der wesentlichen Transportschritte

Um die einzelnen Transportschritte zu modellieren, benötigt es einige Grundannahmen und die Definition einer Vorstellung über die Natur der jeweiligen Vorgänge. Aus diesen Überlegungen heraus ergab sich eine Liste von Annahmen unter denen das Modell später erstellt wurde. Die wichtigsten Annahmen werden hier kurz zusammengefasst und sind nach dem Auftreten in Abbildung 2 gereiht:

- Die Lithiummetallanode bietet eine konstante Oberfläche in den betrachteten Zyklen.
- Die Lithiumabscheidung kann durch die Eyring Theorie beschrieben werden.
- Die Anoden SEI stellt einen linearen Widerstand für die Lithiumionen dar.
- Der Elektrolyt verhält sich im Arbeitsbereich stark genug um Ionenpaarbildung sowie andere Reaktionen der Ionen zu vernachlässigen.
- Die nichtlineare Leitfähigkeit des Elektrolyten wird über die Abhängigkeit der Viskosität erklärt.
- Die Poren zwischen den Partikelagglomeraten sind in jedem Fall groß genug, um Elektroneutralität in ihnen anzunehmen.

- Die Poren in den Agglomeraten werden in zwei Varianten – je nach angenommener Größe im Vergleich zur Doppelschicht – analysiert.
- Die Reaktionen an den Kathodenpartikeln können, wie in der Literatur üblich, durch die Eyring Theorie beschrieben werden.
- Die Partikel lassen klassische Diffusion ohne Phasenseparation zu.
- Die elektrische Leitfähigkeit der Partikel ist, im Vergleich zur Leitfähigkeit des Elektrolyten, sehr groß.
- Schad- und Nebenreaktionen werden im Modell nicht berücksichtigt.

-
Des Weiteren wurde anhand der Informationen vom AIT eine grundlegende Vorstellung von der Geometrie der NMC-Elektroden erstellt. Diese besteht aus nahezu kugelförmigen Primär-partikeln, die zu Sekundärpartikeln oder Agglomeraten gehäuft sind. Die Poren innerhalb so eines Agglomerats bilden die kleinen Poren im „Double-Porosity“-Modell. Die Poren zwischen den Agglomeraten bilden die großen Poren.

3.1.2 Mathematische Modellerstellung

Die Liste der zu modellierenden Effekte, gestützt durch die Messungen des Projektpartners AIT, wurde in mathematischen Formeln zusammengefasst. Diese bilden die Basis der Modellherleitung. Diese Herleitung wurde, aufbauend auf den vorher zusammengefassten Grundannahmen, geschlossen und vollständig im Projekt durchgeführt. So entstand ein durchgängig konsistentes Modell, das zwar denen der Literatur ähnelt, aber nicht aus diesen übernommen wurde und eben nicht mit diesen identisch ist. Die mehrere Seiten umfassende mathematische Herleitung wird hier nicht angegeben, aber das Resultat wird zusammengefasst in Abbildungen 3 und 4 dargestellt. Grundsätzlich werden durch das Modell die Konzentrationen von Lithiumionen im Elektrolyten n_i , von eingelagertem Lithium n_s in den Elektrodenpartikeln und in speziellen Fällen auch der Anionen des Elektrolyten $n_{i=2}$ beschrieben. Weiters wird das elektrische Potential Φ im Elektrolyten modelliert. Auch das elektrische Partikelpotential Φ_s wird beschrieben, aber über die verschiedenen Partikel als konstant angenommen. Die anderen Größen werden in Abhängigkeit von Ort und Zeit modelliert.

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} - \nabla \cdot J_i = 0, \dots \text{Massenbilanz (keine Reaktionen/Ionenpaarbildungen)}$$

$$J_i = M_i n_i \nabla \tilde{\mu}_i \dots \text{der Fluss der i-ten Spezies}$$

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i^\dagger + k_B T \ln(a_i) + z_i e \phi \dots \text{das elektrochemische Potential}$$

$$a_i = \gamma_i n_i, \dots \text{die Aktivität der Spezies}$$

$$RT \ln(\gamma_i) = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{p,T,n'}, \dots \text{der Aktivitätskoeffizient}$$

$$-\nabla \cdot (\varepsilon \nabla \phi) = \sum z_i e n_i, \dots \text{die Poisson Gleichung}$$

$$\sum z_i e n_i = 0, \dots \text{Elektroneutralität im Bulk}$$

$$\Rightarrow n_1 = n_2 \quad \text{für binären Elektrolyt}$$

Abbildung 3 Mathematische Formulierung der Annahmen

Das hier hergeleitete Modell ist in einigen Punkten vom State-of-the-Art-Ansatz der Literatur unterschiedlich. So ist es hier gelungen einen Zusammenhang zwischen der „Open-Circuit Voltage“ (U_{ocp}) der Elektrode und der Aktivität des eingelagerten Lithiums zu erstellen, der eine innovative Parametrierung der Reaktionsgleichungen sowie der nichtlinearen Diffusion in den Partikeln erlaubt. Eine Validierung dieser Neuerungen anhand der Messungen des Projektpartners ist Teil der nächsten Schritte im Projekt.

Die entstandenen Gleichungen beschreiben die Transportmechanismen von Lithium bzw. Lithiumionen in

- Bulk-Poren des Elektrolyten (Ω_B),
- Doppelschicht-Poren des Elektrolyten (Ω_{DL}),
- innerhalb der Partikel (Ω_P),
- am Interface-Partikel und Elektrolyt (Γ_B und Γ_{Li})

Ein Hauptaugenmerk wurde hier auf die Herleitung eines Modells gelegt, das zwar die komplexen nichtlinearen Verhältnisse der Materialien abbilden kann, das aber auch durch die vom Projektpartner durchgeführten Messungen parametrisiert werden kann. So ist zum Beispiel das gesamte Elektrolytmodell in den Bulk-Poren durch die Messung einer OCV Kurve und der Transferzahl des Elektrolyten parametrisiert.

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial n_s}{\partial t} - \nabla \cdot \left(D_0 \left(-\frac{F}{k_b T} \xi_s (1 - \xi_s) \frac{\partial U_{ocp}}{\partial \xi_s} \right) \nabla n_s \right) &= 0, & \text{in } \Omega_P \\
 \frac{\partial n_l}{\partial t} - \nabla \cdot \left(\frac{k_B T t_1}{e^2} \frac{\kappa(n_l)}{n_l} \nabla n_l + \frac{t_1 \kappa(n_l)}{e} \nabla \phi \right) &= 0, & \text{in } \Omega_B, \\
 -\nabla \cdot \left(\frac{k_B T}{e} (2t_1 - 1) \frac{\kappa(n_l)}{n_l} \nabla n_l + \kappa(n_l) \nabla \phi \right) &= 0, & \text{in } \Omega_B, \\
 \frac{\partial n_i}{\partial t} - \nabla \cdot \left(D_i \left(\nabla n_i + z_i \frac{e}{k_B T} n_i \nabla \phi \right) \right) &= 0, & \text{in } \Omega_{DL}, \\
 -\nabla \cdot (\varepsilon \nabla \phi) &= \sum_{i=0}^n z_i e n_i, & \text{in } \Omega_{DL}, \\
 j_{BV} = i_0(\xi) \left(\frac{n_l}{n_{l0}} \exp\left(-\frac{\alpha F}{RT} \eta\right) - \exp\left(\frac{(1 - \alpha) F}{RT} \eta\right) \right), & & \text{in } \Gamma_P, \\
 j_{Li} = k_{Li} \left(\frac{n_l}{n_{l0}} \exp\left(-\frac{\alpha F}{RT} \eta_{Li}\right) - \exp\left(\frac{(1 - \alpha) F}{RT} \eta_{Li}\right) \right), & & \text{in } \Gamma_{Li}, \\
 i_0 = k_{BV} \exp \left(\frac{F}{RT} \left((\xi - \alpha) U_{ocp} - \int_0^\xi U_{ocp}(x) dx \right) \right), & & \text{in } \Gamma_P,
 \end{aligned}$$

Abbildung 4 Die wichtigsten Formeln des erstellten Modells

Anhand dieses Modells könnte eine vollständige Beschreibung des Batterieverhaltens und der Einflüsse der geometrischen Struktur der Elektrode erstellt werden. Eine genaue Abbildung der Elektroden, oder auch nur Annäherungen einer solchen, ist aber mit äußerst hohem Rechenaufwand verbunden, und nur ein kleiner Teil einer Elektrode kann in rechenkostenintensiven Simulationen analysiert werden. Dies wird innerhalb des Projekts im Rahmen einer Diplomarbeit getan, um so eine Referenz für die Modellgüte des homogenisierten Modells zu erhalten. (siehe unten: Implementierung).

3.1.3 Homogenisierung

Das erstellte Modell wurde mittels der mathematischen Methode der Multiskalen-Expansion homogenisiert. Dies liefert ein Modell, das auf makroskopischer Ebene die Form und Anordnung der Poren nicht unterscheidet, sondern diese als homogene Materialeigenschaft eines „Komposits“ ansieht. Zusammengefasst sind die resultierenden Gleichungen in Abbildung 5 dargestellt.

$$\begin{aligned}
 p_1 \partial_t c_{1,i} - \nabla \cdot (D_{eff,1,i} (\nabla c_{1,i} + z_i \frac{F}{RT} c_{1,i} \nabla \phi_1)) &= A_1 J_{c,1}, & \text{in } \Omega_{DL,1}, \\
 -\nabla \cdot (\varepsilon_{eff,1} \nabla \phi_1) &= \sum_{i=0}^n p_1 z_i F c_{1,i} + A_1 C_{DL} (\phi_s - \phi_1), & \text{in } \Omega_{DL,1}, \\
 p_1 \frac{\partial c_1}{\partial t} - \nabla \cdot \left(\frac{RT t_1}{F^2} \frac{\kappa_{eff,1}(c_1)}{c_1} \nabla c_1 + \frac{t_1 \kappa_{eff,1}(c_1)}{F} \nabla \phi_1 \right) &= -A_1 (j_{BV} + C_{DL} (\dot{\phi}_s - \dot{\phi}_1)), & \text{in } \Omega_{B,1}, \\
 -\nabla \cdot \left(\frac{RT}{F} (2t_1 - 1) \frac{\kappa_{eff,1}(c_1)}{c_1} \nabla c_1 + \kappa_{eff}(c_1) \nabla \phi_1 \right) &= -F A_1 (j_{BV} + C_{DL} (\dot{\phi}_s - \dot{\phi}_1)), & \text{in } \Omega_{B,1}, \\
 p_2 \frac{\partial c}{\partial t} - \nabla \cdot \left(\frac{RT t_1}{F^2} \frac{\kappa_{eff,2}(c_2)}{c_2} \nabla c + \frac{t_1 \kappa_{eff,2}(c_2)}{F} \nabla \phi \right) &= A_2 J_{c,2}, & \text{in } \Omega_{B,2}, \\
 -\nabla \cdot \left(\frac{RT}{F} (2t_1 - 1) \frac{\kappa_{eff,2}(c_2)}{c_2} \nabla c_2 + \kappa_{eff,2}(c) \nabla \phi \right) &= F A_2 J_{\phi,2}, & \text{in } \Omega_{B,2},
 \end{aligned}$$

Abbildung 5 Homogenisierte Modellgleichungen

Dabei wurde die Methode in mehreren Stufen angesetzt, so dass man zwischen verschiedenen Graden der Porosität unterscheiden kann. Hierin liegt nun der „Double-Porosity“-Aspekt des Modells. Der erste Grad der Homogenisierung liefert ein Untermodell, welches das Verhalten des Elektrolyten innerhalb der sekundären Partikel (Agglomerate) beschreibt. Der zweite Grad der Homogenisierung liefert dann ein Untermodell, welches das Verhalten in den größeren Poren zwischen den Agglomeraten beschreibt. Dies ist eine Innovation, wie sie momentan in der Literatur nicht im Bereich der Batteriemodellierung zu finden ist. Zusätzlich kann auf der ersten Ebene noch zwischen Poren, die im Vergleich zu den auftretenden elektrischen Doppelschichten klein oder groß sind, unterschieden werden.

Die Homogenisierung hat für computergestützte Simulationen den Vorteil, dass die porösen und sehr feingekörnten Elektrodengeometrien nicht in ihrer Gesamtheit abgebildet werden müssen. Die Wahl dieser Porenebenen ist einerseits durch den Austausch der Expertisen innerhalb des Projekts beeinflusst und andererseits durch die analoge Wahl in geologischen Modellen. In diesen geologischen Modellen wird der Transport von Wasser in der Erde beschrieben, welcher zwischen Felsen und den in den Spalten innerhalb von Felsenhaufen (Agglomeraten) geschieht.

Das homogenisierte Modell kann geometrisch durch einfache eindimensionale Querschnitte und Unterquerschnitte in den Sekundärpartikeln beschrieben werden. Schematisch ist die Homogenisierung in Abbildung 7 dargestellt. Die Unterscheidung der Poren anhand einer Elektronenmikroskop Aufnahme ist in Abbildung 6 dargestellt.

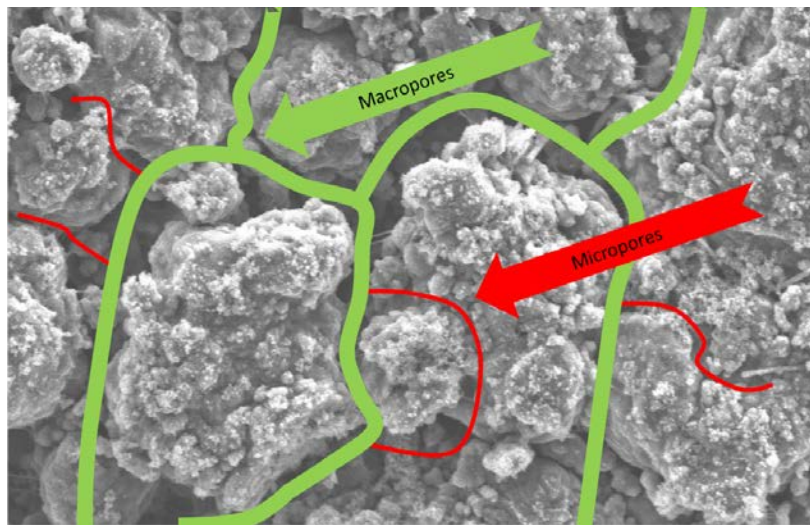


Abbildung 6 Unterteilung der Poren nach ihrer Größe (REM)

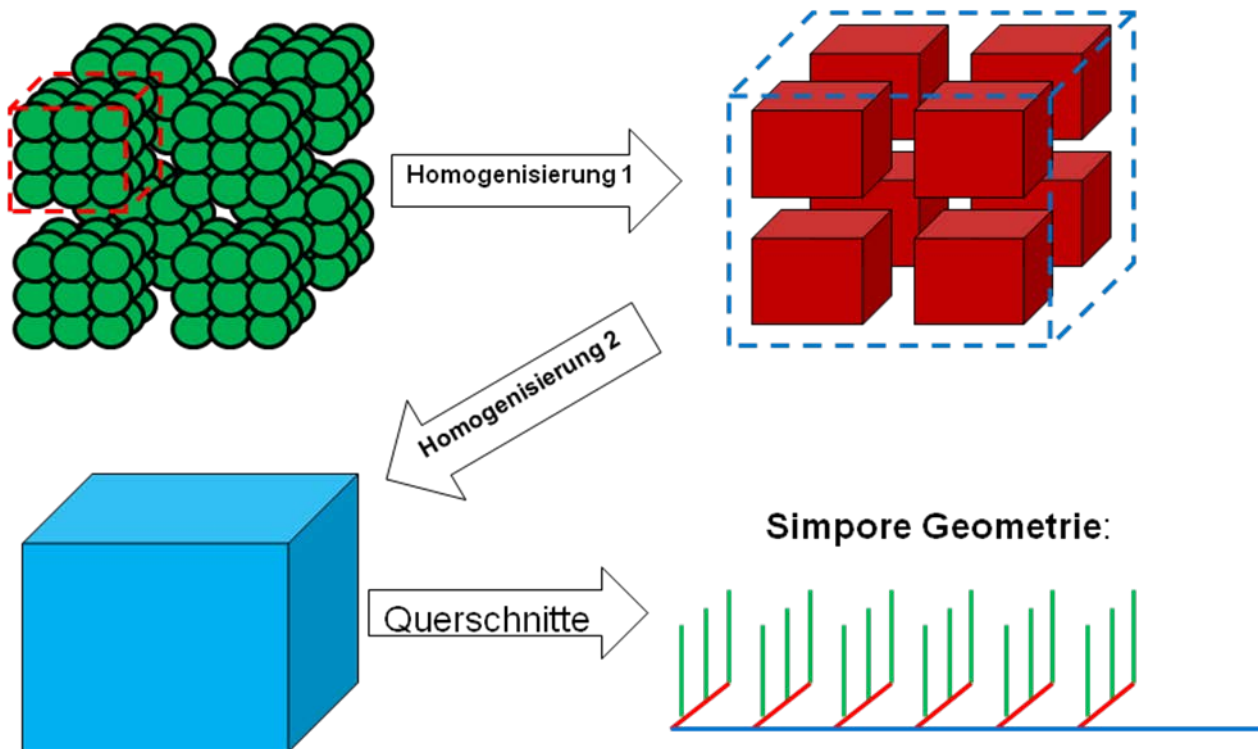


Abbildung 7 Homogenisierung der Elektrodengeometrie in zwei Stufen. Die resultierenden Linien sind als Querschnitte durch Gebiete der jeweiligen Farben zu verstehen.

3.1.4 Implementierung

Die in Kapitel 3.1.1- 3.1.4 erläuterten Modelle wurden am Anfang des zweiten Projektjahres fertig implementiert. Die Implementierung wurde im Laufe des Projekts zu einem parallelrechenfähigen Code weiterentwickelt, der eine High-Performance Auswertung auf Parallelrechnern und/oder GPUs (speziell für diesen Zweck ausgelegte Grafikkarten) ermöglicht.

Die Kopplung von Multiskalen Modellen, wie sie im Projekt entstanden sind, birgt einige Herausforderungen im Bezug auf schrittweise (iterative) Lösung einzelner Teilsysteme, und der Garantie der Lösbarkeit dieser Systeme. Diese Schwierigkeiten mit der Kopplung der verschiedenen Modellebenen wurden gelöst, indem spezielle Gitter Multiplikationen vorgenommen wurden. Dieses Verfahren vervielfältigt selbständig die unteren Modellebenen in jedem Rechenpunkt der oberen Ebenen. Hierbei wurde eine Gitterstruktur erarbeitet, die mittels Master/Slave Gitterknoten die jeweils niedrigeren Modellebenen an ihren jeweiligen Makroknoten in der oberen Ebene knüpft. Diese Struktur erlaubte es Mehrfachintegrale auf verschiedenen Modellebenen zu implementieren, was eine nichttriviale Herausforderung in einem kommerziellen Tool stellen würde. Mithilfe dieser Multi-Skalen Integrale konnten die Modellebenen stark miteinander gekoppelt werden und eine Lösbarkeit der Gleichungen gewährleistet werden.

Als Hauptergebnis entstand dabei das im Projekt erarbeitete Double-Porosity Modell als CUDA¹ Code. Der innovative Anteil dieses Simulationstools liegt in der Differenzierung der verschiedenen Porengrößen in einer Batterieelektrode. Um diese Innovation auf ihre Sinnhaftigkeit hin zu überprüfen wurden die Modellgleichungen auch in den Standardversionen, wie sie in der Batteriesimulation üblich sind, implementiert.

Die erste und einfachste Version bildet dabei das Single-Particle Modell, welches die Lithium-Ionen Festkörperdiffusion in einem einzigen repräsentativen Kathodenpartikel beschreibt. Unter der Annahme, dass sich alle Partikel gleich verhalten, kann das Simulationsergebnis dann auf die gesamte Elektrode hochgerechnet werden. So ergibt sich ein einfaches Modell, dass die Effekte der Lithium-Ionen-Interkalation und der Ionen-Festkörperdiffusion beschreibt, jedoch alle räumlichen Unterschiede und Konzentrationsgradienten innerhalb des Elektrolytraums negiert. Der Ionentransport durch den Elektrolyten und alle Elektronen-Transportwege werden durch einen einfachen Ersatzschaltwiderstand beschrieben. Dieses Modell wird für gewöhnlich verwendet, wenn schnelle Auswertung gegenüber Modellgüte bevorzugt wird. Im restlichen Bericht wird auf dieses Modell als das Single-Particle Modell verwiesen.

Die zweite Vergleichsvariante ist eine Version, die sich an die von Newman et.al. erarbeitete Pseudo 2D Simulation anlehnt. Hier wurden die für diese Pseudo-2D Simulationen typische geometrische Interpretation übernommen, jedoch wurden die Modellgleichungen die in Simporer erarbeitet wurden, verwendet um die physikalischen Transportmechanismen zu beschreiben. Dieses Modell deckt durch die Abbildung des Elektrolytraums, als homogenisierten 1D Schnitt quer durch eine Batteriezelle, die

¹ CUDA (früher auch **Compute Unified Device Architecture** genannt) ist eine von [Nvidia](#) entwickelte [Programmierungstechnik](#), mit der Programmteile durch den [Grafikprozessor](#) (GPU) abgearbeitet werden können.

konzentrationsabhängigen elektrischen und chemischen Effekte und deren räumliche Differenzierung ab. Dieses Modell beinhaltet dieselben Festkörpergleichungen wie das Single-Particle Modell und unterscheidet hier noch zwischen repräsentativen Partikeln entlang des beschriebenen 1D Schnitts in der porösen Kathode. Auf dieses Modell wird im restlichen Bericht als das Newman Modell verwiesen.

Das Double-Porosity Modell wurde nun als Erweiterung des Newman Modells um die Unterscheidung der Poren innerhalb der Elektrode implementiert. So sind die beschreibenden Gleichungen für die Festkörperdiffusion und -interkalation in allen drei Varianten dieselben. Jedoch unterscheiden sie sich in der räumlichen Auflösung des Elektrolytraums und der Menge an repräsentativen Partikel die simuliert werden. Im Single-Particle Modell wird nur ein einziges solches Partikel berechnet, im Newman Modell werden verschiedene Partikel entlang des Elektrodenquerschnitts und im Double-Porosity Modell werden Partikel entlang des Elektrodenquerschnitts und entlang der Agglomeratquerschnitte berechnet.

3.2 Synthese und Charakterisierung

In diesem Kapitel werden hauptsächlich die im Labor (AIT) getätigten Arbeiten des Projekts und die relevante Theorie geschildert. Die drei grundsätzlichen Aufgaben waren hier:

1. Es mussten verschiedene Elektrodenmaterialien hergestellt (synthetisiert) werden, die sich zwar nicht in ihrer Zusammensetzung (NMC) jedoch in ihrer Ausprägung in Bezug auf Korn- und Porengrößenverteilung unterschieden.
2. Diese Materialien mussten dann charakterisiert und vermessen werden um so die notwendigen Daten für die Computersimulationen zu erstellen. Diese Charakterisierung beinhaltet verschiedenste teilweise zeitintensive Experimente, die sowohl physiochemische wie auch elektrische Parameter der Elektroden zugänglich machen.
3. Der Elektrolyt in den Elektroden musste charakterisiert werden. Dieser lag zwar nicht im Mittelpunkt des Projekts, da er aber unumgänglich in jeder Pore der Elektrode vorhanden sein muss um eine solche zu betreiben, ist es sehr wichtig auch seinen Einfluss auf die Batterie Performance genau zu studieren.

3.2.1 Elektroden Synthese

Um die erforderlichen Informationen zur Modellparametrierung und –validierung zu erhalten, war es notwendig, das Elektrodenmaterial in unterschiedlicher Mikrostruktur und Morphologie herzustellen. Dies wurde durch die Anwendung verschiedener Syntheseverfahren und das Variieren der Parameter ermöglicht..

Um $\text{Li}[\text{Ni}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}]\text{O}_2$ herzustellen, wurden unterschiedliche nasschemische, aber auch Solid-State-Methoden eingesetzt. Aufgrund der homogenen Partikelverteilung und gleichmäßigen Form wurde die Kopräzipitation bevorzugt. Als Präkursoren wurden Nitrate, Chloride oder auch Acetate verwendet, die in

1:1:1 Molekularverhältnis vermischt werden. Der pH-Wert wurde kontrolliert und korrigiert durch Zugabe von Säuren oder Basen. Eine stufenweise Temperaturbehandlung wurde eingesetzt. Das hergestellte Pulver wurde bei hoher Temperatur weiter kalziniert. Je nach Mikrostruktur wurde das halbfertige Material zwischen den Synthesestufen vermahlen. Im Vergleich mit den traditionellen Festkörpermethode bietet dieses Verfahren die Möglichkeit für Mikrostrukturvariationen der hergestellten Elektrodenmaterialien und ein stark verbessertes Verhalten der Lithium-Interkalation und De-Interkalation.

Kopräzipitationssynthese

Als erste Synthese wurde die Kopräzipitationssynthese eingesetzt. Der Vorteil dieser Methode stellt die mögliche Einstellung der Partikelgröße mittels pH-Wert sowie Zutropfgeschwindigkeit des Reagenz dar. Die Ausgangsstoffe wurden als Hydroxide ausgefällt und nach einem Reinigungsprozess in zwei Stufen im Rohofen unter synthetischer Luft kalziniert. Der Nachteil dieser Synthese ist, dass sie langwierig ist und durch die Mehrstufigkeit für industrielle Zwecke nicht geeignet ist. Die Synthese mittels Kopräzipitation wurde erfolgreich durchgeführt.

Solid State Synthese

Die Festkörpermethode wurde als zweite Syntheseroute gewählt. Bei diesem Verfahren wurden die Präkursoren in stöchiometrischem Verhältnis mithilfe der Planetenmonomühle, wobei ein eigener Behälter hierfür angeschafft wurde, vermahlen und anschließend in Presstabletten geformt. Diese Presstabletten wurden danach unter synthetischer Luft bei hohen Temperaturen erhitzt, wodurch das gewünschte Produkt erfolgreich synthetisiert wurde. Erste Ergebnisse der Charakterisierung zeigen deutlich unterschiedliche Mikrogeometrie im Vergleich zur Kopräzipitationssynthese.

3.2.2 Charakterisierung Referenz & synthetisiertes Material Kathode

Zu Projektbeginn stand außerdem die umfangreiche Charakterisierung des Referenzkathodenmaterials im Vordergrund. Hierfür wurden Kathodenmaterialien von zwei unterschiedlichen Herstellern angeschafft, wobei sich aufgrund der bestimmten Parameter herausstellte, dass nur eines der Beiden geeignet war. Dieses wurde ausgewählt und wird hier als Referenzmaterial bezeichnet. Zusätzlich erfolgte die Charakterisierung der drei selbst synthetisierten Materialien. Hier werden einige der bestimmten Charakteristika aufgezählt und kurz erklärt.

Spezifische Oberfläche & Porosität

Mithilfe von Gasadsorptionsmessungen wurden die spezifische Oberfläche sowie die Porosität der Proben bestimmt. Die Proben wurden vor der Analyse für 3 h bei einer Temperatur von 180°C ausgegast, als Analysegas wurde Stickstoff eingesetzt.

Korngrößenverteilung

Mithilfe von Laserbeugung wurde die Korngrößenverteilung bestimmt. Beispielhaft ist das Ergebnis so einer Messung in Abbildung 8 dargestellt.

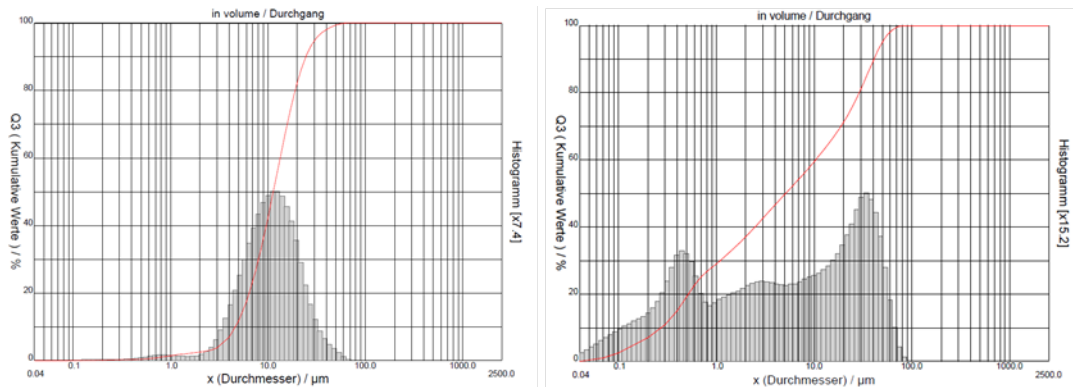


Abbildung 8 Korngrößenverteilungen des Referenzmaterials (links) sowie des ersten synthetisierten Materials (rechts)

Doppelschichtkapazität

Mithilfe von Zyklovoltammetrie wurden die Doppelschichtkapazitäten beider Materialien bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten und verschiedenen Ladezuständen bestimmt.

Tafel-Plot

Es wurde ein Tafel-Plot erstellt, wobei analog zur Doppelschichtkapazität jeweils zwei Elektroden pro NMC-Material mehrmals vermessen wurden - bei unterschiedlichen Bezugspotenzialen. Die ausgewerteten Ergebnisse wurden dem Projektpartner ViF übergeben.

GITT-Messungen

Es wurden über den gesamten Betriebsbereich des Zyklisierens (3 V bis 4,2 V) die Pulse für die GITT-Messungen durchgeführt, wodurch die SOC-abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten gezeigt wurde. Jeweils die ersten beiden Pulse beim Laden und beim Entladen in einem bzw. zwei Zyklen wurden hierfür zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten herangezogen. Die ausgewerteten Ergebnisse wurden ebenfalls dem Projektpartner ViF übergeben.

3.2.3 Charakterisierung Elektrolyt

Zur Charakterisierung des Elektrolyts wurde Zubehör für die Rotating-Disk-Electrode (RDE) angeschafft. Das Gerät ermöglichte spezifische Messungen und die Bestimmung einzelner kinetischen Parameter wie Diffusionskoeffizienten und Grenzströme, sowie Oxidationsstufe der elektrochemisch-aktiven

Spezies ohne den Einfluss zusätzlicher Phänomene, wie sie in realen Zellen vorkommen, durchzuführen. Darüber hinaus, wurden für manche Methoden, wie Bestimmung der Überföhrungszahlen, eigene Messzellen aus PTFE gefertigt. Aufgrund des Umfangs der durchgeföhrten Arbeiten und Menge an Messdaten wird hier nur eine Auswahl bestimmter Parameter dargestellt. Diese sowie andere Daten wurden dem zur Parametrierung des Modells zur Verföugung gestellt.

Leitföhmigkeitsmessung mittels platinierter Elektrode

Die Leitföhmigkeit der Elektrolytlösungen wurde bei Raumtemperatur (24°C) mit einer Leitföhmigkeitsmesszelle mit definierter Geometrie gemessen. In der Zelle waren zwei Platinelektroden mit rauher Oberflöche eingebaut. Vor dem Gebrauch musste die Zelle mit 1M KCl-Lösung kalibriert werden um die Zellkonstante zu bestimmen. Mit dieser Zelle wurde wieder eine Impedanzmessung bei Frequenzen von 40Hz bis 4kHz durchgeföhrt. Pro Konzentration wurden sechs Messungen gemacht. Die Daten wurden mit EC-LAB Z-Fit mit dem Ersatzschaltbild R1+Q1 ausgewertet. Die Mittelwerte sind in Abbildung 9 zusammengefasst.

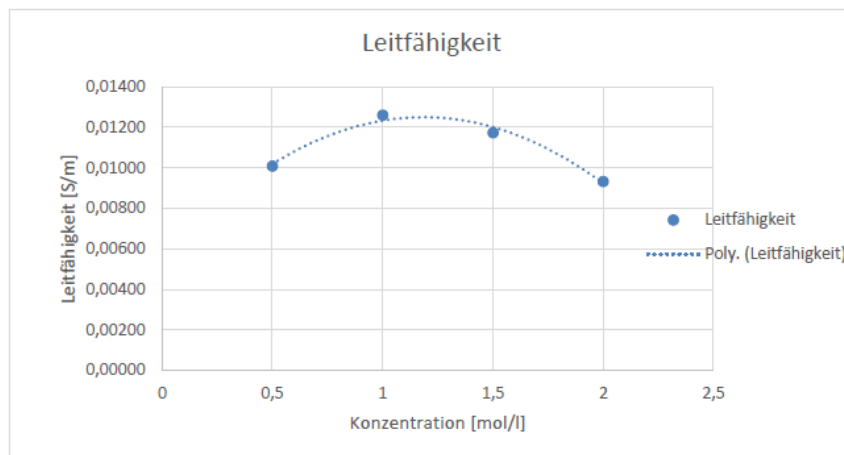


Abbildung 9 Leitföhmigkeit in Abhängigkeit der Leitsalzkonzentration

Viskosität

Die Viskosität der Lösungen wurde mit Hilfe eines Ubbelohde-Viskosimeters und einer Stoppuhr bei 24°C bestimmt. Die Dichten der einzelnen Lösungen wurden durch Abwiegen ermittelt.

Überföhrungszahl

Die Bestimmung der Überföhrungszahl wurde durch die Messung des Diffusionspotentials bestimmt. Dazu wurde eine Zelle aus PTFE verwendet. Die Zelle war in zwei gleich große Kammern unterteilt mit je einem Fassungsvermögen von 1ml. Die Kammern waren durch einen 18mm großen Separator getrennt. Als Elektrodenmaterial wurde Li-Folie verwendet. Aus der Folie wurden Scheiben mit 12mm Durchmesser ausgestanzt und mit Kupferfolie zur Stromableitung kontaktiert. Für jede Konzentration wurden drei Messungen durchgeföhrt.

Diffusionskoeffizient

Der Diffusionskoeffizient wurde aus der Leitfähigkeit, dem Dissoziationsgrad und der Überführung ermittelt. Dazu wurden folgende Formeln verwendet:

$$t_{Li} = \frac{\sigma_{Li}}{\sigma_{ges}}$$

t Transferzahl

σ Leitfähigkeit [S/m]

$$\sigma_M^{Li} = \frac{\sigma_{ges}}{c}$$

σ_M^{Li} .. Molare Leitfähigkeit [Sm²/mol]

c Konzentration [mol/m³]

$$\sigma_M^{Li} = \mu_{Li} \cdot F \cdot z_{Li}$$

μ_{Li} .. Mobilität Li [m²/Vs]

F Faradaykonstante 96485 [C/mol]

z_{Li} .. Wertigkeit des Ions (Li=1)

$$D = \frac{kT\mu_{Li}}{z_{Li}e_0}$$

D ... Diffusionskoeffizient [m²/s]

k Boltzmannkonstante

e_0 ... Elementarladung

4 Ergebnisse und Schlussfolgerungen

Im Projekt wurden umfassende Daten zu den behandelten NMC Elektroden gesammelt mit deren Hilfe ein innovatives Double Porosity Modell erstellt werden konnte. Hier werden die wichtigsten Ergebnisse dieses Prozesses dargestellt.

4.1 Synthese

Insgesamt wurden vier verschiedene Elektrodenmaterialien synthetisiert und charakterisiert. Das erste war ein kommerziell erhältliches Material, das als Referenz diente. Das letzte wurde zur Validierung der Projektidee verwendet.

Im Zuge des Projektes hat sich gezeigt, dass durch starke Vergrößerung der spezifischen Oberfläche und somit der aktiven Reaktionsfläche in der Kathode die spezifische Kapazität positiv beeinflusst wird. Diese Erkenntnis stellt für das AIT den größten inhaltlichen Gewinn im Zuge des Projektes dar.

Aufgrund des Endergebnisses der Evaluierung lässt sich ein direkter Zusammenhang zwischen der Mikrogeometrie des Kathodenmaterials und deren spezifischer Kapazität herstellen. Die spezifische Kapazität des letzten synthetisierten Materials zeigte geringfügig höhere Werte als die des kommerziell hergestellten Referenzmaterials. Diese Erkenntnisse fließen weiter in zukünftige Projekte des AIT ein und stellen einen großen Gewinn im Hinblick auf Synthese- und Bearbeitungsmöglichkeiten von NMC dar.

4.2 Modellerstellung und Simulation

Im Projekt konnte ein vollständig implementiertes Softwaretool erstellt werden. Dieses Tool erlaubt eine Simulation von verschiedensten mikroporösen Elektroden auf eine Art und Weise wie sie bis jetzt in der Batteriemodellierung noch nicht bekannt war. Anhand der vermessenen Elektroden konnte ein vollständiger Parametersatz für diese Elektroden erstellt werden und so konnten Simulationsergebnisse mit den Messungen am Validierungsmaterial verglichen werden um den Double-Porosity Modellansatz positiv zu validieren.

Weiters wurden im selben Software Framework die State of the Art Modellansätze aufgebaut um den Innovationssprung des neuen Ansatzes zu überprüfen. Um den qualitativen Unterschied der drei Modelle aufzuzeigen, werden in Abbildung 10 typische Simulationsergebnisse dargestellt. Speziell werden hier virtuelle Pulsprofile verglichen. Dabei wurden alle Modelle mit denselben Parametern bedatet um die Vergleichbarkeit zu gewährleisten. Jedes Modell wurde dann um die jeweils weiteren notwendigen Parameter bestückt.

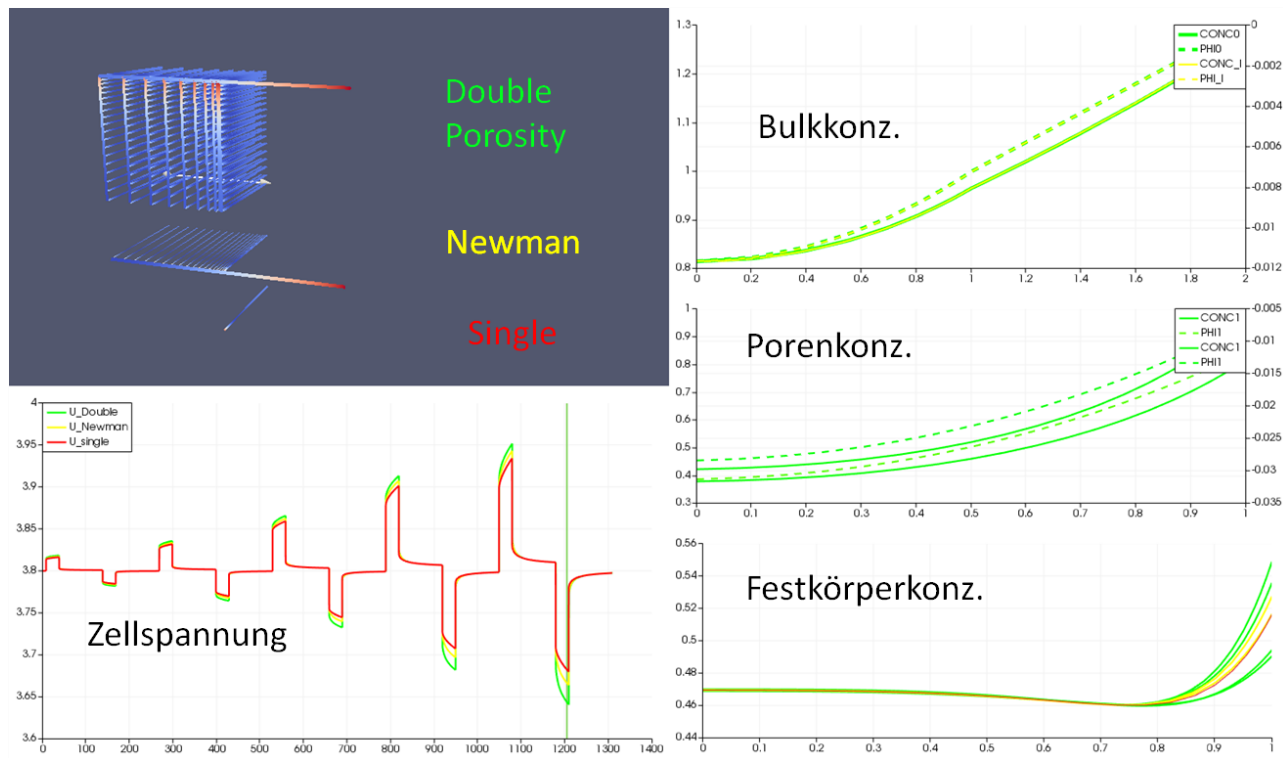


Abbildung 10 Beispielhafter Vergleich der drei Modellausbaustufen. Die Kurvenfarben sind an die Farben der Modellnamen links oben angelehnt.

Anhand des Spannungsverlaufs ist zu erkennen, dass jede Ausbaustufe der Modelle weitere physikalische Effekte und die damit verbundenen Überspannungen abbildet. Weiters ist zu erkennen, dass die Simulationsergebnisse für die kleineren Ströme, in erster Annäherung, gleich sind. Mit steigender Stromrate treten die jeweiligen Effekte entsprechend ihrer nichtlinearen Natur immer mehr hervor. Dies ist ein für die Batterie typisches Verhalten. Die Tatsache, dass das entwickelte Modell weitere der komplexen auftretenden Phänomene und die damit verbundenen Nichtlinearitäten abbildet, ist eine erste Bestätigung des im Projekt bearbeiteten Modellansatzes. In der rechten Seite der Abbildung, ist von oben nach unten jeweils die Konzentration im Makroporenraum (Newman und Double-Porosity), im Mikroporenraum (Double-Porosity) und in den Elektrodenpartikeln (Alle Modelle) abgebildet. Es wurden hierzu jeweils die Extrema im Bezug auf die Entfernung zur Anode als repräsentative Poren und Partikel dargestellt. Sehr schön ist hier zu sehen, wie das Newman und das Double-Porosity Modell zwar ganz ähnliche Aussagen über die Konzentrationen im Makroporen Bereich (oben) tätigen, jedoch das Double-Porosity Modell im Mikroporen Bereich noch viel stärkere Konzentrationsgradienten voraussagt, wie sie das Newman Modell nicht abbilden kann. Aus diesen Gradienten innerhalb der Mikroporen, also innerhalb der Agglomerate, ergeben sich Unterschiede in der Beanspruchung der Partikel (unten, grün) wie sie weder vom Single-Partikel noch vom Newman Modell vorausgesagt werden können.

Eines der Hauptergebnisse ist hier also die Abbildung der Partikelagglomeration im Modell, die durch den innovativen Double-Porosity Ansatz ermöglicht wurde. Die einfache Abbildung der Porosität, wie sie im Newman Modell vorgenommen wurde, ist nicht in der Lage die Diffusionslimitierung im Elektrolyten bei höheren C-Raten ordentlich abzubilden.

Im Projekt hat sich aus dieser Erkenntnis die Notwendigkeit zur Verkleinerung der Agglomerate ergeben, die, wie in AP5 beschrieben, zu einer Erhöhung der Energiedichte und Leistungsfähigkeit des Materials geführt hat.

Diese Möglichkeit zur Voraussage der Agglomerat-Einflüsse stellt für das ViF eines der wichtigsten Ergebnisse im Projekt dar. Es gelang den Modellansatz zu validieren und aufzuzeigen, dass dieser einen Vorteil gegenüber den Standards im Bezug auf die Agglomeration der Elektrodenpartikel hat. Dies stellt einerseits eine Erweiterung der vorhandenen Modellbibliothek und andererseits einen Ausbau der Analysemöglichkeiten dar, der in folgenden Forschungsprojekten genutzt werden wird.

4.3 Publikationen

Die erarbeiteten Ergebnisse wurden laufend während des Projekts in Form von wissenschaftlichen Publikationen veröffentlicht. Dies trägt einerseits einen gesellschaftlichen Nutzen, da so das gewonnene Know-How auch von anderen genutzt werden kann, hilft aber auch den Wissenschaftsstandort Österreich auf nationaler wie internationaler Ebene zu bewerben. Eine Liste der getätigten Veröffentlichungen findet sich in Kapitel 6.

5 Ausblick und Empfehlungen

Der Modellansatz des Projekts konnte erfolgreich validiert werden. Dies bildet eine sehr gute Grundlage für den weiteren Ausbau des erstellten Modells in zukünftigen Projekten. Momentan bildet das Modell die zur Funktion notwendigen physikalischen Effekte ab. Dies ermöglicht es Batterieherstellern eine computerunterstützte Designentscheidungen im Bezug auf die Performance ihrer Zellen zu treffen.

Eine weitere große Herausforderung in der Batterieherstellung ist die Abschätzung und Minimierung der Alterung der einzelnen Zellen. Diese entsteht durch verschiedenste Neben- und Schadreaktionen. Solche Reaktionen können in Zukunft in das Modell eingebaut werden um so in einem vorher nicht möglichen Detailgrad die Alterung von Batteriezellen zu beschreiben.

Weiters kann das Modell um mechanische Aspekte erweitert werden, welche die Ausdehnung der Elektrodenpartikel beschreiben. Dies wird zum Beispiel in den zukunftssträchtigen Silizium-Anoden sehr wichtig werden da diese sich um mehrere 100% ausdehnen können.

Für das AIT Austrian Institute of Technology GmbH zeigte sich vor allem wie sich die unterschiedlichen Präkursoren als auch Synthesebedingungen auf die Mikrogeometrie der Elektroden auswirken können. Durch gezielte Änderungen der einzelnen Faktoren konnte zu Projektende ein verbessertes Kathodenmaterial synthetisiert werden, welches sogar die spezifische Kapazität des Referenzmaterials übertraf.

Zusätzlich konnten durch die Parametrierung des Simulationsmodell weitere wichtige Methoden zur Analyse und Evaluierung von Kathodenmaterialien vertieft und deren theoretischer Hintergrund intensiver betrachtet werden. Der rege Austausch mit dem Projektpartner hat wesentlich zu dieser Entwicklung beigetragen.

Diese und weitere Aspekte werden in den Zell- und Batterieherstellern wichtige Tools und Methoden zur Verbesserung ihrer Produkte liefern. Somit tragen die erzielten Ergebnisse zur Erfüllung der langfristigen gesellschaftlichen Ziele im Bereich der Elektromobilität bei.

6 Literaturverzeichnis

Hier eine Liste der getätigten Veröffentlichungen:

Diplomarbeiten

Gesara Bimashofer, „Einfluss der Kathoden-Mikrogeometrie auf das elektrochemische Verhalten der Li-Ionen Zelle“, Institut für Chemische Technologien der Technischen Universität Wien, 2016.

Philip Kargl

Application and sensitivity analysis of an electrochemical model for the simulation of lithium-ion transport in battery cells, Institut für Materialphysik der Technischen Universität Graz, 2016

Poster

K. Fröhlich, G. Bimashofer, G. Fafilek, F. Pichler, M. Cifrain, A. Trifonova, “Electrochemical Investigation of Thermodynamic and Transport Phenomena in LP30 Electrolyte with Various Concentrations of Conducting Salt”, 18th International Meeting on Lithium Batteries, Chicago, IL, Juni 2016.

Pichler, F., Fröhlich, K., Batteries “Multi-Reaction Intercalation Model of NMC electrode with Empirical Mixing of Reaction Equations,, ,14th Symposium on Fuel Cell and Battery Modelling and Experimental Validation (ModVal), Karlsruhe March 2017.

Publikationen

Fröhlich, K., Bimashofer, G., Fafilek, G., Pichler, F., Cifrain, M., Trifonova A., “Electrochemical Investigation of Thermodynamic and Transport Phenomena in LP30 Electrolyte with Various Concentrations of Conducting Salt”, ECS Trans. 2016 73(1); Published 15 September 2016.

Pichler, F., Fröhlich, K., Stankov, S., Trifonova, A., Cifrain, M., „A thermodynamical model of lithium nickel manganese cobalt oxide electrodes“, International Journal of Electronics Communication and Computer Engineering, Vol. 8 (3), pp 188-193, 2017

7 Anhang

Abbildung 1 Vereinfachte Struktur des Zellstapels.....	10
Abbildung 2 Schematische Darstellung der wesentlichen Transportschritte	10
Abbildung 3 Mathematische Formulierung der Annahmen	12
Abbildung 4 Die wichtigsten Formeln des erstellten Modells.....	13
Abbildung 5 Homogenisierte Modellgleichungen	14
Abbildung 6 Unterteilung der Poren nach ihrer Größe (REM)	15
Abbildung 7 Homogenisierung der Elektrodengeometrie in zwei Stufen. Die resultierenden Linien sind als Querschnitte durch Gebiete der jeweiligen Farben zu verstehen.	15
Abbildung 8 Korngrößenverteilungen des Referenzmaterials (links) sowie des ersten synthetisierten Materials (rechts).....	19
Abbildung 9 Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Leitsalzkonzentration	20
Abbildung 10 Beispielhafter Vergleich der drei Modellausbaustufen. Die Kurvenfarben sind an die Farben der Modellnamen links oben angelehnt.	23

8 Kontaktdaten

Franz Pichler

Kompetenzzentrum – Das virtuelle Fahrzeug Forschungsgesellschaft mbH

Inffeldgasse 21a 8010 Graz

Tel: +43 (316) 873 9818

Fax: +43 (316) 873 9602

www.v2c2.at

Weitere KooperationspartnerInnen:

Batterieforschungsteam am Austrian Institute of Technology (AIT)

KATJA FRÖHLICH

Electric Drive Technologies

Center for Low-Emission Transport

AIT Austrian Institute of Technology GmbH

Giefinggasse 2 | 1210 Vienna | Austria

T +43 50550-6084 | M +43 664 6207809 | F +43 50550-6595

katja.froehlich@ait.ac.at | <http://www.ait.ac.at>